

ZSM-5 촉매상에서의 메탄올 전환반응에 관한 연구

우명우* · 이현구

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 8월 16일 접수, 1989년 7월 12일 채택)

A Study of Methanol Conversion Reaction over ZSM-5 Catalyst

Myung-Wu Woo* and Hyun-Ku Rhee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received 16 August 1988; accepted 12 July 1989)

요 약

ZSM-5 촉매를 제조하고 메탄올 전환반응에 적용하여 반응 속도에 관한 실험연구를 수행하였다. ZSM-5 촉매상에서의 메탄올 전환반응에서는 많은 종류의 탄화수소들이 생성되는 데, 본 연구에서는 접촉 시간을 조절하여 주로 C_2 , C_3 및 C_4 탄화수소들이 생성되는 조건하에서 반응실험을 수행하였으며 lumping의 개념을 적용하여 이 경우의 반응 경로와 각 반응의 속도상수들을 결정하였다. 이로부터 메탄올이 dimethyl ether로 변환되어 평형상태를 유지하면서 C_2 및 C_4 탄화수소들이 병행반응으로 생성되고, 생성된 C_2 및 C_4 탄화수소들로부터 C_3 탄화수소가 생성되는 것으로 추정되었다.

Abstract—The kinetics of the methanol conversion over a ZSM-5 catalyst were studied. While various hydrocarbons could be produced from methanol conversion, here the contact time were adjusted in such a way that the main products were C_2 , C_3 and C_4 hydrocarbons. Then the concept of lumping was introduced to determine the proper reaction pathway and the related reaction rate constants. This treatment suggests that methanol is first converted to dimethyl ether, which then produces C_2 and C_4 hydrocarbons by parallel reaction paths, and finally C_3 hydrocarbons are produced from the mixture of C_2 and C_4 hydrocarbons.

1. 서 론

미국의 Mobil 석유회사는 기존의 공정에 의하여 석탄으로 제조 가능한 메탄올로부터 한 단계의 공정으로 고 옥탄가의 휘발유를 얻을 수 있는 합성법을 개발하였다[1]. 이 공정에는 ZSM-5 라는 합성 제올라이트가 촉매로 사용된다. 현재까지 연구된 바로는 ZSM-5 촉매가 위의 공정 뿐만 아니라 다른 여러 가지 공정에 대하여도 유용한 촉매로 알려져 있다[2].

획기적인 Mobil 공정의 개발에 따라 메탄올 전환반응에 대하여 다양한 반응연구가 많이 진행되어 왔으나, 메탄올 전환반응으로부터 100종류가 넘는 많은 성분이 생성되기 때문에 연구성과가 부진한 상태이다[3-6]. 메탄올로부터 탄화수소를 생성시키기 위해서는 첫단계인 C-C 결합이 이루어져야 하는 데, 이에 대해서도 아직 정확한 메카니즘이 규명되지 못하고 있다. 특히 반응 경로나 반응 속도에 관하여는 연구결과가 극히 미진한 상태이다.

최근에 와서는 탄화수소 중에서 올레핀에 대하여 많은 관심이 모여지고 있는 데[7-9], 이는 올레핀의 용도

*현주소 : 순천대학 고분자공학과

가 다양하고 경제적으로도 그 가치가 높기 때문이다. ZSM-34 촉매는 ethylene 및 propylene의 수율을 증가시킨다고 알려져 있으나, 제조기간이 길고, 촉매의 비활성화(deactivation)가 크게 문제되고 있다[10]. 한편 ZSM-5를 제조하여, 여러 가지 금속으로 함침시키면 촉매의 산도는 감소하지만 이 촉매상에서 ethylene 및 propylene의 수율이 높아진다는 연구보고도 있다[11]. 이러한 연구결과로 C_2-C_4 올레핀의 수율을 80%까지 높일 수 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 메탄올 전환반응에 대한 반응 속도론적인 연구의 일환으로 H-ZSM-5 촉매를 제조하여 그 특성을 조사하고, 촉매의 반응성에 대한 연구를 수행하였다. 또한 여러 가지 반응물이 있는 반응계에서 생성 및 소멸의 추이가 비슷한 성분들을 모아 몇 개의 가상 성분(lumped classes)으로 나누고, 이들로 반응계를 간단히 표현하여, 주어진 반응계를 해석하는 방법인 lumping의 개념을 이용하여[12-14], 주로 저급 올레핀이 생성되는 반응조건하에서 반응 경로 및 반응 속도에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조 및 특성분석

ZSM-5의 제조원료로는 결정의 구조를 이루는 silica와 alumina 외에 기공의 골격을 형성하여 주는 organic base로 TPAH(tetrapropylammonium hydroxide)를 사용하였으며 촉매의 제조는 이미 문헌에 보고된 방법에 의거하였다[15, 17].

제조된 촉매에 대하여 X-선 회절분석 및 주사전자현

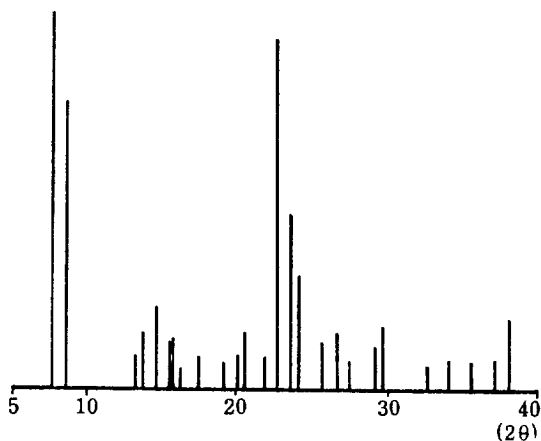


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the H-ZSM-5 under investigation.



