

은 촉매에 의한 에틸렌의 산화반응속도

具潤書* · 崔洛萬 · 李賢九

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1985년 6월 24일 접수, 1985년 10월 18일 채택)

Reaction Kinetics of Ethylene Oxidation on a Silver Catalyst

Youn-Seo Koo*, Nak-Man Choi, and Hyun-Ku Rhee

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

(Received 24 June 1985; accepted 18 October 1985)

요 약

α -알루미나에 담지된 은 촉매를 함침법으로 제조하여 종래의 연구보다 넓은 반응물의 농도범위에 걸쳐서 에틸렌의 산화반응에 관한 실험연구를 수행하였다. 연속식 미분형 반응기를 사용하여 산화에틸렌과 이산화탄소의 생성반응속도를 측정함으로써 반응기구를 검증하고 각각의 반응속도식을 결정하였다.

각 반응의 반응속도식에 포함된 반응속도상수와 흡착평형상수를 온도의 함수로 나타내고 이로 부터 활성화에너지와 흡착열 및 흡착엔트로피를 구하였으며 이들 자료의 열역학적 의미를 고찰하여 반응기구의 타당성을 제시하였다.

연속식 적분형 반응기를 사용하여 실측한 각 성분의 접촉시간에 따른 분압분포곡선과 반응속도식을 적분하여 구한 분압분포곡선을 비교한 결과 반응물의 분압분포곡선들은 잘 부합하는 한편 생성물들에 대한 분포곡선들은 접촉시간이 증가함에 따라 점차 상위를 나타내는 것을 관찰하였다. 이는 접촉시간이 큰 경우에는 산화에틸렌의 완전산화반응이 무시될 수 없음을 암시하는 것으로 이해된다.

Abstract—An experimental study has been conducted for the oxidation reaction of ethylene over a range of ethylene partial pressure wider than in the previous studies. The silver catalyst was prepared by the impregnation method with α -alumina as the support. A continuous flow reactor of differential type was employed to measure the reaction rate of ethylene oxide formation as well as that of carbon dioxide formation.

The reaction rate constants and the adsorption equilibrium constants were determined as functions of the temperature by applying the data to the rate expressions proposed.

These expressions then provided us with the activation energies, the enthalpies of adsorption, and the entropies of adsorption, the latter pair of which was tested to prove that the proposed reaction mechanism is thermodynamically meaningful.

*현주소: 포항중합제철기술연구소

The partial pressure profiles of the reactant and the products were measured from the integral flow reactor and compared with those obtained by integrating the reaction rate equations determined in this study. While the profiles for the reactant were in good agreement, those for the products tended to be discrepant as the contact time increased. This implies that the complete oxidation of ethylene oxide may have to be taken into consideration when the contact time is large.

1. 서 론

산화에틸렌은 환상화합물로서 간단한 구조를 가지며 반응성이 매우 높아 여러 석유화학제품 및 중간제품의 원료로서 중요한 비중을 갖는다[1, 2].

에틸렌 산화반응은 산화에틸렌과 이산화탄소가 생성되는 병행반응과 산화에틸렌이 이산화탄소로 되는 직렬반응으로 구성되어 있다. 은 표면에 대한 산소와 에틸렌의 흡착과 관련하여 문헌에 보고된 내용을 간추리면 다음과 같다[3~5]. 산소는 반응 온도 범위에서 은 표면에 강하게 흡착하나 산화물은 이루지 않으며 산소가 흡착된 은 표면에는 산소가 원자상태나 분자상태로 흡착한다. 이런 흡착특성으로 보아 에틸렌의 산화반응은 흡착된 에틸렌과 흡착된 산소들 간의 상호작용에 의해서 일어남을 알 수 있으며 이러한 관점에서 에틸렌 산화반응의 반응기구에 대해서도 많은 연구가 진행되어 왔다[6~10].

