

## 백금을 촉매로 한 n-Heptane의 탈수소고리화 반응에서 황의 영향

김문찬·송명석·김경림

연세대학교 공과대학 화학공학과  
(1988년 1월 21일 접수, 1988년 12월 19일 채택)

## The Effect of Sulfur on Dehydrocyclization of n-Heptane over Platinum Catalyst

Moon-Chan Kim, Myeong-Sug Song, and Kyung-Lim Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University  
(Received 21 January 1988; accepted 19 December 1988)

### 요 약

Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 예비황화시킨 촉매를 사용하여 n-heptane의 탈수소고리화반응을 고정층 연속흐름 반응기에서 행하였다.

조작조건의 범위는 온도 658-773 K, 압력  $1 \times 10^5$ - $30 \times 10^5$  Pa, H<sub>2</sub>/H.C. 몰비 3-7, 접촉시간 0.2-0.6 g-cat. hr/g-feed이었다.

탈수소고리화반응은 온도가 증가하고 전체압력이 감소할수록 증가하였고, H<sub>2</sub>/H.C. 몰비의 감소에 따라 증가하였다.

예비황화시킨 백금촉매는 백금촉매보다 탈수소고리화반응의 선택도를 증가시켰으며, 활성이 안정하게 오래 유지되었고, 촉매표면의 황성점이 고르게 분산되었다.

n-Heptane의 탈수소고리화반응은 n-heptane의 분압에 관하여 외관상 1차반응이었고, 황성화에너지는 백금촉매와 예비황화시킨 백금촉매에 대해 각각 32.5 kcal/mole, 50.4 kcal/mol이었다.

**Abstract**—The dehydrocyclization of n-heptane was studied over 0.6 wt% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and presulfided 0.6wt% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in a fixed bed continuous flow reactor.

The ranges of experimental conditions were at temperatures between 658 and 773K, the pressures between  $1 \times 10^5$  and  $30 \times 10^5$  Pa, the H<sub>2</sub>/H.C. mole ratios between 3 and 7 and the contact times between 0.2 and 0.6 g-cat. hr/g-feed.

The dehydrocyclization increased with increasing temperatures, decreasing total pressure and decreasing H<sub>2</sub>/H.C. mole ratios.

The presulfided Pt catalyst showed increased selectivity and stability of dehydrocyclization and the surface of presulfided Pt catalyst was well dispersed rather than Pt catalyst.

Both reactions of Pt and presulfided Pt catalyst were the first order with respect to n-heptane and their activation energies were 32.5 and 50.4 kcal/mole, respectively.

## 1. 서 론

### 1-1. 개요

촉매개질에서 일어나는 주요반응으로는 수소첨가분해반응(hydrocracking), 탈수소반응(dehydrogenation), 이성화반응(isomerization), 탈수소고리화반응(dehydrocyclization) 등이 있으며, 특히 이들 중에서도 무연가솔린의 옥탄가 상승과 함께 석유화학제품으로서 방향족화합물을 생성하는 탈수소고리화반응은 1980년대 이후 널리 연구의 대상이 되어왔다.

파라핀(paraffins)의 탈수소고리화반응의 메카니즘에 관한 연구는 1953년 Hansch[1]가 직접적인 C<sub>6</sub>고리 생성과 관련되어 있음을 이론적으로 설명하였고, 그 이후 Wheatcroft, Mitchell, Pines, Feighan, Kazanskii, Lester, Venuto 등은 방사성동위원소인 <sup>14</sup>C를 추적자로 이용하여 toluene의 methyl기에 있는 <sup>14</sup>C의 분포를 확인하여 규명하였다[2-6].

Davis[7] 등은 방향족화합물의 80% 이상이 직접적인 C<sub>6</sub>고리 생성에 의해 생성되었으며, 직접적인 C고리 생성에 의해 허용되지 않는 나머지 20% 이하의 생성물은 부반응에 의해 생성되는 것으로 간주하였다.

탈수소고리화반응은 귀금속촉매를 많이 사용하는데, 이 귀금속촉매들은 활성저하가 심하여, 근래에는 활성저하를 줄이고 오랫동안 활성을 유지시키기 위하여 촉매를 예비황화시키거나 Re, Sn을 첨가하는 경향이 늘어나고 있다[2, 8-11].

HDS(hydrodesulfurization) 공정을 거치더라도 약간의 황은 원유속에 남아 있어서 이것이 촉매에 피독(poisoning)을 일으키게 되는 요인이 되므로, 촉매의 예비황화는 미리 촉매를 황화처리하여 촉매를 안정화시키는 것을 목적으로 한다.

본 실험에서는 보통의 산점을 갖는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 백금을 함침시킨 촉매와 이 촉매를 예비황화시킨 촉매를 사용하였다. 반응물질로는 n-heptane을 사용하였으며 물질전달 및 열전달 저항이 무시되는 조건하에서 온도, 압력, 접촉시간, H<sub>2</sub>/H.C. 몰비에 대한 영향을 위의 두가지 촉매에 대해 비교하여 연구하였다.

