

## 鹽化팔라듐 觸媒에 의한 프로필렌의 氣相酸化反應

南基錫·李華榮·崔昌均

서울대학교 化學工學科

(접수 1980. 10. 16)

## Gas-Phase Oxidation of Propylene to Acetone on Palladium Chloride-Active Charcoal

Kee-Suk Nahm, Wha Young Lee, and C. K. Choi

*Department of Chemical Engineering,  
Seoul National University, Seoul 151, Korea*

(Received October 16, 1980)

### 요 약

활성탄에 담지시킨 염화팔라듐 촉매에 의한 프로필렌(propylene)의 기상산화반응 기구가 이론 및 팔라듐 실험적으로 연구되었다. 주 생성물은 아세톤(acetone)이었다. 수증기의 농도가 증가함에 따라 아세톤의 선택도와 생성속도는 현저하게 증가 하였으나 반응온도가 상승하면 감소하였다. 촉매에 의한 프로필렌의 반응 기구가 상세히 검토 되었으며 이를 부분적으로 실험에 의하여 확인하였다.

### ABSTRACT

With palladium chloride supported on active charcoal, catalytic oxidation of propylene to acetone in the vapor phase was studied both theoretically and experimentally. Using a conventional tubular flow reactor, the conversion of propylene as well as the selectivity to the acetone was investigated under various reaction conditions.

The reaction rate increased markedly with rise in steam concentration but decreased with rise in temperature. The reaction mechanism was discussed in details and was partly confirmed by the experiment.

## 1. 서 론

1960년 초에 독일에서 개발된 프로필렌의 직접 산화에 의한 아세톤의 제조는 Hoechstwacker 공정과 유사한 방법이다.<sup>1)</sup> Hoechstwacker 공정에 사용된 촉매는  $\text{PdCl}_2$  용액과  $\text{CuCl}_2$  용액으로서 이 액상산화반응은 산성도가 매우 높아서 반응장치의 부식을 일으킨다.<sup>1~3)</sup> 이러한 액상산화반응의 결점을 보완하는 방안으로 활성탄을 담체로 하여  $\text{PdCl}_2$ 를 활성탄에擔持시킨 촉매를 이용한 에틸렌의 기상산화반응이 최근 발표되었다.<sup>4~6,9,10)</sup>  $\text{PdCl}_2$  촉매를 사용한 올레핀(olefin)의 산화반응기구는 많은 연구자에 의해 규명되었다. 액상산화반응 기구는 Smidt와 Teramoto<sup>1,7)</sup>가 제안한 이래 Dozono와 Henry<sup>2,3,8)</sup>에 의해 연구되었다. 특히 에틸렌의 기상산화반응기구는 최근에 활발히 연구되고 있다. Kunugi와 Fujimoto<sup>5,6)</sup>는 활성탄을 담체로 하여 합침법에 의한  $\text{PdCl}_2$ 를 흡착시킨 촉매 존재하에서 산소를 산화제로 하여 수증기에 의한 산화환원반응계를 연구하였다. 그러나 프로필렌의 기상산화에 의한 아세톤 생성 공정은 아직까지 산업화 단계에 이르지 못하고 현재 기초 연구가 진행중인 것으로 알려져 있다.

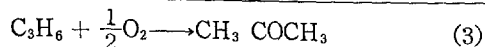
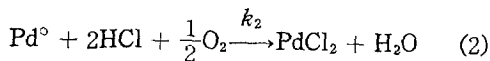
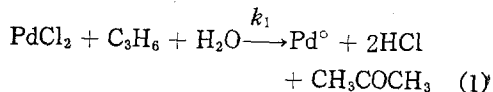
본 연구에서는 Kunugi와 Fujimoto의 이론을 근거로 프로필렌의 산화반응기구를 적용하는 것이 타당한가를 실험적으로 조사하고 나아가서 반응조건을 구하였다.

따라서 활성탄을 담체로한 염화팔라듐촉매를 제조하여 연속식 반응기에서 실험을 하여 촉매의 활성도를 조사하고 주 생성물인 아세톤 생성과 관련된 각종 반응인자들을 살펴 보았다.

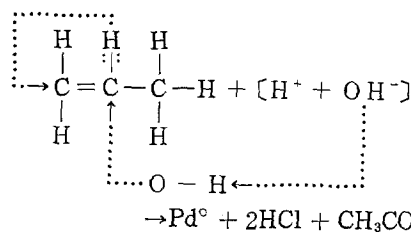
## 2. 이론적인 고찰

활성탄을 담체로한 염화팔라듐 촉매를 사용한 프로필렌의 기상산화반응을 Kunugi와 Fujimoto<sup>5,6)</sup>가 에틸렌에 대하여 제안한 반응식을 토대로 추정하면 아래와 같다.