국내에서는 羅 등[8]이 최초로 은 촉매를 제조하여 에틸렌 산화반응의 반응조건과 산화에틸렌의 선택도에 대한 최적조건등을 실험연구한 사례가 있으며 崔와 李[9]는 α -알루미나에 담지된 은 촉매를 사용하여 에틸렌의 산화반응기구를 연구하였는 바, 그 결과를 보면 은 표면에 일단 산소가 흡착하고 그 위에 에틸렌과 산소가 흡착하게 되는데 이때 산소는 분자상태 및 원자상태로 흡착하고 이들은 각각 흡착된 에틸렌과 반응함으로써 전자는 산화에틸렌을 그리고 후자는 이산화탄소를 생성시키며 두 반응 모두 Langmuir-Hinshelwood 형 반응기구를 따르는 것으로 추정된다.

본 연구에서는 崔와 李[9]와 같은 방법으로 은 촉매를 제조하고 그보다 넓은 반응물의 농도 범위에서 에틸렌 산화반응 실험을 실시하여 산화에틸렌과 이산화탄소의 생성반응기구를 검증하였다. 이로 부터 각각의 반응속도식을 결정하였으며 이 반응속도식들을 적분형 반응기에 적용하여 실험관찰과 비

교 · 검토하였다.

2. 반응 기구

Smeltzer 등[3]은 은 촉매표면에 산소흡착종이 한 가지 이상임을 관찰하였고 그 후 Czanderna [4]는 3 가지 서로 다른 흡착에너지로 부터 흡착된 산소의 3 가지 형태를 유추했다. Force와 Bell [5]은 반응이 진행되는 동안에 I. R. 을 사용하여 은 표면에서 산소는 원자상태와 분자상태로 흡착됨을 관찰했다.

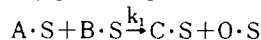
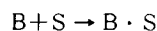
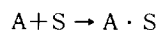
Metcalf와 Harriot [7]와 崔와 李[9]는 은 표면에 흡착하는 산소의 3 가지 형태에 대하여 다음과 같은 모델을 제시한 바 있으며 본 연구에서도 이 개념을 적용하고자 한다.

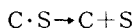


여기서 A는 산소분자, O는 산소원자, S는 흡착 위치를 나타낸다.

산화에틸렌과 이산화탄소 생성반응은 반응온도 범위에서 화학평형상수가 상당히 크므로 비가역 반응으로 간주할 수 있으며 표면반응이 율속단계인 것으로 알려져 있다. 또한 산화에틸렌이 다시 산소와 반응하여 이산화탄소로 되는 완전산화반응을 무시할 수 있다는 점을 고려하여 여러 종류의 반응기구를 설정할 수 있으나 본 연구와 관련된 산화에틸렌과 이산화탄소의 생성반응기구는 다음과 같으며 표면반응이 율속단계인 경우 각각의 반응기구로부터 반응속도식을 유도하면 식 (1) 및 식 (2)를 얻게 된다.

① 흡착한 분자산소와 흡착한 에틸렌이 반응하는 산화에틸렌 생성반응기구

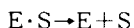
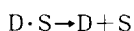
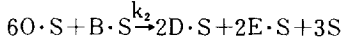
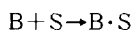
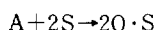




$$= \frac{k_{01} P_A^2 P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_P P_P)^2 (1 + \sqrt{K_{AD}} P_A^{1/2})^2}$$

$$k_{01} = k_1 K_A K_B K_{AD} \quad (1)$$

② 흡착한 산소원자와 흡착한 에틸렌이 반응하는 이산화탄소 생성반응기구



$$\frac{k_{02} P_A^{1/2} P_B}{(1 + \sqrt{K_O} P_A^{1/2} + K_B P_B + K_P P_P)^2 (1 + \sqrt{K_{AD}} P_A^{1/2})^2}$$

$$k_{02} = k_2 K_O^3 K_B K_{AD}^2 \quad (2)$$

여기서 B는 에틸렌, C는 산화에틸렌, D는 이산화탄소, E는 물을 나타내며 P_i ($i=A, B, P$)는 각 성분의 분압을 표시하고 k_i 및 k_{0i} ($i=1, 2$)는 각 반응의 표면반응속도상수 및 겉보기반응속도상수를 나타낸다. 그리고 K_{AD} 는 은 표면에 대한 산소의 흡착 즉 흡착위치 S를 형성하는 단계의 흡착평형상수를 의미하며 K_i ($i=A, B, O, P$)는 이렇게 형성된 흡착위치 S에 각 성분이 흡착될 때의 흡착평형 상수를 나타낸다. 반응기구 ① 과 ②에서 하첨자 P는 생성물 즉 산화에틸렌, 이산화탄소와 물의 합을 표시하는 것으로서 생성물이 흡착위치에 에틸렌 및 산소와 경쟁적으로 흡착하는 것을 암시한다[6].

