

〈報文〉

HWAHAK KONGHAK Vol. 16, No. 2, April 1978, pp. 109-118
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

에틸렌의 촉매 산화에 의한 산화 에틸렌의 제조

羅 尙 天 · 許 正 霖 · 李 賢 九

서울대학교 공과대학 화학공학과
(접수 1978. 2. 28)

Catalytic Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide

Sang-Chun Rah, Jung-Rim Haw and Hyun-Ku Rhee

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Seoul National University, Seoul 130-02, Korea
(Received February 28, 1978)*

요 약

α -알루미나를 담체로 하여 함침법으로 은촉매를 제조하고, 공기를 산화제로 에틸렌을 산화하여 산화 에틸렌을 제조하였다. 연속식 반응장치를 이용하여 여러가지 반응조건에서 에틸렌의 전환률과 산화 에틸렌으로의 선택도를 측정하였다. 촉매로는 20~40 mesh의 분말형 촉매와 직경이 1/4 inch 되는 입자형 촉매를 각각 사용하였다. 이들 촉매의 선택도는 60~70%에 달하였으며 입자형 촉매가 분말형 촉매에 비하여 더 높은 선택도를 나타내었다. 산화에틸렌의 생성속도는 반응온도가 230°C, 반응 혼합물중 에틸렌의 함량이 7.2mole%, 또 반응혼합물의 공급유량이 300ml/min일 때, 1.2×10^{-3} mole/hr-gm catalyst로 제일 높았다. 조촉매로서 바륨이 첨가되었을 때, 촉매의 선택도는 어느 정도 개선되었으나 에틸렌의 전환률이 저하되는 경향을 나타내었다. 한편 촉매입자의 내부에 은과 바륨이 분산되어 있는 상태를 금속현미경으로 관찰하여 검토하였다.

Abstract

Silver catalyst was prepared with α -alumina support by the impregnation method and used to produce ethylene oxide by oxidation of ethylene with air. A continuous flow reactor system was set up to investigate the activity as well as the selectivity of the catalyst under various reaction conditions. Both the catalyst in powder form (20-40 mesh) and that in pellet form (1/4 in. in diameter) were tested. While both catalysts obtained a selectivity ranging from 60 to 70%, the catalyst in pellet form exhibited a better performance. Within the range of experimental conditions,

the production rate of ethylene oxide reached the highest value, 1.2×10^{-3} mole/hr-gm catalyst, when the reaction mixture containing 7.2mole% ethylene was supplied at a rate of 300ml/min and the reaction temperature was maintained at 230°C. Barium added as a promoter improved the selectivity to some extent, although there resulted in a significant decrease in the total conversion of ethylene. Dispersions of silver and barium inside the catalyst particle were examined by utilizing a metallurgical microscope.

1. 서 론

산화 에틸렌은 여러가지 유기 화합물의 중간 원료로서 그 용도가 매우 다양하다. 미국의 경우 그 생산량으로 보아 5대 유기 화합물에 포함될 정도이며¹⁾, 현재 우리 나라에도 에틸렌 글리콜 공장이 건설되고 있어 그 중요성이 대두되고 있다.

촉매로 은을 사용하여 산화 에틸렌을 제조하는 방법은 1931년 Lefort²⁾가 특허를 출원함으로써 처음으로 보고되었으며, 그 후 많은 연구가 수행되어 왔고, 생산도 공장 규모로 발전하였지만, 대부분의 자료는 공개되지 않고 특허로 보호되고 있는 실정이다^{1, 3~6)}.

최근, 학술적인 측면에서 반응 기구 및 반응속도식에 관한 실험 연구가 활발하게 이루어지고 있으나^{7~13)}, 난해한 문제가 많고, 이해와 관찰이 상반되는 면이 있어, 뚜렷한 이론이 제시되지 못하였으며 실제적인 면이 결여되어 있다.

본 연구에서는 발표된 여러 연구 결과를 종합하여 에틸렌의 산화용 촉매를 제조하고, 산화제로 공기를 사용하여 에틸렌의 산화 반응을 실험하며, 여러 반응 조건에서 전환율 (conversion)과 선택도 (selectivity)를 조사하여, 공업적으로 사용되는 촉매와 대등한 성능을 갖는 촉매를 개발하고, 그에 대응하는 최적 반응 조건을 제시하였다.

본 연구의 결과는 산화에틸렌의 공업적 제조에 직접 활용될 수 있을 것으로 기대되며, 공업용 촉매의 제조를 외국 기술에 의존하지 않고 국내에서 담당할 수 있다는 가능성을 제시하고 있다.

2. 실험

은촉매를 사용한 에틸렌의 산화 반응은 Lefort 이후 많은 연구의 대상이 되어왔으며^{7~17)}, 그 결과를 종합적으로 검토하고 비평한 총설도 여러 편 발표된 바 있다^{3, 18, 25)}. 이러한 자료들을 비교, 검토하여 실험에 필요한 촉매를 직접 제조하고, 반응 실험을 행하였다.