식에서  $k_1$ 과  $k_2$ 는 각 반응의 속도정수이다. (1)



식은 다음과 같은 물의  $\text{OH}^-$ 이 주 역할을 하는 이온반응(ionic reaction)을 근거로 하고 있다.



친핵시약(nucleophilic reagent)인  $\text{OH}^-$ 은 불안정하여 반응성이 활발한  $\beta$ -탄소를 공격하여  $\beta$ -탄소의 수소는 말단탄소로 이동하게 된다.

Fujimoto<sup>7)</sup>에 의하면 (1)과 (2)의 반응속도식과 촉매표면에 흡착된 팔라듐의 총량은 일정하다는 것으로 부터 염화팔라듐의 농도는 반응속도정수와 반응물의 분압으로 아래와 같이 표시된다.

$$[\text{PdCl}_2] = \frac{\alpha k_2 P_{\text{HCl}}^2 P_{\text{O}_2}^{1/2}}{k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{H}_2\text{O}} + k_2 P_{\text{HCl}}^2 P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (4)$$

위의 식에서 다음 사실을 추정할 수 있다. 즉 활성탄 표면에 흡착된  $\text{PdCl}_2$ 의 농도가 산소의 농도에 의존하며, 산소의 농도가 증가하면 표면에서의  $\text{PdCl}_2$ 의 농도는 증가하게 된다. 만약 산소의 분압이 충분히 커지면  $\text{PdCl}_2$ 의 농도는  $\alpha$ 가 되며, 결국 충분한 산소가 공급되면 활성탄 표면에는 언제나  $\text{PdCl}_2$ 만이 흡착되어 있다고 볼 수 있다. 따라서 산화반응의 속도단계는 (2)식이 아니고 반응 (1)이라고 할 수 있다.

Morooka와 Takita<sup>11)</sup>에 의하면 촉매로 전이 금속(transition metal)이나 금속 산화물을 이용하여 프로필렌을 산화시키는 경우, 그 반응기구는 반응 생성물에 따라 다른 것으로 보고 되었다. 반응 생성물이 알데히드(aldehyde)계통인 경우에 산화반응기구는 아릴산화반응기구(allylic oxidation mechanism)이고, 케톤(ketone)이 주 생성물인 경우는 酸化水和 반응기구(oxy-

hydration reaction mechanism)를 갖는다고 보고되어 있다.

본 연구에서는 촉매로 Morooka 등이 사용한 촉매와 특성이 다른  $\text{PdCl}_2$ 를 사용했으며 더우기 실험결과 반응 생성물이 다르기 때문에 Morooka 등의 제안에 따르지 않고 Fujimoto와 Ku-

nugi가 제안한 반응기구와 유사하게 적용하였다.

위의 프로필렌의 산화반응기구를 에틸렌에 대한 Kunugi와 Fujimoto<sup>5,6)</sup>의 연구 결과를 적용하여 반응속도식을 구해보면 다음과 같은 Langmuir 형태로 표시된다.

$$r = \frac{kK_1K_2K_5P_{\text{C}_3\text{H}_6}P_{\text{H}_2\text{O}}^3}{\left[1 + K_1P_{\text{C}_3\text{H}_6} + K_2P_{\text{H}_2\text{O}} + K_1K_3P_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{C}_3\text{H}_6} + \frac{K_1K_3K_5P_{\text{H}_2\text{O}}^2P_{\text{C}_3\text{H}_6}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right] [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (5)$$

여기서  $K_1, K_2, K_3, K_5$ 는 흡착평형 정수이며  $k$ 는  $\pi$ -complex  $[\text{PdCl}_2(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{OH}^-)]$ 가  $\sigma$ -complex  $[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{OH}^-)]$ 로 전환되는 반응속도 정수이다.

수증기의 결합력이 매우 약하다고 가정하고 수증기의 분압을 일정히 유지시키면 속도식은 아래와 같이 얻어진다.

$$r = \frac{AP_{\text{C}_3\text{H}_6}}{1 + K_1P_{\text{C}_3\text{H}_6}} \quad (6)$$

위의 식은 다음과 같이 변형된다.

$$\frac{1}{r} = M + \frac{1/A}{P_{\text{C}_3\text{H}_6}} \quad (7)$$

여기서  $A = kK_1K_3K_5P_{\text{H}_2\text{O}}^3/[\text{H}_3\text{O}^+]$ 이고  $M = K_1/A$ 이다. 이론적으로 유도된 (7)식으로 부터 프로필렌의 분압을 변화시키기에 따라 아세톤 생성속도의 역수가 선형적으로 나타날 것으로 예상된다.

