

이온교환수지에 의한 촉매반응

—페놀과 초산의 에스테르화—

서 성 섭* · 임 선 기

한국과학원 화학공학과

(접수 1980. 9. 29)

Catalysis by Ion Exchange Resin

—Esterification of Phenol and Acetic Acid—

Sung-Sup Suh* and Son-Ki Ihm

*Department of Chemical Engineering,
Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea*

(Received September 29, 1980)

요 약

성질이 서로 다른 두 macroreticular 수지를 촉매로 이용하여 페놀과 초산의 에스테르화를 회분식 반응기에서 액상으로 행하였다.

산성 이온교환기 치환에 따른 반응속도 감소와 초기에 첨가된 물의 inhibition이 관찰되어 문헌의 다른 수지 촉매 반응매와 같은 작용이 일어남을 확인하였다.

Macropore 물질전달 영향이 없는 것으로 나타난 실험에서 얻어진 초기반응속도 데이터를 해석하기 위해 이에 여러 인자들을 고려한 반응속도식을 설정하였다. 이에 포함되는 파라미터 값들을 구하여 평형분포의 영향, 페놀의 gel 내 침투, 고유 반응성의 변화에 대한 고찰을 하였다.

온도에 따른 영향이 두 수지에서 다르게 나타나 gel의 반응 참여도를 뒷받침해 주었으며 반응 활성화에너지가 구해졌다.

ABSTRACT

The liquid phase esterification of phenol and acetic acid was performed in a batch reactor using two types of macroreticular ion exchange resin catalysts, i. e., Amberlyst XN-1010 and Amberlyst 15.

* 한국 과학기술 연구소 (Korea Institute of Science and Technology)

Consistent with previous studies, the replacement of SO_3H with SO_3Na and the addition of water reduced the reaction rates.

Experimental data on the initial reaction rate with negligible mass transport resistance in the macropore were analyzed by introducing possible system parameters, from which the effects of distribution coefficient, permeability inside the microsphere and intrinsic reaction mechanism on the reaction system are discussed.

The effect of temperature on the reaction rate was explained by the different rate of increase in the gel permeability for each resin, and the activation energy could be estimated.

1. 서 론

이온교환수지는 그 응용분야가 매우 광범위하게 개척되어 여러분야에서 중요한 위치를 차지하며 사용되고 있다. 촉매로 이용되는 수지중 가장 대표적인 것은 스티론산 양이온교환수지로 polystyrene의 긴 사슬에 divinylbenzene(DVB)이 crosslink된 구조를 지닌다. 황산과 같은 무기산에 의해 균일질로 일어나는 촉매반응을 수지를 촉매로 대체하여 대규모 화학공정에 이용하면 무기산에 비해 생성물로 부터 분리가 수월하고 중화등의 중간단계가 필요 없고 장치의 부식이 크게 줄어들고 반복해 재생시켜¹⁾ 사용할수 있는 점등 많은 잇점이 생겨 isopropyl alcohol 제조를 위한 propylene의 hydration²⁾을 비롯한 여러 공업공정에서 경제적인 촉매역할을 하고 있다.

수지는 crosslinkage와 이온교환기능기의 종류와 농도에 따라 성질이 달라지며, 구조적인 특성에 따라서는 gelular 수지와 macroreticular 수지로 분류한다. Gelular 수지는 비극성 물질 속에서는 기능을 발휘하지 못하므로 이러한 제한을 없애기 위해 개발된 macroreticular 수지는^{3,4)} 내부에 gel들이 포함되는 집합체로 gel상의 micropore보다 훨씬 큰 macropore가 존재하고 이로인해 상당히 넓은 내부표면적을 지닌다.⁵⁾ 수지는 matrix enhancement⁶⁾에 의한 균일질반응에서 얻을 수 없는 반응효과를 나타내며 팽윤등의 여러 성질로 인해 일반 불균일 촉매와는 다른 특성들을 지닌다.^{7,8)}

Macroreticular 수지촉매에 대한 연구는 크게

이루어져 있지 않고 물질전달 영향이 없을 때 내부표면에서의 고유 반응 속도 조사에 주로 이용되어 왔다.