Fig. 2. Scanning electron microgram of the H-ZSM-5 ($\times 10^4$).

미경(SEM) 분석을 실시하여 Fig.1 및 2의 결과를 얻었으며, 이로부터 촉매는 ZSM-5의 구조를 지니며 그 결정성이 양호함을 알 수 있었다. 또한 X-선 형광 분석으로 촉매에 대한 Si/Al의 원자비를 측정하여 29의 값을 얻었으며 BET 법으로 측정한 표면적은 $315 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

2-2. 반응 실험장치

실험에 사용한 장치의 구성은 Fig.3에 보인 바와 같

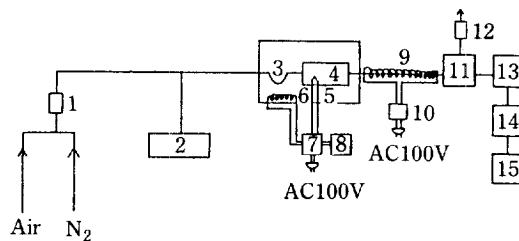


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1. Rotameter | 2. Microfeeder |
| 3. Pre-heating Zone | 4. Reactor |
| 5. Thermocouple (C/A) | |
| 6. Heater | 7. Temp. Controller |
| 8. Recorder | 9. Post-heating Zone |
| 10. Transformer | 11. Sampling Loop |
| 12. Flowmeter | 13. GC |
| 14. Recorder | 15. Integrator |

다. 반응물인 메탄올의 운반기체로 질소를 이용하였으며 촉매의 재생을 위하여 압축공기를 사용하였다. 반응물인 메탄올은 microfeeder를 이용하여 일정한 속도로 주입하였다. 반응기는 4mm의 내경을 갖는 스테인레스 관으로 제작하였으며, 전기로 안에 설치하고 온도를 제어하였다. Sampling valve에서 시료가 응축되지 않도록 가열장치를 설치하였다. 생성물의 분석을 위하여 gas chromatograph(F.I.D.)를 사용하였는데, column으로는 Porapak Q와 Carbowax-20 M의 column들을 직렬로 연결한 것을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 반응성

촉매의 활성을 검사하기 위하여, 먼저 순수한 메탄올을 촉매층에 공급하면서 400°C에서 반응시켜 생성물의 시료를 분석한 결과 Fig. 4에 나타난 크로마토그램을 얻었다. 함께 나타난 T.C.D. 크로마토그램은 물의 긴 tailing 현상을 보이고 있다.

ZSM-5 촉매는 다른 촉매들에 비하여 비활성화가 서서히 일어나는 것으로 알려져 있다[18]. 본 실험에서는 반응시간에 따른 촉매활성의 변화를 측정하여 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. 이 결과로부터 메탄올의 전환율은 시간이 상당히 경과하여도 별로 변화하지 않으나, 생성물 중에서 dimethyl ether의 분율이 높아지는 것은 올레핀으로의 선택도가 감소되는 것으로 판단할 수 있다. 이 점을 고려하여 올레핀에 대한 선택성이 유지되도록 촉매반응 지속시간이 2시간을 넘지 않는 범위에서 반응 실험을 행하였다.

3-2. 반응 실험결과

접촉시간을 변화시켜 가면서 메탄올 전환반응 실험을

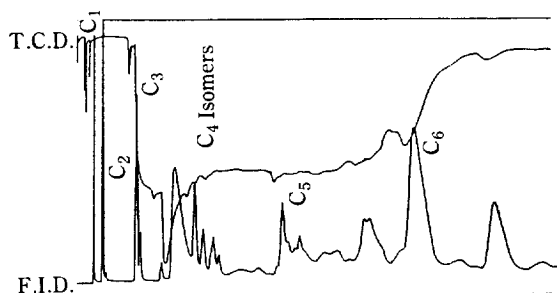


Fig. 4. Chromatogram for the product sample taken from methanol conversion to hydrocarbons over H-ZSM-5 catalyst at 400°C.

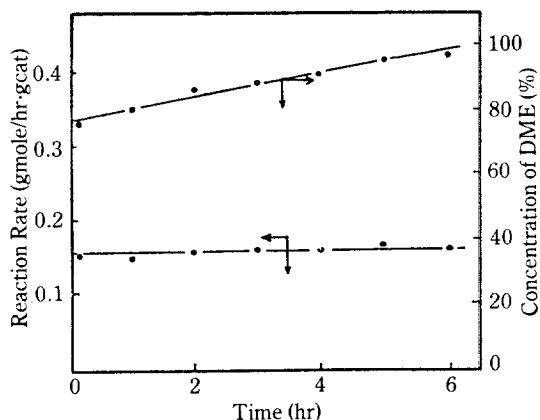


Fig. 5. Catalytic activity of the H-ZSM-5 as a function of time (DME: dimethyl ether).