### 3. 실험

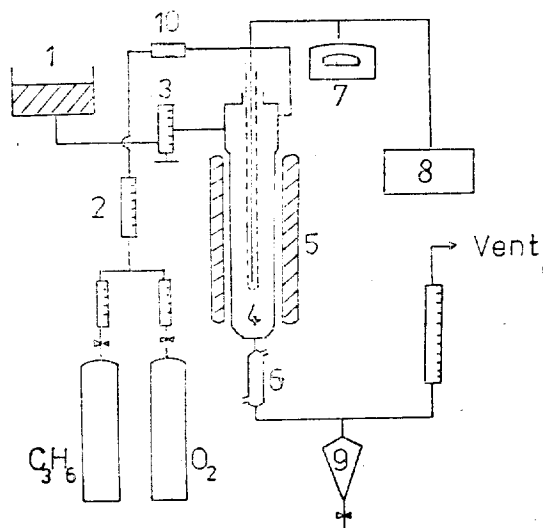
#### 3.1. 촉매 제조

중량백분율로 정량한  $\text{PdCl}_2$ 를 1N HCl 100 ml에 완전히 용해시켜 용액 A를 만든다. 묽은  $\text{HNO}_3$ 에 활성탄(일본 후지탄소 제품: 2.5 mm $\phi$   $\times$  5 mm 원통형 pellet)을 넣어 2~3분간 끓인 후 증류수로 세척하여 1N HCl 200 ml에 함침시켜 10분간 끓여 혼합물 B를 만든다. 혼합물 B에 용액 A를 잘 저으면서 서서히 가한 후 80°C에서 24~48시간 건조한다. 건조된 촉매를 200 ml의 증류수로 세척한 후 150°C에서 10시간동안 진공 건조하여 촉매로 사용한다.

#### 3.2. 실험 장치

프로필렌의 산화반응을 조사하기 위하여 Fig.

1에 설명되어 있는 연속식 반응장치를 이용하였다. 반응기는 길이 600 mm, 내경 16 mm $\phi$ 의 Pyrex 관을 사용하였다. 반응기의 중앙부에는 외경 5 mm $\phi$ , 길이 500 mm의 작은 석영관을 설치하고 그 안에 열전대(copper-constantan)를 삽입하여 촉매 충전층 내부온도를 측정하였다. 반



1. Water tank
2. Soap film flowmeter
3. Rotameter
4. Reactor
5. Ribbon heater
6. Condenser
7. Temperature controller
8. Potentiometer
9. Gas-liquid separator
10. Gas mixer

Fig. 1. Experimental Apparatus

응기는 ribbon 형 가열대로 가열하였고 온도 제어 장치를 사용하여  $\pm 1^\circ\text{C}$  이내의 오차 범위로 유지하였다.

### 3.3. 실험 방법

촉매 20 g 을 반응기의 중앙부에 충전시켰으며 촉매층 위에는 외경이 2 mm  $\phi$ , 길이 2 mm 인 원통형 애자를 충분히 채워서 예열부를 구성하여 유량계(rotameter)로 공급된 물을 수증기로 완전히 기화시켰다.

반응물(240 ml/min)의 공급 물비의 변화, 반응온도(85°C~130°C)의 변화, 프로필렌의 분압 변화에 따른 아세톤의 생성속도를 조사하였고, 촉매에 대한 HCl의 영향을 관찰하였다.

온도가 물의 비점보다 높고 수증기의 분압이 낮아 활성화된 기공내에 응축이 일어나지 않을 경우 반응은 6 시간 후에 정상상태에 도달하였다. 생성물은 기상과 액상으로 분리하여 Gas Chromatograph (Yanaco G-80 TFP)로 정량하였다.