수지내부에 선택도의 변화가 오는 것이 보고되어 있으며,^{9,10)} crosslinkage 변화에 따른 정성적인 설명이 되어 있으나¹¹⁾ gel 내부의 반응참여도가 구체적으로 다루어진 적은 없다.

본 연구에서는 페놀과 초산의 액상 에스테르화 반응을 통해 수지내 산성 이온교환기 농도 감소와 초기에 첨가되는 물의 영향을 알아본다. 한편 조성에 따른 반응속도의 변화를 조사하여 성질이 서로 다른 macroreticular 수지에서 내부 반응변화가 어떻게 달라지는 가를 고찰한다. 온도에 따른 영향과 함께 gel 내의 반응 참여도를 측정하며 반응시스템에 관계되는 파라미터 값들을 구하도록 한다.

Table 1. Properties of Macroreticular Strong Acid Resin Catalysts

	Amberlyst 15	Amberlyst XN-1010
Capacity, Dry Resin (meq/g)	4.50	3.30
% of Surface- SO_3H Groups	4.39	52.78
Internal Surface Area (m^2/g)	55	540
Porosity (vol. %)	36	50
Average Pore Diameter (\AA)	265	51
Crosslinkage (%)	20~25	—

2. 실험

2.1. 촉매

실험에 사용한 이온 교환수지는 Rohm and Haas 회사 제품으로 술폰산기를 이온교환기로 가지는 강산성 macroreticular 수지인 Amberlyst 15와 Amberlyst XN-1010이다. 제조회사로부터 보고되어 있는 두 수지의 성질은 Table 1에 보여지듯이 크게 차이가 나며 crosslinkage는 정확히 보고되어 있지 않으나 물성의 비교로부터 Amberlyst XN-1010이 Amberlyst 15에 비해 훨씬 높음을 알 수 있다.

수지는 여러 입자 크기로 분류한 뒤 전처리 하였다. 증류수와 메타놀 또는 에타놀로 충분히 씻고 4% NaOH와 15% H_2SO_4 로 수회 반복하여 이온교환한 뒤 공기 속에서 말린 것을 진공오븐에서 $120^\circ C$ 로 밤새 건조시켰다. 곧 바로 반응에 사용않는 수지는 메시케이터내 P_2O_5 위에 저장하였다.

4% Na_2SO_4 용액이 수지에 통과하면서 치환되어 방출시킨 H^+ 이온을 표준용액 0.1N NaOH로 적정함으로써 capacity를 측정하였다. 수지의 기능기를 일부 다른 이온기로 치환시키는 것은 HCl과 NaCl의 혼합용액으로 행하였다.

2.1. 반응속도 측정

상압하 $63 \sim 97^\circ C$ 온도범위에서 교반속도 1,900 및 3,600 rpm으로 행하였으며 임의의 조성을 가진 페놀과 초산의 혼합물이 수지와 함께 액상회분식 반응이 일어나게 하였다. 반응기는 4구 밀봉글라스크로 각 입구에 온도계, 콘덴서, 가변속도 조절기가 붙어있는 교반기를 부착시키고 나머지 입구로 반응물을 채워하였다. 400W 히터를 수온 온도조절기에 연결시켰고 글리세린을 가열 매체로 이용하였다.

2.3. 분석 방법

5~10분 간격으로 채취한 반응물중 생성물질인 phenylacetate의 양은 TCD가 부착된 Varian

Model 1420 Gas Chromatograph로 분석하여 알아 내었다. Tenax GC로 packing된 $4 ft \times 1/8 in.$ stainless steel column을 이용하였으며 injector, column, detector 각각의 온도는 260° , 205° , $250^\circ C$ 로 하였고 헬륨의 유속은 100cc/min, 전류는 175 mA, 주입 샘플량은 $0.4 \mu l$ 로 하였다.