실시한 결과 저급 올레핀이 주로 생성되는 체류시간은 0.01-1.0 hr gcat/gmol의 범위인 것으로 관찰되었다. 이 범위 내에서 접촉시간을 적절하게 조절하면서 메탄올 전환반응 실험을 수행하여 Fig. 6으로부터 10가지의 5가지 다른 반응 온도에서의 결과를 얻었다. 이들 그림에서 C₂는 ethylene과 ethane을 합하여 나타낸 것이고, C₃에는 propylene과 propane을 포함시켰으며, C₄는 iso-butene, 1-butene, trans-2-butene, cis-2-butene 및 butane을 합하여 나타낸 것이다. 이들 농도는 mol%로 표시하였는데, ethane, propane 및 butane은 각각 미량씩 생성되었다. 각 성분의 개별농도를 표시하지 않고 이와 같이 몇 개의 성분을 묶어서 나타낸 것은 다음에 논의하고자 하는 lumped model에 적용하기 위한 것이다.

또한 그림으로부터 메탄올과 dimethyl ether는 일정한 비를 유지하면서 다음 반응으로 진행되는 것을 알 수 있는데 이는 두 성분이 반응과정에서 대체로 평형 상태를 유지하기 때문인 것으로 이해된다.

3-3. 반응 경로 및 반응 속도상수

메탄올 전환반응계의 반응 경로 및 반응 속도식을 추정하기 위하여 lumping의 개념을 도입하였다. 즉 반응 실험결과로부터 생성 및 소멸의 추이가 비슷한 성분들끼리 모아 가상성분들(lumped classes)을 정하고, 이렇게 정해진 몇 개의 가상성분들 사이에 반응 경로를 설정하여 반응 속도론적 견지에서 그 타당성을 검증하는 방법으로 적절한 반응 경로를 추적하였다. 이때에 반응차수는 실험에 의하여 결정되어야 하나 본 연구의 대상 계와 같이 많은 성분으로 구성되는 계의 경우에는

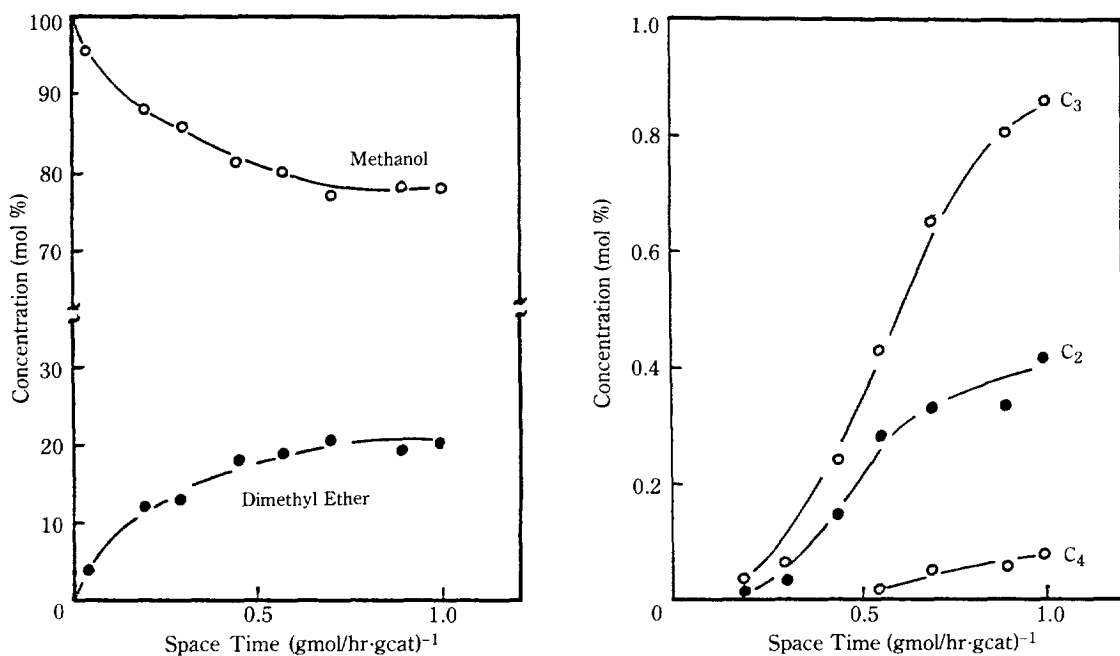


Fig. 6. Effect of the space time on methanol, dimethyl ether and light olefin concentrations at 325°C.

