

1, 1, 1-삼염화에탄의 합성공정개발

李華榮 · 金在振 · 李基俊 · 姜熙東*

서울대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1976. 3. 29)

Process Development of 1, 1, 1-Trichloroethane Synthesis

Wha Young Lee, Jae-Jin Kim, Ki-Jun Lee and Hee-Dong Kang*

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering
 Seoul National University, Seoul 130-02, Korea*

(Received March 29, 1976)

要 約

염화비닐 합성공정의 부산물로 생산되고 있는 1, 1, 2-삼염화에탄을 接觸分解하여 염화비닐리덴을 만들고 이 과정에서 생산되는 염화수소 가스를 이용하여 염화비닐리덴으로부터 1, 1, 1-삼염화에탄을 합성하는 공정에 대하여 연구하였다. 1, 1, 2-삼염화에탄의 분해에 사용된 촉매는 활성탄에 擔持시킨 鹽化바륨 및 鹽化銅으로서 20~30% 염화바륨 담지촉매가 염화비닐리덴의 선택도에 가장 좋은 결과를 보여주었다. 반응온도 400~500°C 범위에서 염화비닐리덴의 선택도는 최고 35%까지 얻을 수 있었다. 1, 1, 1-삼염화에탄의 합성에는 Friedel-Craft 촉매를 사용하였으며 1, 1, 1-삼염화에탄의 합성 반응은 염화수소 가스를 계속해서 과잉으로 공급할때 염화비닐리덴의 농도에 대하여 一次 반응이며 0.6%의 촉매농도 범위에서 촉매농도에 비례하는 것을 확인하였다.

Abstract

A process is developed for the synthesis of 1, 1, 1-trichloroethane from 1, 1, 2-trichloroethane,

*京仁商事株式會社

Table 1. Thermodynamic properties of reactant and products at 25°C and 1 atm.

| material | ΔH_f° (KJ/mole) | ΔF_f° (KJ/mole) | S° (J/Kmole) | Cp° (J/Kmole °C) |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|-------------------------|
| 1, 1, 2-Trichloroethane | -139 | -78 | 337 | 103 |
| 1, 1-Dichloroethylene | 2 | 25 | 289 | 67 |
| cis-1, 2-Dichloroethylene | 2 | 24 | 290 | 65 |
| trans-1, 2-Dichloroethylene | 4 | 27 | 290 | 67 |
| Hydrogen-Chloride | -92 | -95 | 187 | 29 |

며 더군다나 이 공에서 副産物이라고 볼수 있는 1, 2-이염화에틸렌의 用途를 찾을 수 있다면 더욱 經濟性이 있다고 볼 수 있다.

이 세가지 경쟁반응에 대한 熱力學的 平衡關係를 조사해 보면 표-1에서 보는 바와 같이 세 물질의 生成熱이나 熱容量이 서로 비슷하여 ΔH° 의 온도에 따르는 變化率이 서로 비슷할 것으로 추정하여 ΔH° 의 값을 일정하게 놓고 다음 식¹⁶⁾에 따라 세가지 생성물의 온도변화에 따르는 평형정수의 상대적 변화를 Fig. 1에 圖示하였다.

$$\ln \frac{K}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$$

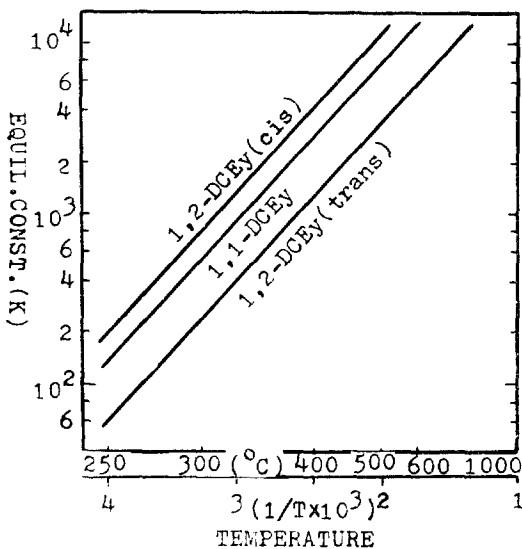
Fig. 1. Equilibrium Constants vs. $1/T$.

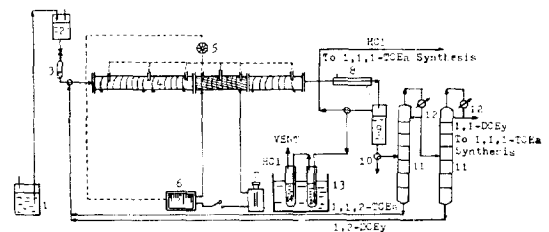
Fig. 1에서 보는 바와 같이 세반응의 평형정

수는 온도에 따라 거의 변화없이 평행으로 있기 때문에 염화비닐리덴(1, 1-DCEy)의 생성에 유리한 온도 범위를 찾을 수가 없다. 그러므로 熱分解法으로는 염화비닐리덴의 선택도를 높일수 없고 이 반응만의 活性化에너지를 감소시키는 촉매를 찾아서 接觸分解法을 연구해야 한다는 결론을 얻게 된다.