반응기구 ①에서 $O \cdot S$ 가 반응중에 생성되는데 이 $O \cdot S$ 는 반응기구 ②의 완전산화반응에 관여하게 된다. 이들 반응속도식의 유도과정은 별도로 상세히 보고되어 있으며 다른 반응기구에 대하여도 유사한 논의가 전개되어 있다[10].

3. 실험

3-1. 촉매의 제조방법

본 연구에서는 산화은을 사용하여 함침법으로 촉매를 제조하였는데 이때 비표면적이 $0.3m^2/gm$ 이고 크기는 20~40 mesh의 α -알루미나를 담체로 사용하였다. 제조된 촉매는 무게로 은을 5% 함유하였

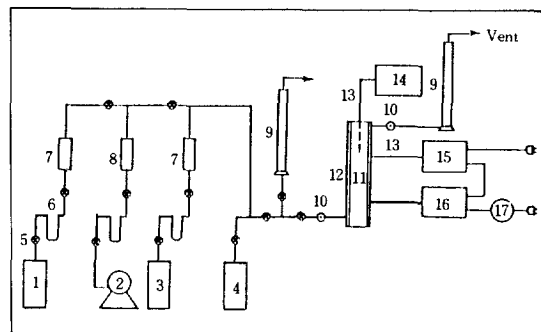


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. N ₂ cylinder | 10. Sampling point |
| 2. Air compressor | 11. Reactor |
| 3. C ₂ H ₄ cylinder | 12. Ribbon heater |
| 4. H ₂ cylinder | 13. Thermocouple |
| 5. Needle valve | 14. Potentiometer |
| 6. Silica gel column | 15. Temperature controller |
| 7. Rotameter | 16. On-off relay |
| 8. Capillary flowmeter | 17. Transformer |
| 9. Soap film flowmeter | |

다. 구체적인 촉매의 제조방법과 물성치에 대해서는 최와 이[9]에 의해서 보고된 바 있다.

3-2. 실험장치 및 실험방법

반응실험에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 길이 40 cm, 내경 0.9 cm의 stainless steel 관을 사용하였으며 반응기 내에서는 반응물이 공급되는 부분에 직경 3 mm의 비환성 glass bead를 약 20 cm 채움으로써 반응물이 충분히 예열된 상태에서 촉매층을 통과하도록 하였다.

공기, 에틸렌 및 질소는 각각 압력조절기와 수분 제거층을 통과한 후에 needle valve를 설치하여 각 성분의 유량이 조절되도록 하였고 실험장치의 연결 부분에는 1/4 inch 동관과 폴리에틸렌관을 사용하였다.

소성을 마친 촉매를 미분형 반응기에 4 gm 채우고 350°C에서 질소를 150 ml/min의 유량으로 15 시간 동안 공급한 후 200°C에서 수소를 150 ml/min의 유량으로 2 시간 동안 통과시키면서 전처리한 다음 반응물을 100 ml/min 이상의 유량으로 공급하였다. 그 후 30 시간 동안 계속 반응시켜 정상상태에 이르는 것을 확인하였다. 일단 정상상태에 도달하면 상압 하에서 반응온도를 일정하게 유지하고, 반응혼합물의 에틸렌 몰백분율을 3~35% 범위, 산소의 몰백분율을 4~16% 범위에 걸쳐 실험하여 산화에

틸렌 및 이산화탄소 생성반응속도에 미치는 반응물 간의 몰비와 반응온도의 영향을 조사하였다. 반응조건을 변화시키면 대개 1시간 30분 후에 다시 정상상태에 도달하는 것으로 관찰되었으며 이러한 과정을 여러 온도에서 반복 실시하였는데 실제 반응온도는 218°C, 230°C, 240°C 및 250°C를 택하였다.