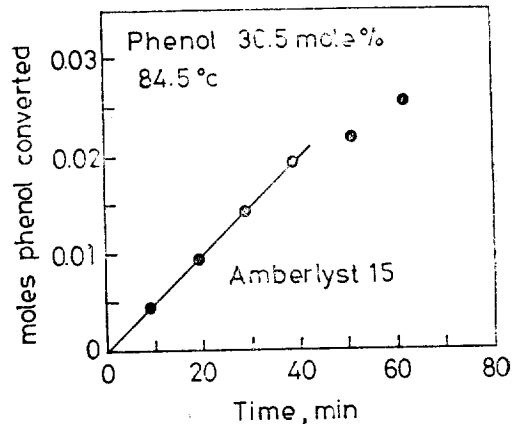


Fig. 1. Determination of initial reaction rate at $84.5^\circ C$ and 30.5mole% phenol for Amberlyst 15

3. 실험 결과

수지의 capacity는 Amberlyst 15가 4.5 meq/g, Amberlyst XN 1010이 3.3 meq/g로 측정되었다. 입자크기 변화에 따른 반응속도 변화가 무시되어 macropore 내의 농도구배는 없음을 알았으며 교반속도의 감소에 따른 결과로부터 수지 외부 용액으로 부터의 물질전달 저항도 무시되는 것으로 나타났다. 페놀의 전환율이 극히 적은 영역에서 실험을 하였으며 생성물의 첨가로 인한 영향이 없어 본 실험조건하에서는 가역효과를 고려하지 않아도 됨을 확인하였다. 반응후에 부서진 입자는 거의 관찰되지 않았다.

3.1. 초기 반응속도

Fig. 1에 보여지듯, 초기에 생성된 phenylacetate 양의 시간에 따른 증가가 직선으로 나타나 그 기울기가 주어진 반응물 조성에서의 초기 반

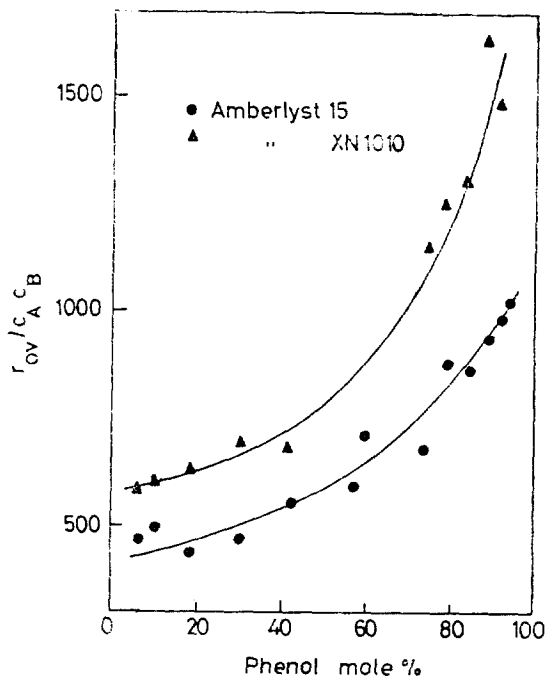


Fig. 2. $C_{Ov}/C_A C_B$ VS. phenol mole %

응속도에 해당된다. 반응물 조성에 따른 반응속도를 조사한 결과 반응속도를 두 물질 농도의 곱으로 나눈 값이 페놀이 많을수록 뚜렷이 증가하였다(Fig. 2). 똑 같은 활성기를 가지는 두 촉매에서 Amberlyst XN-1010의 반응속도가 보다 크게 나타났다. 일반 에스테르화 반응성격으로 볼 때 두 물질 사이 고유반응속도식이 2차식에서 크게 벗어날 수 없으므로 수치내에서 일

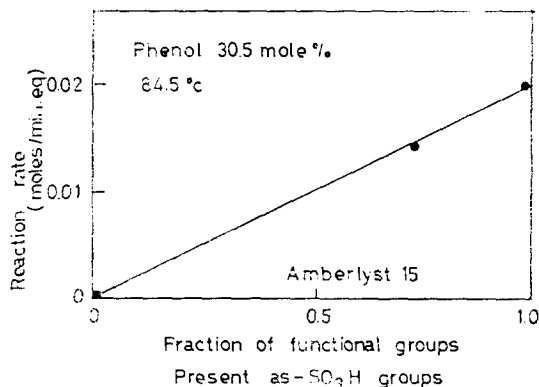


Fig. 3. Effect of functional groups on reaction rate at 84.5°C and 30.5 mole% phenol for Amberlyst 15