2. 實 驗

2.1 1, 1, 2-삼염화에탄의 分解裝置

Fig. 2는 1, 1, 2-삼염화에탄 分解裝置의 概略圖이다. 분해반응기는 직경이 1.25 inch 이고 길이가 2m인 管狀반응기로서 6지점에 熱電帶를 설치하여 각 지점에서의 온도를 측정하도록 하였다.



- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1. Storage Tank | 8. Condenser |
| 2. Head Tank | 9. Product Receiver |
| 3. Flow Rate Regulator | 10. Sampling Cock |
| 4. Tubular Reactor | 11. Distillation Column |
| 5. Selective Switch | 12. Condenser |
| 6. Temp. Controller | 13. Water Bath |
| 7. Slidac | 14. Product Trap |

Fig. 2. Flow diagram for 1, 1, 2-trichloroethane dehydrochlorination process.

이 반응기는 豫熱部, 反應部 및 豫冷部로 구별되며 500W 짜리 熱線 4 個를 均一하게 감아서 加熱하도록 되어 있다. 反應部의 온도를 정밀하게 조절하기 위하여 比例制御 온도조절기를 설치하였으며 豫熱부와 豫冷부는 變壓器(Slidac)의 電壓을 조절하여 온도를 조절하였다. 원료의 공급속도를 일정하게 하기 위하여 원료저장기를 일정한 높이에 놓고 폴리에틸렌튜브의 開口(opening)를 조절하였다.

生成物들은 반응기에서 氣體 상태로 나오므로 응축기에서 염화수소를 제외한 대부분의 생성물들을 液化시켜 생성물 捕集器에 받도록 하였다. 液相生成物들은 목적에 따라 증류장치에서 分離하였으며 鹽化비닐리덴을 鹽化水素化반응을 할 경우와 그렇지 않은 경우를 생각하여 염화수소가스를 外部로 배기 시키거나 鹽化水素化 裝置로 보내도록 配管하였다. 염화수소가스에 同伴되어 나가는 分解生成物 증기를 捕集하기 위하여 염화수소가스가 물층을 통해 나가도록 하였다.

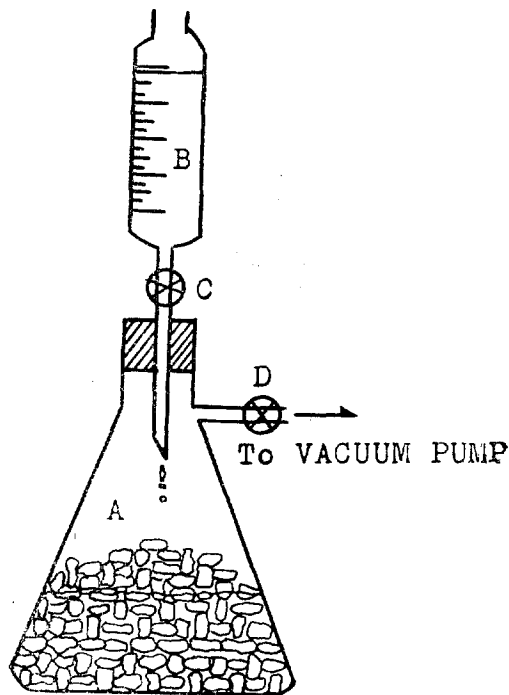


Fig. 3. Apparatus for catalyst preparation.

2.2 脫鹽化水素 觸媒의 製造¹⁷⁾

鹽素화된 탄화수소의 脫鹽化水素반응에는 活性炭에 擔持시킨 鹽化바륨이나 鹽化銅을 觸媒로 사용한다는 報告^{18, 19, 20)}에 따라 Fig. 3과 같은 장치²¹⁾에서 직경이 3~4 mm 이고 길이가 4~6 mm 인 活性炭을 一定量 넣고 活性炭 氣空內의 공기를 배기시킨 다음 물을 넣어 活性炭을 포화시키고 活性炭의 무게증가를 재어 흡착된 물의 量을 측정하였다.

鹽化바륨은 再結晶하여 정제한 다음 活性炭에 흡착할 수 있는 量의 물에 용해시킨 후 活性炭에 흡착시켰다. 흡착된 용액은 加熱板 위에서 一次 건조시키고 200°C 로 유지되는 건조기에 넣어 물을 증발 건조 시켰다. 이어서 촉매를 반응기의 반응부에다 넣고 600°C 의 過熱수증기로 活性化시키고 계속해서 질소로 活性化시켰다. 鹽化銅 촉매도 같은 方法으로 제조하였다. 鹽化바륨과 鹽化銅의 擔持量은 5%~30%로 하였다.