### 1-2. 촉 매

개질반응 촉매는 비교적 낮은 산성을 띠고 있는 담체(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 주기율표상의 8족 귀금속류(Pt, Ir, Rh, Pd)를 입혀 사용한다[12]. 이와 같이 제조된 촉매는 2가지 기능을 갖는 이원기능 촉매(dual function catalyst)[13, 14, 20]로서 담체의 산

점(acid sites)은 분해기능과 이성화기능을 부여하고, 금속 sites는 수소첨가-탈수소기능을 갖게 된다. 이 중에서도 특히 활성과 선택성이 뛰어난 백금촉매가 널리 이용되고 있으며, 최근에는 활성저하를 줄이고 방향족화합물의 생성을 높이기 위해 두가지 금속을 함침시킨 2원금속촉매(bimetallic)를 사용하거나 황화물상태의 촉매로 바꾸는 전처리 과정을 거치는 경향이 늘고 있다[8-11, 15, 16].

### 1-3. 황의 영향

황화물 형태의 백금촉매에서 황은 백금촉매의 표면을 연속적인 백금원자의 작은 조합(1-3)으로 분할한다[9].

황화처리는 백금촉매의 초기 탈수소반응의 속도를 감소시키며, 감소된 촉매의 활성도 중 일부는 수소흐름 분위기에서 가역적이나 나머지는 비가역적이다. Pt 또는 Pt-Re 촉매에 대한 예비황화처리는 개질반응의 선택도를 증가시킨다. 또한 백금촉매에 Re의 첨가에 의해서도 개질반응의 선택도가 증가한다[24]. 이와 관련하여 탈수소고리화반응의 선택도에 대한 황의 영향을 고찰하고자 한다.

한편 Pt-S 결합은 백금원자의 이동을 일으켜 무질서한 구조를 만드는데, 이러한 집합구조의 수정은 황화물의 종류에 의존한다. H<sub>2</sub>S에 의한 피독은 제한적으로 무질서화되나 SO<sub>2</sub>와 S에 의한 피독은 촉매구조에 해로운 영향을 미치는 것으로 발표되고 있다[8].

### 1-4. n-Paraffine의 반응평형

개질촉매에 의한 탈수소고리화반응은 이성화반응, 탈수소반응과 열역학적으로 불가분의 관계에 있다. Fig. 1에 촉매개질반응에 대한 일반적인 반응기구를 나타내었다.

Kugelmann은 C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> 탄화수소들의 열역학적 평형 관계를 온도의 함수로써 나타내었는데 그 결과는 다음과 같다[18].

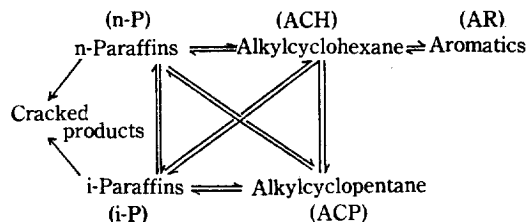


Fig. 1. General reaction scheme for catalytic reforming.

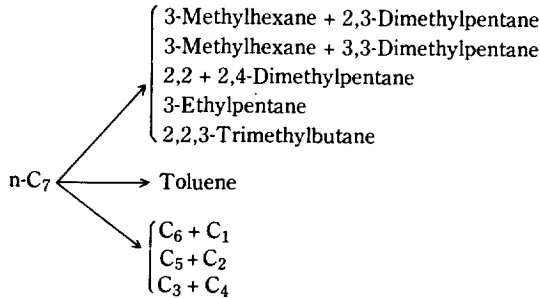


Fig. 2. Principal products for the transformation of n-heptane.

1) 모든 탄소수에 대해 방향족화합물들의 평형조성은 온도가 감소함에 따라 감소하고 수소분압의 증가에 따라 감소한다.

2) 주어진 온도와 수소분압에 대한 방향족화합물들의 수율은 탄소수가 증가함에 따라 증가한다.

3) 모든 온도, 수소분압, 탄소수에 대해 alkylcyclohexane과 alkylcyclopentane은 평형혼합물에 거의 존재하지 않는다.