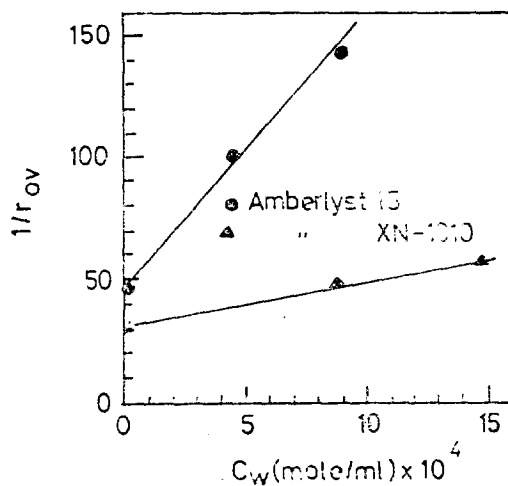


Fig. 4. Inhibition by water at 84.5°C and 30.5 mole% phenol

어나는 현상들에 그 원인이 있을 것으로 유추된다. 이에 대하여 뒷부분에서 자세히 설명하기로 한다.

3.2. 이온교환기의 치환

내부 이온교환기중 Na^+ 분율이 25%인 수지의 활성기 당량당 반응 속도는 완전한 H^+ 형태의 수지에 비해 떨어졌으며 모든 이온이 Na^+ 로 치환된 수지는 반응이 전혀 일어나지 않아 촉매 성질은 오직 $-SO_3H$ 기에 의해 나타남이 확인되었다(Fig. 3). 반응속도가 산성기 농도에 따라 비선형으로 변하는 경우가 여러 문헌들에^{12,13)} 나타나기도 하나 본 연구에서는 이에 대한 집중적인 조사는 하지 않았다.

3.3. 물의 첨가

초기에 물이 첨가될 때 반응속도의 감소가 초래되었으며 Amberlyst 15 이 Amberlyst XN-1010에 비해 더 심한 감소를 보여 주었다. 즉 DVB 양이 감소하여 network가 유연해 질수록 물분자가 붙어 남아 있는 경향이 커짐을 보여준다. Fig. 4의 플롯으로부터 나타나는 직선의 기울기가 물의 inhibition coefficient에 비례하며 이 값은 Amberlyst 15가 Amberlyst XN-1010에 비해 5.5배 크게 판단된다.

4. 파라미터의 결정

고려할 상황 및 가정들은 다음과 같다.

- 1) 수지 내부에 크기가 균일한 매우 작은 구형 입자들이 모여 있고 그 사이에 macropore가 존재한다.¹⁵⁾ 활성기는 macropore wall과 microsphere 내부 각각에서 균일하게 분포되어 있으며 팽윤이 활성기 분포에 미치는 영향은 없다고 본다.
- 2) 실험결과에서 보여졌듯이 외부 용액으로부터 촉매표면으로의 물질전달 저항은 무시되며 macropore 내의 농도구배가 없어 $\eta_a = 1$ 이다.
- 3) η_i 는 일반적으로 0에서 1사이이며, 분자가 작고 극성이 큰 초산이 페놀에 비해 microsphere인 gel 내로의 침투속도가 훨씬 빨라 초산과 페놀의 2차 반응이라 할지라도 물질전달을 고려할 때는 페놀에 대한 pseudo 1차 식이 된다.
- 4) 초산이 술폰산기와 중간체를 형성하여 주위에 있는 페놀과 반응하는 Rideal Mechanism을 따를 경우 페놀의 흡착량은 초산에 비해 극히 적어 무시된다.
- 5) Macropore 내에는 균일한 조성을 갖겠는데 이때 외부용액과 다음 관계식에 관한 평형 분포 관계를 도입한다.