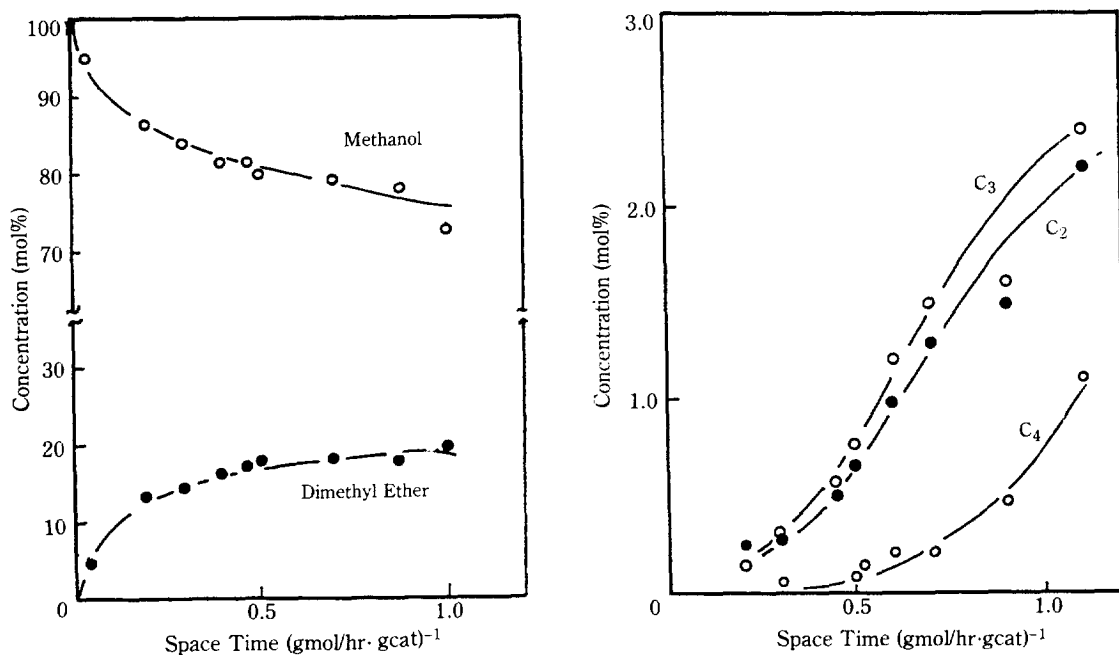


Fig. 7. Effect of the space time on methanol, dimethyl ether and light olefin concentrations at 340°C.

반응 경로조차 명확하지 않으므로 대개 몇 개의 가상성분을 취하여 반응 경로를 설정하고 각 반응을 1차 반응으로 가정하여 해석하는 것이 통례이다[12-14].

반응 실험의 결과로부터 11개의 성분이 관찰되는 데

이들을 적절하게 조합하여 가상성분을 선정하였으며 이들 사이의 반응 경로를 설정하고 각각의 단계를 1차 비가역 반응으로 간주하여 그 반응 속도를 실험결과와 비교, 검토함으로써 반응 속도상수들을 결정하였다. 위와

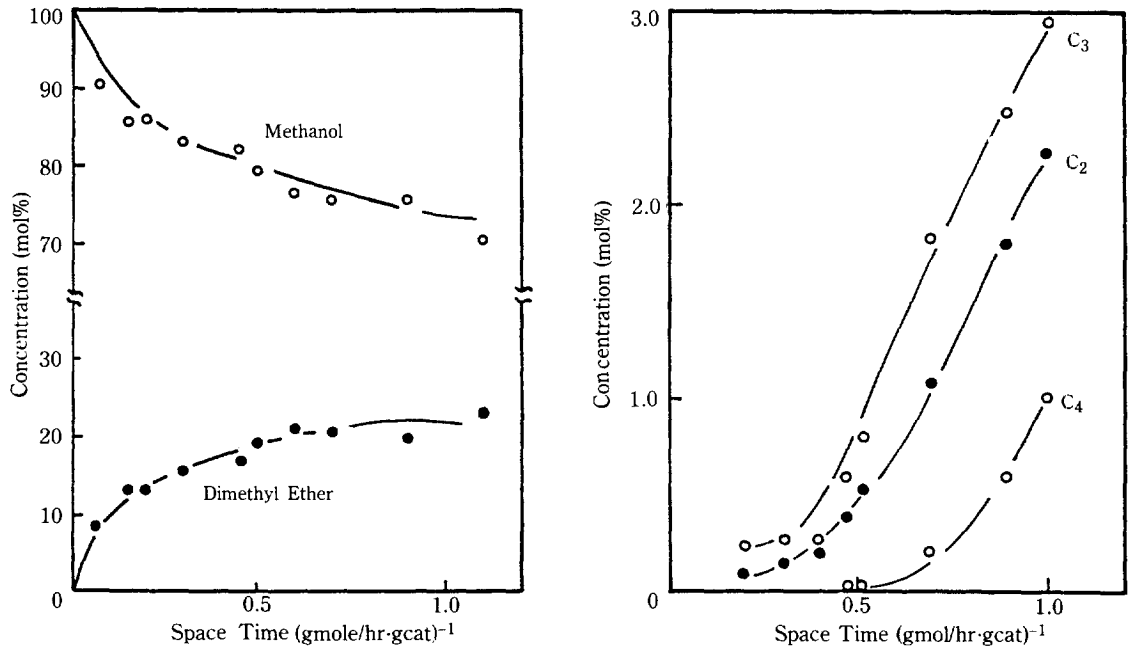


Fig. 8. Effect of the space time on methanol, dimethyl ether and light olefin concentrations at 350°C.