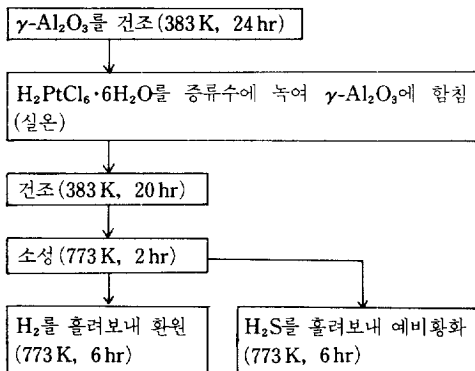
#### 1-5. n-Heptane의 개질반응

n-Heptane의 초기 전환은 수소첨가분해반응, 이성화반응, 탈수소고리화반응의 이동을 나타내고 있다 [19]. Fig. 2에는 n-heptane에 의해 생성될 수 있는 물질을 나타내었다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

귀금속촉매를 제조하는 방법에는 일반적으로 함침법과 이온교환법이 있는데 [20-22], 본 실험에서는 함침법을 이용하여 0.6 wt % Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  (pellet형, 직경 1/16 in)를 사용하였으며 제조절차는 다음과 같다.



### 2-2. 촉매의 물리적 특성

제조된 촉매의 특성은 표면적 분석기 (Surface Area Analyzer, Micromeritics), Porosimeter (Pore Sizer 9300, Micromeritics)로 측정하였다.

촉매의 비표면적은 B. E. T. (Brunauer, Emmett, Teller) 방법을 이용하여 액체질소의 온도 (773 K)에서 질소를 시료에 흡착시켜 측정하였다.

측정된 촉매의 물성치를 Table 1에 나타내었다.

### 2-3. 시 약

촉매제조에 사용된 chloroplatinic acid ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ )는 Inuishi Precious Metals Co. 제품으로 함량이 98.3% 이상이었다. 반응물로 사용된 n-heptane은 Kokushan Chemical Works, Ltd. 제품으로 G.C. 분석결과 순도가 99.9% 이상이었으며,  $H_2$  가스는 대한 수소제품으로 순도가 99.9% 이상이었으며 deoxo unit와 drying column을 통과시켜 정제하였다. 또한 G.C. 분석 보정곡선용 시료인 메탄, 에탄, 프로판, 부탄은 Matheson Co. 제품으로 순도가 99.9% 이상이었으며, 펜탄, 헥산, 톨루엔은 Junsei Chemical Co. 제품으로 함량이 각각 83%, 98%, 99%이었다.

### 2-4. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치인 IFP Licence Geomechanique의 Catatest Unit (Model C)이다 [6].

### 2-5. 실험방법

백금촉매는 반응전에 773 K에서 6시간 동안 22.51/hr로 수소를 흘려보내 환원시켰고, 또한 상압 773 K에서  $H_2S + H_2$  (1:9 vol %/vol %) 혼합 가스를 흘려보내 예비황화시킨 촉매를 만들었다. 이때, 남은  $H_2S$  가스는 가장 가혹한 반응조건에서 수소로 3시간 동안 흐르게 하여 제거하였다.

촉매는 50-80 mesh의 것을 촉매층의 온도구배를 없애고 물질전압 저항을 억제하기 위해 carborundum (SiC)으로 회석하여 반응기에 충전하였고, 촉매층의

Table 1. Physical properties of catalysts

Items	0.6 wt % Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$	Presulfided 0.6 wt % Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$
Surface area ( $m^2/g$ )	190	180
Pore volume ( $cc/g$ )	0.86	0.84
Bulk density ( $g/cc$ )	0.75	0.77
Apparent density ( $g/cc$ )	1.42	1.39
Porosity	0.55	0.54

**Table 2. Ranges of experimental conditions and standard conditions**

Process variables	Ranges
Catalyst weight (g)	5, 10
Particle size (mesh)	30/50, 50/80, 80/100
Temperature (K)	698, 723, 748, 773
Pressure $\times 10^{-5}$ (Pa)	1, 5, 10, 20, 30
W/F (g cata. hr/g)	0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6
H <sub>2</sub> /H.C. mole ratio	3, 4, 5, 6, 7
Standard conditions	
Temperature (K)	748
Pressure $\times 10^{-5}$ (Pa)	10
W/F (g cata. hr/g)	0.48
H <sub>2</sub> /H.C. mole ratio	5
Particles size (mesh)	50/80

양쪽에도 불활성 물질인 carborundum을 채워 넣었다 [6, 23]. 이후 반응조건을 고정시킨 후 연속적으로 실험을 행하였다.

본 실험에서의 조작조건 범위 및 표준조건은 Table 2에 나타내었다.

## 2-6. 분석

분석은 Gas Chromatography (Shimadzu G.C.-7 A)를 이용하여 Integrator (C-RIB)가 연결되어 있는 FID (Flame Ionization Detector)로 하였으며, 분석에 사용한 Column은 내경 3mm, 길이 3m로 충전물질은 10% squalane/chromosorb W이었다.