$$\frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_B} = k_d \left(\frac{C_A}{C_B} \right) \quad (1)$$

(1)식으로 부터 수지내부의 농도는 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} \bar{C}_A &= \frac{Q_1 C_A}{Q_1 k_d + Q_2 (1 - k_d) C_A} \\ &= \frac{Q_1 C_A}{Q_2 C_A + k_d C_B} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_B &= \frac{Q_1 k_d C_B}{Q_1 k_d + Q_2 (1 - k_d) C_A} \\ &= \frac{Q_1 k_d C_B}{Q_2 C_A + k_d C_B} \end{aligned} \quad (3)$$

고유반응속도식은 수지내부농도의 함수로 표시할 수 있는데 가정⁴⁾와 같이 Rideal Mechanism을 따르면

$$r_x = \frac{K' k_A \bar{C}_A \bar{C}_B}{1 + k_A \bar{C}_A} \quad (4)$$

또는 흡착이 무시되는 균일질 반응과 같은 경우에는

$$r_x = K \bar{C}_A \bar{C}_B \quad (5)$$

으로 된다.

총괄 유효성인자¹⁶⁾와 반응속도는

$$\eta_{ov} = [(1 - \gamma)\eta_i + \gamma]\eta_a = (1 - \gamma)\eta_i + \gamma \quad (6)$$

$$r_{ov} = r_x \cdot \eta_{ov} = \frac{K' k_A \bar{C}_A \bar{C}_B}{1 + k_A \bar{C}_A} [(1 - \gamma)\eta_i + \gamma] \quad (7)$$

$$\text{또는 } r_{ov} = K \bar{C}_A \bar{C}_B [(1 - \gamma)\eta_i + \gamma] \quad (8)$$

으로 나타낼 수 있는데, 여기서

$$\eta_i = \frac{3}{m_1} \left(\frac{1}{\tanh m_1} - \frac{1}{m_1} \right) \quad (9)$$

Table 2. Parameters Estimated at 84.5°C

	Amberlyst XN-1010		Amberlyst 15
	(C_A small)	(C_A large)	
K [cm ⁶ /min. eq. mole]	—	1380	1080
$K_i k_A$ [cm ⁶ /min. eq. mole]	2900	—	—
k_A [cm ³ /mole]	136		
k_d		0.8	0.91
D_{Bi} [cm ² /sec]		—	10 ⁻¹⁵

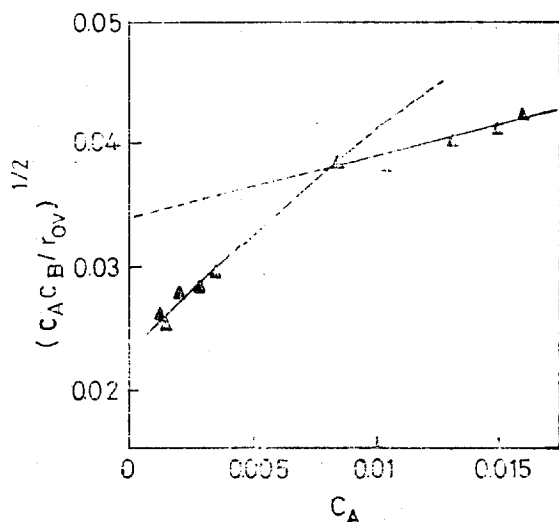


Fig. 5. Correlation of experimental results for Amberlyst XN-1010

$$m_1 = \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{K' k_A \bar{C}_A}{1 + k_A \bar{C}_A}} \quad \text{또는} \quad \frac{1}{\beta} \sqrt{K \bar{C}_A} \quad (10)$$

$$\frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{9(1 - e')(1 - \gamma)e'}{S'^2 D_{Bi}}} \quad (11)$$

이상의 가정과 식들 (1)~(11)로 부터 84.5°C 에서 각 수지에 대하여 구해진 파라미터 값들이 Table 2에 나타나 있고, Fig. 5 및 6은 이들