## 4. 결과 및 검토

### 4.1. 반응온도의 영향

반응온도의 변화에 따른 효과를 반응물의 공급 물비를 일정히 유지하면서 실험한 결과 Fig. 2에 보이는 바와 같이 아세톤의 생성선택도는 반응온도가 상승함에 따라서 크게 감소하고 이

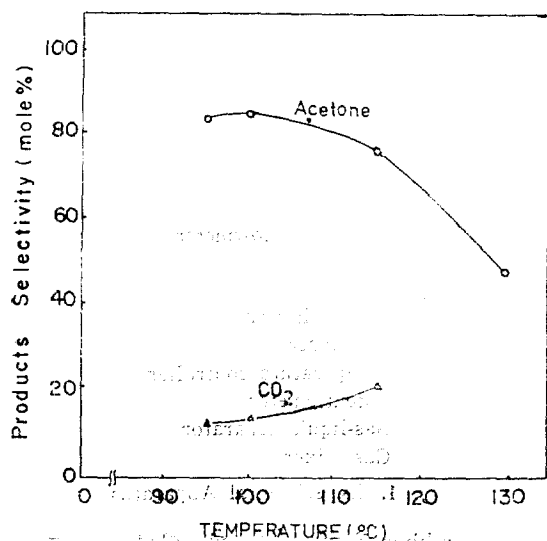


Fig. 2. Effect of Reaction Temperature.  
(Catalyst (1.5wt%) ;  $C_3H_6 : O_2 : H_2O$   
= 1 : 0.6 : 2.4)

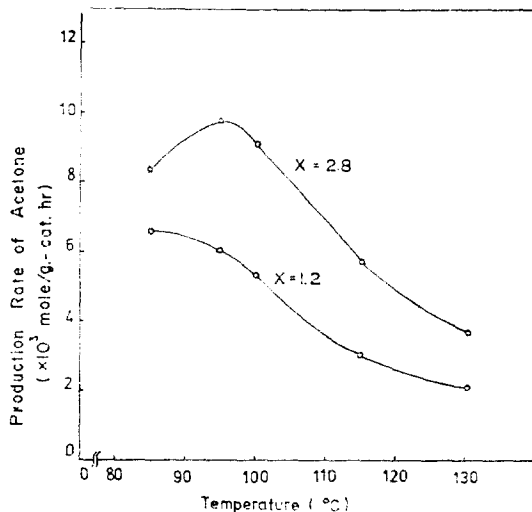


Fig. 3. Effect of Reaction Temperature. (Catalyst (1.5wt%) ;  $C_3H_6 : O_2 : H_2O$  = 1 : 0.6 : X)

산화탄소의 선택도는 증가하였다. 이 현상은 주 생성물인 아세톤이 산소에 의하여 완전연소되어 이산화탄소와 물을 생성하기 때문인 것으로 생각된다. 수증기의 분압이 커질수록 아세톤의 생성량은 Fig. 3에 圖示된 바와 같이 현저하게 증가하였다. 본 실험에서만은 물의 비점 이하인 온도에서는 활성화된 기공내에서 수증기의 응축이 일어나서 온도의 영향을 정확히 알 수 없으므로 반응생성물을 정상상태에 도달하기전인 3 시간 만에 취하여 분석하였다. 여기서 X는 반응물중의 수분의 물비를 표시한다.

산화반응온도의 영향을 관찰하기 위하여 여러 반응온도에서 반응시간에 따른 아세톤의 생성속도를 Fig. 4에 표시 했다. 반응온도가 물의 비점 이하인 경우 아세톤의 생성속도는 반응이 진행됨에 따라 감소하였다. 이는 반응물로 참여한 수증기가 물의 비점 이하에서 담체로 이용한 활성화탄의 기공내에 응축이 일어나서 총괄반응속도가 감소하게 된 것으로 생각된다.

산화반응온도는 물의 비점인 100°C 이상 유지해야 함을 관찰할 수 있었다. 그러나 반응온도가 상승함에 따라 이산화 탄소의 선택도가 증가하여 아세톤의 선택도를 감소시키므로 되도록 낮은 온도를 유지해야 한다.

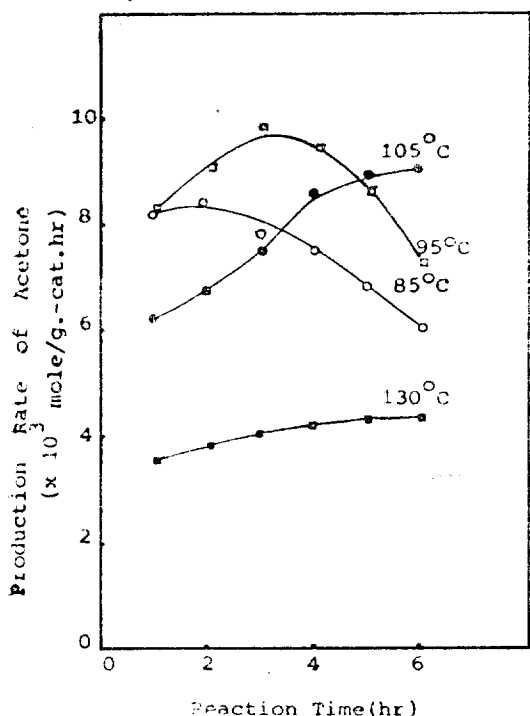


Fig. 4. Effect of Reaction Time. [Catalyst(1.5 wt%);  $C_3H_6 : O_2 : H_2O = 1 : 0.6 : 2.4$ ]