적분형 반응기는 길이 40 cm, 내경 1.8 cm의 pyrex 관으로 제작하여 촉매를 채우고 위의 미분형 반응기의 경우와 같은 방법으로 전처리 과정을 한 후에 정상상태가 확인되면 반응물의 몰비를 일정하게 유지하면서 반응혼합물의 전체유량을 변화시키므로써 접촉시간의 여러 값에 대한 전환율과 생성물의 분압을 측정하였다. 접촉시간은 반응기에 충전된 촉매의 무게를 반응혼합물의 전체유량으로 나눈 값으로 정의되며 접촉시간을 변화시키기 위해서 촉매를 반응기에 4 gm, 20 gm 또는 40 gm씩 채우고 또 전체유량을 변화시켰다.

성분분석은 반응기 전후에 장치된 sampling point에서 상압과 25°C를 기준으로 시료 1 ml를 취하여 Porapak-Q 컬럼과 DOP (Diocetylphthalate) 컬럼을 이용하여 gas chromatograph로 분석했다.

4. 결과 및 토론

4-1. 반응기구 및 속도식

반응실험 전반에 걸쳐 에틸렌의 전환율이 6% 이

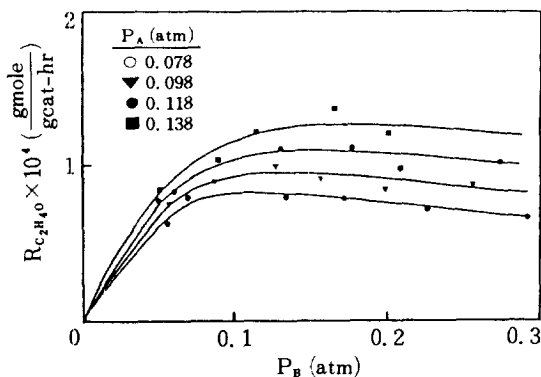


Fig. 2. Effect of the ethylene partial pressure on the reaction rate of ethylene oxide formation for various fixed values of the oxygen partial pressure. (Reaction temperature : 230°C)

하로 되도록 하였는데 이때에 산화에틸렌으로의 선택도는 40~60%의 값을 보였다. 미분형 반응기에서 반응속도에 미치는 전체유량의 영향을 조사한 결과 전체유량이 100 ml/min 이상에서는 외부물질 전달저항이 무시될 수 있음을 확인하였다.

Fig. 2는 산소분압을 일정하게 유지하면서 에틸렌분압을 변화시킬 때 산화에틸렌 생성반응속도의 변화를 나타낸다. 산화에틸렌 생성속도는 에틸렌분압이 낮은 범위에서는 에틸렌분압이 증가할수록 급격히 증가하다가 0.08~0.15 atm 범위의 에틸렌분압에서 최대값을 가지며 산소분압이 증가할수록 최대값에 해당하는 에틸렌분압이 증가하는 것으로 관찰되어 촉매반응의 전반적인 경향이 문헌에 보고된 바와 일치함을 알 수 있었다[6, 7, 9]. 이와같은 현상은 에틸렌이 차지하는 흡착위치는 에틸렌분압이 증가할수록 증가하나 산소의 흡착위치는 상대적으로 감소하기 때문인 것으로 이해된다.

