

담지된 SAPO-34 촉매상에서 DME(dimethyl ether) 전환 연구

이수경*, 유병관*, 제한솔*, 류태공**, 박주식***, 김영호*[†]

*충남대학교 정밀응용화학과, **한국지질자원연구원, ***한국에너지기술연구원

The Study on DME (dimethyl ether) Conversion Over the Supported SAPO-34 Catalyst

SUGYUNG LEE*, BYOUNGKWAN YOO*, HANSOL JE*, TAEGONG RYU**, CHUSIK PARK***, YOUNGHO KIM*[†]

*Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea

**Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 92 Gwahang-ro Yuseong-gu Daejeon 305-350, Korea

***Hydrogen Energy Research Group, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

DME has received much attention because of its possible use as a fuel and a chemical feedstock. Chemical conversion of DME to olefin (DTO) over various SAPO-34 catalysts was carried out using a fixed bed reactor. Main products of the reaction were light olefins such as ethylene, propylene and butenes. The best reaction conditions for high life time of the catalyst and high selectivity of light olefins were a reaction temperature of 400 °C and a WHSV of 3.54h⁻¹. In addition, it was found that the deactivation of a SAPO-34 catalyst can be significantly suppressed by the addition of ZrO₂ as a supporter.

KEY WORDS : DME(디메틸에테르), DTO(DME로부터 올레핀 제조), SAPO-34(실리코알루미노 포스페이트-34), ZrO₂ support(지르코니아 담체)

1. 서 론

DME(dimethyl ether)는 천연가스나 석탄 또는 바이오매스 등의 다양한 에너지원으로부터 제조할 수 있을 뿐만 아니라 연소시 오염물질의 발생량이 적은 친환경적 연료 중의 하나로 주목받고 있다. 또

한 DME는 수송 및 저장 방법 측면에서 기존의 LPG를 위한 인프라를 통해 쉽게 적용할 수 있다는 장점이 있기 때문에 그 활용도가 매우 크게 증가할 것으로 기대되는 물질 중의 하나이다^{1,2)}.

한편, 원유를 기초로 한 올레핀 제조 산업은 국제 유가의 급등으로 인해 원유 및 나프타 대체 물질 개발이 요구되고 있는 실정이다. 이때 청정 에너지원으로 주목받고 있는 DME의 이용 기술로서 DME로부터 올레핀 제조(DTO; DME to olefins)반응이 촉

[†]Corresponding author : yh_kim@cnu.ac.kr

[접수일 : 2011.3.31 수정일 : 2011.4.21 게재확정일 : 2011.4.22]

매 개발과 함께 많은 연구가 진행되어 오고 있다³⁾. 최근 DTO 반응을 위한 전형적인 촉매는 경질올레핀인 에틸렌과 프로필렌으로의 선택성이 매우 높은 SAPO-34 촉매로 알려져 있다⁴⁻⁶⁾. SAPO-34 촉매는 기공 입구의 크기가 0.38nm인 8-membered ring 그리고 10개의 산소가 1.0 × 0.7nm의 cage를 갖는 3차원적인 chabazite 구조의 물질이다. 따라서 SAPO-34 촉매는 DME, 경질올레핀 및 선형구조의 탄화수소만이 기공을 통과할 수 있는 한편, 기공 내부에서 형성된 방향족 화합물 중간체들은 통과할 수 없는 구조를 갖는다. 이로 인해 반응 도중 방향족 중간체 화합물의 성장에 의한 코크(coke)가 침적되고 침적된 코크가 촉매의 기공 입구를 막게 되어 비활성화를 유발한다^{7,8)}. 그러므로 SAPO-34 촉매를 이용한 DTO 반응에서 촉매의 비활성화를 지연할 수 있는 최적 반응 조건의 도출과 촉매의 개선이 요구된다.

따라서 본 연구에서는 SAPO-34 촉매상에서 경질올레핀 생성을 위한 DME 전환 반응을 수행하고 반응 조건으로서 반응온도 및 WHSV(weight hourly space velocity)에 따른 영향을 체계적으로 관찰했다. 더 나아가 촉매의 제조 조건으로서 결정화 기간에 따라 제조된 촉매의 반응 특성을 관찰하였으며, 담체로서 ZrO₂가 첨가된 SAPO-34 촉매를 제조하여 비활성화의 지연에 미치는 영향을 확인했다.