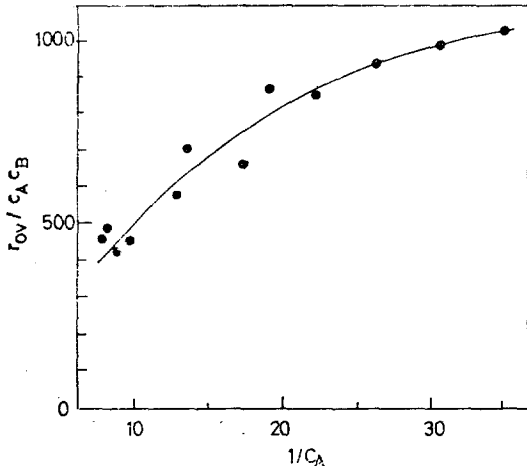


Fig. 6. Correlation of experimental results for Amberlyst 15

파라미터를 이용한 correlation을 나타낸 것이다. 이들에 대하여 다음과 같이 설명할 수 있다.

4.1. Amberlyst XN-1010의 경우

$\eta_i \approx 0$ 으로 판명되어 macropore wall에서의 반응만이 고려되었다. 전 영역에서 실험 데이터와의 일치가 적합치 않은 것으로 나타났다. 초산이 많은 경우에는 K , k_A 만이 중요 인자로 남게 되었으며 초산이 적은 경우에는 흡착효과를 나타내는 k_A 가 포함되었다.

초산이 많고 적을 때 반응성의 차이가 크게 나는 것은 다음의 설명으로 유추할 수 있다. 초산이 적은 경우는 술폰산기가 붙어 있는 matrix에 초산분자가 고정된 상태로 즉, 화학흡착된 상태로 반응이 진행된다. 초산의 양이 많아지면 초산산이 작용하는 힘의 영향이 커지며 산기가 해리되어 용매화된 양성자를 내놓게 된다. 용매화된 양성자에 의한 수지 촉매 반응은 균일질 용

액속에서의 반응과 흡사해 2차 반응식 형태를 따른다. 대개의 경우 matrix에 고정된 산기에 의한 반응 속도가 수화 또는 해리, 용매된 산기에 의한 반응속도보다 큰 것으로 알려져 있는데^{17,18)} 본 실험에서도 K 값이 초산이 많은 영역에서 보다 작은 영역에서 2배 이상으로 나타났다.

4.2. Amberlyst 15의 경우

Amberlyst 15 수지의 내부표면에 위치해 있는 이온교환기의 분율은 Amberlyst XN-1010에 비해 $\frac{1}{10}$ 이하이나 반응속도 차이는 여기에 전술 정도로 크지 않으므로 gel 내부 상당 부분이 반응에 참여했으리라 짐작된다. 전 농도영역에 대해 k_A 효과를 고려하지 않아도 되었는데 이는 반응기구가 흡착된 상태로 부터 멀어졌음을 나타내는 것이다. 유기분자를 matrix에 고정시키는 능력은 crosslinkage가 클수록 우수하다는 사실로 부터¹⁹⁾ Amberlyst XN-1010 경우에 흡착된 초산분자에 의한 반응가능성이 높아짐을 이해할 수 있다. 평형분포 계수 k_A 는 Amberlyst XN-1010이 Amberlyst 15에 비해 작아 선호하는 물질을 더욱 선호함을 보여준다. Amberlyst 15는 물질전달 저항하에 microsphere 내부 반응참여가 이루어졌으며 84°C에서 η_i 는 0.47

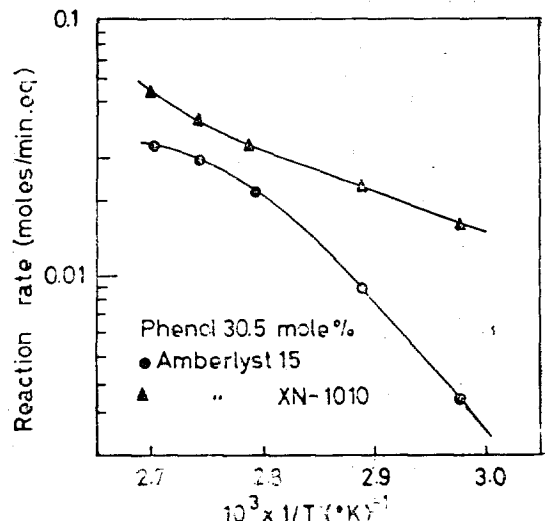


Fig. 7. Temperature dependence on reaction rate at 30.5 mole % phenol

이다. 이때 해당 β 값으로 부터 페놀의 gel 내 침투속도 D_{Bi} 가 구해졌다.