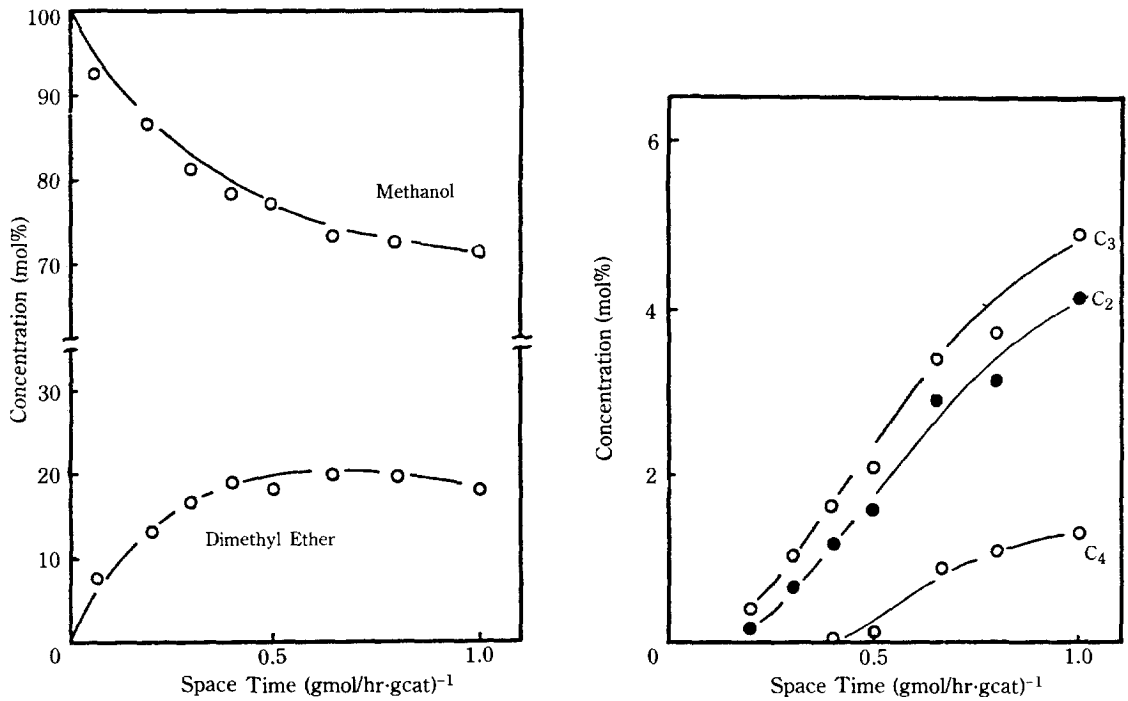


Fig. 9. Effect of the space time on methanol, dimethyl ether and light olefin concentrations at 360°C.

같이 결정된 반응 속도상수의 값들이 모두 물리화학적
으로 의미가 있고 온도에 따라서 증가하는 것으로 나타
날 때 그에 대응하는 반응 경로는 가능성이 있는 것으

로 처리하였다. 또한 반응 속도상수는 Arrhenius 식으
로 표현된다고 보아 온도에 따른 Arrhenius plot 가 직
선성을 나타내면 제시된 반응 경로가 타당한 것으로 판

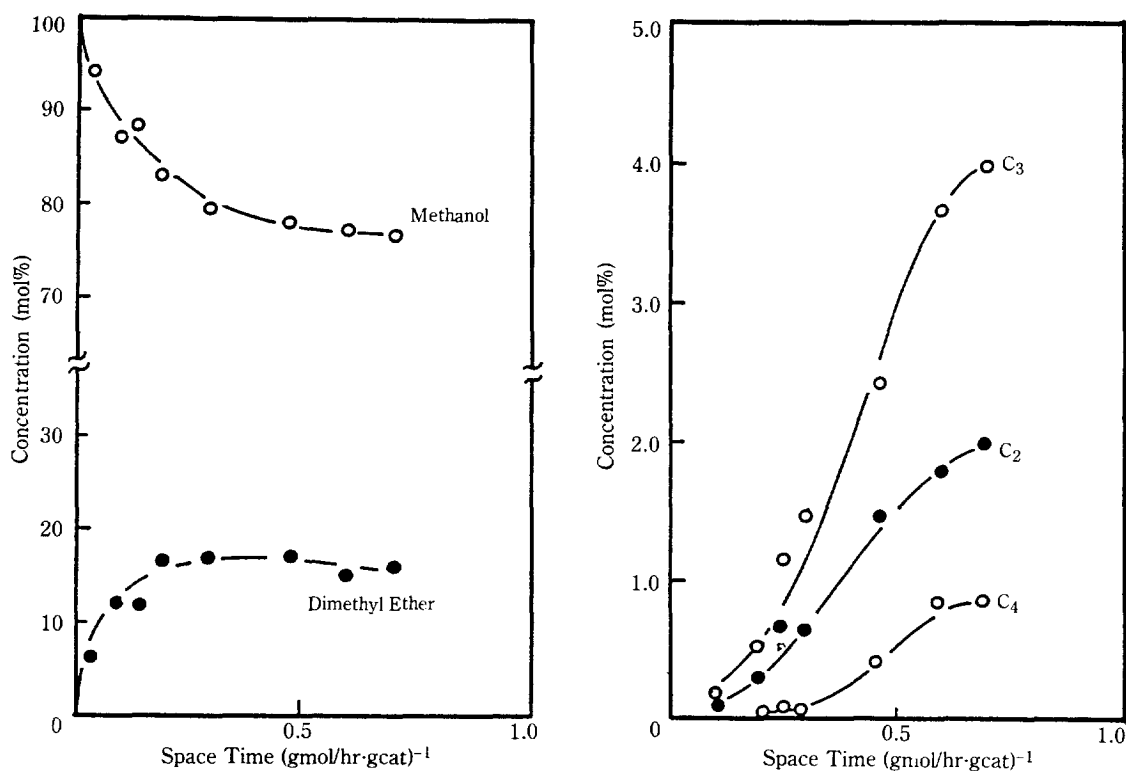


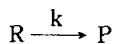
Fig. 10. Effect of the space time on methanol, dimethyl ether and light olefin concentrations at 375°C.

별하였다.

20여 종류의 반응 경로를 설정하여[19] 각각의 경우에 대한 반응 속도상수를 다변수 선형 회귀분석 방법 [20, 21]으로 결정하였으며, 그 중에서 타당성이 있는 lumped model로 판별된 것들을 단계별로 정리하면 다음과 같다.