#### 4.2. 프로필렌과 산소 몰비의 영향

수증기의 분압과 반응온도를 일정히 유지하면

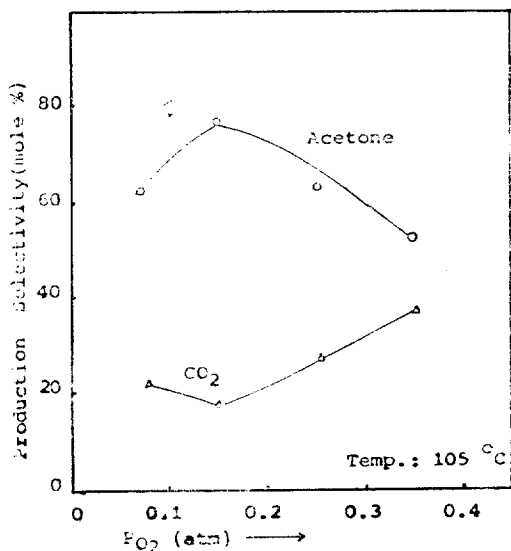


Fig. 5. Selectivity vs.  $P_{O_2}$  [ $P_{H_2O} = 0.6$  atm,  $P_{C_3H_6} + P_{O_2} = 0.4$  atm; Catalyst(1.0wt%)]

서 프로필렌과 산소의 최적 몰비를 조사하여 그 결과를 Fig. 5에 나타 내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 산소의 몰비가 많아질 수록 이산화 탄소의 선택도는 감소하다가 프로필렌과 산소의 몰비가 1 : 0.6일때 다시 증가하기 시작하였고 아세톤의 생성속도는 가장 높았다.

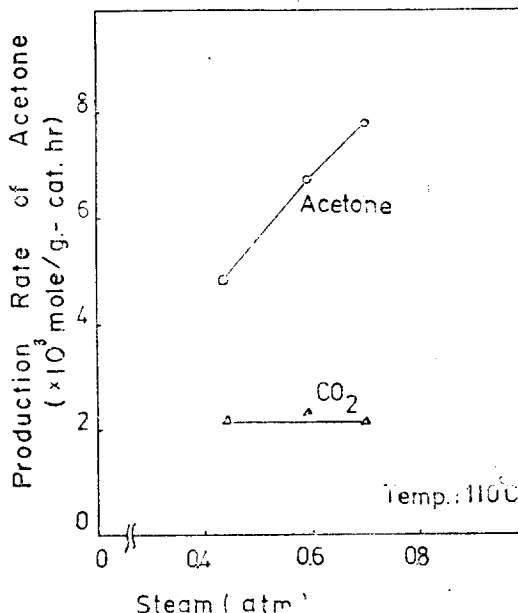


Fig. 6. Effect of Partial Pressure of Steam. [Catalyst(1.0wt%);  $P_{C_3H_6} + P_{O_2} + P_{H_2O} = 1.0$  atm]

#### 4.3. 수증기의 영향

수증기의 분압은 프로필렌의 산화반응에 영향을 주는 여러 인자중 가장 중요한 반응인자로 작용한다. 수증기의 분압 변화에 따라 아세톤의 생성속도는 Fig. 6에 나타나 있는 바와 같이 현저하게 증가하였다. 이산화탄소의 생성속도는 수증기의 분압변화에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 반면 Fig. 7에서 보이는 바와 같이 분압이 증가함에 따라 이산화탄소의 선택도가 현저하게 감소하고 아세톤의 선택도는 높아졌다. 반응온도를 물의 비점이상인 110°C로 유지하면서 수증기의 분압의 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 충분히 높은 반응 온도에서도 수증기의 분압이 커지면 생성속도가 감소하는 경향을 보였다. 수증기 분압이 0.8 atm