2. 실험

2.1 SAPO-34 촉매 제조

SAPO-34 촉매의 제조는 이전 논문을 기초로 하여 수행되었다⁹⁾. Silica, alumina 및 주형 물질을 위한 출발 물질로서 각각 Ludox-As40(Sigma-Aldrich, 40%), aluminium isopropoxide(Junsei, 99%) 및 TEAOH(tetraethyl ammonium hydroxide, 25%)와 DEA(diethylamine, 99%)를 사용했다. 담체로 첨가된 zirconia 원료로는 zirconium oxide(Kanto Chemical, 99%)를 사용했다. SAPO-34를 위한 반응물의 몰비는 1.0 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.3 SiO₂ : 1.0 TEAOH : 1.0 DEA : 52 H₂O가 되도록 하여 수열 합성했다.

먼저 150mL 비이커에 aluminium isopropoxide, H₂O 및 DEA를 차례로 첨가하고 교반하였으며, 이 용액에 인산을 서서히 가하며 2시간 동안 추가로 교반했다. 이와 동시에 제조한 Ludox-As40과 TEAOH 혼합 용액을 위의 용액으로 첨가한 후 1시간 동안 교반하여 겔 혼합물을 얻었다. 교반이 완료된 최종 겔 혼합물을 테프론 내부 재질의 autoclave에 넣고 원하는 결정화 기간(24~96시간 사이)동안 200°C로 가열했다. 결정화 후 얻은 생성물은 증류수를 이용한 세척과 원심 분리 과정을 여러번 반복한 다음 100°C 오븐에서 12시간 동안 건조했다. 건조 후 얻어진 생성물은 공기분위기로 600°C에서 6시간 동안 소성하여 최종 생성물을 얻었다. 이때 담체인 ZrO₂가 첨가된 촉매의 경우 ZrO₂는 Ludox-As40과 TEAOH 혼합 용액을 첨가한 다음 첨가했다. 이후 최종 단계에서 얻어진 무게 비를 기준으로 13wt%의 SAPO-34가 함유된 복합 촉매를 얻었으며, SAPO-34/ZrO₂로 명명했다.

2.2 촉매 반응 실험 및 분석

촉매 반응은 대기압 하 고정층 반응기를 이용하여 수행했고, 촉매의 양은 SAPO-34의 양을 기준으로 0.2g이 되도록 고정했다. 반응기는 외경이 1.1cm 이고 길이가 36cm 인 석영 재질의 고정층 반응기를 이용했으며, 열전대를 촉매 층 내부에 설치하여 반응온도를 제어했다. 반응 전 반응기에 SAPO-34 촉매를 넣어준 다음 N₂ 분위기 하에서 1시간 동안 전처리 과정을 진행했다. 전처리 후 원하는 반응온도(300~500°C사이)까지 반응 온도를 증가 시킨 다음, MFC(mass flow controller)를 이용하여 원하는 유속으로 DME와 N₂를 공급하며 반응을 진행했다. 이때 혼합 기체내의 DME 농도는 25vol%가 되도록 고정하였으며, 원하는 WHSV를 위하여 4~12mL/min 사이의 범위에서 DME 유속을 변화했다. 반응 후 생성물 내 함유된 중질의 탄화수소를 제거하기 위하여 반응기 후단에 4°C의 냉각관을 설치했다. 냉각관을 통과한 생성물들의 분석은 모세관 컬럼(HP-plot Q, L 30m × ID 0.320mm)과 불꽃 이온화 검출기(FID;

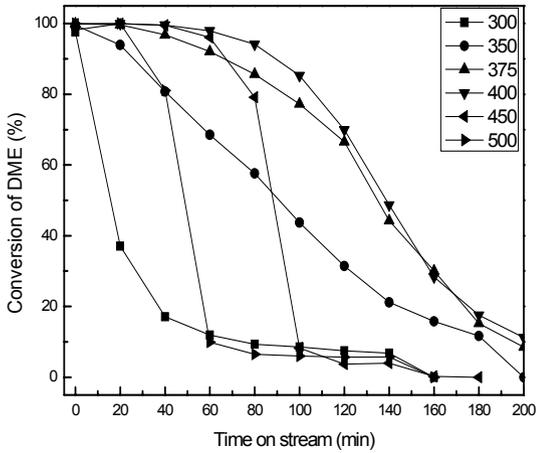


Fig. 1 DME conversion over SAPO-34 catalyst with different temperatures (reaction condition: WHSV=3.54h⁻¹)

flame ionization detector)가 장착된 on-line GC(HP 5890 plus)를 이용하여 분석했다. 반응 전 또는 반응 후 촉매의 분석을 위하여 X-선 회절 분석(XRD, Rigaku D/max III-B)과 주사전자현미경(SEM, Hitachi Japan, S-5500)을 통해 분석했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응온도의 영향