액체분석은 각 반응생성물들에 대한 표준화법 (internal normalization method) [24, 25]에 의해 분석하였고 기체는 외부 표준화법 (external standardization method) [25]에 의해 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

본 논문에서의 yield(X), 반응속도( $\alpha$ ), 선택도(S)는 각각 다음 식에 의해 구하였다.

$$X = \frac{\text{moles of } C_7H_{16} \text{ formed}}{100 \text{ moles of } nC_7 \text{ in the feed}}$$

$$r \text{ (mole/hr. g cata.)} = \frac{X \times F/W \left( \frac{\text{g}}{\text{hr. g cata.}} \right)}{M \text{ (g/mole)}}$$

(M : n-heptane의 분자량)

$$S_{is} = \frac{\text{total moles of } C_7 \text{ isomers}}{\text{moles of } nC_7 \text{ converted}}$$

$S_{cr}$  = total moles of hydrocarbons with less than  $C_7$ / moles of  $nC_7$  converted

$$S_{ac} = \frac{\text{moles of } C_7H_{16}}{\text{moles of } nC_7 \text{ converted}}$$

여기서  $S_{is}$ ,  $S_{cr}$ ,  $S_{ac}$ 는 각각 isomerization selectivity, hydrocracking selectivity, dehydrocyclization selectivity를 나타낸다.

### 3-1. 공실험

반응기 내부에 carborundum만을 채우고 본 실험의 표준조건 ( $P=10 \times 10^5$  Pa,  $T=748$  K,  $H_2/H.C.=5$ ,  $W/F=0.48$  hr)에서 반응시킨 결과, 열분해에 의해 소량의 분해생성물 ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$ ,  $C_6H_{14}$ )이 생성되었으나 그 전환율이 3% 이내로 무시할 수 있는 양이었고, 이성화반응과 탈수소고리화반응에 의한 영향은 무시할 수 있었다.

### 3-2. 촉매의 안정화

Fig. 3은 표준조건에서 촉매의 안정화와 이에 따르는 활성저하를 살펴 본 것이다.

백금촉매의 경우, 초기 전환율이 빠르게 감소하다 약 40시간 후에는 일정한 수준에 도달함을 알 수 있었고, 이후에는 촉매활성의 점진적인 감소를 가져왔다. 촉매의 비활성화의 원인으로는 촉매표면에 탄소가 축적되어 coke를 형성함을 들 수 있는데, Myer 등[26]에 의하면 촉매활성의 점진적인 감소 원인은 담체의 산점에 coke 형성에 인한 것이라고 발표한 바 있다.

예비황화시킨 백금촉매의 경우 초기 전환율이 빠르게 증가하다 약 10시간 후에 정상상태에 도달하였으며, 촉매의 활성이 백금촉매보다 안정하게 오래 유지됨을 알 수 있었다. 이는 촉매표면에 흡착된  $H_2S$ 의 acidity의 증가와, sulfur vacancy상에 흡착된 수소에 의해 생성된 프로톤의 양에 기인한다고 추측된다.

본 실험은 백금촉매의 경우 40-80시간 사이에, 예비황화시킨 백금촉매의 경우 20시간 이후의 정상상태에서 행하였다.

### 3-3. 물질전달 효과

#### 3-3-1. 내부 물질전달 효과

반응속도에 대한 확산효과를 고려하기 위하여 촉매의 입자크기를 30-50, 50-80, 80-100 mesh로 구분하여 표준조건에서 입자크기에 따른 전환율의 변화는 거의 일정하며 무시할 수 있었다. 본 실험에서는 50-80 mesh 크기의 촉매를 사용하였다.

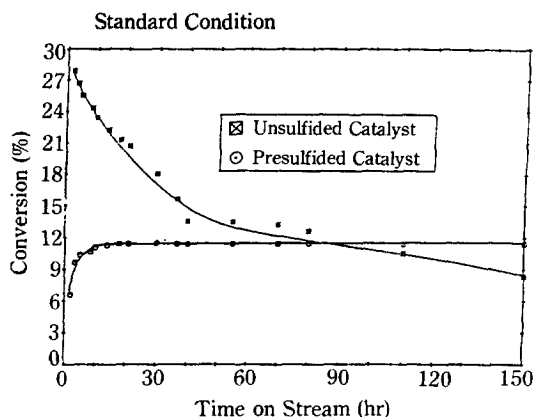


Fig. 3. Test of catalyst stabilization.

### 3-3-2. 외부 물질전달 효과

외부 물질전달 저항이 반응속도에 미치는 영향을 고려하기 위하여 촉매의 양을 5g, 10g으로 하여 표준조건하에서 접촉시간을 변화시켜 실험을 하였다. 본 실험에서는 거의 비슷한 전환율을 나타내어 반응속도에 대한 외부 물질전달 효과를 무시할 수 있었다.

열전달 효과는 Anderson[27]에 의하여 제안된 식에 의하여 촉매입자간의 온도구배를 조사해 본 결과 본 실험조건은 무시될 수 있는 영역이었다.