3-3-1. Lumped model I

본 연구의 실험결과와 문헌[3-9]에 의하면 메탄올과 dimethyl ether의 평형 혼합물로부터 탄화수소들이 생성되는 것으로 추정되는 데 이에 근거하여 첫단계로 메탄올과 dimethyl ether를 하나의 가상성분으로 보고 나머지 탄화수소들을 모두 하나의 가상성분으로 보는 다음과 같은 lumped model을 설정하고 그 타당성을 조사하였다.



R : methanol + dimethyl ether

P : C₂ + C₃ + C₄

이 모델에 실험결과를 적용하여 선형 회귀분석에 의하여 Table 1과 같은 반응 속도상수 값들을 얻었다.

Table 1. Reaction rate constant of the lumped model I at various temperatures

Temperature (°C)	k(cm ³ /hr-gcat) × 10 ²
325	1.36
340	5.24
350	6.24
360	10.45
375	33.10

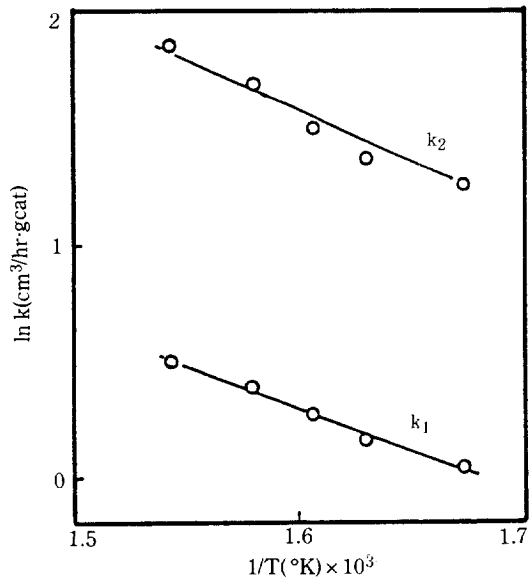
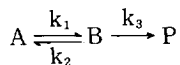
이 결과를 보면 온도에 따라서 반응 속도상수의 값들이 일련적으로 증가하므로, 2개의 가상성분으로 구성되는 위의 lumped model이 의미를 갖는다고 볼 수 있다.

3-3-2. Lumped model II

Lumped model I로 표현된 반응 경로는 여러 성분들이 존재함에 비추어 지나치게 단순화된 모델이므로 한 단계 더 진보하기 위하여 다음과 같은 반응 경로, 즉 메탄올이 변화하여 dimethyl ether를 생성하는 1차 가역반응을 설정하여 다음의 모델을 검토하였다.

Table 2. Reaction rate constant of the lumped model II at various temperature

Temp. (°C)	325	340	350	360	375
Rate Const.					
$k_1(\text{cm}^3/\text{hr}\cdot\text{gcat})$	1.05	1.18	1.30	1.484	1.65
$k_2(\text{cm}^3/\text{hr}\cdot\text{gcat})$	3.83	3.91	4.38	5.79	6.57
$k_3(\text{cm}^3/\text{hr}\cdot\text{gcat})$	0.10	0.30	0.51	0.54	0.59

**Fig. 11. Arrhenius plots for the rate constants of the reactions between methanol and dimethyl ether.**

A : methanol
B : dimethyl ether
P : $C_2 + C_3 + C_4$

이 경우에 반응 속도상수를 결정하는 방법으로 다변수 회귀분석 방법을 적용하여 속도상수를 구한 결과 Table 2에 보인 값들을 얻었다. 이 경우에도 반응 속도상수 값들이 온도에 따라 증가하고 있어 제시된 반응 경로가 가능성이 있는 것임을 알 수 있다. 특히 k_1 과 k_2 에 대하여 Arrhenius plot을 작성한 결과 Fig. 11에 보인 바와 같이 양호한 직선성을 보이고 있는 점을 주목할 만하다.

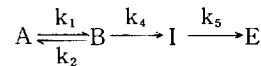
3-3-3. Lumped model III

한편 위의 가상성분 P는 9개의 성분을 포함하고 있는 바 이들을 더 분류하여 좀 더 세밀한 반응 경로를

Table 3. Reaction rate constant of the lumped model III at various temperature

Temp. (°C)	325	340	350	360	375
Rate Const.					
$k_1(\text{cm}^3/\text{hr}\cdot\text{gcat})$	1.05	1.18	1.30	1.54	1.65
$k_2(\text{cm}^3/\text{hr}\cdot\text{gcat})$	3.82	3.97	4.37	4.49	6.58
$k_4(\text{cm}^3/\text{hr}\cdot\text{gcat})$	0.086	0.21	0.35	0.54	0.62
$k_5(\text{cm}^3/\text{hr}\cdot\text{gcat})$	0.905	0.950	1.03	1.17	1.41

추적할 필요가 있다. 한 가지 방법은 탄소수를 기준으로 하여 가상성분을 취하는 것인데 이 경우에 여러 가지 반응 경로 중에서 가능성을 보인 것이 다음의 Lumped model III이다.

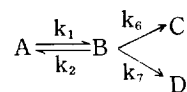


A : methanol
B : dimethyl ether
I : $C_2 + C_4$
E : C_3

이 모델에 실험결과를 적용하고 앞에서와 같이 다변수 회귀분석 방법으로 각 단계의 반응 속도상수를 구하여 Table 3의 결과를 얻었다. 이 결과에서 메탄올과 dimethyl ether 사이의 가역반응 속도상수 k_1 과 k_2 가 앞에서의 결과와 거의 일치하고 있으며, 반응 속도상수 k_5 의 Arrhenius plot도 Fig. 12에 나타낸 바와 같이 좋은 직선성을 보이고 있으므로 lumped model III는 적절한 반응 경로를 나타내고 있는 것으로 추정된다.