Fig. 1은 300~500°C 사이의 반응온도에서 반응 시간에 따라 얻어진 DME의 전환율을 나타낸 것이다. 이 과정에서 Table 1은 DME 전환율이 90%까지 감소하였을 때 소모된 DME의 양, 경질올레핀(C₂⁻-C₄⁻) 및 포화탄화수소(C₂-C₄) 선택도를 계산하여 나타낸 것이다.

Fig. 1에 의하면 300°C 반응의 경우 촉매의 비활성화가 빠르게 진행되고 있음을 의미하듯이 반응 초기부터 DME 전환율이 급격히 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 반응온도가 증가함에 따라 비활성화 속도는 점차적으로 감소하다가 400°C에서 가장 낮아진 후 다시 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다.

한편 Table 1에서 관찰할 수 있는 바와 같이, 반응온도가 300°C인 경우를 제외하고 350~500°C의 조건에서 경질올레핀 선택도는 약 90%를 나타냈다. 이때 DME로부터 올레핀의 생성을 위한 주 반응 경로는 최근 알킬벤젠 화합물과 같은 탄화수소 중간체를 경유하는 반응 기구가 가장 적절한 것으로 알려져 있다^{10,11}. 300°C 낮은 반응온도의 경우 소모된 DME의 양 및 에틸렌으로의 선택도가 매우 낮은 반면, 포화탄화수소로의 선택도는 상대적으로 높게 나타났다. 비교적 낮은 반응 온도의 경우 비활성화가 진행되는 원인은 경질올레핀의 다음 단계로 생성되는 포화탄화수소 및 C₆ 이상의 올레핀들이 원인인 것으로 사료된다¹². 가장 많은 양의 DME가 소모된 경우의 반응온도는 400°C이고 이 조건에서 가장 낮은 포화탄화수소 선택도를 나타냈다. 반응온도가 450°C 이상으로 증가함에 따라 전환되는 DME의 양이 감소하는데, 이것은 촉매 세공 내에서 중간 생성물인 메틸벤젠과 헥사메틸벤젠이 형성되고 촉매 산점에 의해 메틸나프탈렌으로 골격이정질화가 일어나며 이 메틸나프탈렌이 더 안정한 물질인 페난트렌이나 피렌과 같은 방향족 계열로 전환되어 기공 내 촉매 활성점을 덮기 때문이다^{11,13}. 또한 에틸렌과 프로필렌 선택도를 비교해 보면 반응온도가

Table 1 Selectivities of main products in DTO reaction over SAPO-34 catalysts with different temperatures

Temperature (°C)	300	350	375	400	450	500
Amount of consumed DME (mL)	15	150	400	540	400	180
Ethylene(C ₂ ⁻)selectivity (%)	2.4	22.69	30.74	35.83	41.81	44.52
Propylene(C ₃ ⁻)selectivity (%)	10.35	44.78	45.54	44.38	39.25	34.36
Light olefins (C ₂ ⁻ -C ₄ ⁻)selectivity (%)	24.69	88.51	92.38	93.57	91.82	90.31
C ₂ -C ₄ saturated hydrocarbon selectivity (%)	75.3	11.2	7.31	5.99	7.15	7.02

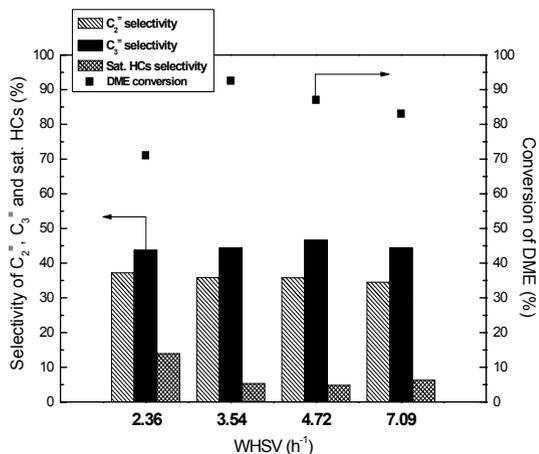


Fig. 2 Effect of WHSV on DTO reaction at a feed condition of 480 mL DME (reaction condition: T=400°C, amount of SAPO-34=0.2g)

