

알칼리금속 이온교환 제올라이트 X의 산 및 염기특성에 미치는 붕소 첨가효과

문세기 · 김형진 · 서교택

한양대학교 화학공학과
(1989년 3월 28일 접수, 1989년 6월 14일 채택)

Effect of Boron-Incorporation on the Acid-Base Property of Alkalimetal Exchanged Zeolite X

S.K. Moon, H.J. Kim, and K.T. Seo

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.
(Received 28 March 1989; accepted 14 June 1989)

요 약

적외선 분광기와 열탈착법을 이용하여 붕소가 첨가된 알칼리 양이온교환 제올라이트 X의 산 및 염기특성을 조사하였다. 첨가된 붕소는 촉매의 산성도를 급격히 감소시켰으며, 톨루엔의 측쇄알킬화반응 중에 수반되는 촉매의 산도변화를 어느 정도 억제하는 역할을 하였다. 그러나, 염기도에는 거의 영향을 미치지 못하였다. 결론적으로, 첨가된 붕소의 역할은 톨루엔의 측쇄인 메틸기의 활성화를 조장하여 톨루엔의 측쇄알킬화반응을 선택적으로 일으키는 것으로 유추된다.

Abstract—Infrared spectroscopy and temperature-programmed desorption have been used to investigate the acid-base properties of alkali cation exchanged X zeolites incorporated with boron. Boron led to decrease the acidity of fresh catalyst rapidly and to lower the acidity-decay during the reaction, side-chain alkylation of toluene with methanol. But boron can not affect the basicity, significantly.

In conclusion, it seems reasonable that the role of boron is to help the activation of methyl group of toluene, which accelerates the side-chain alkylation of toluene selectively.

1. 서 론

톨루엔의 메탄올에 의한 측쇄알킬화반응(side-chain alkylation of toluene with methanol)은 종래의 공정보다 기술적으로 간편함은 물론, 경제적으로 스타이렌(styrene)을 생산할 수 있는 매력적인 공정으로 이에 대한 많은 연구가 되어오고 있다[1-13]. 이들의 결과에 의하면, 보편적으로 양이온반경이 비교적 큰 알칼리금속, 즉 K, Rb 및 Cs 등으로 이온교환된 제올라이트 X를 촉매로 이용하였을 때 스타이렌의 선택도가 증

진되며, 이들 촉매에 붕소화합물을 첨가하면 선택도가 더 큰 폭으로 향상되는 것으로 보고되고 있다. 따라서 조촉매로서의 붕소역할에 대해 많은 관심이 쏠리고 있는 것은 자연스러운 일이라 생각된다.

Unland와 Barker[1]는 제올라이트의 이온교환과 동시에, 즉 이온교환용액에 붕산(Boric acid)을 혼합하여 붕소를 첨가할 때 붕소첨가효과가 가장 컸음을 보고하고 있으며, IR 연구[4]로부터는 첨가된 붕산이 반응온도와 같은 비교적 고온에서 B_2O_3 와 같은 산화물로 변환되어 제올라이트의 supercage에 존재함으로써 산

성도(acidity)가 조절되어 메탄을 분해반응에 영향을 미치는 것으로 제안되고 있다. 또한 레이저-라만 분광기를 이용한 실험[5] 역시, 붕소산화물이 톨루엔의 흡착 및 활성화에는 영향을 미치지 못하고 오직 메탄을 분해반응에만 관여하는 것으로 발표하고 있다. 한편, ESR 및 동위원소를 이용한 연구[6]에서는 *supercage*에 존재하는 붕소가 촉매의 코킹(coking)속도를 저하시키는 동시에 제올라이트 *supercage* 내의 강염기점을 약화시켜 메탄을 분해반응의 양상을 변화시킬 것이라는 제안을 하고 있다. 최근에, Moon 등[13]은 메탄을 분해반응 실험을 통하여, 첨가된 붕소가 메탄을 분해반응의 생성물인 포름알데히드의 'further decomposition'을 억제하나, 이 기능이 스타이렌 선택도 증진과는 직접적인 관계가 없음을 확인하였다.

이상에서 살펴 본 바에 의하면, 붕소의 역할은 매우 다양함을 알 수 있으며, 그 중에서도 촉매의 산특성 또는 염기특성에 미치는 영향 또한 적지 않을 것으로 예상된다. 그럼에도 불구하고 아직 붕소첨가에 의한 알칼리금속 이온교환 제올라이트 X 촉매의 산 및 염기특성의 변화를 직접 조사한 연구결과는 보고되고 있지 않다.

그러므로 본 연구에서는 적외선분광기(IR) 및 열탈착기법(TPD)을 사용하여, 톨루엔의 촉매알킬화반응에 활성이 좋은 K-, Rb- 및 CsX의 산 및 염기특성에 미치는 붕소의 첨가영향을 조사하고자 한다.