실험조건 하에서 생성물의 분압 P_P 가 충분히 낮으므로 식(1)과 식(2)의 분모에서 $K_P P_P$ 항을 다른 항들의 합에 비하여 무시하고 이 식들을 정리하면 다음과 같다.

$$\left(\frac{P_A^2 P_B}{R_{C_2H_4O}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{K_{O_1}}} (1 + K_A P_A + K_B P_B) (1 + \sqrt{K_{AD}} P_A^{1/2}) \quad (3)$$

$$\left(\frac{P_A^{13/2} P_B}{R_{CO_2}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{K_{O_1}^{1/2}}} (1 + \sqrt{K_O} P_A^{1/2} + K_B P_B) (1 + \sqrt{K_{AD}} P_A^{1/2}) \quad (4)$$

따라서 앞에서 제시한 반응기구가 타당한 것이라면 특정온도에서 산소분압을 일정하게 유지하고 에틸렌분압을 변화시키면서 반응속도 $R_{C_2H_4O}$ 와 R_{CO_2} 를 측정하여 $\left(\frac{P_A^2 P_B}{R_{C_2H_4O}}\right)^{\frac{1}{2}}$ 대 P_B 및 $\left(\frac{P_A^{13/2} P_B}{R_{CO_2}}\right)^{\frac{1}{2}}$ 대 P_B 의 그래프를 각각 작성하는 경우 직선성을 나타내게 될 것으로 예상된다.

반응온도 230°C에서 4가지 서로 다른 산소분압에 대한 실험결과를 Fig. 3 및 4에 나타내었는데 에틸렌분압의 넓은 범위에 걸쳐 좋은 직선성을 보이므로 이는 곧 앞에서 제시한 반응기구의 타당성을 입증하는 것이라고 하겠다. 이러한 현상은 240°C 및 250°C에서도 마찬가지로 관찰되었으며 다른

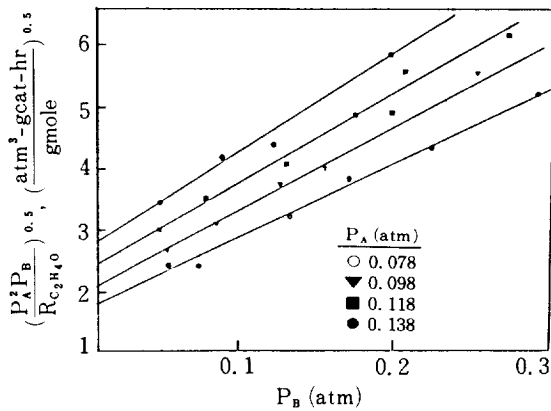
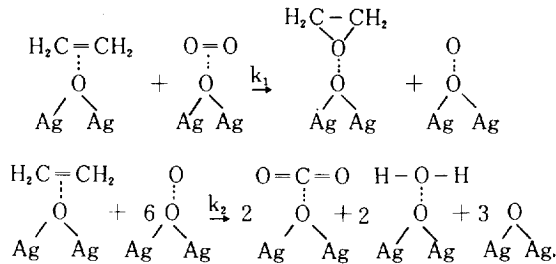


Fig. 3. Linear regression analysis of experimental data for the formation reaction of ethylene oxide. (Reaction temperature: 230°C)

반응기구들로부터 도출되는 속도식의 검증에서는 Fig. 3 및 4 에서와 같은 좋은 직선성을 얻지 못하였다.

이상의 결과로부터 다음과 같은 반응모델이 적절한 것으로 판단된다.



즉 먼저 산소가 흡착된 은 표면에 분자산소와 에틸렌이 각각 흡착된 상태에서 반응하여 산화에틸렌이 생성되고 원자산소와 에틸렌이 각각 흡착된 상태에서 반응하여 이산화탄소가 생성되는 Langmuir-Hinshelwood 형 반응기구를 따르는 것으로 나타났다.

4-2. 반응속도상수 및 흡착평형상수

한편 식(3)과 식(4)에 의하면 Fig. 3 과 4 에 나타난 직선들의 기울기(S)와 절편(I)은 각각 P_A 의 함수로 표현되며 S 및 I/S를 각각 $P_A^{1/2}$ 및 P_A (또는 $P_A^{1/2}$)에 대하여 그래프로 나타내면 직선을 얻게 된다. 이들 직선의 기울기와 절편으로부터 K_A , K_B , K_O , K_{A_2} , k_{01} , 및 k_{02} 를 결정하고 또 식(1)과 (2)의 k_{01} 과 k_{02} 에 대한 정의로부터 k_1 과 k_2 의 값을 구할