### 3-4. 반응온도의 영향

Fig. 4와 5는 각각 백금촉매와 예비황화시킨 백금촉매에 대해 온도의 함수로서 n-heptane의 전환에 대한

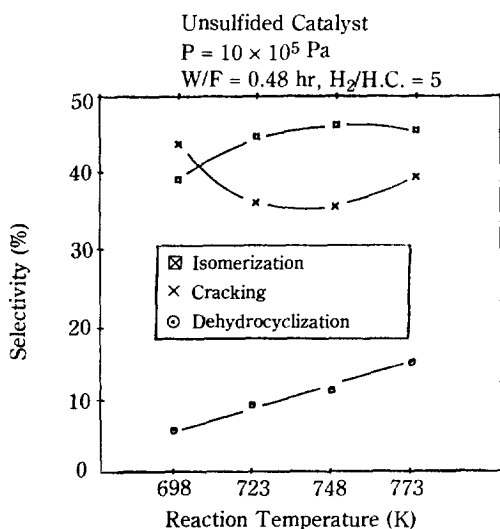


Fig. 4. Effect of temperature on the products selectivity.

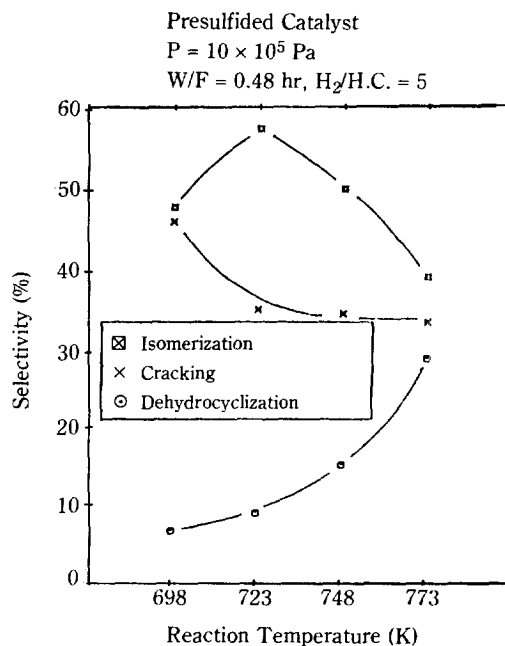


Fig. 5. Effect of temperature on the products selectivity.

각 반응 생성물들의 선택도를 보여주고 있다. 이 결과는 다음과 같은 사실들을 보여준다.

- 1) 탈수소고리화반응은 온도의 증가에 따라 증가한다.
- 2) 이성화반응은 분해반응과 탈수소고리화반응의 속도에 비해 빠르다.
- 3) 백금촉매에서 보다 예비황화시킨 백금촉매에서 탈수소고리화반응의 선택도가 더 높았다.

이러한 결과에서 탈수소반응의 평형상수는 온도가 증가함에 따라 증가하여, 탈수소고리화반응의 수율은 저온에서 보다는 고온에서 유리한 반응조건임을 알 수 있었다.

### 3-5. 전압의 영향

반응압력을  $1 \times 10^5$  Pa에서  $30 \times 10^5$  Pa까지 변화시키면서 압력의 변화에 대한 선택도의 변화를 검토하였다.

Fig. 6은 그 결과를 나타낸 것으로 촉매의 선택도가 압력의 변화에 매우 민감한 것을 알 수 있는데, 탈수소고리화반응은 압력이 증가함에 따라 급격히 감소함을 보여 주었다.

이 결과는 압력이 증가할수록 수첨반응이 증가되어 탈수소반응에 의한 고리화반응은 불리한 것으로 해석된다.

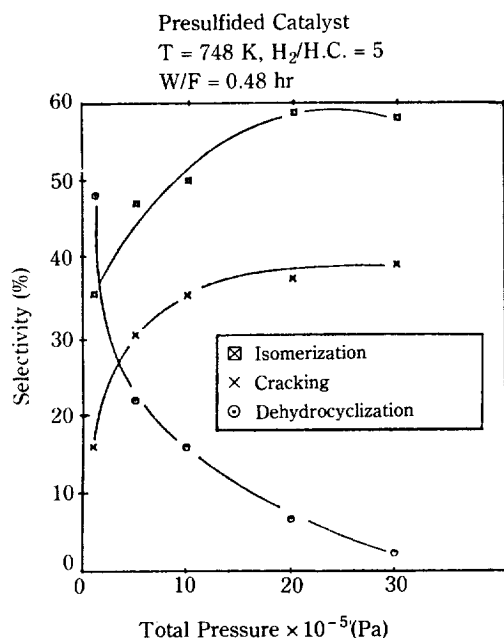


Fig. 6. Effect of total pressure on the products selectivity.