2. 실험

2-1. 촉매

Union Carbide사의 Linde 13X(NaX)를 0.5 M의 해당알칼리금속의 하이드록시드용액에서 24시간 80°C에서 3회 이온교환시킨 후 충분히 세척하여 120°C에서 건조시켜 KX, RbX 및 CsX를 제조하였다. 이들의 이온교환도는 모두 60% 정도였다. 붕소첨가시료는 Freeman의 방법[1, 5]을 이용하여 제조하였다. 0.5 M의 해당알칼리금속의 하이드록시드용액에 붕산을 첨가하여 PH가 10이 되도록 조절한 후 Linde 13X를 24시간 동안 100°C에서 처리하여 제조하였다. 이 경우에는 세척하지 않고 120°C에서 건조시킨 후 보관하였다. 이 시료들은 KBX, RbBX 및 CsBX로 표시하였다. 제조된 모든 시료들은 사용 전에 공기 중에서 500°C로 약 3시간 처리하여 사용하였다.

한편, 각 시료 중의 일부를 소형연속식반응장치를 이

용하여, 톨루엔/메탄올의 몰비=6, 접촉시간=5g-cat hr/mol, 반응온도=420°C의 조건에서 20시간 반응시켜, 이를 'used sample'로 칭하였다.

2-2. 산성도 및 염기도 측정

2-2-1. IR

각 시료의 산 및 염기특성은 Nicolet 5DX FT-IR을 이용하여 1300-4000 cm⁻¹범위에서 측정하였다. 시료는 wafer 형태로 만들어 사용하였다. 20mg의 촉매를 9 ton/cm²의 압력으로 binder 첨가없이, 즉 self-supported wafer를 만들어 자체 제작한 in-situ IR cell에 넣고 400°C에서 5시간 동안 1×10⁻³ torr의 진공하에서 활성화처리한 후 실온으로 냉각시켰다.

연이어 산성도 및 염기도에 대한 해당 probe molecule의 실온에서의 증기를 각 시료에 10분간 흡착시킨 후 온도를 변화시키면서 1시간 동안 탈착(evacuation)시켜 IR 스펙트럼을 얻었다. 이때 촉매의 산성도의 염기도에 대한 probe molecule로는 각각 피리딘(pyridine)과 피롤(pyrrole)이 사용되었으며, 이들은 진공증류에 의해 정제하여 사용하였다. 촉매의 산도측정에는 이미 피리딘 사용이 보편화되어 있으나, 촉매 염기도측정에 피롤이 사용된 것은 최근의 일이다 [14, 15]. 피롤흡착에 의한 염기도측정은 1980년에 Scokart와 Rouxhet[14]이 산화물 촉매에 처음으로 시도하였으며, 이를 바탕으로 Barthomeuf[15]가 제올라이트에 응용하여 만족할 만한 결과를 얻은 바 있다.

2-2-2. TPD

촉매의 산성도를 측정하기 위한 또 다른 방법으로서 암모니아의 TPD를 이용하였다. 종래의 보편적인 TPD 장치를 사용하였는데, 본 장치의 특성상, 피리딘 또는 피롤과 같이 공기에 예민한 물질을 probe molecule로 사용하기에는 부적합하여 산성도측정에는 암모니아를 사용하였다. 그러나 피롤의 대체 물질로는 적절한 것이 없어 TPD에 의한 염기도측정은 제외하였다.

3. 실험결과

3-1. 산특성

수소형 제올라이트 X(HX)를 다른 시료들과 비교하기 위한 기준시료로 택하여 이의 산성도를 측정하였다. HX에 피리딘을 흡착시킨 후 탈착온도를 높이면서 연속적으로 찍은 IR 스펙트럼을 Fig.1에 나타내었다.

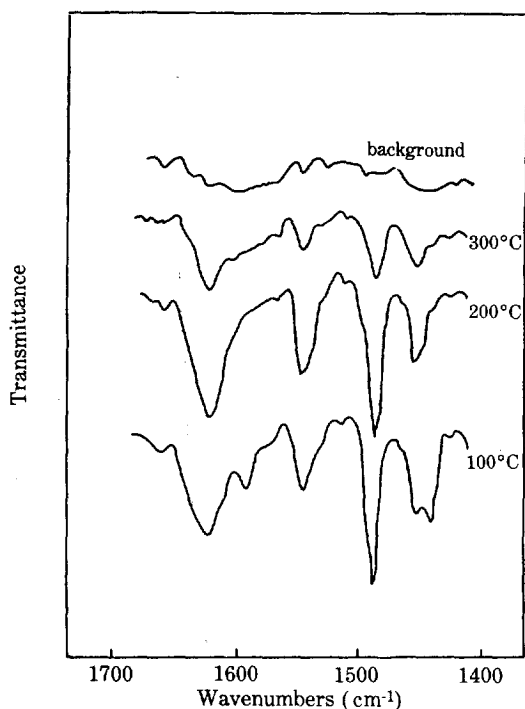


Fig. 1. IR spectra from pyridine adsorbed on HX after evacuation at various temperatures.