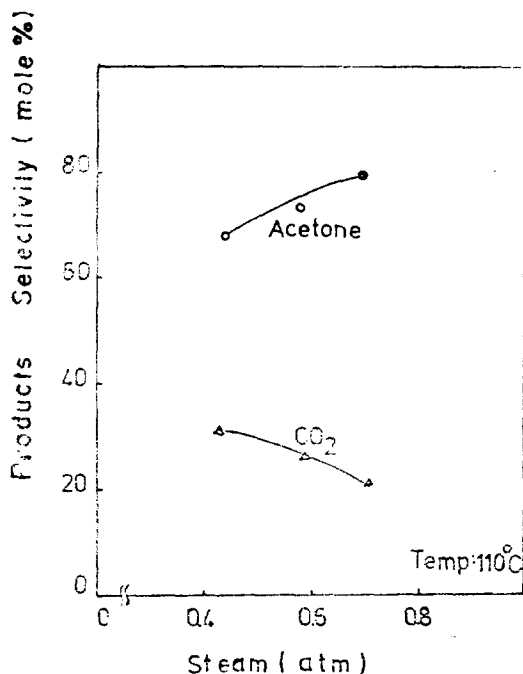


Fig. 7. Effect of Partial Pressure of Steam.  
[Catalyst(1.0wt%) ;  $P_{C_3H_6} + P_{O_2} + P_{H_2O}$   
= 1.0 atm]

의 경우에 나타나는 이와 같은 현상은 담체로 사용된 활성탄의 작은 기공내에 물이 응축되어 반응물과 생성물의 확산속도에 의한 종괄 반응속도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

일반적으로 작은 기공의 직경과 응축기체의 분압과의 관계는 정성적으로 Kelvin 식으로 부터 설명할 수 있다.<sup>12)</sup>

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma\bar{V}_m}{RT\bar{r}} \quad (8)$$

여기서  $P_0$ 는 온도  $T$ 에서 응축기체의 기공  $r$ 에서의 분압이다.  $P$ 는 온도  $T$ 에서 응축기체의 증기압이다.  $\bar{V}_m$ 은 몰용적이고  $R$ 은 기체상수이다.  $T$ 는 응축기체의 온도이며  $r$ 은 기체가 응축될 수 있는 기공의 최대 직경이다.  $\gamma$ 는 표면장력이다. (8)식으로 부터 수증기가 응축될 수 있는 기공의 직경을 계산하면 Table 1과 같다.

본 실험에서는 활성탄의 기공의 직경을 측정하지 못했다. 문헌에 보고된 값은 10~20Å인 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup> 따라서 앞에서 언급한 수증기의 영향은 어느정도 타당성이 있다고 생각

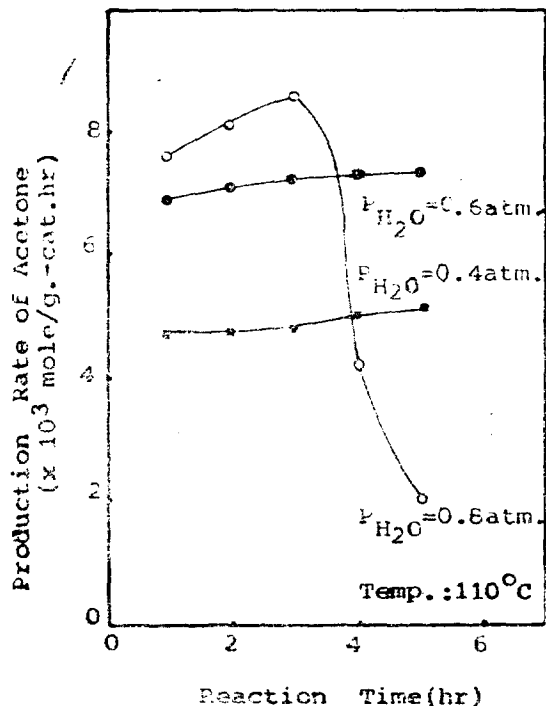


Fig. 8. Effect of Time [ $P_{C_3H_6} + P_{O_2} + P_{H_2O}$  = 1atm; Catalyst(1.0wt%)]

Table 1. Pore Diameter inducing Water Condensation based on Kelvin Equation

$P_{H_2O}$ (atm.)	0.4	0.6	0.8
Temp.(°C)			
95	20.0Å	44.6Å	353Å
100	15.5Å	27.9Å	63.9Å
105	12.9Å	20.8Å	36.7Å
110	10.7Å	19.8Å	24.6Å
115	9.2Å	12.8Å	17.7Å

Table 2. Catalyst Activity vs. HCl Concentration

HCl Concentration		Conversion	Selectivity
Original Catalyst		9.68	91.2
HCl Addition	0.2	4.72	86.2
(mm mol. /g.-cat)	1	0	0

Reaction Temperature = 115°C

Catalyst (wt.%) = 1%

$C_3H_6 : O_2 : H_2O = 1.0 : 0.6 : 2.4$

된다. 결과적으로 본 실험조건하에서 프로필렌이 효과적으로 산화하기 위하여는 온도를 물의 비점 이상이고 탄산가스 생성량이 적은 110°C 전후로, 수증기의 분압을 물의 응축점 이하로 유지하여야 한다.