3-3-4. Lumped model IV

Lumped model III에서 성분 I가 C_2 와 C_4 로 구성되어 있는 점을 고려하여 여러 가지 반응 경로를 설정하여 검토하였는데 가장 타당성 있게 나타난 것은 다음과 같다.



A : methanol
B : dimethyl ether
C : C_2
D : C_4

이때에도 앞에서 언급한 다변수 회귀분석 방법을 이용하여 반응 속도상수를 구한 결과 Table 4의 자료를 얻을 수 있었다. 이 결과를 보면 반응 속도상수 값들이

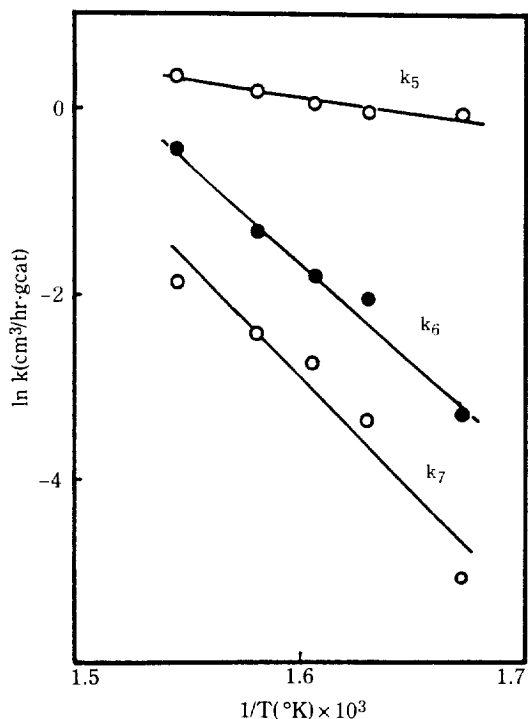
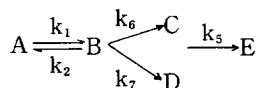


Fig. 12. Arrhenius plots for the rate constants of the reactions producing hydrocarbons.

온도에 따라 일련적으로 증가하고 있어 제시된 반응 경로가 가능성이 있음을 알 수 있다. 더 나아가서 반응 속도상수 k_6 와 k_7 에 대한 Arrhenius plot가 Fig. 12에 나타난 바와 같이 양호한 직선성을 보이므로 이 모델의 타당성이 입증되었다고 하겠다.

이상의 과정에서 관찰된 결과를 종합하여 전체 반응 경로를 다음과 같이 나타낼 수 있으며 관련된 반응 속도상수들을 정리하면 Table 5와 같다. 여기에서는 반응물의 농도를 mol%로 나타내었기 때문에 반응 속도상수들은 gmole/hr gcat의 단위를 갖게 된다. 이들 반응 속도상수 값들에 대한 Arrhenius plot는 Fig. 12에 보인 바와 같이 우수한 직선성을 나타내고 있다.



- A : methanol
B : dimethyl ether
C : C_2
D : C_4
E : C_3

Table 4. Reaction rate constant of the lumped model IV at various temperature

Temp. (°C)	325	340	350	360	375
Rate Const.					
k_1 (cm ³ /hr-gcat)	1.05	1.18	1.30	1.46	1.64
k_2 (cm ³ /hr-gcat)	3.85	4.02	4.51	5.58	6.49
k_6 (cm ³ /hr-gcat)	0.034	0.130	0.157	0.255	0.644
k_7 (cm ³ /hr-gcat)	0.0058	0.037	0.069	0.0875	0.142

Table 5. Reaction rate constant of the lumped model V at various temperature

Temp. (°C)	325	340	350	360	375
Rate Const.					
k_1 (cm ³ /hr-gcat)	1.05	1.18	1.30	1.48	1.65
k_2 (cm ³ /hr-gcat)	3.85	3.97	4.51	5.58	6.49
k_6 (cm ³ /hr-gcat)	0.034	0.133	0.157	0.255	0.644
k_7 (cm ³ /hr-gcat)	0.0058	0.037	0.069	0.0875	0.142
k_5 (cm ³ /hr-gcat)	0.905	0.952	1.03	1.17	1.41

위의 반응 경로를 실험적으로 검증하기 위하여 촉매층에 중간 생성물들을 반응물로 주입하여 생성물을 확인하는 실험을 행하였다. 예를 들어 ethylene을 공급하여 propylene이 많이 생성되는 것을 관찰하였고, butene을 반응물로 주입하였을 경우에도 propylene이 많이 생기는 것을 확인하였다. 또한 ethylene과 butene을 혼합하여 반응시키면 propylene에 대한 선택성이 각각을 반응시킨 경우보다 2배 이상 증가하는 것으로 관찰되었다[19]. 또한 반응초기에 butene이 먼저 생성될 수 있는 것은 최근에 실험적으로도 입증된 바 있다[22]. 그러나 이러한 반응 경로가 화학적인 관점에서 타당한 것인가의 문제는 논란의 여지가 있을 수 있으며 이 문제는 다른 각도에서 더 심층적으로 연구되어야 할 과제라고 생각된다.