Brønsted 산점(B 산점)의 특성밴드인 약 1540 cm^{-1} 와 Lewis 산점(L 산점)의 특성밴드인 1445 cm^{-1} 이 동시에 나타나고 있으며, 탈착온도가 상승됨에 따라 약간의 peak intensity의 감소가 수반될 뿐, 300°C 에서도 상당량 잔존하고 있다. 이는 HX가 비교적 강산성촉매라는 것을 나타내주는 것이다. 한편, 100°C 에서 탈착시킨 경우에는 L 산점에 해당되는 밴드가 두 개로 나타나고 있으나, 온도를 200°C 로 올림으로써 낮은 진동수(1442 cm^{-1})의 밴드는 사라지고 하나로 나타나고 있다. 이 낮은 진동수의 밴드는 이온교환시 잔존하는 13X의 Na^+ 에 의한 L 산점이 형성되기 때문인 것으로 사려된다[16]. 따라서 Na^+ 에 의한 L 산점은 true Lewis acid site보다는 약하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2에는 KX에 대한 IR 결과를 도식하였다. HX와는 달리, B 산점(1540 cm^{-1})은 존재치 않고 오직 L 산점에 해당되는 밴드만이 나타나고 있으며, 200°C 에서 탈착시키면 피크의 크기가 급격히 감소되어 300°C 에서는 모두 소멸됨을 알 수 있다. 이러한 양상은 RbX 및 CsX에서도 비슷하게 나타나고 있다. 이를 동일한 탈착온도에 대해 나타내면 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서

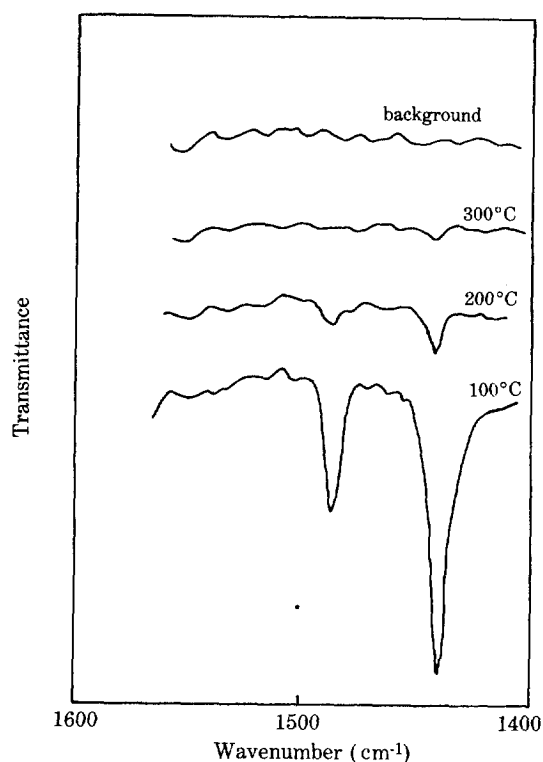


Fig. 2. IR spectra from pyridine adsorbed on KX after evacuation at various temperatures.

알 수 있는 바와 같이, 교환된 양이온반경이 커짐에 따라 산성도가, 특히 강도(strength)면에서 약간씩 감소하고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 Derewinski 등의 알칼리금속 이온교환 ZSM-5 촉매에 대한 IR 결과[17]와도 일치하고 있다.

KX에 붕소가 첨가되면, 첨가되지 않은 시료에서 비교적 크게 나타났던 L 산점의 특성피크마저 급격히 작아지고, 200°C 의 탈착에서도 모든 피리딘의 흡착밴드는 모두 소멸됨을 알 수 있다(Fig. 4). RbBX와 CsBX도 같은 경향을 보이고 있다. 따라서 붕소첨가에 의해 L 산도가 현저히 감소할 뿐만 아니라, 교환된 양이온의 차이에 의한 산성도 차이는 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. Fig. 5는 이러한 양상을 잘 보여주고 있다.