2.3 1, 1, 1-삼염화에탄의 合成裝置

1, 1, 1-삼염화에탄의 合成裝置는 Fig. 4와 같다. 1, 1, 2-삼염화에탄의 分解에 의해서 生成되

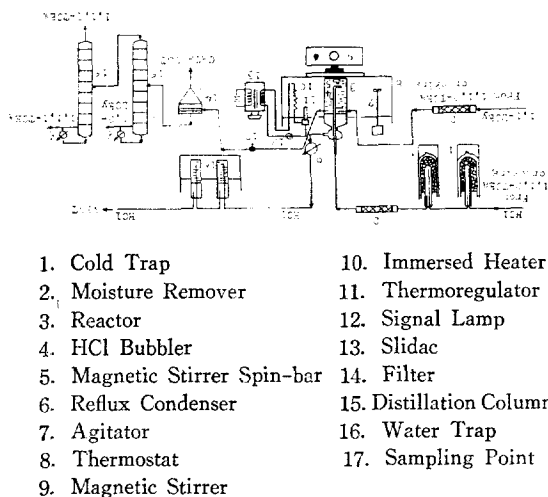


Fig. 4. Flow diagram for 1, 1, 1-trichloroethane synthesis.

는 염화수소 가스는 분해생성물인 염화비닐리덴, 1, 2-이염화에틸렌 및 未反應의 1, 1, 2-삼염화에탄등을 同伴하며 원료속에 포함된 소량의 수분을 함유하기 때문에 이들을 除去하기 위하여 深冷部(Dry Ice-Acetone)를 거치도록 하였다. 여기서 응축하지 않은 물은 無水염화알루미늄 觸媒의 活性을 잃게 하기 때문에 염화칼슘관과 分子체관을 통하여 水分을 除去하였다.

염화비닐리덴은 熱線으로 加熱되는 증발장치에서 氣化시켜 염화수소와 함께 反應器에 導入되도록 하는 方法과 액체로서 도입시키는 方法 또는 반응초기에 용매에 혼합시키는 方法 등을 사용했다.

合成反應器는 一定한 온도로 조절되는 水槽에서 精밀하게 온도가 조절되도록 하였으며 磁石攪拌子를 반응기에 넣어 교반함으로써 촉매의 농도와 용액의 온도가 均一하도록 하였다. 未反應의 염화수소와 同伴되는 未反應의 염화비닐리덴은 一次로 응축기에서 응축시켜서 환류시키고 응축되지 않은 것은 물이 들어있는 捕集器에 모이도록 하였다.

2.4 合成觸媒의 製造 및 精製^{22, 23)}

無水염화알루미늄의 製造나 市販品の 精製는 石英管에 알루미늄片 또는 염화알루미늄을 넣고 180~200°C 로 加熱하면서 無水염소를 통과시켜 生成된 無水염화알루미늄을 昇華시켜서 精制하거나 精製한다.

市販되는 鹽化第二鐵은 6個의 結晶水가 있는 연한 黃色으로 이것을 120~150°C 로 조절되는 건조기에 넣고 20 시간 가량 가열하여 結晶水を 없애면 黑赤色の 無水鹽化第二鐵을 얻을 수 있다.

2.5 원료 및 製品의 分析

反應物이나 生成物들은 염화수소를 除外하고 모두가 탄화수소의 鹽化物이므로 가스크로마토그래프로 分析이 가능하였다. 各物質들을 分析하는데 적합한 칼럼充塡物을 實驗에 의하여 조사해 본 결과 Carbowax 20M 과 Squalane 이 가

장 적합한 것을 알았다. 1, 1, 2-삼염화에탄의 分解生成物分析에는 Squalane 을 사용하였고 1, 1, 1-삼염화에탄의 합성생성물은 Carbowax 20M으로 分析하였다. 反應生成物의 精량적인 分析을 위해서 클로로벤젠을 内部標準物質로 사용하였다.

3. 結果 및 檢討

3.1 1, 1, 2-三鹽화에탄의 熱分解²⁴⁾

緒論에서 檢討한 바와 같이 1, 1, 2-삼염화에탄을 분해할 경우 염화비닐리덴의 生成에 유리한 반응온도가 없고 반응온도가 증가함에 따라 분해속도만이 증가된다는 것을 알았다. 실제로 Fig. 2와 같은 장치에서 반응온도를 350~500°C 로 변화시키면서 實驗해본 결과 轉化率은 증가하는 반면 선택도는 감소하고 液體生成物의 收率이 감소하는 것을 알았다. 이는 分解生成物 중 일부가 重合하여 Tar 性의 重合物이 생기고 1, 1, 2-삼염화에탄의 -C-C-결합이 끊어지면서 炭素가 生成되는 것으로 解析된다. 실제로 반응기 内部에서 상당량의 탄소가 生成된 것을 발견하였다. 熱分解의 경우 염화비닐리덴의 選擇度는 15% 미만이 되어 經濟性이 없는 것으로 보고 接觸分解法을 시도하였다.

3.2 1, 1, 2-三鹽화에탄의 接觸分解

Fig. 2에서 보는 管狀反應器의 反應部(길이: 40 cm)에 實驗室에서 精制한 觸媒를 充塡하고 轉化率과 選擇度가 좋은 反應條件과 觸媒를 찾았다.