400°C 이상으로 높아짐에 따라 에틸렌 선택도는 증가하고 프로필렌 선택도는 감소하는 경향을 보인다. 이것은 에틸렌, 프로필렌 및 부텐 간의 재평형이 촉진되어 프로필렌 선택도보다 열역학적 평형이 우세한 에틸렌 선택도가 증가하는데 그 원인을 찾을 수 있다¹⁴⁾.

따라서 DTO 반응에서 높은 DME 전환율을 나타내는 반응온도는 400°C임을 확인했다. 이때 경질올레핀 선택도는 약 94%로 높게 관찰되었고 가장 낮은 포화탄화수소 선택도를 나타냈다.

3.2 WHSV의 영향

반응온도를 400°C로 고정한 후 WHSV를 2.36, 3.54, 4.72 및 7.09h⁻¹로 변화하며 DTO 반응을 수행했다. Fig. 2는 동일한 양의 DME(480mL)가 공급된 시점을 기준으로 WHSV에 따른 DME 전환율과 경질올레핀 선택도 및 포화탄화수소 선택도를 나타낸 것이다. 2.36h⁻¹의 조건을 제외하고 비교된 WHSV 범위에서 에틸렌과 프로필렌 선택도는 WHSV에 관계없이 유사한 값을 나타내는 것으로 나타났다. WHSV가 2.36h⁻¹일 때 공간 속도가 감소하면 전환율이 증가하는 일반적인 경향과는 달리 상대적으로

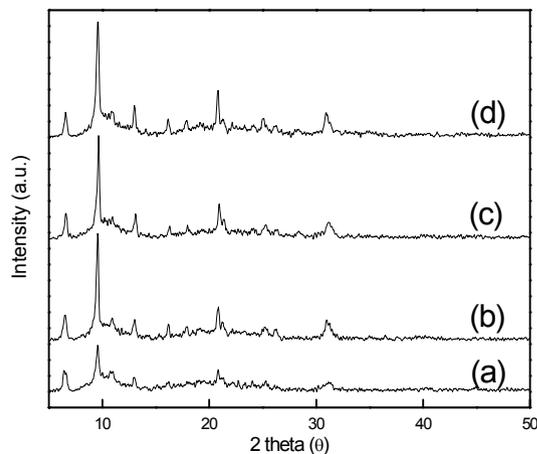


Fig. 3 XRD patterns of SAPO-34 catalysts with different crystallization times : (a) 24h, (b) 48h, (c) 72h and (d) 96h

가장 낮은 전환율을 나타냈다. 또한 이 조건에서 포화탄화수소 선택도는 가장 높은 값을 나타내고 있다. 이것은 공간속도가 너무 낮은 경우에도 촉매 세공내 생성물들의 체류시간이 길어짐으로 인해 비활성화가 비교적 빨리 진행될 수 있다는 것을 의미한다.

한편, WHSV가 3.54h⁻¹인 경우 DME 전환율은 가장 높은 것으로 나타났으며, 그 이상 증가함에 따라 일반적인 경향을 따라 조금씩 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 우리는 다음의 촉매 반응을 위하여 3.54h⁻¹의 WHSV 조건을 사용했다.