암모니아의 TPD 결과는 Fig. 6과 같다. TPD 곡선의 크기와 형태는 시료에 따라 다소 차이가 있지만, 모두 두 개의 피크를 갖고 있으며 기준시료인 HX 이외는 모두 두 개의 피크가 300°C 이내에 속해 있다. 붕소가 첨가되지 않은 시료의 경우(실선)에는 교환된 양이온반경의 증가에 따라 곡선의 피크높이가 급격히 감소

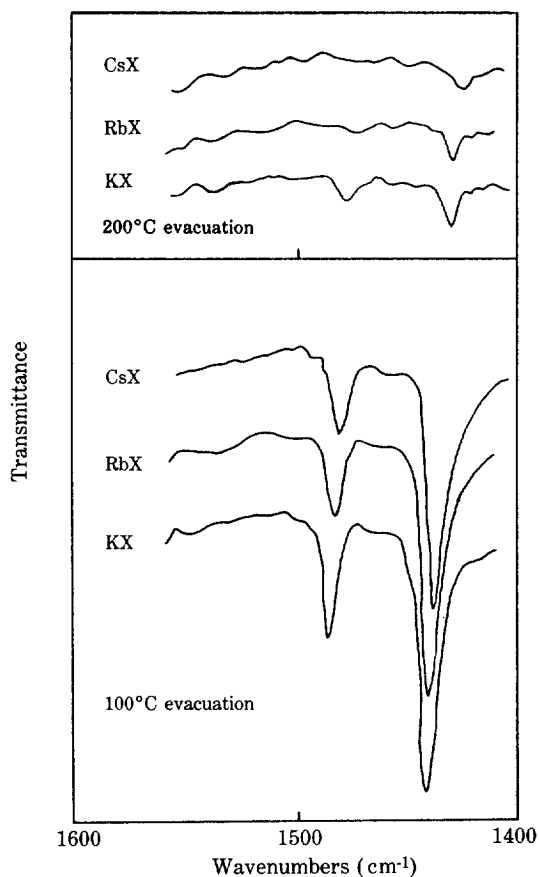


Fig. 3. IR spectra from pyridine adsorbed on samples without boron-promoter.

하고 있으며, 특히 그 감소폭은 Cs의 경우에 대단히 큼을 알 수 있다. 그러나 TPD 곡선의 정점에 해당하는 탈착온도(Tm)의 변화는 거의 나타나고 있지 않다. 이것은 이온반경이 큰 알칼리금속이 교환되면 산점의 수는 크게 감소하는 반면, 강도(strength)면에서는 변화가 없는 것으로 해석된다. 붕소가 첨가되었을 때(점선)에는 첨가되지 않은 경우의 TPD 곡선보다 곡선의 높이가 매우 작아졌고, Tm은 다소 낮아짐을 알 수 있다. 이와 같은 TPD 결과는 앞의 IR 결과(Fig.3과 5)와 좋은 일치를 보이고 있다.

그러나 앞의 IR 결과(Fig.5)로 미루어 보면, 붕소가 첨가된 시료에 대한 TPD 곡선들의 높이는 거의 같을 것으로 예상되었으나, 실제로는 양이온반경에 따른 구분이 뚜렷함을 알 수 있다. 다시 말해서, IR 결과는 양이온반경에 따른 산점의 수 및 세기의 차이는, 붕소가 첨가됨으로써 거의 없어진 것으로 해석되었으나, TPD 결과는 어느 정도 양이온반경에 따른 산성도의

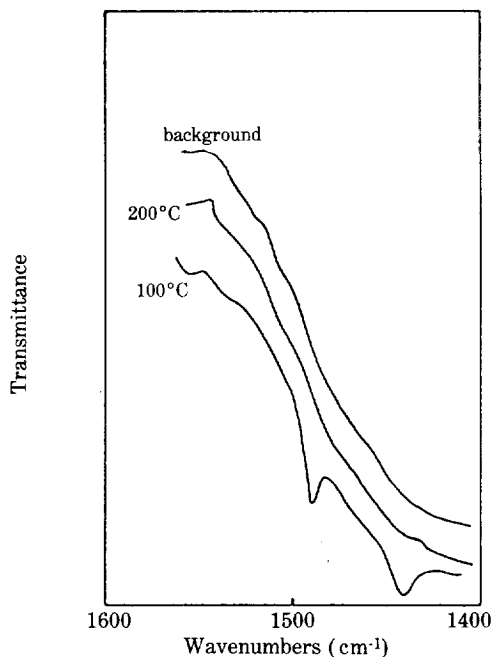


Fig. 4. IR spectra from pyridine adsorbed on KBX after evacuation at various temperatures.