3.2.1 觸媒 組成의 影響

活性炭에 擔持시킨 鹽化바륨과 鹽化銅의 組成이 1, 1, 2-삼염화에탄의 轉化率과 염화비닐리덴에로의 選擇度에 미치는 影響을 조사해본 結果 Fig. 5에서 보는 바와 같이 염화바륨의 組成에 對하여 뚜렷한 影響이 없이 轉化率이 비슷하나 反應時間에 따르는 觸媒의 活性에는 다같이 影響이 크다는 것을 알 수 있다. 鹽化銅을 觸媒로 하였을 경우에도 비슷한 結果를 얻었다.

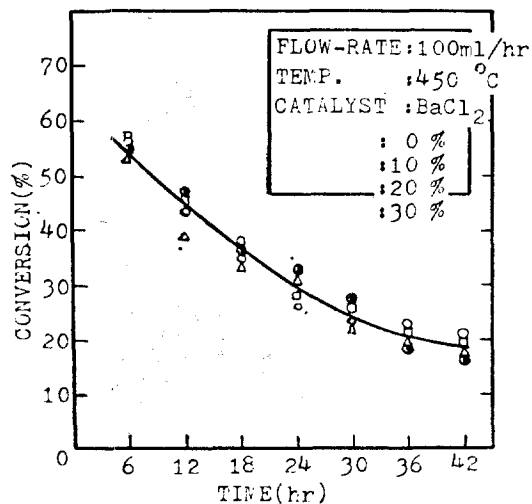


Fig. 5. Conversion of 1,1,2-TCEa vs. time.

촉매의組成이選擇도에 미치는影響을 조사하기 위하여 Fig. 6과 Fig. 7에 각각鹽化바륨과鹽化銅을 매개변수로 하여反應時間에 따르는 염화비닐리덴의選擇도를圖示하였다.

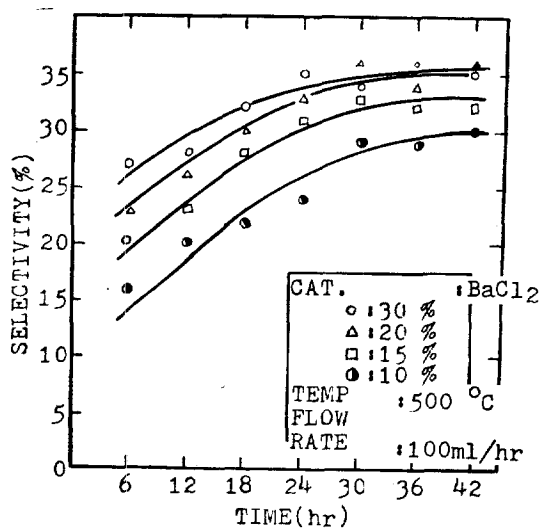


Fig. 6. Selectivity of 1,1-DCEy vs. time.

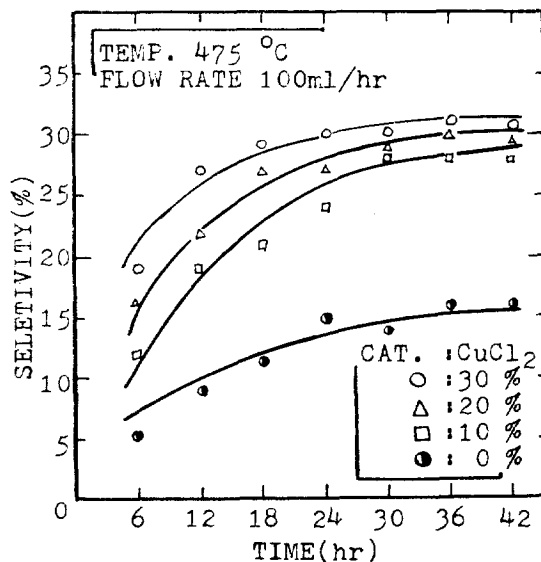


Fig. 7. Selectivity of 1,1-DCEy vs. time.

이들에서 보는 바와 같이鹽化바륨이나鹽化銅의活成炭에對한組成비가증가할수록또한反應時間이경과할수록염화비닐리덴에對한選擇도가증가하는것을알수있다. 특히活性炭만을사용하는경우와비교하면鹽化物촉매의사용으로현저하게염화비닐리덴의選擇도가증

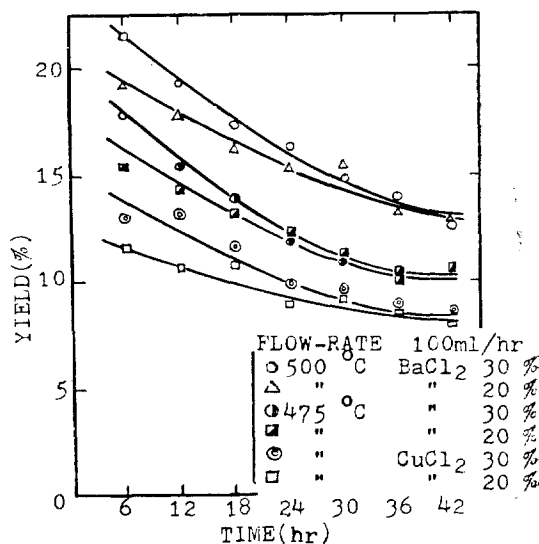


Fig. 8. Yield of 1,1-DCEy vs. time.