2-1. 촉매의 제조

에틸렌의 산화 촉매에 관하여는 비교적 많은 자료가 소개되어 있으며^{7, 9, 14~25)}, 본 실험에서는 α -alumina(미국 Norton사 제품)를 담체로 하여 여러 가지 방법으로 촉매를 제조하였다²³⁾. 사용된 담체는 고체 밀도 3.76 g/cm^3 , 비표면적이 약 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 백색 다공성의 α -alumina로서, 20~40 mesh의 분말(임의 충전 공극률 0.62)과 직경 1/4inch의 구형 입자(임의 충전 공극률 0.68)로 성형된 것이었다. 후자의 경우 수는 침투형 기공 크기 분포 측정 장치 (Mercury penetration porosimeter, Micromeritics 901 Series)를 사용하여 기공체적의 누적 곡선과 기공 크기의 분포 곡선 (pore-size distribution curve)을 구하여 Fig. 1에 나타내었으며, 기공 체적의 누적 곡선으로부터 내부 공극률 (internal voidage) 0.68을 얻을 수 있었다. Fig. 1에서 기공의 직경은 0.01μ 에서 100μ 까지 변화가 있으나, 9~20 μ 범위의 기공이 가장 많은 것을 알 수 있었다.

한편, 위에서 설명한 담체를 사용하여 촉매를 제조하는 방법 중, 대표적인 것을 소개하면 다음과 같으며, 이 방법을 젯산법으로 부르기로 한다.

(가) 담체 100g을 세척하여 건조시킨다.

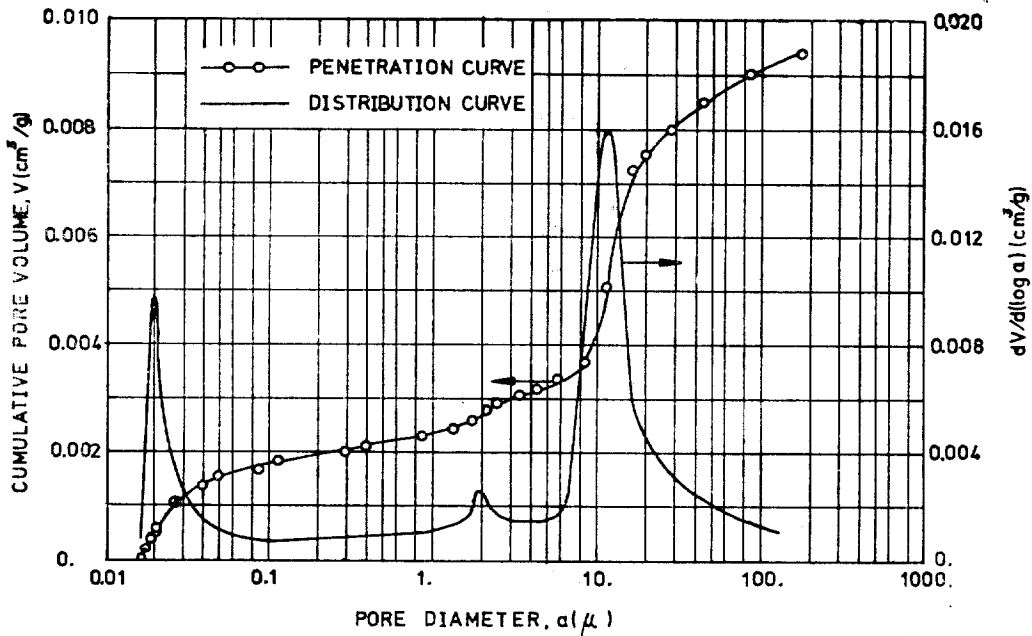


Fig. 1. Pore-size distribution in α -alumina support (1/4 inch pellet).

(나) 산화은(Ag_2O) 12g을 젖산 24g 과 증류수 24ml에 넣고 93°C 에서 1 시간동안 반응시킨다.

(다) 담체를 증발 접시에 담아 격렬히 교반하면서 (나)에서 만든 용액을 함침(impregnation)시킨다.

(라) 이것을 110°C 에서 10시간 건조시킨다.

(마) 300°C 에서 10시간 소성(calcination)시킨다.

이렇게 제조된 촉매는 무게로 은을 10% 포함한다. 조촉매(promoter)로 바륨을 사용할 경우(은의 소결 방지 효과), 은에 대한 바륨의 비를 결정한 후, 과산화 바륨(BaO_2)을 칭량하여 앞의 순서(다)에서 함침시킬 때 용액에 함께 섞어준다.

촉매의 제법은 젖산법 이외에도 질산은법, 수산법등이 있으며²³⁾, 본 연구에서는 질산은법 및 수산법에 의한 촉매도 함께 제조하여 반응 실험을 행하여 보았으나 만족할 만한 전환율을 얻지 못하였다.