#### 4.4. 염화수소의 영향

염화수소가 산화반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 촉매의 단위 g 당 염화수소의 몰수를 변화시키면서 그 결과를 Table 2에 표시하였다. 이로부터 소량의 염화수소일 지라도 활성탄에 존재하게 되면 반응을 현저하게 저하시킴을 알 수 있다. 그러나 염화수소로 퍼득된 촉매는 130°C에서 3시간 동안 질소를 퍼지(purge)함으로써 쉽게 촉매의 활성을 되찾을 수 있었다. 이러한 일련의 실험 결과로서 활성탄에 흡착된  $\text{PdCl}_2$ 와 염화수소의 친화력은 매우 약하며 질소로 퍼지함으로써 쉽게 끊기는 것으로 생각된다.

#### 4.5. 반응기구에 관한 고찰

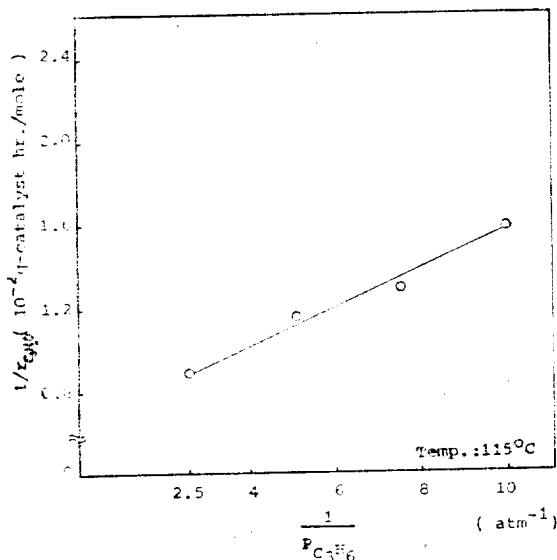


Fig. 9. Partial Pressure of Propylene vs. Reaction Rate. [Catalyst (1.5wt%);  $P_{O_2} = 0.1 \text{ atm}$ ,  $P_{H_2O} = 0.5 \text{ atm}$ ]

이론적 고찰에서 기술한 반응기구의 타당성을 검토하기 위하여 질소를 반응 장치에 첨가할 수 있도록하여 반응물의 전압을 일정히 유지시켰다.

110°C에서 반응혼합물의 공급유량은 240ml/min으로 하였다.  $P_{H_2O}$ 와  $P_{O_2}$ 를 일정히 유지시키면서 실험한 결과가 Fig. 9에 나타나 있다. 실험결과가  $1/P_{C_3H_6}$ 와  $1/r$ 에 대하여 선형 관계를 보임으로써 반응식 (7)이 타당한 것으로 판단된다. 즉 이는 활성탄 표면에 흡착된  $\text{PdCl}_2$ 의 농도가 산소의 농도에 의존하며, 산소의 농도가 증가하면 표면에서는  $\text{PdCl}_2$ 의 농도가 증가하게 되어, 결국 충분한 산소가 공급되면 활성탄 표면에는 언제나  $\text{PdCl}_2$ 만이 흡착되어 있다고 볼 수 있는 (4)식을 부분적으로 입증하게 된다. 따라서 반응에 필요한 산소의 양보다 과량의 산소를 참여시킨 본 실험에서는 산화반응의 율속단계는 반응(1)이라고 가정함이 타당한 것으로 판단되었다. Morooka와 Takita에 의하면 프로필렌을 산화시켜 아세톤을 주생성물로 하는 산화반응은 아릴 산화반응 기구(allylic oxidation mechanism)와 다른 것으로 보고 되었으나, 본 실험의 결과로 아릴 산화반응기구인 Kunugi와 Fujimoto가 에틸렌에 대해 제안한 반응기구와 유사한 결과를 실험에서 얻었다.

앞으로 실험 결과를 검토하고 좀더 명확한 반응기구를 해석하는데 도움을 주기 위하여 반응 시작후 6시간만에 취한 실험치를 Table 3에 요약하여 놓았다.