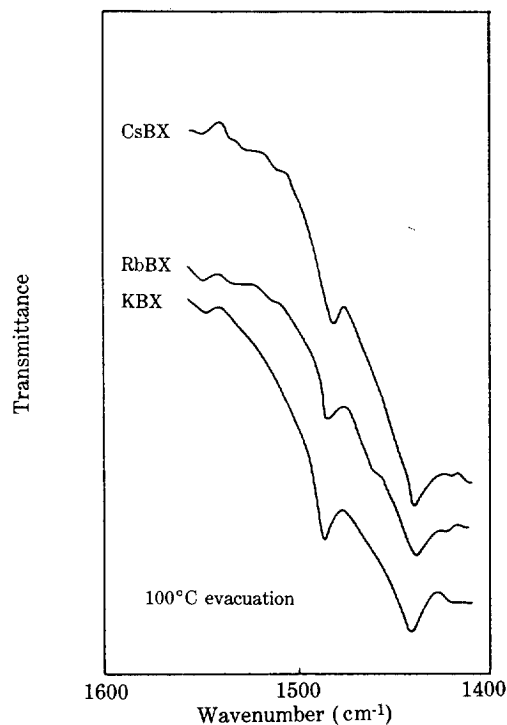


Fig. 5. IR spectra from pyridine adsorbed on samples with boron-promoter.

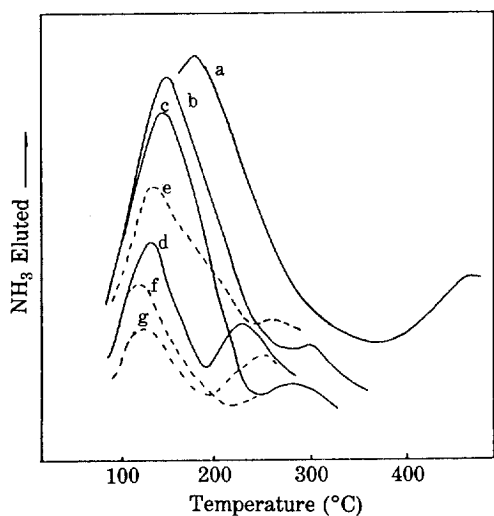


Fig. 6. TPD spectra from ammonia from various samples: (a) HX for comparison, (b) KX, (c) RbX, (d) CsX, (e) KBX, (f) RbBX, (g) CsBX.

차이를 나타내고 있다. 이러한 불일치는 장치의 특성 또는 실험방법상의 차이에 기인하는 것으로 사려된다.

톨루엔의 측쇄알킬화반응에 사용된 촉매의 산특성변

화를 조사한 TPD 결과는 Fig. 7과 같다. Fresh KX에 비해 used KX는 TPD 곡선의 크기, 즉 산점의 수량면에서 대폭 감소하였으나, T_m 의 변화가 없는 것으로 보아 그 세기는 유지되는 것으로 볼 수 있다. 특히 붕소가 첨가된 경우에는 사용 후에도 산도저하가 그리 크지 않음을 알 수 있다(Fig. 7A). CsX, CsBX, RbX 및 RbBX의 경우에도 이와 비슷한 경향을 보이고 있다(Fig. 7B, 7C).

3-2. 열기특성

고체촉매의 열기특성은 산성분자인 피를을 흡착시켜 이를 IR로 분석하는 방법이 매우 효율적인 방법으로 보고되고 있다[14,15]. 수소결합으로 인한 NH 진동밴드의 이동(shift)과 'combination band'의 intensity를 측정함으로써 고체표면의 열기특성을 관찰할 수 있다. 제올라이트의 경우, NH 밴드는 $3300-3200\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 combination 밴드는 2940 cm^{-1} 와 2850 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보고되고 있다[15].

KX, RbX 및 CsX에 피를을 흡착시킨 IR 결과를 Fig. 8에 도시하였다.