3.3 결정화 시간에 따른 SAPO-34 촉매의 특성

결정화 시간에 따른 촉매의 특성을 확인하기 위하여 결정화 시간을 각각 24, 48, 72 및 96시간으로 변화하며 촉매를 제조했다. XRD 및 SEM을 통하여 촉매 특성 분석을 했고 그 결과를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 3에 나타난 XRD 패턴은 이전 논문에 보고되었던 SAPO-34 촉매의 XRD 패턴과 유사했다⁹⁾. 결정화 시간이 24시간인 촉매의 피크는 48~96시간의 결정화 시간을 갖는 촉매의 피크에 비해 작은 피크를 나타내어 충분한 결정이 생성되지 않은 것으로 판단된다. 이를 통해 SAPO-34

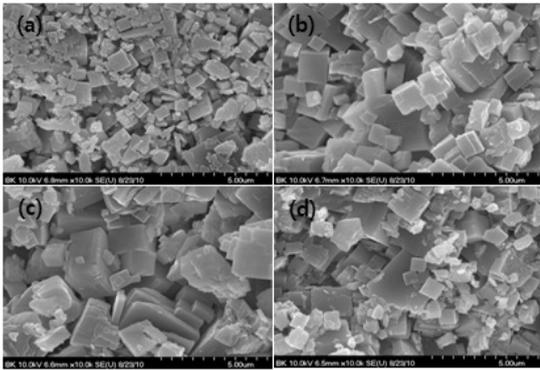


Fig. 4 SEM images of SAPO-34 catalysts with different crystalline times: (a) 24h, (b) 48h, (c) 72h and (d) 96h

촉매의 chabazite 구조를 형성할 수 있는 결정화 기간은 48시간 이상으로 관찰되었고 이 결과는 이전 연구 결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다^{15,16)}.

Fig. 4에서 관찰할 수 있듯이 결정화 기간이 24시간인 촉매는 1 μ m 이하의 결정구조를 보이는데 비해 48 및 72시간의 결정화기간을 갖는 촉매는 1~5 μ m로 더 큰 결정이 생성되었으며 비교적 균질한 결정 크기를 갖는 것으로 나타났다. 한편, 96시간의 결정화기간에 의해 제조된 촉매는 큰 결정과 함께 작은 결정들이 공존함으로써 불균질한 결정 성장이 이루

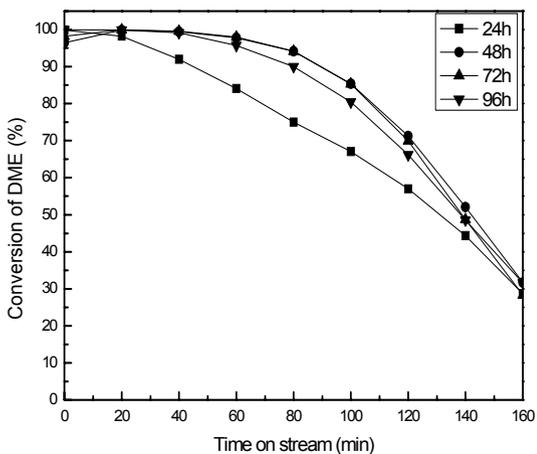


Fig. 5 Effect of the crystallization time of SAPO-34 catalysts on the conversion of DME (reaction condition: T=400 $^{\circ}$ C, WHSV=3.54h $^{-1}$)

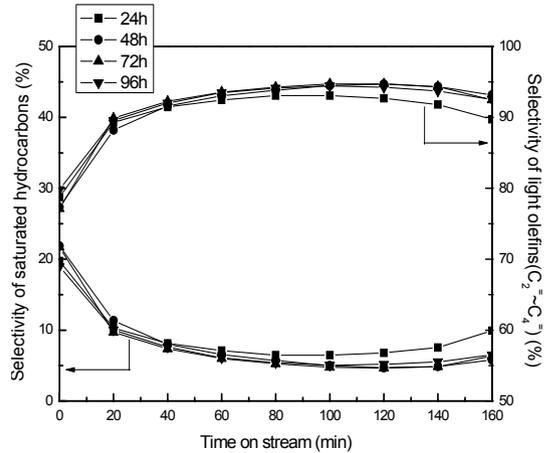


Fig. 6 Effect of the crystallization time of SAPO-34 catalysts on the selectivity of C₂-C₄ olefins and saturated hydrocarbons (reaction condition: T=400 $^{\circ}$ C, WHSV=3.54h $^{-1}$)

어졌음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 결정화 기간이 24시간인 촉매는 충분히 결정화 할 수 없고 최소 48~72시간 정도의 결정화 기간이 필요한 것으로 판단되었다.