加함을 볼 수 있다.

1,1,2-삼염화에탄의 분해에 의한 염화비닐리덴의 收率을 염화바륨과 염화銅의 組成을 매개 변수로 하여 反應時間에 따라 圖示하면 Fig. 8과 같다. 여기서 보는 바와 같이 염화비닐리덴의 收率은 염화바륨의 組成이 20~30%인 경우에 가장 좋은 것을 알 수 있다. 또한 염화바륨의 組成이 같을 경우 높은 온도에서 收率이 좋은 것은 轉化率의 增加에 원인이 있다. 그리고 염화銅보다 염화바륨이 選擇度面에서 좋은 效果를 주는 것을 알 수 있다.

3.2.2 反應時間의 影響

反應溫度를 媒介變數로 하여 20%의 염화바륨과 20%의 염화銅을 活性炭에 吸附 擔持觸媒에 대한 1,1,2-삼염화에탄의 分解率을 反應時間에 대하여 圖示하면 Fig. 9 및 Fig. 10과 같다.

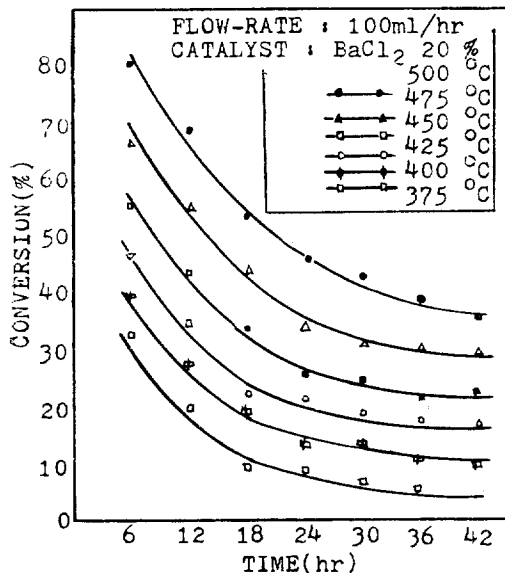


Fig. 9. Conversion of 1,1,2-TCEa vs. time.

이들에서 보는 바와 같이 어떤 反應온도에서나 反應時間이 경과하면 觸媒의 活性이 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 6 및 Fig. 7에서 보는 바와 같이 염화비닐리덴의 選擇度는 反應時間이 경과할수록 增加하는 現象을 보여준다 轉化率이 감소하는 現象은 觸媒의 使用시간이

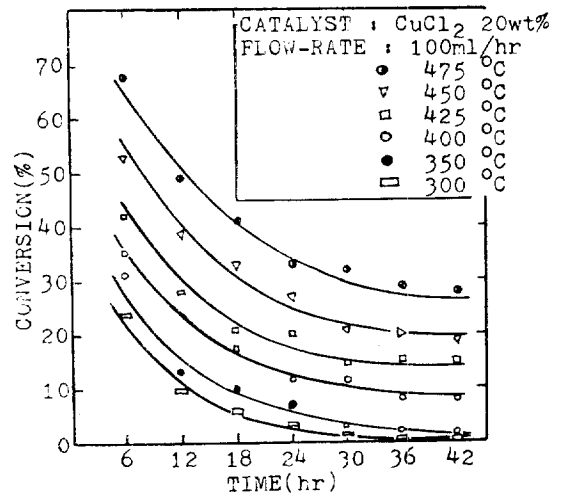


Fig. 10. Conversion of 1,1,2-TCEa vs. time.

경과함에 따라 분해과정에서 생성된 Tar性物質이나 炭素가 觸媒의 氣孔에 沈積되어 반응물의 接觸面을 감소시키기 때문에 생기는 것으로 解析된다.

選擇度는 주로 活性炭보다는 鹽化物에 關係된다고 생각되는데 擔持觸媒를 제조하는 과정에서

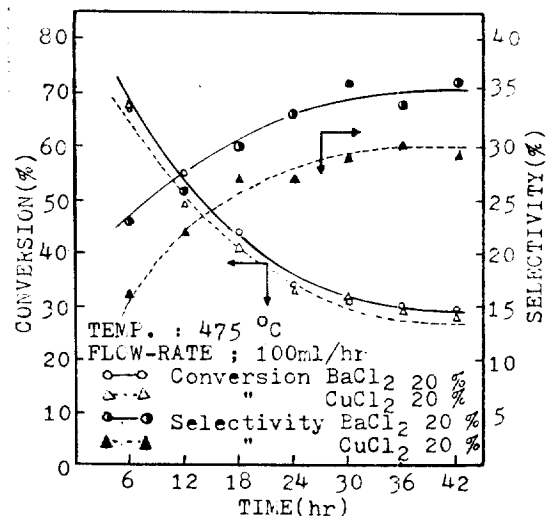


Fig. 11. Conversion and Selectivity vs. time.