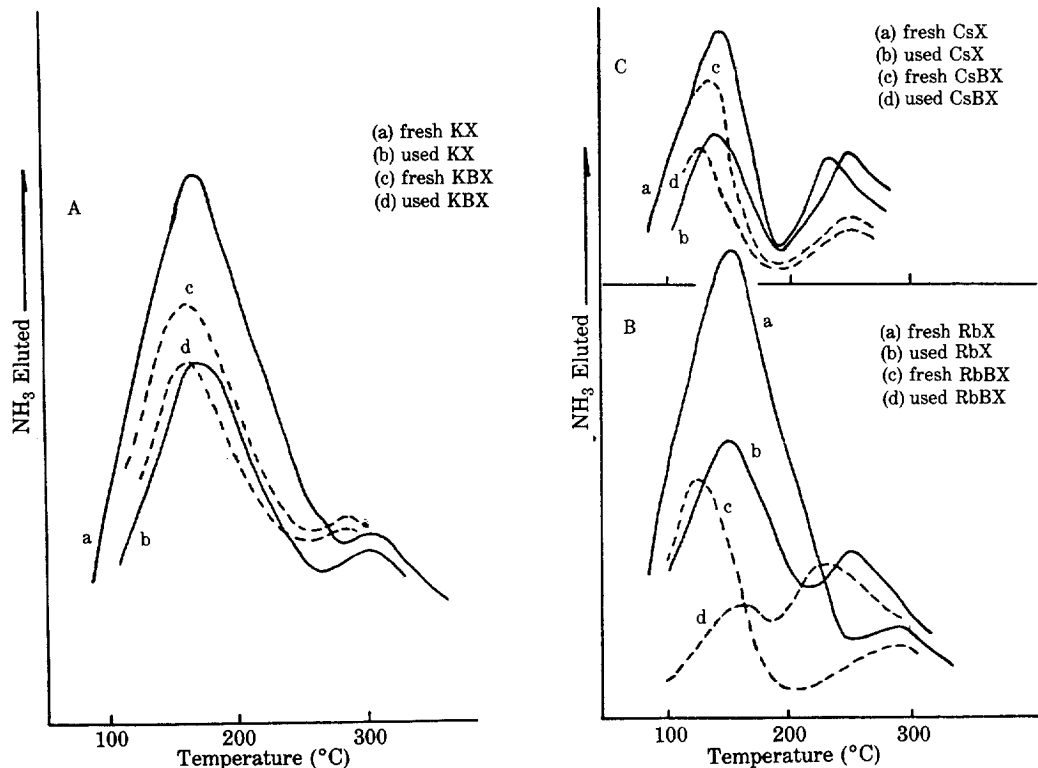


Fig. 7. TPD spectra of ammonia from fresh and used samples.

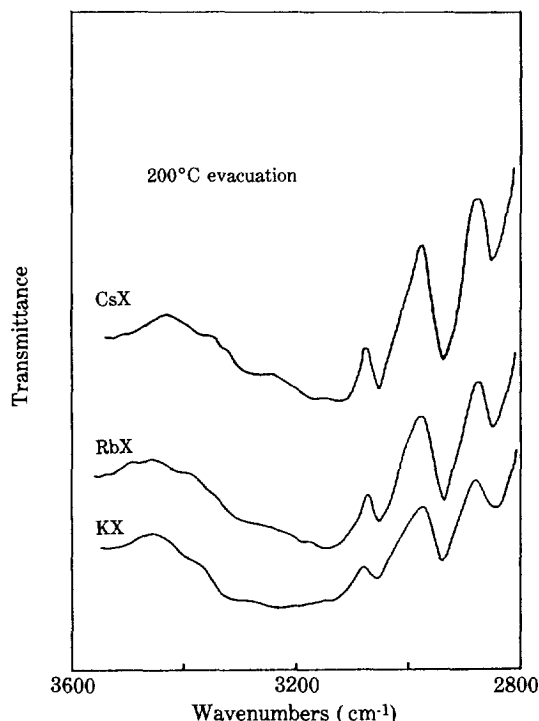


Fig. 8. IR spectra from pyrrole adsorbed on samples without boron-promoter.

NH 신축진동밴드는 양이온반경의 증가에 따라($K \rightarrow Cs$), 점차 낮은 진동수로 이동하고 있으며, combination 밴드인 2940 cm^{-1} 와 2850 cm^{-1} 의 intensity는 강하게 나타나고 있다. 이는 $KX < RbX < CsX$ 의 순으로 강염기성을 띠고 있음을 의미하는 것이다. 이 결과는 Barthomeuf의 연구결과[15]와 잘 일치하고 있다. Fig. 9에서 보면 붕소를 첨가하였을 경우에는 첨가하지 않았을 때 (Fig. 8)와 경향은 거의 같았으나 세기는 약간 감소함을 보여주고 있다. 이는 붕소의 첨가가 KX, RbX 및 CsX의 염기특성에 약간의 영향을 미치고 있다는 것을 시사하는 것으로서, Unland와 Freeman의 제안[6]과 경향은 일치함을 알 수 있었다.

4. 검토 및 고찰

본 실험에 사용된 시료는 공기 중에서 500°C 로 전처리하여 사용하였으므로, 첨가된 붕소는 산화물형태, 즉 B_2O_3 로 제올라이트 supercage 내에 존재할 것으로 생각된다[18]. 그러나 B_2O_3 의 존재로 인한 supercage 내의 톨루엔의 흡착용량에는 거의 영향이 없음을 벤젠