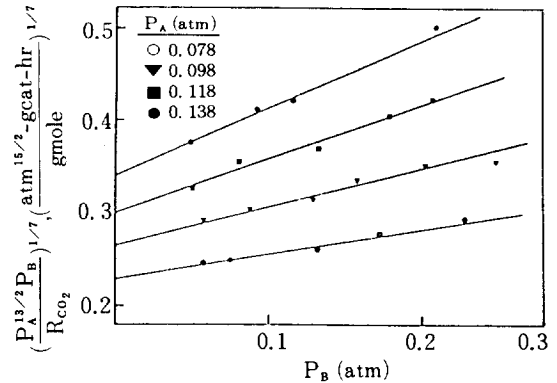


Fig. 4. Linear regression analysis of experimental data for the formation reaction of carbon dioxide. (Reaction temperature: 230°C)

수 있다. 이에 관한 상세한 내용이 별도로 보고되어 있다[10].

이 과정을 4 가지 서로 다른 온도에서의 실험결과에 적용하고 표면반응속도상수 k_i 에 대한 Arrhenius plot과 흡착평형상수 K_i 에 대한 Arrhenius plot을 작성하여 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

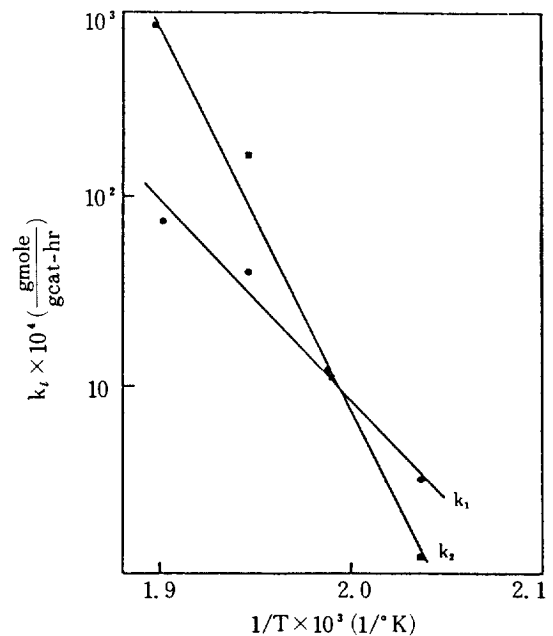


Fig. 5. Arrhenius plot for the surface reaction rate constants. (k_i in g mole / hr - g cat.)

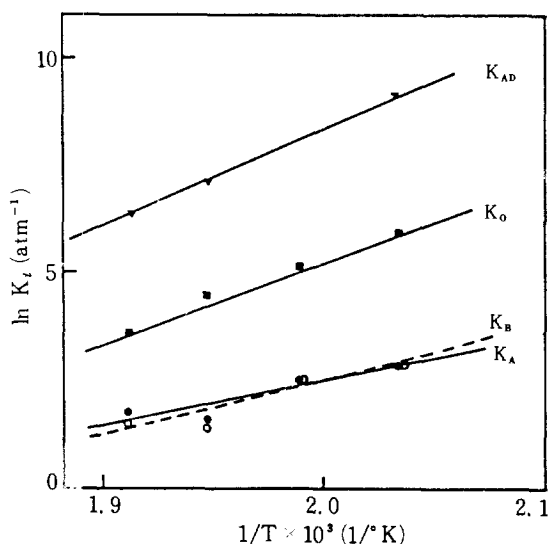


Fig. 6. Arrhenius plot for the adsorption equilibrium constants. (K_i in atm^{-1})

이 결과로부터 표면반응속도상수와 흡착평형상수들을 다음과 같이 온도의 함수로 나타낼 수 있었다.

$$\begin{aligned} \ln k_1 &= 40.84 - 47,430/RT \\ \ln k_2 &= 136.02 - 142,227/RT \\ \ln K_{Ad} &= -39.21 + 47,102/RT \\ \ln K_A &= -18.67 + 21,052/RT \\ \ln K_f &= -26.73 + 29,478/RT \\ \ln K_c &= -24.97 + 29,873/RT \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 R은 기체상수이고 T의 단위가 $^{\circ}\text{K}$ 일때 표면반응속도상수 k_i 의 단위는 gmole/hr-gcat 이며 각 흡착평형상수 K_i 는 atm^{-1} 의 단위를 갖는다. 또한 각 식의 우변 온도항의 계수는 활성화에너지 및 각 성분의 흡착열을 cal/gmole 의 단위로 나타내고 있다.