### 3-6. 접촉시간의 영향

촉매의 접촉시간과 선택도의 관계를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 접촉시간이 길수록 탈수소고리화반응의 선택도가 증가하였으며, 같은 접촉시간에 대해 백금촉매보다 에비황화시킨 백금촉매에서 탈수소고리화반응의 선택도가 더 크게 나타났다.

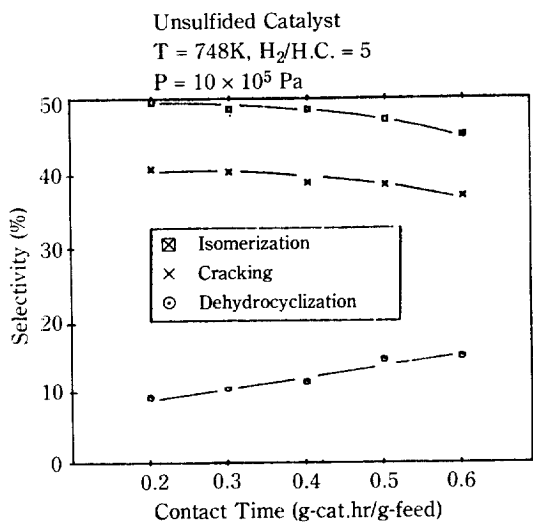


Fig. 7. Effect of contact time on the products selectivity.

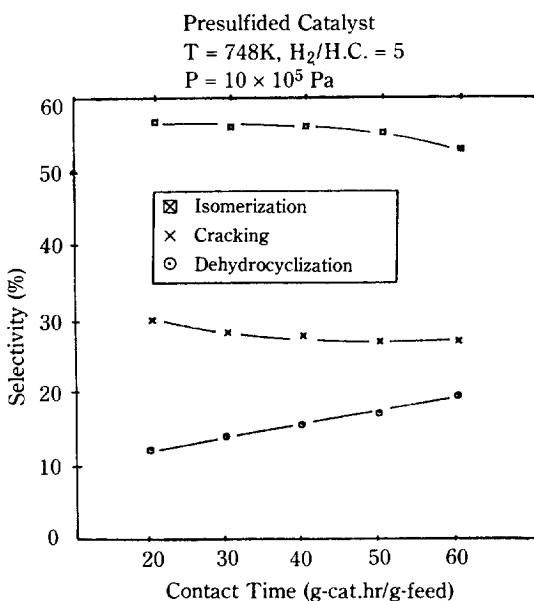


Fig. 8. Effect of contact time on the products selectivity.

### 3-7. $H_2/H.C.$ 물비의 영향

에비황화시킨 백금촉매에 대한  $H_2/H.C.$  물비의 영향을 Fig. 9에 나타내었다.  $H_2/H.C.$  물비가 작을수록 전화율이 증가하는 것을 알 수 있는데,  $H_2/H.C.$  물비가 커질수록 전화율의 감소는 둔화되는 것으로 나타났다.

이 결과는 수소분압이 증가함에 따라, 탈수소반응의 평형상수가 감소하는 것으로 해석할 수 있다.

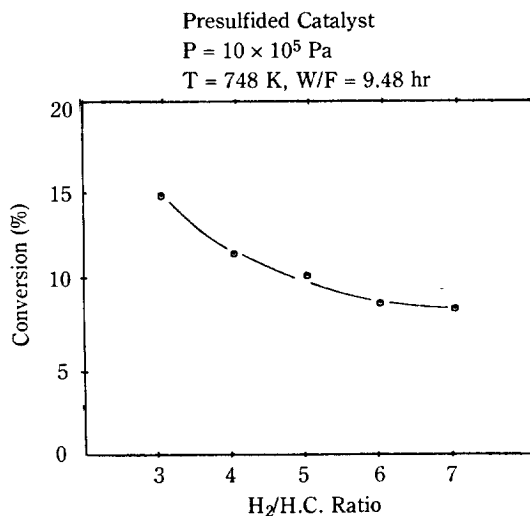


Fig. 9. Effect of  $H_2/H.C.$  ratio.

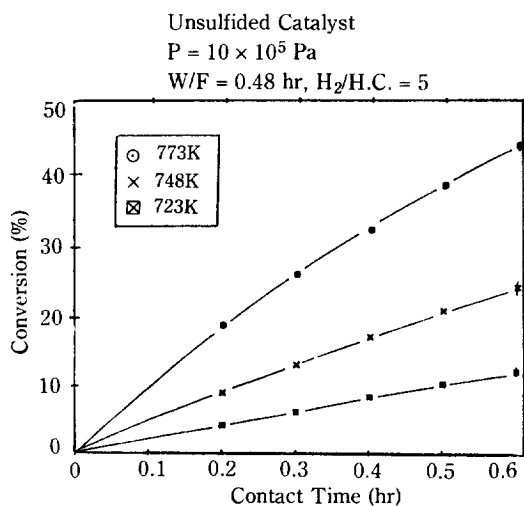


Fig. 10. Effect of temperature and contact time on conversion.