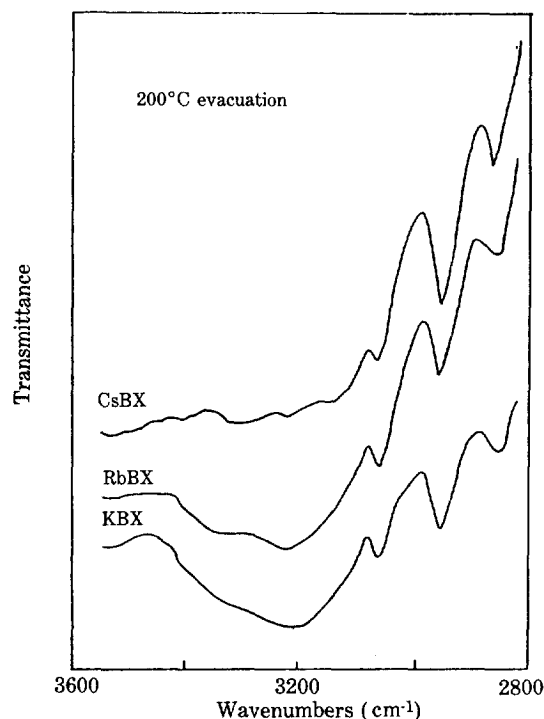


Fig. 9. IR spectra from pyrrole adsorbed on samples with boron-promoter.

에 대한 레이저-라만 실험[5]으로부터 추측가능하다. 따라서 첨가된 붕소에 의한 supercage 내의 공간감소와 같은 영향은 배제할 수 있을 것이다. 이러한 맥락에서 볼 때 첨가된 붕소에 의한 촉매의 산 또는 염기특성의 변화가 메탄올에 의한 톨루엔의 촉매알킬화반응에 민감하게 작용할 것으로 예상된다.

본 실험결과를 요약해 보면, 첨가된 붕소의 역할은 기존의 촉매 산성도를 대폭 감소시키는 반면, 반응 중의 산성도 감소현상을 어느 정도 억제하는 것이고 (Fig. 5-7 참조), 염기특성에는 약간의 영향밖에 미치지 못하는 것 (Fig. 9 참조)으로 나타나고 있다.

이미 서론에서 언급한 바와 같이, Unland와 Freeman[6]은 붕소가 강염기점의 일부를 약화시키는 것으로 추측 제한한 바 이는 본 실험의 결과와 경향이 일치하는 것으로 생각된다. 또한 붕소가 촉매의 코킹속도를 저하시킨다는 이들의 주장은 본 결과와 관련지어 볼 때 매우 합리적인 것으로 판단된다. 다시 말해서 fresh sample의 경우 붕소가 첨가되면 산도가 상당량 감소되는 데 이로 말미암아 반응초기의 코킹이 대폭 저하되고, 붕소에 의한 반응 중의 산도감소 억제현상으로

전체적인 코킹속도는 상당량 감소하는 것으로 보인다.

Unland와 그의 동료들[4-6]은 분석기기를 이용한 실험결과를 통하여, 붕소첨가는 톨루엔의 흡착에는 영향을 주지 못하고 오직 메탄올의 분해반응에만 관여하여 스타이렌의 선택도가 증진될 것이라는 결론에 도달하고 있다. 그러나 이들의 실험은 실제적인 반응분위기와는 매우 상이한 분위기에서 수행되었음에 유의해야 될 것이다. 최근에 Moon 등[13]은 촉매알킬화반응과 유사한 분위기하에서 행한 메탄올 분해반응실험을 통하여, 붕소가 첨가된 시료에서는 메탄올 분해반응의 1차 생성물인 포름알데히드가 'further decomposition'되어 나타나는 일산화탄소의 수율이 급격히 감소하는 현상을 확인할 수 있었다. 그러나 이와 같은 포름알데히드의 further decomposition이 현저하게 억제됨에도 불구하고, 붕소가 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우 모두, 톨루엔의 촉매알킬화반응의 'true alkylating agent'로 알려지고 있는[3, 9] 포름알데히드의 수율에는 거의 변화가 없었음을 확인하였다. 이러한 결과를 근거로 하여, 이들은 첨가된 붕소가 메탄올 분해반응에 관여함은 틀림없으나, 이 효과가 스타이렌의 선택도 증진에 직접 관여하는 것은 것으로 제안하고 있다.

결국, 첨가된 붕소는 톨루엔의 흡착상태에 깊이 관여하는 것으로 추론할 수 있는 데, 이 톨루엔 흡착에 대한 붕소첨가효과를 Itoh 등[9]의 양자화학적 'configuration model'에 적용하면 톨루엔의 벤젠고리는 산점에 흡착되어 안정화되는 동시에 촉매인 메틸기는 염기점에 의해 활성화되어 이 활성화된 메틸기를 포름알데히드가 공격함으로써 톨루엔의 촉매알킬화반응이 진행된다고 볼 수 있다.

이 이론은 실험적으로 입증되고 있으므로[10-12], 매우 타당한 것으로 사려된다. 본 실험에서 붕소가 첨가되면, 촉매 산성도가 급격히 감소되고 염기특성은 약간의 변화밖에 없음을 알았다. 이러한 산성도 감소가 상대적으로 톨루엔의 촉매활성화에 기여하는 것으로 기대된다.