4 - 3. 열역학적 고찰

Boudart 등[11]과 Vannice 등[12]은 Langmuir - Hinshelwood 형 반응기구로부터 도출된 반응속도식에 포함된 흡착평형상수의 열역학적 의미를 해석함으로써 반응기구의 타당성을 확인할 수 있는 방법을 제시하였다. 그 결과에 의하면 흡착평형상수는 $K = e^{\Delta S_a^{\circ}/R} e^{-\Delta H_a^{\circ}/RT}$ 로 표시되며 $\ln K$ 대 $1/T$ 의 관계로부터 ΔS_a° 와 ΔH_a° 를 결정할 수 있는데 이와같이 결정된 ΔS_a° 와 ΔH_a° 의 값들은 다음과 같은 관계를 만족해야 한다.

$$\text{rule 1} : \Delta S_a^{\circ} < 0$$

$$\text{rule 2} : 0 < -\Delta S_a^{\circ} < S_g^{\circ}$$

$$\text{상관관계} : 10 < -\Delta S_a^{\circ} < 12.2 - 0.0014 \Delta H_a^{\circ}$$

여기서 $\Delta S_a^{\circ} (= S_a^{\circ} - S_g^{\circ})$ 와 ΔH_a° 는 각각 표준흡착엔트로피와 표준흡착엔탈피를 나타내며 단위는 각각 $\text{cal/gmole}^{\circ}\text{K}$ 와 cal/gmole 이다. S_g° 는 기체상태에서의 표준엔트로피이며 230°C 일때 기체상태에서 산소와 에틸렌의 표준엔트로피는 각각 $52.8 \text{ cal/gmole}^{\circ}\text{K}$ 와 $59.1 \text{ cal/gmole}^{\circ}\text{K}$ 이다.

Arrhenius plot로부터 각 성분의 흡착엔트로피와 흡착엔탈피를 구하여 Table 1에 나타내었는데 여기서 "0"표시는 규칙을 만족시키는 것을 표시한다. 이로부터 위에 제시된 조건들이 모두 만족됨을 알 수 있으며 따라서 식(1)과 (2)를 이용하여 실험적으로 결정된 흡착평형상수들이 열역학적 의미를 가지며 이는 결국 본 연구에서 추정된 산화에틸렌과 이산화탄소 생성반응기구의 타당성을 뒷받침하는 결과로 인정된다.

Table 1. Assessment of the physical meaning of the adsorption equilibrium constants.

	K_A (cal/gmole)	K_B (cal/gmole)	K_O (cal/gmole)
ΔS_a°	-37.10	-53.11	-49.62
ΔH_a°	-21,052	-29,478	-29,873
rule 1	0	0	0
rule 2	0	0	0
상관관계	0	0	0

4 - 4. 적분형 반응기

위에서 결정된 반응속도식을 플러그류(plug flow) 반응기에 적용하여 수치적분하면 전환율 및 선택도를 접촉시간(=촉매양/반응혼합물의 유량)의 함수로 결정할 수 있다. 반응온도를 230°C 로 유지하고 산소를 0.12 atm, 에틸렌을 0.08 atm의 분압으로 공급하는 경우에 대한 계산결과를 Fig. 7에 실선으로 나타내었다. 한편 동일한 반응조건 하에서 접촉시간을 변화시키면서 실측한 각 성분의 분압과 산화에틸렌으로의 선택도를 같은 도면에 비교하여 나타내었다.