그 원인을 규명하기 위하여 금속 현미경으로 그 단면을 관찰한 결과 Fig. 2에 나타낸 것과 같

은 차이점을 발견하였다. 즉, 젖산법에 의한 촉매는 은의 입자들이 기공의 전표면에 고르게 분포되어 있으나, 다른 두 종류의 촉매에서는 은의 입자들이 부분적으로 집합체를 이루고 충분히 분산되어 있지 못하여 활성이 극히 미미하였던 것으로 판단된다. 이것은 결국 담체에 은을 함침시키는 과정의 중요성을 강조하는 것이며 함침 과정의 개선에 따라 더욱 성능이 좋은 촉매를 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

2-2. 실험 장치

본 연구에서는 소형 반응기를 이용하는 연속식 실험장치를 조립, 사용하였으며, 그 대략적인 구성을 Fig. 3에 나타내었다.

반응기는 내경 3cm의 스테인리스 스틸관을 U자형으로 제작하여 사용하였다. 양단은 나사로 밀봉할 수 있는 두개를 달아 촉매와 보조 물질을 충전할 수 있게 하였고, 촉매 충전부의 상단과 하단에 열전대를 삽입할 수 있도록 작은 관을 설치하였다. 촉매 충전층의 높이는 4cm 내외로 할 수 있도록 되어 있으며 반응 혼합물이

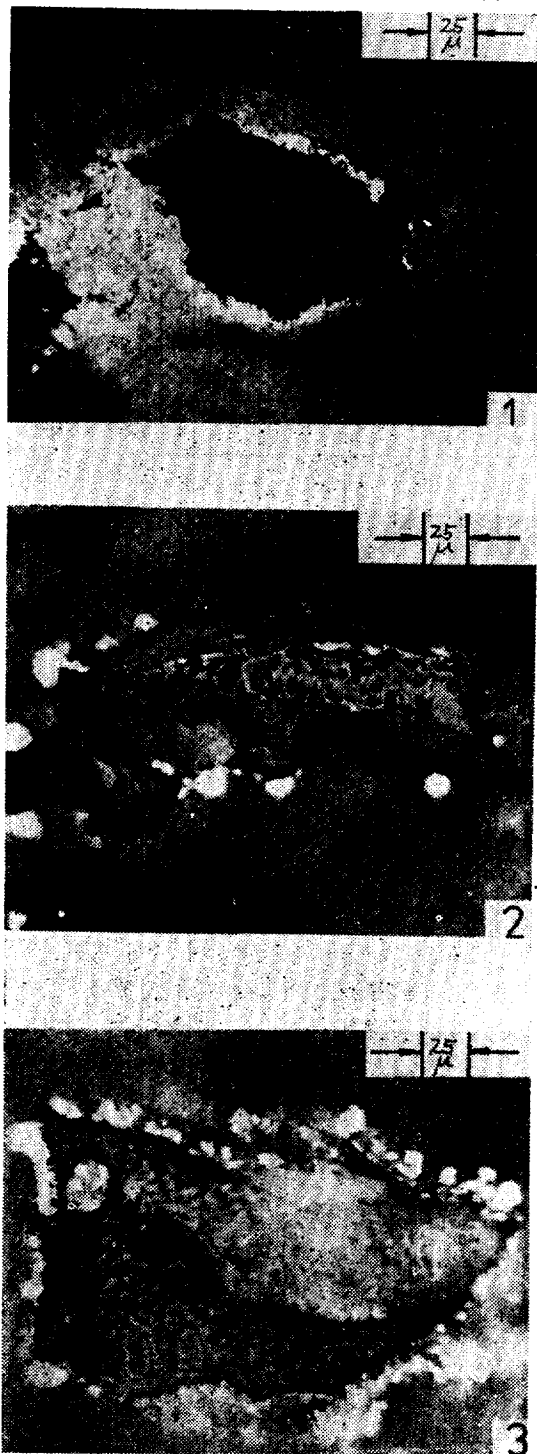
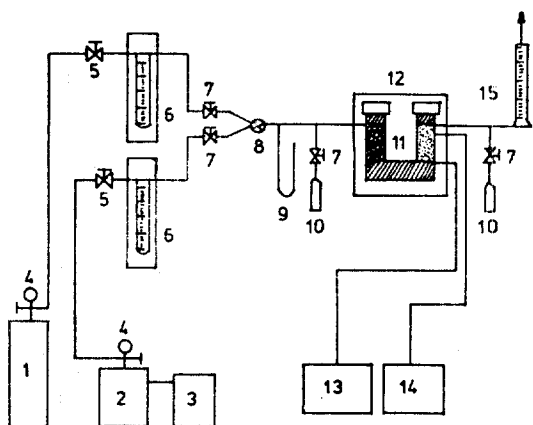


Fig. 2. Micrographs of catalysts prepared by various methods (magnification=400). (1) Lactic acid method. (2) Silver nitrate method. (3) Oxalic acid method.



- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. Ethylene cylinder | 9. Open manometer |
| 2. Buffer tank for air | 10. Sampling syringe |
| 3. Compressor | 11. Reactor |
| 4. Pressure regulator | 12. Heater |
| 5. Pressure reducing valve | 13. Potentiometer |
| 6. Capillary flow meter | 14. Temperature controller |
| 7. Needle valve | 15. Soap film flow meter |
| 8. Mixing nozzle | |

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental apparatus.

공급되는 편에는 직경 3 mm의 유리 구슬 (glass bead)을 충전하여 예열부를 구성하였고, 나머지 부분은 유리 섬유 (glass wool)를 채운 뒤 테프론 원판으로 덮고 두께를 닫아 밀봉하였다. 반응기 전체는 전열선으로 감아 가열할 수 있게 하였다.

에틸렌 (1)과 압축 공기 (2)는 각각 조절기 (4)와 감압변 (5)을 통과한 후, 다시 니들 밸브 (7)로 그 유량이 정확히 조절된다. 각각의 유량은 모세관 유량계 (6)로 측정되며 노즐 (8)을 통하여 혼합된다. 혼합된 반응물은 반응기 (11)에 공급되면 예열부를 거쳐 반응부에 이르는 데 이때 두개의 크로멜-알루멜 열전대를 이용하여 한 편 (13)에서는 온도를 측정하고 다른 편 (14)에서는 $\pm 3^\circ\text{C}$ 의 오차 이내로 제어 가능한 2위 치식 (on-off type) 온도 제어 장치를 사용하여 온도 제어를 해준다.

반응혼합물의 총유량은 비누막 유량계 (15)를

이용하여 측정하며, 반응기 내에서의 압력 손실을 측정하기 위하여 수은 마노메타 (9)를 설치하였다.

반응물과 생성물의 시료는 각각 시린지 (10)를 통하여 채취하고 gas chromatograph (Shimadzu 3-BT형)를 이용하여 분석하였다.

2-3. 실험 방법

제조된 촉매를 반응기에 4 cm 정도의 깊이로 충전하고, 230°C에서 질소를 400ml/min의 유량으로 공급하면서 10시간 동안 전처리를 한 후, 반응물을 공급 하였다. 처음의 반응 조건으로는 온도를 230°C, 반응 혼합물 중 에틸렌의 함량을 약 7 mol% 내외, 전체 공급 유량을 200ml/min로 유지하였고, 20시간 정도 반응을 계속하여 촉매가 충분히 정상상태에 도달한 것을 확인하였다. 일단 정상 상태에 도달하면 190~270°C의 범위에서 반응 온도를 20°C 간격으로 증가 또는 감소시키면서 온도 변화의 영향을 조사하는데, 온도를 변화시킨 후 1시간 이내에 다시 정상 상태에 도달하는 것으로 관찰되었다.

다음에는 230°C에서 전체 공급 유량은 200ml/min로 유지하고 에틸렌의 함량을 변화시켜 그 영향을 조사하였고, 마지막에는 전체 공급 유량을 300ml/min, 400ml/min로 증가시켜 실험을 시행하였다.

반응이 진행되는 동안 반응기를 통한 압력의 손실은 2 mmHg 정도로 무시할 만하였고, 반응부 상단과 하단 사이에는 3.5cm의 거리에 10°C의 온도차가 관측되어 반응에 따른 발열이 심한 것으로 나타났다.

2-4. 분석

모든 시료는 1기압, 20°C를 기준으로 1 ml의 양을 취하였다. 시료의 정량 분석에는 열전도도 측정기 (T. C. D.)를 이용하는 gas chromatograph (Shimadzu 3-BT형)를 사용하여, 에틸렌, 산화 에틸렌 및 탄산 가스는 porapak-QS 컬럼²⁶⁾에서 분리, 정량하고, 산화 에틸렌을 다시 dioctyl phthalate (DOP) 컬럼에서 분리 정량하여 비교하였다.

DOP 컬럼은 산화 에틸렌의 체류 시간 (retention time)이 짧아 정상 상태의 판별에 편리하였고, porapak-QS 컬럼은 정량 계산에 유용하였다.

수분은 반응기를 벗어나면 곧 응축하므로 분석이 불가능하여 탄산 가스와 같은 물수가 생성되는 것으로 간주하였으며²³⁾, 실험 전반을 통하여 수분에 의한 촉매 피독 현상은 관찰되지 않았다.

3. 결과와 검토

2-3에서 설명한 과정대로 반응 실험을 행하였으며, 대표적인 경우로 조촉매를 첨가하지 않은 분말형 촉매에 대하여 온도 230°C, 반응물 중의 에틸렌 함량이 7.0~7.2mol% 일 때의 실험 결과를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 여기서 접촉 시간은 촉매충전층의 공간 부피 (void volume)을 전체 유량으로 나눈 값이며, 전환율은 에틸렌 공급량에 대하여 반응한 총량의 백분율로, 선택도는 반응한 에틸렌 총량에 대하여 산화에틸렌으로 산화된 에틸렌 양의 백분율로 정의된다.