#### 4. 반응속도론적 고찰

Fig. 9, 10에서는 접촉시간과 온도변화에 따르는 고리화반응의 전환율을 나타내었다. 결과를 고찰하면 외관상 1차 반응임을 알 수 있다.

또한 반응속도상수  $k$ 를 구하기 위하여 아래식으로부터

$$r = kC_A = C_{A0} \frac{dX}{dt} = C_{A0} d(W/F)$$

$$r = kC_{A0}(1-X) = C_{A0} \frac{dX}{d(W/F)}$$

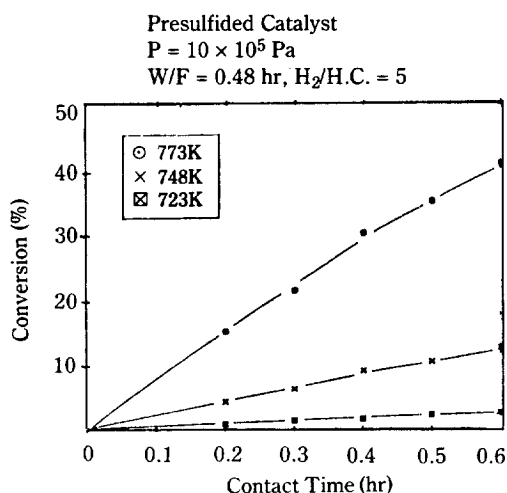


Fig. 11. Effect of temperature and contact time on conversion.

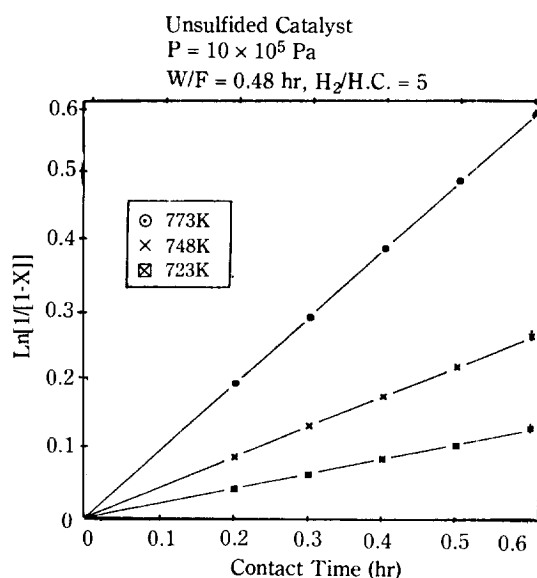


Fig. 12. Test of pseudo first order kinetics.

적분하면

$$\ln[1/(1-X)] = k \frac{W}{F}$$

Fig. 11, 12에  $\ln[1/(1-X)]$ 와  $W/F$ 와의 관계를 도시하면 직선관계가 성립하였으며 기울기로부터  $k$ 를 구할 수 있었다.

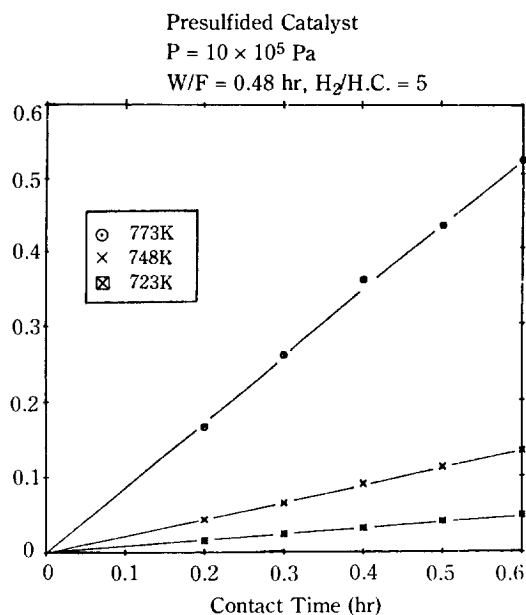


Fig. 13. Test of pseudo first order kinetics.

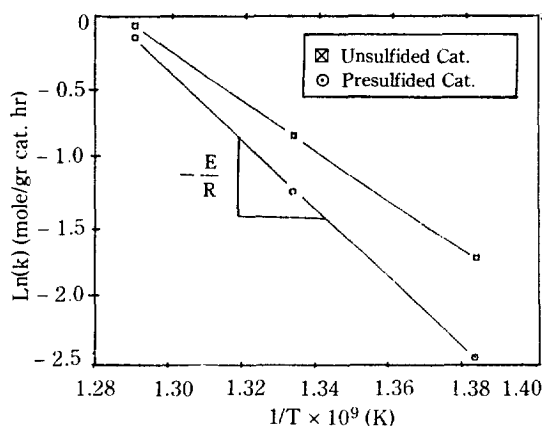


Fig. 14. Arrhenius plot.