活性炭의 기공에 들어가 있던 염화물용액을 건조시킬때 물과 함께 염화물들이 기공을 빠져 나와 대부분의 염화물들은 기공속보다는活性炭의 겉면에 입혀 있을 것으로 생각된다. 반응시간이 경과되면 먼저 촉매의 기공이 탄소나 Tar 性物質로 沈積을 당하여 분해속도가 감소되나相對的으로 염화물이 입혀진 觸媒面과의 접촉하는比率은 증가하여 염화비닐리덴에 대한 選擇도가增加하는 것으로 解析할 수 있다.

Fig. 11에는 같은 反應條件에서 鹽化바륨과 鹽化銅의 성능을 비교하여 圖示하였다. 여기서 보는바와 같이 轉化率에는 두 觸媒사이에서 커다란 차이가 없으나 選擇度면에서는 鹽化바륨이 鹽化銅보다 약 5% 좋은 것을 알 수 있다.

3.2.3 反應溫度的 影響

Fig. 12에는 20%의 鹽化바륨 촉매를 사용하였을 때 반응시간을 매개변수로 하여 반응온도에 따르는 1,1,2-삼염화에탄의 轉化率을 圖示하였고 Fig. 13에는 염화비닐리덴에 대한 選擇도를 圖示하였다. 반응온도의 上昇에 따라 轉化率이 增加하는 것은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응온도의 상승에 따라 평형정수가 증가하는 것으로 解析할 수 있으며 반응시간이 경과함에

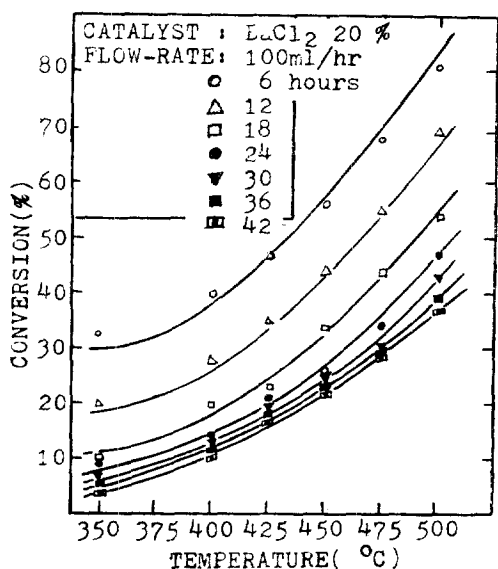


Fig. 12. Conversion of 1,1,2-TCEa vs. temperature.

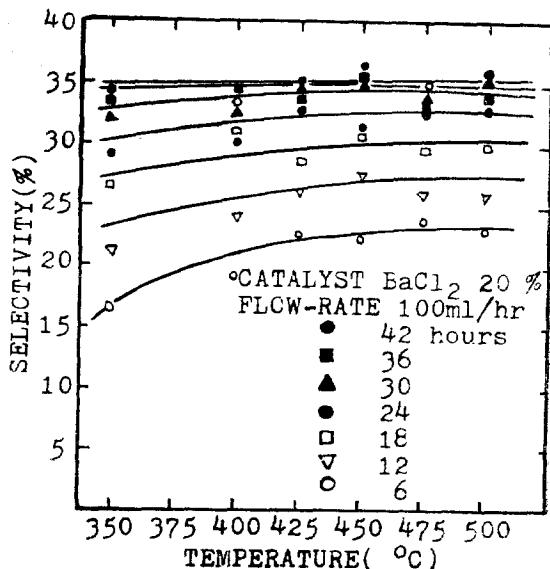


Fig. 13. Selectivity of 1,1-DECy vs. temperature.

따라 轉化率이 감소하는 것은 觸媒의 活性이 감소되는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 13에서 보면 반응온도가 상승함에 따라 선택도가 서서히 증가하는데 평형정수를 보면 염화비닐리덴과 cis- 및 trans-1,2-이염화에틸렌이 거의 平行으로 있어서 反應溫度的 增加로 염화비닐리덴의 選擇도가 增加할 理由가 없다. 그러나 吸着現象面에서 본다면 온도증가에 따라 吸着速度가 늦고 脫離速度가 빨라짐으로 반응온도의 上昇에 따르는 염화비닐리덴의 선택도 증가는 吸着平衡으로 부터 해석될 수 있으며 반응시간이 경과함에 따라 선택도가 반응온도에 거의 관계없이 일정하다는 것은 정상상태에 도달하여 흡착평형이 이루어진 것으로 해석된다.

3.2.4 觸媒의 再活性化

被毒되어 活性을 잃은 活性炭觸媒를 600°C 정도의 過熱수증기로 불어 넣어 주면 活性을 다시 찾는다. Fig. 14에는 1,1,2-삼염화에탄의 轉化率과 염화비닐리덴의 選擇도에 미치는 再活性化된 觸媒의 效果에 대하여 圖示하였다. Fig. 14에서 보는 바와 같이 再活性化된 觸媒는 被毒以前의 촉매보다 轉化率에서 떨어지나 活性을 잃는 속도가 느리며 選擇도에 있어서도 원래의 촉