Table 1의 첫째 열에서 볼 수있는 것처럼 선택도 61.2%는 문헌⁵⁾에 보고된 범위에 속하는

Table.1 Reaction conditions and compositions of product streams for the catalyst in powder form.

Reaction temp. (°C)		230	230	230
Total flow rate (ml/min)		200	300	400
Contact time (sec)		5.76	3.84	2.88
Reactant composition (mol%)	O ₂	19.5	19.5	19.5
	N ₂	73.3	73.3	73.5
	C ₂ H ₄	7.2	7.2	7.0
Product composition (mol%)	CO ₂	5.9	4.9	6.3
	C ₂ H ₄ O	4.0	4.4	3.0
	C ₂ H ₄	0.4	0.5	0.5
Conversion (%)		94.2	93.1	87.1
Selectivity (%)		61.2	64.2	49.2

것으로 전환률 94.7%와 결부될 때, 공업용으로 사용될 수 있는 가능성을 제시한다고 하겠다. 그러나, 여기에 보인 반응 조건은 단순히 문헌 자료⁵⁾에 의하여 설정한 것에 지나지 않으며 실제로 최적 반응 조건을 찾기 위하여 반응 온도, 전체 유량 및 에틸렌의 함량등을 변화시켜 그 영향을 조사하였다. 그 결과를 종합하여 정리하면 다음과 같다.

3-1. 반응 온도의 영향

조촉매를 첨가하지 않은 분말형 촉매와 입자형 촉매에 대한 반응 온도 변화의 영향을 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. 분말형 촉매의 반응 조

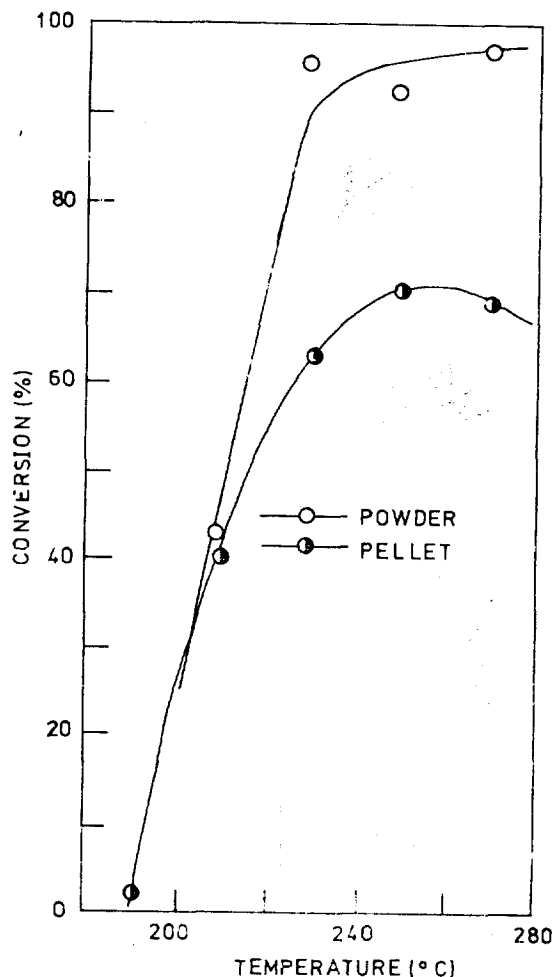


Fig. 4. The effect of the reaction temperature on conversion.

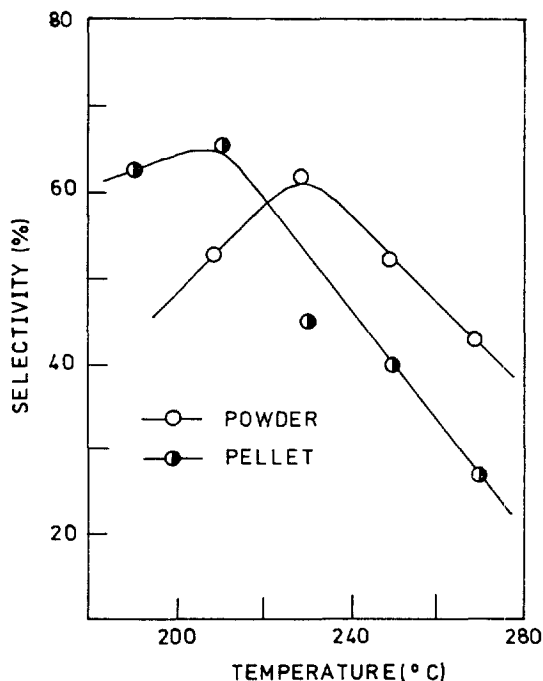


Fig. 5. The effect of the reaction temperature on selectivity.

건은 전체 유량 200ml/min, 반응물 중의 에틸렌 함량 7.0mol%이며, 입자형 촉매의 반응 조건은 전체 유량 200ml/min, 반응물 중의 에틸렌 함량 9.8mol%이다.