앞에서 구한 속도상수값을 온도에 대하여 Arrhenius plot하여 활성화에너지를 Fig. 13의 기울기로부터 구하였다.

## 5. 결 론

본 실험조건에서  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 담체로 하여 백금을 촉매로 한 n-heptane의 탈수소고리화반응에서 백금촉매의 예비황화 유무에 따라서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 백금촉매보다 예비황화시킨 백금촉매가 훨씬 더 활성이 안정하게 오래 유지되었으며 탈수소고리화반응의 선택도를 증가시켰다.

2. 탈수소고리화반응은 온도가 증가하고 수소압력이 감소할수록 전환율이 증가하였고,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{C}$  몰비의 감소에 따라 증가하였다.

3. 반응속도는 이성화반응이 탈수소고리화반응이나 수소첨가반응보다 빨랐으며, n-heptane의 탈수소고리화반응은 외관상 1차반응이었고, 활성화에너지는 백금촉매와 예비황화시킨 백금촉매에 대해 각각 32.5 kcal/mole, 50.4 kcal/mole이었다.

## 감 사

본 논문은 학술진흥재단 연구비로 이루어진 것이기에 감사하는 바입니다.

## NOMENCLATURE

$E_a$  : Apparent activation energy, kcal/mole

F : Molar flow rate of n-heptane, mole/hr  
 k : Rate constant, mole/hr-g cat.  
 $M_i$  : Molecular weight of i species  
 P : Total pressure, Pa  
 R : Gas constant, 1,987 cal/mole-K  
 r : Reaction rate, mole/hr-g cat.  
 S : Yield  
 T : Temperature, K  
 W : Weight of catalyst, g  
 X : Conversion  
 $\alpha$  : Partial reaction order of hydrogen  
 $\beta$  : Partial reaction order of n-heptane

## REFERENCES

- Hansch, C.: *Chem. Rev.*, **53**, 253 (1953).
- Davis, B.H. and Venuto, P.B.: *J. Org. Chem.*, **36**, 337 (1971).
- Kazanskii, B.A. and Lebermann, A.L.: *Petrol. Congr.*, 5th New York, Sect. 4, Paper 3 (1959).
- Lester, G.R.: *J. Catal.*, **13**, 187 (1969).
- Pines, H. and Gotschel, C.T.: *J. Org. Chem.*, **30**, 3548 (1965).
- 김경립, 정광덕: *화학공학*, **23**(6), 391(1985).
- Davis, B.H.: *J. Catal.*, **29**, 398 (1973).
- Bergeret, G. and Gallezot, P.: *J. Catal.*, **87**, 86 (1984).
- Bileon, P., Helle, J.N., Verbeek, H., Pavtzenberg, F.M., and Sachtler, W.M.H.: *J. Catal.*, **63**, 112 (1980).
- Burch, R. and Garla, L.C.: *J. Catal.*, **71**, 360 (1981).
- Burch, R.: *J. Catal.*, **71**, 348 (1981).
- Gates, B.C., Katzer, J.R., and Schuit, G.C.A.: "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill (1979).
- Ciappetta, F.G. and Wallace, D.N.: *Catalysis Review*, **5**, 67, Marcel Dekker (1972).
- Dautzenberg, F.M. and Platteeuw, J.C.: *J. Catal.*, **19**, 41 (1970).
- Rasser, J., Beindorff, W.H., and Scholten, J.J.F.: *J. Catal.*, **59**, 211 (1979).
- Sinfelt, J.H.: "Catalysis", 1. Springer-Verlag (1981).
- Jossens, L.W. and Petersen, E.E.: *J. Catal.*, **76**, 265 (1982).
- Kugelman, A.M.: *Hydrocarbon Processing*, **95**, Jan. (1976).
- Alvarez Herrera, C.E.: Ph.D. Thesis, Univ. of Poitiers, 1977.
- Bensei, H.A. and Curtis, R.M.: *J. Catal.*, **10**, 328 (1968).
- Dorling, T.A., Lynch, B.W.J., and Moss, R.L.: *J. Catal.*, **20**, 190 (1971).



22. Moss, R.L.: "Experimental Method in Catalytic Research", Vol. 2, 43, Academic Press (1976).
23. Lee, Y.S. and Kim, K.L.: *J. of the Engineering Research Institute*, Yonsei Univ., **19**, 26 (1987).
24. El Malki, M.: Ph.D. Thesis, Univ. of Paris 6, 1978.
25. Grob, R.L.: "Modern Practice of Gas Chromatography", John Wiley & Sons (1977).
26. Myer, C.G., Lang, W.H., and Weisz, P.B.: *Ind. Eng. Chem.*, **53**(4), 299 (1961).
27. Anderson, J.B.: *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 147(1963).