### 5. 결 론

활성탄을 담체로한  $\text{PdCl}_2$  촉매 존재하에서 프로필렌의 산화반응을 행함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 주 생성물은 아세톤이고 부 반응물로  $\text{CO}_2$ 와 미량의 프로피온알데히드(propionaldehyde)가 생성된다.

(2) 수증기가 반응에 매우 중요한 영향을 미치며, 산화반응 온도는 110°C 전후가 적합한 것으로 나타났다.

(3) 촉매에 과량의 염화수소가 존재하면 반응 생성속도를 현저하게 감소 시키며 촉매에 대한 염화수소의 결합력은 약한 것으로 판단된다.

(4) 염화팔라듐 촉매에 의한 프로필렌의 산화

Table 3. Experimental Data

No.	reaction condition					prod. rate of acetone ( $\times 10^3$ mol./g. -cat. hr)	selectivity (%)
	Temp. (°C)	Cat. (wt%)	P <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>	P <sub>O<sub>2</sub></sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>		
1	85	1.5	0.25	0.15	0.6	6.01	87.2
2	85	1.5	0.36	0.21	0.43	6.493	71.0
3	95	1.5	0.25	0.15	0.6	7.214	83.1
4	95	1.5	0.36	0.21	0.43	6.123	64.5
5	100	1.5	0.25	0.15	0.6	9.295	84.5
6	100	1.5	0.36	0.21	0.43	5.391	50.6
7	105	1.5	0.25	0.15	0.6	9.095	79.4
8	105	1.0	0.32	0.08	0.6	3.666	62.1
9	105	1.0	0.25	0.15	0.6	7.791	96.4
10	105	1.0	0.1	0.3	0.6	5.2	51.2
11	105	1.0	0.15	0.25	0.6	5.073	76.4
12	110	1.0	0.32	0.08	0.6	4.708	67.3
13	110	1.0	0.25	0.15	0.6	6.601	73.5
14	110	1.0	0.15	0.25	0.6	6.348	71.4
15	110	1.0	0.1	0.3	0.6	4.03	45.2
16	110	1.0	0.4	0.19	0.41	4.897	68.0
17	110	1.0	0.27	0.14	0.59	6.599	73.4
18	110	1.0	0.2	0.1	0.69	7.793	80.7
19	110	1.0	0.39	0.21	0.4	5.237	71.6
20	110	1.0	0.26	0.14	0.6	7.413	80.4
21	110	1.0	0.13	0.07	0.8	2.063	84.1
22	115	1.0	0.25	0.14	0.6	5.891	77.5
23	115	1.0	0.36	0.21	0.43	3.21	43.6
24	115	1.5	0.4	0.1	0.5	10.98	92.2
25	115	1.5	0.2	0.1	0.5	8.434	87.3
26	115	1.5	0.13	0.1	0.5	8.04	86.0
27	115	1.5	0.1	0.1	0.5	6.253	79.7
28	120	1.0	0.32	0.08	0.6	3.141	58.8
29	120	1.0	0.25	0.15	0.6	4.91	63.8
30	120	1.0	0.25	0.15	0.6	5.901	47.0
31	120	1.0	0.3	0.1	0.6	4.83	34.2
32	130	1.5	0.25	0.15	0.6	4.253	45.0
33	130	1.5	0.36	0.21	0.43	2.197	24.6

반응기구를 조사 하였으며 실험에 의해 이를 부분적으로 확인하였다.

### 참고 문헌

1. J. Smidt et. al., Angew. Chem., **71**(1957), 196.
2. T. Dozono, T. Shiba, Bull. Jap. Petrol.

Inst., **15**(1963).

3. P.M. Henry, J. Amer. Chem. Soc., **80**(1964), 3246.
4. A.B. Evnib et al., J. Catal., **30**(1973), 109.
5. K. Fujimoto et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **11**(1972), 303.
6. K. Fujimoto et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **13** (1974), 237.



7. K. Teramoto, et. al., Yuki Gosei Kagaku Kyokaish, **21**(1963), 298.
8. P.M. Henry, J. Amer. soc., (1966), 1595
9. 藤元黨, 功力泰碩, 工業化學雜誌, **73**(1970) 2165.
10. 功力泰碩, 第24回觸媒討論會豫稿集, **11**(1969), 16.
11. Y. Morooka, Y. Takita., Proc. Fifth Int. Congress on Catalyst (1972), 1025.
12. G.A. Somorjai, "*Principles of Surface Chemistry*," p. 72, Prentice-Hall, Inc. (1972)
13. J.M. Smith, "*Chemical Engineering Kinetics*," 2nd ed., p. 301, Mc Graw-Hill, Inc. (1970)