두 경우 모두 온도가 상승함에 따라 전환률은 증가하나 선택도가 현저히 감소한다. 이것은 고온에서 연소 반응이 촉진된다는 예상과 일치하는 것이며, 온도가 감소하면 전환률과 선택도가 모두 감소하여 이 반응의 최적 온도가 존재함을 보이고 있다.

분말형의 경우 최적 온도가 230°C 부근으로 나타나며, 입자형은 210°C에서 가장 높은 선택도를 보여, 분말형에 비하여 선택도 폭선이 20°C 정도 저온측으로 이동되어 있다.

3-2. 에틸렌 함량의 영향

반응물 중의 에틸렌 mol%를 변화시키면서 행한 실험 결과를 Fig. 6에 표시하였다. 이때의 반

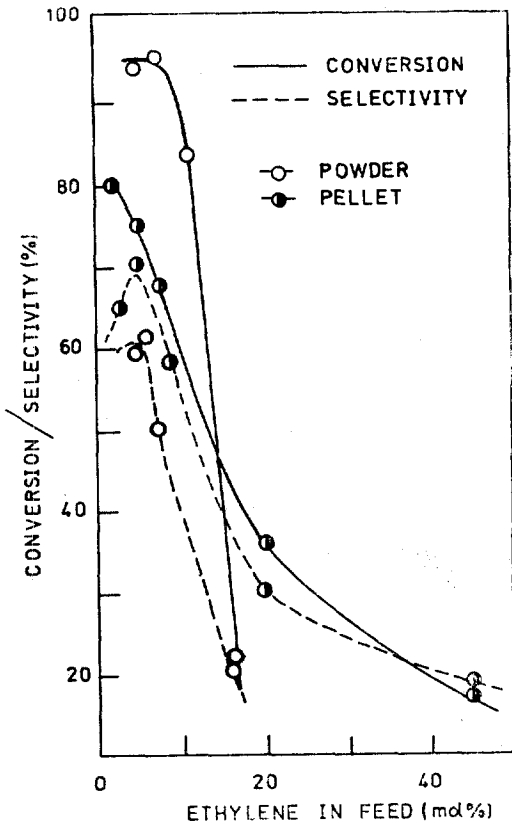


Fig. 6. The effect of the ethylene content in the reaction mixture.

응 조건은 반응 온도 230°C , 반응물 전체 유량 200ml/min 이다.

분말형 촉매와 입자형 촉매 모두 에틸렌의 함량이 $10\text{mol}\%$ 선을 넘으면 전환률과 선택도가 급격히 감소되며, 7% 이하에서는 전환률은 유지되나 선택도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 공기를 산화제로 사용하는 경우, 에틸렌의 함량은 $7\text{mol}\%$ 내외가 적절한 선임을 알 수 있다. 한편, 입자형 촉매의 경우 에틸렌 함량 $7\text{mol}\%$ 에서 선택도가 70% 에 달하였으며 공업용 촉매의 선택도에 견줄만한 수준으로 생각된다.

분말형 촉매에 비하여 입자형 촉매가 높은 선택도를 나타내는 것은, 상대적으로 열전달이 신속하여 촉매 충전층 내에 국부적으로 발열 반응

에 의한 열점 (hot spot)이 형성되는 것을 방지하고, 따라서 연소 반응이 억제되기 때문으로 이해된다. 이것은 촉매 반응과 열전달 현상이 연관되어 서로 영향을 미치고 있는 실례로, 특히 산화 반응 촉매의 개발 및 사용에 있어 필연적으로 고려되어야 할 반응 공학적 문제이다.

3-3. 전체 유량의 영향

분말형 촉매에 대하여 반응 온도를 230°C , 반응물 중의 에틸렌 함량을 $7\text{mol}\%$ 로 유지할 때 반응 혼합물 공급 유량 변화의 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 반응 혼합물 공급 유량이 300ml/min 일 때 선택도가 64.2% 로 향상되었으며, 전환률도 높게 유지되어, 산화 에틸렌의 생성 속도가 $11.4 \times 10^{-4} \text{ mol/hr-g cat.}$ 에 달하였다. 이때의 평균 접촉 시간은 3.84sec 이며 문헌⁵⁾에 보고된 접촉 시간의 적정범위 $2 \sim 6\text{sec}$ 와 잘 부합되는 결과를 나타내고 있다.

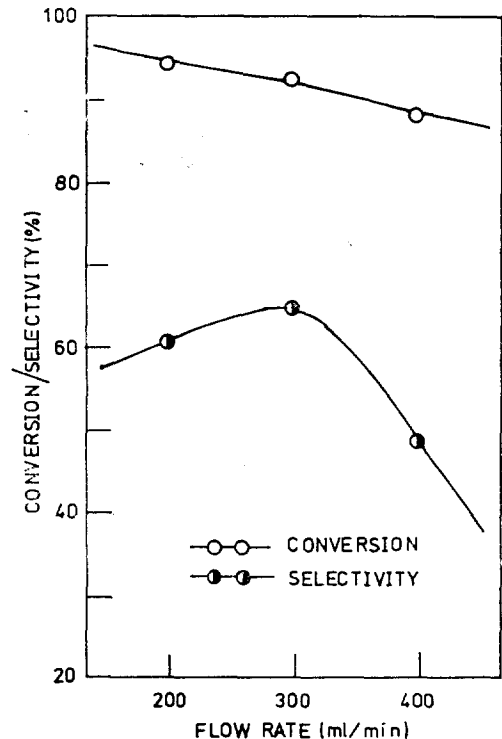


Fig. 7. The effect of the total flow rate for the catalyst in powder form.