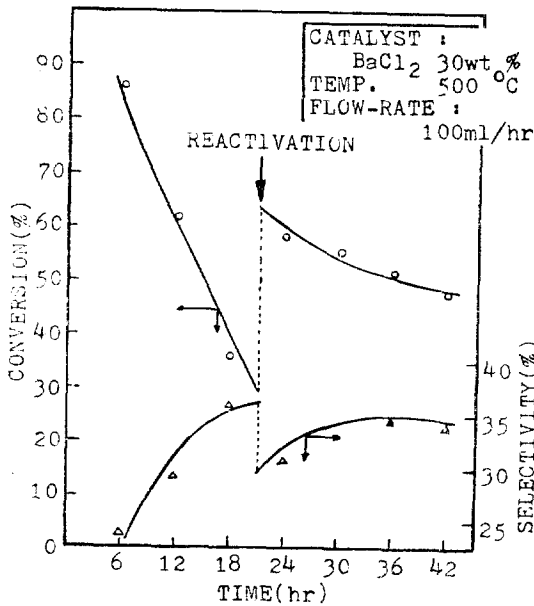


Fig. 14. Effect of reactivation on conversion and selectivity.

때에 미치지 못하는 것을 발견하였다.

3.3 1,1,1-삼염화에탄의 합성

1,1,1-삼염화에탄의 합성은 1,1,2-삼염화에탄의 분해생성물중에서 염화비닐리텐을 분리하여 1,1,1-삼염화에탄을 용매로 하여 염화수소와 함께 염화비닐리텐을 기화해서 기상으로 반응기에 공급하는 방법이 공업적으로 행해지고 있으나 이 경우에는 분리공정상으로 1,1,2-삼염화에탄의 분해생성물 자체에 아무런 용매도 사용하지 않고 무수염화알루미늄을 촉매로 사용하여 액相에서 염화수소만을 반응기에 공급하는 회분법을 택하였다.

이 경우에 반응속도식²⁹⁾은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r = k a_c \bar{c}_1^n \bar{c}_2^m \quad (A)$$

여기서 a_c 는 단위질량당 촉매의 표면적으로 촉매의 농도가 일정하므로 a_c 는 일정하며 \bar{c}_1 는 촉매표면에서의 염화수소 농도로서 염화수소는

연속적으로 과잉공급되므로 용액에서의 염화수소 농도와 촉매표면에서의 염화수소 농도사이에는 농도차이가 있겠으나 촉매표면에서의 농도는 시간에 관계없이 일정하다고 볼 수 있다. \bar{c}_2 는 촉매표면에서의 염화비닐리텐의 농도로서 반응시간에 따라 변화하는 것으로 생각할 수 있다. 실제로 촉매표면에서 염화비닐리텐의 농도를 측정할 수 없고 측정이 가능한 농도는 용액에서의 평균농도이므로 (A)식에서 염화비닐리텐의 농도는 용액중에서의 염화비닐리텐의 농도로서 표시되어야 한다.

용액으로 부터 촉매표면까지 염화비닐리텐이 이동하는 속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r_m = k_m a_c (c_2 - \bar{c}_2) \quad (B)$$

k_m 은 물질전달계수이며 c_2 는 용액에서 염화비닐리텐의 평균농도이다.

정상상태에 도달하면 r_m 과 r 이 같아지고 (A)식에서 반응속도가 \bar{c}_2 에 1次的으로 비례한다고 하면 (A)와 (B)식에서 \bar{c}_2 는 c_2 로 표시할 수 있다. 즉

$$\bar{c}_2 = \frac{k_m}{k_m + k \bar{c}_1^n} c_2 \quad (C)$$

(C)식을 (A)식에 넣고 정리하면

$$r = k' a_c c_2 \quad (D)$$

$$\text{但 } k' = \frac{k k_m \bar{c}_1^n}{k_m + k \bar{c}_1^n}$$

반응초기조건을 넣어서 (D)식을 풀면

$$\ln \frac{c_2}{c_2^0} = -k' a_c t \quad (E)$$

즉 염화수소를 과잉으로 연속해서 공급하고 1,1,1-삼염화에탄의 합성속도가 염화비닐리텐 농도에 1次的으로 비례한다면 (E)식의 左邊을 반응시간에 대하여 圖示하였을 때 直線을 얻을 수 있어야 한다. 直線의 기울기는 $k' a_c$ 가 되며 여러가지 농도의 촉매를 사용하였을 때 얻은 直線의 기울기들을 a_c 로 나누면 k' 를 얻을 수 있다. k' 가 일정하다면 이것은 또한 반응속도가 촉매의 농도에 비례한다는 것을 의미한다.

실제로 20 몰%의 염화비닐리텐이 섞여있는 분해생성물에 0.1~0.6%의 무수염화알루미늄을 촉

매로 넣어 반응시킨 결과를 (E)식에 따라 圖示하면 Fig. 15와 같다.