한편, 결정화 기간에 따라 제조된 촉매들을 이용하여 DTO 반응을 수행했다. Fig. 5는 반응 시간에 따라 얻어진 DME의 전환율을 나타낸 것이고 Fig. 6은 반응 시간에 따른 경질올레핀과 포화탄화수소 선택도를 나타낸 것이다. Fig. 5에 의하면 결정화기간이 24시간인 촉매는 48 및 72시간 이상인 촉매보다 비활성화가 더 빠르게 진행되고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 6에서 관찰할 수 있는 바와 같이 결정화 기간이 24시간인 촉매가 경질올레핀으로의 선택도도 상대적으로 낮은 것으로 나타났다.

이러한 결과는 앞의 XRD 및 SEM 분석에서 확인할 수 있었던 것처럼 24시간의 결정화 시간만으로 SAPO-34 촉매의 특징인 chabazite 구조로의 결정이 완전해지지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 또한 SEM 분석에서 불균질한 결정상태를 보였던 결정화 기간이 96시간인 촉매의 경우에도 48 및 72시간인 촉매들과 비교하여 비활성화가 다소 빠르게 진행되는 것으로 나타났다.

따라서 chabazite 구조의 SAPO-34 촉매를 제조

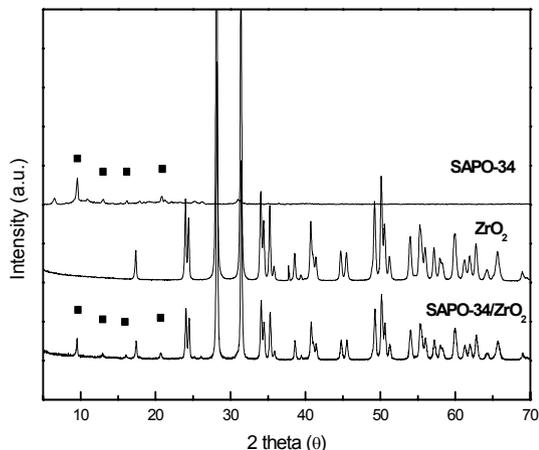


Fig. 7 XRD patterns of ZrO₂, SAPO-34 and SAPO-34/ZrO₂ samples

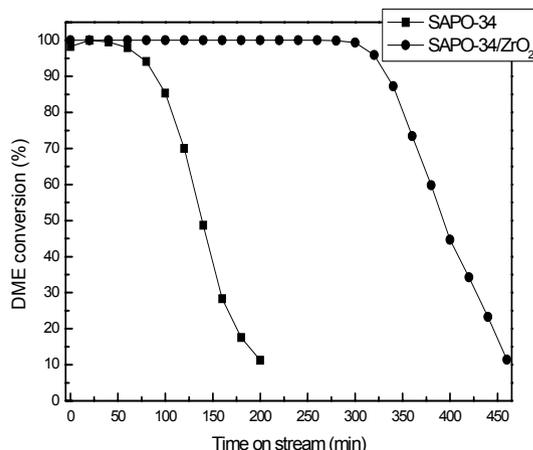


Fig. 8 Conversion of DME with time-on-stream over SAPO-34 and SAPO-34/ZrO₂ catalysts (reaction condition: T=400°C, WHSV=3.54h⁻¹)

하기 위한 결정화 기간은 48~72시간 사이의 범위가 적절한 조건임을 확인할 수 있다.

3.4 담지된 SAPO-34 촉매의 반응 특성

SAPO-34 촉매를 이용한 DTO 반응에서 가장 중요한 부분은 DTO 반응과 촉매 재생 과정을 반복적으로 진행하더라도 비활성화를 지연하여 반응 시간을 연장하는 것이다. 우리는 촉매의 비활성화를 지연하기 위한 한 방법으로서 DTO 반응에 비활성인 ZrO₂를 SAPO-34의 제조 과정에서 혼합하는 방법에 의해 SAPO-34/ZrO₂ 촉매를 제조하고 비활성화에 미치는 반응 특성을 관찰하고자 하였다. 먼저 Fig. 7은 ZrO₂, SAPO-34 및 SAPO-34/ZrO₂ 시료의 XRD 패턴을 비교한 것이다. SAPO-34/ZrO₂의 경우 XRD 패턴에서 SAPO-34와 ZrO₂의 피크를 동시에 확인할 수 있었다. 이것은 Zhou 등¹⁷⁾이 보고한 SAPO-34/ α -Al₂O₃ 시료의 XRD 패턴에서 SAPO-34의 결정 패턴과 매우 유사한 결과이다. 그러므로 SAPO-34의 제조 과정에서 첨가된 ZrO₂는 SAPO-34/ZrO₂ 시료 내 SAPO-34 촉매의 결정화 과정에 영향을 미치지 않는 것으로 판단할 수 있다.