5. 온도의 영향

온도의 영향을 Fig. 7에서와 같이 Arrhenius plot 한 결과, Amberlyst XN-1010은 84°C 이하에서 선형인데 반해 Amberlyst 15는 비선형이 되었다. 플롯이 이처럼 직선을 벗어나는 것은 반응속도식이 선형이 아니거나 촉매의 유효성인자가 1이 아닌 경우 생겨난다. 온도의 영향은 초산이 많은 영역에서 조사하였으므로 비선형성에 의한 효과는 없다. Amberlyst XN-1010에서는 물질전달 영향이 없는 macropore wall에서 대부분의 반응이 일어나므로 84°C 이하에서 Arrhenius plot이 직선 형태를 나타내었고, 이 기울기로 부터 활성화 에너지가 7.4 Kcal/mole로 구해졌다. Amberlyst 15에서는 gel인 microsphere 내부도 물질전달 저항하에 페놀의 침투가 일어나 상당히 반응에 참여하였으므로 플롯 모양이 직선을 벗어났다. 촉매내부에 물질전달 저항의 영향이 나타나는 많은 불균일 촉매반응에서 온도가 감소함에 따라 반응물의 침투도 감소에 비해 반응속도 감소가 빨리 일어나 유효성인자가 1에 다가간다. 그러나 반응 자체의 활성화에너지가 크게 차이 나지 않는 사실로 부터^{20,21)} Amberlyst 15의 유효성인자는 온도증가에 따라 어느 정도까지는 오히려 커질 것으로 판단되었다.

일반적으로 유기이온교환체 내에서 온도에 따른 유효성 증가속도가 보통 용액속에서 보다 크다. 이것은 온도증가에 따라 matrix의 유연성이 커지며 전기력에 의한 억제작용이 줄어들기 때문이다.

온도변화에 따른 반응물 분포계수의 변화가 무시된다고 보고 초산이 많은 경우 두 수지에서의 활성화 에너지가 같다는 가정을 하면 Amberlyst 15에서 각 온도에서의 반응속도로 부터 유효성인자 η_i 와 페놀의 침투속도 D_{Bi} 가 구해진다. 유효성인자가 작은 영역에서 온도에 따라 민감하게 D_{Bi} 가 증가하여 유효성인자가 급히 늘어났

으며 이러한 경향은 Amberlyst XN-1010에서도 나타났다. 즉 96°C에서의 반응속도는 일직선 Arrhenius plot 이상으로 약간 초과되어 gel 내의 반응 참여가 이루어지기 시작함이 보여졌다.

6. 결 론

- 1) 수지 matrix 내 산성 이온교환기가 치환되는 경우와 초기에 물이 첨가되는 경우 반응성이 떨어졌다.
- 2) Macropore 내 물질전달저항이 무시되었으며 반응속도가 겔보기 2차반응에서 크게 벗어나게 되어 gel 내부로의 침투속도 평형분포계수, 반응 메카니즘을 고려한 반응속도식을 설정하였고 이에 포함되는 파라미터 값들을 구하였다. Crosslinkage가 훨씬 크다고 믿어지는 Amberlyst XN-1010이 Amberlyst 15에 비해 평형분포 영향이 증대되고 gel 내 침투가 거의 안 일어나는 동시에 내부표면에서 많은 반응이 일어나며 고유반응성 자체는 초산이 적어짐에 따라 유리한 방향으로 작용하는 것으로 나타났다.
- 3) 온도에 따른 영향이 두 수지촉매에서 크게 다르게 나타나 gel 반응참여도를 확인할 수 있었으며 gel이 반응에 거의 참여안한 Amberlyst XN-1010의 Arrhenius plot으로 부터 활성화에너지가 구해졌다. Amberlyst 15에서 온도 증가에 따라 페놀의 matrix 침투가 쉬워져 유효성인자가 증가하였다.