3-4. 조촉매의 효과

선택도를 높이기 위한 조촉매로 바륨을 첨가하여 제조한 촉매에 대한 바륨 함량의 영향을 조사하였다.

은에 대한 바륨의 몰비가 0.03일 때가 0.1일 때 보다 조촉매의 효과가 더 양호하며, 이는 조촉매로 바륨을 사용할 때, 그 첨가량의 적정값이 존재하는 것을 암시한다. 230°C에서 은에 대한 바륨의 몰비와 선택도와와의 관계를 Fig. 8에 표시하였으며, 이로부터 은에 대한 바륨의 몰비는 0.03 정도로 하는 것이 적절할 것으로 판단되나 앞으로 더 많은 실험 관찰을 통하여 최적치를 결정할 필요가 있다고 본다.

한편, 조촉매로 바륨을 첨가하면 선택도는 증가하나, 전환율이 현저하게 감소되는 것을 알수 있다. 바륨 첨가 촉매의 금속 현미경 관찰 결과 (Fig. 9 참조), 바륨에 대한 은의 몰비가 0.1인

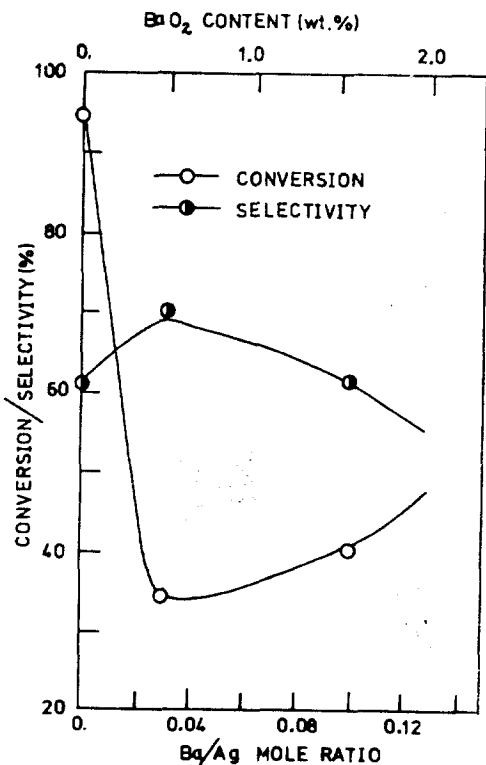


Fig. 8. The effect of the content of barium as a promoter.

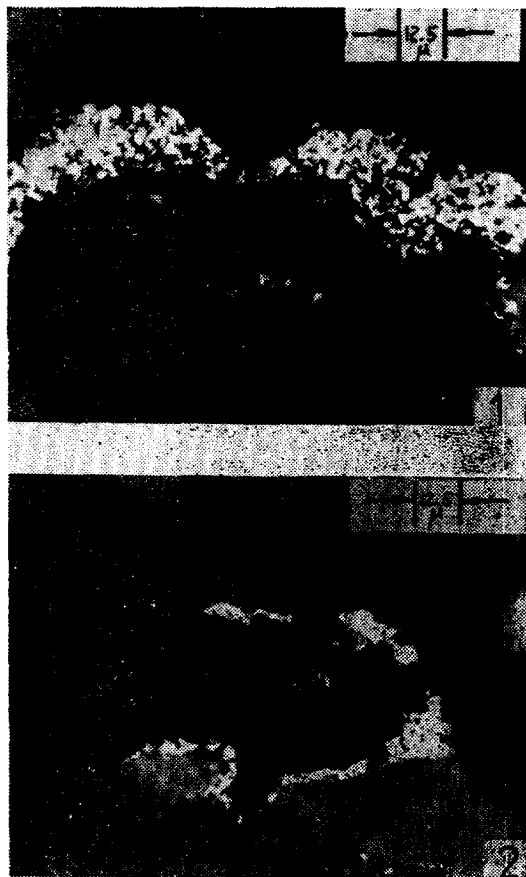


Fig. 9. Micrographs of catalysts with barium as a promoter (magnification=800). Mole ratio of Ba to Ag: (1) 0.1 (2) 0.03.