본 연구에서 결정된 반응 속도상수들의 Arrhenius plot을 회귀분석하면 다음의 결과를 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln k_1 &= 6.11 - 7220/RT \text{ (gmol/hr gcat)} \\ \ln k_2 &= 8.60 - 8700/RT \text{ (gmol/hr gcat)} \\ \ln k_6 &= 37.7 - 42650/RT \text{ (gmol/hr gcat)} \\ \ln k_7 &= 35.3 - 47540/RT \text{ (gmol/hr gcat)} \\ \ln k_5 &= 5.70 - 6950/RT \text{ (gmol/hr gcat)} \end{aligned}$$

이상의 결과로부터 메탄올로부터 dimethyl ether를 거쳐 ethylene과 butene들이 생성된 후 이들의 혼합물로부터 propylene이 생성된다고 할 수 있다. 한편

ethylene 및 butene 들을 생성하는 반응의 겉보기 활성화에너지가 상대적으로 매우 커서 이들 반응이 다음 단계의 탄화수소를 생성하는 반응들에 대한 율속단계가 되는 것으로 판별된다.

4. 결 론

ZSM-5 촉매를 메탄올 전환반응에 적용하여 저급 올레핀의 생성반응에 대한 반응 속도론적인 연구를 수행하였다. 생성물의 성분의 수가 많기 때문에 다성분 반응계에 적용되는 lumping의 개념을 도입하여 반응혼합물에 포함된 성분들을 탄화수소를 기준으로하여 몇 개의 가상성분으로 구분하고 그들 사이에 1차 반응이 일어난다고 가정하는 lumped model을 설정하여 해석하였다.

가능성이 있는 다양한 모델들을 대상으로 실험결과를 적용하여 단계적으로 타당성있는 모델을 추적한 결과 다음과 같은 반응 경로가 가장 적절한 것으로 평가되었다. 즉 메탄올로부터 빠른 탈수반응으로 dimethyl ether가 생성되고 이들은 가역반응으로 일정한 비를 유지하면서 다음 단계의 탄화수소 생성반응이 진행되는 데 먼저 C₂ 탄화수소와 C₄ 탄화수소가 병행반응으로 생성되고, 이들의 혼합 상태에서부터 C₃ 탄화수소의 생성반응이 진행되는 것이다.

여기에서 C₂ 및 C₄ 탄화수소가 생성되는 병행 반응들의 겉보기 활성화에너지가 상대적으로 매우 커서 다음 단계의 탄화수소를 생성하는 반응들에 대한 율속단계가 된다.

물론 lumped model의 근거에는 화학적인 이론의 뒷받침이 결여되어 있으며 복잡한 반응계의 실험결과를 현상학적으로 해석하는 방법이라 할 수 있다. 본 연구의 결과로 제시된 반응 경로에 관하여는 부분적으로 확인 실험을 거쳤으나 물리화화적인 측면에서 더 깊이있게 연구되어야 할 과제이다. 그러나 현단계에서 적절한 공정 설계를 도모하기 위해서는 본 연구와 같은 시도가 중요한 의미를 갖는 것으로 평가될 수 있다.

감 사

본 연구는 주식회사 유공의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

NOMENCLATURE

A	: methanol
B	: dimethyl ether
C	: C ₂
C ₂	: ethylene + ethane
C ₃	: propylene + propane
C ₄	: butenes
D	: C ₄
E	: C ₃
I	: C ₂ + C ₄
k	: reaction rate constant
P	: product
R	: methanol + dimethyl ether
R	: gas constant
T	: absolute temperature

Subscript

1,2,3,4,5,i: chemical component

REFERENCES

1. Meisel, S.L., McCullough, J.P., Lechthaler, C.H., and Weisz, P.B.: *CHEMTECH*, Feb., 86 (1976).
2. Chen, N.Y. and Weisz, P.B.: *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 2091 (1980).
3. Prins, R. and Schuit, G.C.A.: "Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes", Sijthoff & Noordhoff Intern. Pub. B.V., Alpen aan den Rijn, The Netherlands (1980).
4. Chang, C.D. and Silvestri, A.J.: *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
5. Hwu, S.S.: Ph.D. Dissertation, Rice Univ., Houston, U.S.A. (1981).
6. Mihail, M., Straja, S., Maria, G., and Pop, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1581 (1983).
7. Kagi, D.: *J. Catal.*, **69**, 242 (1981).
8. Chang, C.D., Chu, C.T-W., and Socha, R.F.: *J. Catal.*, **86**, 289 (1984).
9. Mole, T.: *J. Catal.*, **84**, 423 (1983).
10. Inui, T., Morinaga, N., and Takegami, Y.: *Appl. Catal.*, **8**, 187 (1983).
11. Dettmeier, U., Litterer, H., Baltes, H., Herzog, W., and Leupold, E.I.: *Chem. Ing. Tech.*, **54**, 590 (1982).
12. Weekman, Jr., V.W.: *AIChE Monograph Ser.*, **75**(11) (1979).
13. Wei, J. and Prater, C.D.: *Adv. Catal.*, **13**, 203 (1962).

14. Wei, J. and Kuo, J.C.W.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8**, 114 (1969).
15. Argauer, R.J. and Landolt, G.R.: U.S. Patent, 3,702,886 (1972).
16. Kim, M.H.: M.E. Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea (1985).
17. Woo, M.-W., Kim M.H., Rhee, H.-K., and Lee, H.-Y. *HWAHAK KONGHAK*, **25**, 427 (1987).
18. Yurchak, S., Voltz, S.E., and Warner, J.P.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 527 (1979).
19. Woo, M.-W.: D. Eng. Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea (1986).
20. Marquardt, D.W.: *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963).
21. Dickinson, A.W.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **59**, 84 (1963).
22. Dessau, R.M.: *J. Catal.*, **99**, 111 (1986).