감 사

본 연구의 내용은 국제촉매학술대회(Catalysis Symposium, Seoul, July 7~8, 1980)에서 발표된 것이며, 본 연구를 위하여 연구비를 지원해주신 아산 사회복지사업재단에 감사 드립니다.

Nomenclature

C Concentration outside resin (mole/cm³)

\bar{C} Concentration inside resin (mole/cm³)

- D_B : Effective permeability in microsphere of phenol (cm^2/sec)
- e' Weight capacity (eq./g)
- K Reaction rate constant ($\text{cm}^6/\text{min. eq. mole}$)
- K' Reaction rate constant in case of adsorption occurring ($\text{cm}^3/\text{min. eq.}$)
- k_A Adsorption coefficient of acetic acid (cm^3/mole)
- k_d Equilibrium distribution coefficient defined by Eq. (1)
- m_i Dimensionless variable defined by Eq. (10)
- Q_1 density/molecular weight of phenol = 0.01124 (mole/cm^3)
- Q_2 (ratio of molecular weight of acetic acid and phenol)/(ratio of density of acetic acid and phenol) = 0.6413
- r_{ov} Apparent overall reaction rate ($\text{mole}/\text{min. eq.}$)
- r_x Intrinsic reaction rate ($\text{mole}/\text{min. eq.}$)
- S' Internal surface area per unit weight (cm^2/g)
- β Parameter defined by Eq. (11)
- γ Fraction of functional groups present on internal surface
- ϵ Macropore porosity
- η_a Effectiveness factor for macropore
- η_i Effectiveness factor for microsphere
- η_{ov} Overall effectiveness factor
- ρ Apparent density of resin (g/cm^3)

Subscripts

- A Acetic acid
B Phenol

REFERENCES

1. E.G. Melby, US Pat. 4,051, 097 (1977).
2. W. Neier and J. Woellner, Chemtech, Feb., (1973), p.95.
3. R. Kunin, E. Meitzner and N. Bortnick, J. Am. Chem. Soc., **20** (1962), 305.
4. D.C. Kennedy, IEC PRD, **12** (1973), 65.
5. K.A. Kun and R. Kunin, J. Polym. Sci. C., **16** (1967), 1457.
6. A.R. Pitochelli, "Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects," Rohm and Haas Co., Philadelphia, 1975.
7. H.W. Heath, J.R., and B.C. Gates, AIChE J., **18** (1972), 321.
8. R. A. Reinicker and B. C. Gates, AIChE J., **20** (1974), 933.
9. A. Martinec, K. Setinek and L. Beranek, J.Catal., **51** (1978), 86.
10. R.A. Schraufnagel and H. F. Rase, IEC PRD, **14** (1975), 40.
11. O. Rodriguez and K. Setinek, J. Catal., **39** (1975), 449.
12. R.B. Wesley and B.C. Gates, J. Catal., **34** (1974), 288.
13. B.C. Gates, J.S. Wisnouskas and H.W. Heath, J.R., J. Catal., **24** (1972), 320.
14. C. Iditoui, E. Segal and B.C. Gates, J. Catal., **54** (1978), 442.
15. R. Kunin, Amber-hi-lites, No. 161, Spring, 1979.
16. S.K. Ihm, I.W. Oh and S.S. Suh, to be published.
17. B.C. Gates and W. Rodriguez, J. Catal., **31** (1973), 27.
18. F. Ancillotti, M.M. Mauri and E. Pescarollo, J. Catal., **46** (1977), 49.
19. R. Thornton and B.C. Gates, J. Catal., **34** (1974), 275.
20. F. Helfferich, "Ion Exchange," McGraw Hill, New York, 1962.
21. V.P. Gupta and W.J.M. Douglas, AIChE J., **13** (1967), 883.