경우 (Fig. 9-1) 바륨이 과량으로 산재하여 은이 흡착된 표면이 지나치게 감소되므로 연소 반응의 억제와 동시에 산화 에틸렌의 생성 반응도 견제된 것으로 이해되며, 바륨에 대한 은의 몰비가 0.03으로 바륨이 함유된 촉매 (Fig. 9-2)에서는 바륨이 골고루 분산되어 있지 않고 한쪽 측면을 점유하고 있어 전환율의 현격한 감소를 초래한 것으로 판단된다. 따라서, 조촉매를 사용할 경우에도 그 양의 적절한 값을 결정하는 것은 물론, 합침 과정에서 조촉매의 균일한 분산을 도모할 수 있도록 방침을 강구하는 것이 필요하다고 생각한다.

4. 결 론

본 연구에서 얻어진 결과들을 요약하면 다음과 같다.

(1) 에틸렌의 촉매 산화 반응에 관한 자료를 체계적으로 검토, 평가하여 촉매의 제조법을 제시하였다.

(2) 분말형 및 입자형 α -alumina를 담체로 하여 은촉매를 제조하고, 실험실 규모의 연속식 반응 장치를 이용하여 여러가지 반응 조건에서 그 활성과 선택도를 실험적으로 평가하였다.

(3) 제조한 분말형 촉매로 60% 이상의 선택도를 얻을 수 있었으며, 산화 에틸렌의 생성 속도는 230°C 에서 에틸렌 함량 7.2mol%인 공기와 혼합물을 300ml/min의 유량으로 공급하였을 때 가장 높아서 11.7×10^{-4} mol/hr-g cat.에 달하였다.

(4) 입자형 촉매를 사용하여 70% 이상의 선택도를 얻었으며 공업용으로서의 실용성을 증명하였다. 분말형 촉매보다 입자형 촉매의 선택도가 높은 것은 반응열에 의하여 촉매 충전층에 나타나는 열점을 신속하게 제거하는 것이 중요함을 암시하고 있다.

(5) 조촉매로 바륨을 첨가하여 그 함량의 영향을 밝히고, 기공내의 은과 바륨의 분산 상태를 관찰하여 그 역할을 검토하였다. 바륨의 은에 대한 최적 함량 물비는 0.03 부근으로 나타났다.

감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원하여 주신 과학기술처와 연구 수행에 많은 도움을 주신 미국 Amoco Oil Co.의 金大均 박사와 한국과학기술연구소의 朴元勳 박사께 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Landau and Lidov, "Ethylene and Its

- Derivatives," Benn, London, 1969.
2. T. E. Lefort (to Societe Francaise de Catalyse Genralise), Fr. Pat. 729, 952 (March 27, 1931).
3. H. H. Vogue and C. R. Adams, *Advances in Catalysis*, **17** (1967), 151.
4. P. H. Groggins (ed.), "Unit Processes in Organic Synthesis," 5th ed., McGraw-Hill, N. Y., 1958.
5. R. E. Kirk and D. F. Othmer (eds.), "Encyclopedia of Chemical Technology." Vol. 5, Interscience, N. Y., 1954.
6. A. V. Hahn, "The Petrochemical Industry," McGraw-Hill, N. Y., 1970.
7. J. T. Kummer, *J. Phys. Chem.*, **60** (1956) 666.
8. R. G. Meisenheimer and J. N. Wilson, *J. Catal.*, **1** (1962), 151.
9. L. G. Nault, D. W. Bolme and L. N. Johanson, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **1** (1962), 285.
10. P. D. Klugherz and P. Harriot, *AIChE J.*, **17** (1971), 857.
11. Martinez, Ph. D. Thesis, University of Notre Dame, Notre Dame, Ind., 1972.
12. J. Haber, *Int. Chem. Eng.*, **15** (1975) 21.
13. M. Riassian, D. L. Trimm and P. M. Williams, *J. Catal.*, **46** (1977), 82.
14. L. H. Reyerson and H. Oppenheimer, *J. Phys. Chem.*, **48** (1944), 290.
15. R. H. Bretton, S.-W. Wan and B. F. Dodge, *Ind. Eng. Chem.*, **44** (1952), 594.
16. S.-W. Wan, *Ind. Eng. Chem.*, **45** (1953) 234.
17. D. K. Kim, Private Communications, Amoco Oil Co., 1976.
18. R. J. Sampson and D. Shooter, *Oxidation and Combustion Reviews*, **1** (1965).
19. 多羅間公雄, 門田憲章, 太田暢人, "工業觸媒" 第4版, 日刊工業新聞社, 東京, 1966.

20. 斯波忠夫(編輯), “元素別觸媒便覽”, 地人書館, 東京, 1967.
21. C. L. Thomas, “Catalytic Processes and Proven Catalysts,” Academic Press, N. Y., 1970.
22. W. Waterman (to Publiker Ind.), U. S. Pat. 2,901,441 (1959).
23. 許正霖, 공학석사학위논문, 서울대학교 1976.
24. J. J. Carberry, “Chemical and Catalytic Reaction Engineering,” McGraw-Hill, N. Y., 1976.
25. L. Y. Margolis, *Advances in Catalysis*, **14** (1963), 429.
26. S. B. Dave, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **14** (1975), 85.