즉, 붕소는 앞의 'configuration model'에 적합한 configuration을 조성하는 역할을 담당하는 것으로 볼 수 있다. 다시 말해서 산점은 톨루엔의 벤젠고리를 흡착하고 염기점은 촉매를 활성화시키는 데, 이때 염기도가 산성도보다 상대적으로 강하면 촉매의 활성화가 촉진됨으로, 고리알킬화반응보다는 촉매알킬화반응이 선택적으로 진행될 수 있을 것이다. 이러한 맥락에서 볼 때, 본 실험에 이용된 시료 중에서 산성도가 가장 낮은 반면 염기성이 가장 강한 CsBX의 경우 스타이렌의

선택도가 향상되었다는 사실[1, 12]과 비교적 강산성을 띠는 H형 또는 2가 이상의 양이온이 교환된 제올라이트에서는 촉매알킬화보다는 고리알킬화반응이 선택적으로 진행되어 자일렌이 주 생성물로 얻어졌다는 사실[19]은 매우 자연스러운 일이다.

앞의 논의를 종합해 보면, 첨가된 붕소화합물은 전처리시 붕소산화물로 변환되어 supercage에 존재하고 이로 말미암아 산성도가 감소되어 톨루엔의 촉매활성화에 기여함으로써 스타이렌의 선택도를 향상시킬 뿐 아니라, 코킹속도가 저하되는 결과를 가져오는 것으로 보인다.

5. 결 론

본 연구에서 얻어진 결과를 종합하면 다음과 같다.

1. 이온반경이 비교적 큰 알칼리금속(K, Rb, Cs)이 이온교환된 제올라이트 X에는 Lewis 산점만이 존재하며, 산성도는 양이온반경의 증가에 따라 감소한다 ($KX > RbX > CsX$).
2. 염기도는 양이온 크기가 증가함에 따라 증가한다 ($KX < RbX < CsX$).
3. 붕소가 첨가되면 산성도는 급격히 감소하고 염기도는 거의 변화가 없다.
4. 톨루엔의 촉매알킬화반응시 촉매에 붕소를 첨가함으로써 촉매의 산성도 저하를 억제할 수 있었다.
5. 위의 (3)과 (4) 결과에 의해, 붕소첨가에 의한 코킹속도 저하현상을 설명할 수 있었다.
6. 본 결과들을 Itoh의 모델에 적용하여 스타이렌의 선택도를 향상시키는 붕소의 역할을 설명할 수 있었다.

감 사

연구비를 지원하여 준 한국과학재단에 심심한 사의를 표하며 이와 아울러 이 논문은 이재성 교수의 정년퇴임을 기념하기 위한 논문임을 알립니다.

REFERENCES

1. Unland, M.L. and Barker, G.E.: U.S. Patent, 4, 115, 424 (1978).
2. Unland, M.L. and Barker, G.E.: U.S. Patent, 4, 140, 726 (1979).
3. Yashima, T., Sato, K., Hayasaka, T., and Hara, N.: *J. Catal.*, **26**, 3 (1972).
4. Unland, M.L.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 580 (1978).

5. Freeman, J.J. and Unland, M.L.: *J. Catal.*, **54**, 183 (1978).
6. Unland, M.L. and Freeman, J.J.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 1036 (1978).
7. Tanabe, K., Takashi, O., and Hattori, H.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **7**(3), 347 (1977).
8. Sodesawa, Y., Kimura, I., and Nozaki, F.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**(8), 2431 (1979).
9. Itoh, H., Miyamoto, A., and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **64**, 284 (1980).
10. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K., and Miyamoto, A.: *J. Catal.*, **72**, 170 (1982).
11. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K., and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **79**, 21 (1983).
12. Moon, S.K., Kang, S.C., Seo, K.T., and Chang, Y.W.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**, 9 (1986).
13. Moon, S. K., Kim, H. J., Seo, K. T., and Paek, S. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **25**, 601 (1987).
14. Scokart, P.O. and Rouxhet, P.G.: *Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **76**, 1476 (1980).
15. Barthomeuf, D.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 42 (1984).
16. Watanabe, Y. and Habgood, H. W.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 3006 (1968).
17. Derewinski, M., Haber, J., and Ptaszynski, J.: Proc. 7th Int. Zeolite Conference, 957 (1986).
18. Cotton, F.A. and Wilkinson, G.: "Advanced Inorganic Chemistry", 2nd ed., Interscience Publishers, New York (1966).
19. Yashima, T., Amhad, H., Yamazaki, K., and Hara, N.: *J. Catal.*, **16**, 273 (1970).