제조된 SAPO-34/ZrO₂ 촉매를 이용하여 DTO 반응을 진행하고 반응 시간에 따라 얻어진 DME의

전환율을 SAPO-34 촉매의 경우와 비교하여 Fig. 8에 나타냈다. SAPO-34 촉매는 반응 시작과 함께 DME 전환율이 급격하게 감소하여 비활성화가 빠르게 진행되는 반면 ZrO₂가 담지된 SAPO-34/ZrO₂ 복합체는 약 300분 동안 100%의 DME 전환율을 유지하여 비활성화 속도가 크게 감소됨을 알 수 있었다. Fig. 9는 SAPO-34/ZrO₂ 촉매를 이용한 반응에

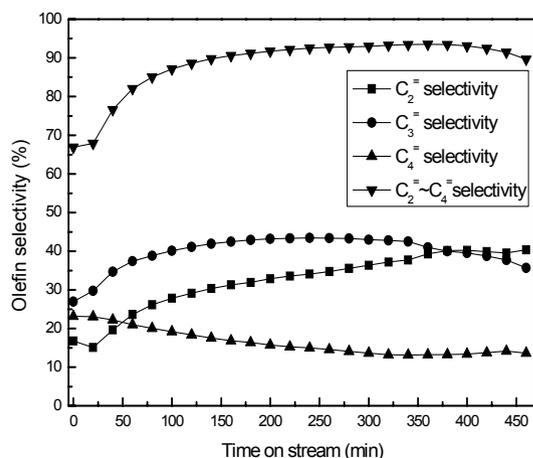


Fig. 9 Selectivity of light olefins with time-on-stream over the SAPO-34/ZrO₂ catalyst (reaction condition: T=400°C, WHSV=3.54h⁻¹)

서 반응 시간에 따라 얻어진 경질올레핀 선택도의 변화를 나타낸 것이다. $C_2^- - C_4^-$ 경질올레핀 모두의 선택성은 반응 초기 약 68%로 비교적 낮았으나 시간이 지남에 따라 증가하여 100분 이후부터 비활성화가 진행되는 약 300분의 시간까지 약 90%의 높은 선택도를 유지했다. 이와 같은 선택성의 변화 경향도 SAPO-34 촉매만을 단독으로 사용한 경우와 거의 유사한 것으로 나타났다.

SAPO-34 촉매의 경우, 세공내에서 반응 활성 중간체를 함유하고 있는 공동(cavity)이 존재한다 하더라도 세공 입구에서 코크화가 진행되면 촉매의 비활성화가 빨리 진행될 수 있다는 것이 이미 문헌들에 보고된 바 있다^{11,17)}. 여기서 SAPO-34/ZrO₂ 촉매 내 담체로 첨가된 ZrO₂의 역할은 SAPO-34의 세공 입구에서 코크가 일부 침적된다 하더라도 ZrO₂가 차지하고 있는 공간을 통하여 반응물 및 생성물의 확산을 돕는 것으로 보인다. 결과적으로 ZrO₂가 담지된 SAPO-34/ZrO₂ 촉매는 비활성화를 지연하여 촉매의 수명을 연장하는데 효과적임을 확인할 수 있었다. 더 나아가 우리는 DTO 공정의 운전을 위한 촉매로서의 적용 가능성을 확인할 목적으로 반응과 촉매 재생의 반복 사이클 연구를 진행할 예정이다.

4. 결 론

SAPO-34 촉매상에서 경질올레핀 생성을 위한 DME 전환 반응을 수행하고 반응 조건에 따른 영향, 촉매 결정화 기간에 따른 특성, 그리고 ZrO₂ 담체의 첨가에 따른 특성을 체계적으로 연구하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 반응온도가 400°C일 때 가장 많은 양의 DME가 전환되었고, 촉매의 비활성화 속도가 감소되었으며, 높은 경질올레핀으로의 선택도를 나타냈다.
- 2) WHSV가 3.54h⁻¹일 때 DME 전환율과 경질올레핀 선택도를 위하여 가장 적당한 공간 속도로 관찰되었다.
- 3) SAPO-34 촉매의 제조 조건에서 촉매의 특성 분

석과 반응 결과를 기초로 적절한 결정화 기간은 48~72시간 사이의 범위로 나타났다.