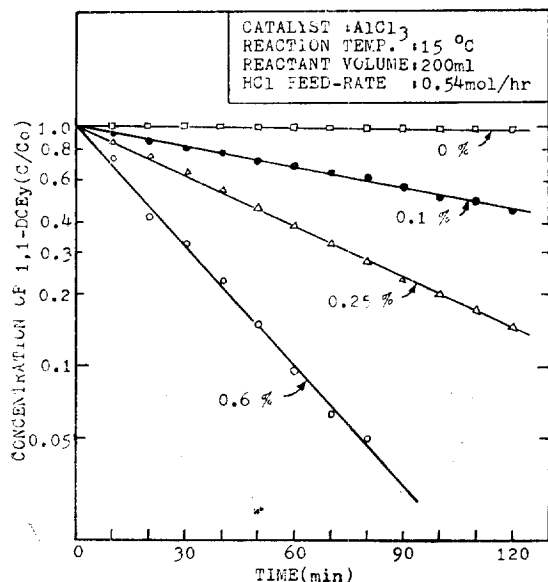


Fig. 15. Conversion of 1,1-DCEy vs. time.

여기서 보는 바와 같이 실험결과는 직선으로 표시되며 이 직선의 기울기로 부터 k' 를 계산하면 k' 는 $\pm 2.5\%$ 범위내에서 일정하여 이 반응이 實驗범위內에서는 촉매의 농도에 비례한다는 것을 알 수 있다.

정확한 반응속도定數와 物質傳達係數를 구하기 위해서는 촉매입자의 표면적을 알아야 하고 더 정밀한 실험이 필요하나 여기서는 단순히 1, 1, 1-삼염화에탄의 合成反應速度가 염화비닐리덴의 농도및 촉매의 농도에 대하여 몇次反應인가를 확인하는 데에 그쳤다.

4. 結 論

1. 1, 1, 2-삼염화에탄을 熱分解하는 경우 염화비닐리덴에 대한 선택도는 15%미만으로서 반응온도가 증가할수록 타르性 물질이나 탄소가 생성되어 염화비닐리덴의 선택도가 감소된다.

2. 본 연구에 사용된 活性炭에 擔持시킨 鹽化

바륨 및 鹽化銅을 촉매로 사용한 1, 1, 2-삼염화에탄의 接觸分解結果는 염화비닐리덴으로의 선택도가 최고 35%에 도달하며 반응조건은 반응온도가 450~500°C, 염화바륨의 擔持量이 20~30%일때 가장 좋으며 鹽化銅보다 鹽化바륨이 더 좋은 結果를 주었다.

3. 1, 1, 1-삼염화에탄의 合成반응은 염화수소가스를 계속해서 과잉으로 공급할 경우 염화비닐리덴 농도에 대하여 一次 반응이며 실험한 범위內에서 촉매의 농도에 一次로 비례함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. A. L. Mond (to I.G. Farbenindustrie). British patent 349 (1931), 872.
2. H.S. Mutting and M.E. Huscher (to Dow Chemical), U.S. patent 2, 209,000 (1940).
3. W.N. Howell (to I.C.I.). British patent 577 (1946), 876.
4. Bataafsche Petroleum. British patent 638 (1950), 117.
5. J.L. Amos (to Dow Chemical), U.S. patent 2, 610, 214 (1952).
6. P.H. Dirstine. et al. (to Dow Chemical). U.S. patent 2, 628, 259 (1953).
7. M.J.L. Crauland (to Saint Gobain), U.S. patent 2, 674, 573 (1953).
8. J.H. Brown. et al. (to Dow Chemical). U.S. patent 2, 676, 997 (1954).
9. Solvay & Cie. Belg. patent 569, 355 (1961).
10. F. Conrad, et al. (to Ethyl Corp.) U.S. patent 2, 989, 570 (1961).
11. A. J. Haefner, et al. (to Ethyl Corp.). U.S. patent 3, 019, 175 (1962).
12. A. O. Wikman (to Ethyl Corp.). Brit. patent 943, 179 (1963).
13. Dynamit Nobel. Brit. patent 997, 357 (1965).
14. R. Stephan. et al. (to Dynamit Nobel). German patent 1, 235, 878 (1967).

15. Dynamit Nobel. Brit. patent 1.102.417 (1968).
16. J. M. Smith and H. C. Vannes. "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics". 3rd ed., McGraw Hill (1975), 391.
17. 日本觸媒學會, "元素別 觸媒便覽", 地人書館 (1963), 132.
18. C. L. Thomas, "Catalytic Processes and Proven Catalysts." Academic Press (1970), 234.
19. W. O. Herrman, et al. (to Elektrochemische Industrie), U. S. patent 1.921.879 (1933).
20. Kirk and Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology." vol. 5, Interscience (1967), 182.
21. 日本觸媒學會, "觸媒實驗マニュアル", 槇書店 (1971), 331.
22. 淺岡忠知, "應用觸媒化學", 三共出版社 (1969), 180.
23. 斯波忠夫, "觸媒化學概論", 共立出版社 (1968), 273.
24. Hahn, "The Petrochemical Industry," McGraw Hill (1970), 309.
25. ibid 310.
26. Kirk and Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Interscience (1967), 155.
27. R. F. Goldstein, "The Petroleum Chemicals Industry", Spon (1967), 175.
28. Asinger, "Die Petrolchemische Industrie", Academie Verlag (1971), 969.
29. J. M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", McGraw Hill (1970), 383.