Fig. 7에 따르면 에틸렌의 분압(전환율의 척도

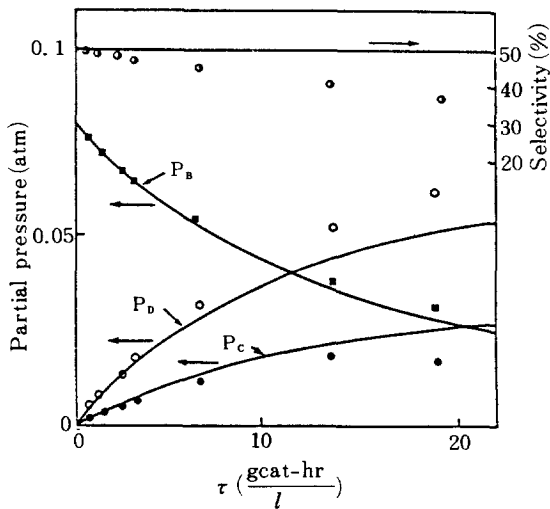


Fig. 7. Comparison between the experimental data and the calculated result for various values of the contact time. (Reaction temperature: 230°C)

임)은 전 범위에 걸쳐 계산값과 실험값이 잘 일치하나 산화에틸렌의 분압은 계산값보다 실험값이 낮은 반면에 이산화탄소의 분압은 반대의 현상을 보이고 있다. 이러한 관찰은 접촉시간이 증가할수록, 즉 전환율이 높을수록, 산화에틸렌이 산소와 반응하여 이산화탄소로 되는 반응이 무시할 수 없는 영향을 나타내는데 기인하는 것으로 추론된다.

5. 결 론

본 연구의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다

1. 에틸렌의 산화반응에 있어서 은 촉매의 표면에 먼저 산소가 흡착하고 그 위에 에틸렌이 흡착하며 동시에 산소가 분자상태 및 원자상태로 흡착하여 반응에 참여한다. 이들 중에서 산화에틸렌은 분자산소에 의하여, 이산화탄소는 원자산소에 의하여 생성되는 것으로 관찰되었고 두 반응 모두 Langmuir-Hinshelwood 형 반응기구를 따르며 표면반응이 속도단계임을 확인하였다.

2. 생성물의 분압이 충분히 낮고 외부물질전달 저항이 무시되는 조건 하에서 산화에틸렌과 이산화

탄소의 생성반응속도식은 각각 식 (1) 및 식 (2)로 주어진다.

3. 흡착평형상수와 온도와의 관계로부터 흡착엔트로피와 흡착엔탈피를 구하여 열역학적으로 반응기구의 타당성을 확인하였다.

4. 적분형 반응기를 사용하여 실측한 각 성분의 접촉시간에 따른 분압분포곡선과 반응속도식으로부터 계산한 분압분포곡선을 비교한 결과 접촉시간이 증가함에 따라 산화에틸렌이 이산화탄소로 되는 산화반응이 무시할 수 없는 영향을 나타내는 것을 관찰하였다.

REFERENCES

- Groggins, P.H.: "Unit Processes in Organic Synthesis," 5th ed., McGraw-Hill, New York (1958), pp. 486-554.
- Hahn, A.V.: "The Petrochemical Industry," McGraw-Hill, New York (1970), pp. 274-291.
- Smeltzer, W.W., Tollefson, E.L. and Cambron, A.: *Can. J. Chem.*, **34**, 1046 (1956).
- Czanderna, A.W.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 2765 (1964).
- Force, E.L. and Bell, A.T.: *J. Catal.*, **38**, 440 (1975).
- Klugherz, P.D. and Harriot, P.: *AIChE J.*, **17**, 856 (1971).
- Metcalf, P.L. and Harriot, P.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **11**, 478 (1972).
- Rah, S.-C., Haw, J.-R. and Rhee, H.-K.: *Hwahak Konghak*, **16**, 109 (1978).
- Choi, N.-M. and Rhee, H.-K.: *Engineering Report*, Seoul National Univ., **16**, 137 (1984).
- Koo, Y.-S.: M.E. Thesis, Seoul National Univ. (1984).
- Boudart, M., Mears, D.E. and Vannice, M.A.: *Ind. Chim. Belge*, **32**, Special Issue, 281 (1967).
- Vannice, M.A., Hyun, S.H. and Liauh, W.A.: *J. Catal.*, **56**, 358 (1979).