- 4) ZrO₂가 담지된 SAPO-34/ZrO₂ 촉매는 SAPO-34 촉매를 단독으로 사용했을 때보다 경질올레핀으로의 우수한 선택성과 함께 촉매의 수명을 향상시키는 데 효과가 있었다.

후 기

이 연구는 2010년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 최창우, 조원일, 주우성, 이승호, 백영순, 노경호, “고정층 반응기에서 DME 직접합성에 관한 실험 연구”, 한국수소 및 신에너지 학회 논문집, Vol. 15, No. 4, 2004, pp. 283-290.
- 2) K. Fujimoto, “DME Handbook”, Japan DME forum, International Development Engineering Society, 2007.
- 3) 백승찬, 이윤조, 전기원, “SAPO-34 촉매상에서 디메틸에테르로부터 경질올레핀 제조 및 물의 첨가 효과”, 한국화학공학회, Vol. 44, No. 4, 2006, pp. 345-349.
- 4) M. J. Vannierkerk, J. C. Fletcher and C. T. Oconnor, “Effect of catalyst modification on the conversion of methanol to light olefins over SAPO-34”, Appl. Catal., A, Vol. 138, No. 1, 1996, p. 135.
- 5) D. Chen, H. P. Rebo, A. Grønbold, K. Moljord and A. Holmen, “Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: kinetic modeling of coke formation”, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 35-36, 2000, p. 121.
- 6) X. Wua and R. G. Anthony, “Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34”, Appl. Catal., A, Vol. 218, No. 1-2, 2001, p. 241.
- 7) Y. K. Park, K. C. Park and S. K. Ihm, “Hy-

- drocarbon synthesis through CO₂ hydrogenation over CuZnOZrO₂/zeolite hybrid catalysts”, Catal. Today, Vol. 44, No. 1-4, 1998, p. 165.
- 8) Y. K. Park, S. W. Baek and S. K. Ihm, “Effect of reaction conditions and catalytic properties on methanol conversion over SAPO-34”, J. Ind. Eng. Chem., Vol. 7, No. 3, 2001, p. 167.
 - 9) 송영하, 채호정, 정광은, 김철웅, 신채호, 정순용, “다양한 구조 유도제로써 합성된 SAPO-34의 결정크기가 메탄올로부터 올레핀 전환반응(MTO)에 미치는 영향”, 한국공업화학회, Vol. 19, No. 5, 2008, pp. 559-567.
 - 10) 서곤, 민병구, “제올라이트와 분자체 촉매에서 메탄올 전환 반응의 기구”, 한국화학공학회, Vol. 44, No. 4, 2006, pp. 329-339.
 - 11) J. F. Haw and D. M. Marcus, “Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis”, Top. Catal., Vol. 34, No. 1-4, 2005, p. 41.
 - 12) C. D. Chang, “Hydrocarbons from methanol”, Catal. Rev. - Sci. Eng., Vol. 25, No. 1, 1983, p. 1.
 - 13) W. Song, J. B. Nicholas and J. F. Haw, “A persistent carbenium ion on the methanol-to-olefin catalyst HSAPO-34: acetone shows the way”, J. Phys. Chem. B, Vol. 105, 2001, p. 4317.
 - 14) R. M. Dessau, “On the H-ZSM-5 catalyzed formation of ethylene from methanol or higher olefins”, J. Catal., Vol. 99, No. 1, 1986, p. 111.
 - 15) B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan and E. M. Flanigen, U.S. Patent, 4, 440, 871, 1984.
 - 16) 고태석, 서곤, “SAPO-34 분자체 촉매에서 메탄올의 전환반응”, 한국화학공학회, Vol. 28, No. 2, 1990, pp. 163-171.
 - 17) H. Zhou, Y. Wang, F. Wei, D. Wang and Z. Wang, “In situ synthesis of SAPO-34 crystals grown onto alpha-Al₂O₃ sphere supports as the catalyst for the fluidized bed conversion of dimethyl ether to olefins”, Appl. Catal., A, Vol. 341, No. 1-2, 2008, p. 112.