

## 다공성 스티렌-디비닐벤젠 공중합 수지 촉매에서 황산기 분포에 따른 MTBE 합성 및 분해반응의 특성 변화

이동근 · 김성배 · 안주현

국립경상대학교 화학공학과  
(1990년 6월 27일 접수, 1990년 11월 26일 채택)

### Changes in Characteristics of MTBE Synthesis and Cracking with Sulfonic Acid Group Distributions in Porous Poly(styrene-co-divinylbenzene) Resin Catalysts

Dong-Keun Lee, Sung Bae Kim and Jou Hyeon Ahn

Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University  
(Received 27 June 1990 ; accepted 26 November 1990)

#### 요 약

미세 겔입자 전체에 황산기가 균일하게 분포하는 다공성 스티렌-디비닐 벤젠 공중합 수지 촉매와 미세 겔입자의 외부에 황산기가 주로 존재하는 수지 촉매를 제조하고, 이를 이용하여 MTBE 합성 및 분해반응을 수행하여 황산기 분포에 따른 반응 특성 변화를 관찰하였다. 황산기가 미세 겔입자의 외부 표면에 주로 존재하는 촉매(E형 촉매)의 반응합성 및 선택성이 균일하게 분포하는 촉매(A형 촉매)에 비해 높았으며, 이를 겔입자 내부로의 확산 저항 및 내부에 존재하는 황산기에서의 이차적인 반응 때문인 것으로 나타났다.

**Abstract**—Sulfonated Poly(styrene-co-divinylbenzene) resin catalysts were prepared to have two different types of sulfonic acid group distribution: the one having sulfonic acid group distributed uniformly throughout gelular microparticles, the other having sulfonic acid group located mainly at the exterior surface of gelular microparticles. MTBE synthesis and cracking reaction were carried out on the catalysts, and the changes in characteristics of the reactions with sulfonic acid group distributions were investigated. The activity and selectivity of the reactions were always much higher on the catalyst having sulfonic acid group outside the gelular microparticles(type E catalyst) than on the one with uniform distribution(type A catalyst), and this was thought to be due to gelular microparticle diffusion limitation and secondary reaction on the sulfonic acid group within gelular particles.

#### 1. 서 론

황산기 부착 스티렌-디비닐벤젠 공중합 수지는 처음 극성물질인 물과 알콜 등에 의해서만 팽윤(swelling)

되는 겔형으로 제조되어 탈수반응이나 에스테르화 반응 등에 국한되어 사용되었으나[1, 2], 사용용도를 다양화 하기 위하여 다공성의 공중합 수지 촉매가 개발되게 되었다[3]. 미세한 겔입자의 집합체들에 의해 이루어진

다공성 수지 촉매는 거시세공이 존재할 뿐 아니라 미세한 겔입자의 외부표면에 부착된 황산기의 분율이 상대적으로 높기 때문에 비극성 반응물질이라도 황산기와 접촉이 용이하여 여러 반응에 널리 사용될 수 있다[4-7].

이러한 다공성 고체산 수지 촉매를 이용할 수 있는 반응 중의 하나로 MTBE(Methyl-Tert-Butyl-Ether)의 합성 및 분해반응을 들 수 있다[8]. MTBE는 이소부틸렌과 메탄올의 반응에 의해서 얻어지며, 기존의 옥탄가 향상제로 사용되어온 4-메틸납이나 4-에틸납의 대기오염 문제를 해결하는 대체제로 이용된다[9, 10]. 또한 MTBE 분해반응은  $C_4$ 유분 중의 이소부틸렌과 메탄올의 선택적 반응에 의해 합성된 MTBE를 cracking을 통하여 다시 분해하여 고순도 이소부틸렌을 얻기 위해 실시한다[11]. MTBE 합성 및 분해반응시 반응물 및 생성물로 극성물질인 메탄올이 포함되어 되고, 다공성 수지 촉매의 겔입자 내부에 분포되어 있는 황산기는 극성물질의 팽윤에 의해서만 접촉가능하기 때문에 MTBE 합성 및 분해반응의 반응활성과 선택성은 겔입자에서의 황산기 분포 형태에 따라 영향을 받을 것으로 예상된다. 이에 따라 본 연구에서는 MTBE 합성 및 분해반응의 반응활성과 선택성을 향상시킬 수 있는 촉매제조를 위하여 황산기가 겔입자 전체에 분포되어 있는 경우와 황산기가 겔입자의 외부 표면에만 주로 존재하는 경우의 두 가지 서로 다른 황산기 분포를 지니는 다공성 스티렌-디비닐벤젠 공중합 수지 촉매를 제조하고, 이를 MTBE 합성 및 분해반응에 사용하여 반응활성 및 선택성의 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 다공성 수지 촉매의 제조

다공성 수지 입자는 가교제인 디비닐벤젠과 스티렌을 기공 형성제인 톨루엔의 존재하에 80°C에서 약 12시간 동안 현탁 공중합시켜 제조하였고[12], 제조된 수지 입자에 황산기를 도입하기 위하여 다음의 두 가지 방법을 택하였다. 첫째, 겔입자 전체에 황산기가 균일하게 부착될 수 있도록 15 g의 수지 입자를 20 mL의 1, 2-dichloroethane으로 80°C에서 12시간 동안 팽윤시킨 후 95°C에서 32시간 동안 진한 황산과 반응시켰다. 또한 황산기의 농도를 조절하기 위하여 부착된 황산기의 일부를 NaOH 수용액으로 중화시켰다. 둘째, 황산기를 주로 겔입자의 외부표면에 부착시키기 위하여 25 mL의 진한 황산, 32 mL의 1, 2-dichloroethane, 92 mL의 ni-

trobenzene의 혼합용액에 5 g의 수지 입자를 주입하여 25°C에서 반응시켰고, 반응시간을 조절하여 황산기의 농도를 변화시켰다.

### 2-2. 황산기 분포 및 농도 측정

황산기기 부착된 다공성 수지 촉매의 황산기 농도는 중화적정에 의하여 구하였으며, 황산기 분포를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Hitachi S550)을 이용한 EDAX(X-ray energy dispersive analysis) 실험을 실시하였다. EDAX 실험을 통하여 겔입자에서의 황의 분포를 측정하고 이로부터 황산기 분포를 예측하였다.

### 2-3. 반응실험

MTBE 합성 및 분해반응은 대기압에서 작동되는 기상 미분 반응기에서 수행하였으며 반응온도는 110°C로 하였다. 메탄올과 MTBE는 110°C로 예열된 기화기에 주사기 펌프로 주입하였으며, 이소부틸렌(99.9%, Tachihio)과 희석기체인 헬륨(99.999%, Matheson)은 더 이상의 전처리 없이 사용하였다. MTBE 합성 반응시 반응물인 메탄올과 이소부틸렌의 몰 비는 1로 하였으며, MTBE 분해반응시에는 MTBE가 증발기에서 희석기체인 헬륨과 혼합되도록 하였다. 촉매층을 통과한 생성물은 6-port sampling valve로 직접 연결된 FID가 장착된 G.C(HP5890)에 보내어 분석하였고, 분석 column으로는 Carbowax 20 M/Chromosorb W를 사용하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3-1. 촉매의 특성

제조된 수지 촉매의 가교도(crosslinkage, 혹은 디비닐벤젠의 부피 백분율)는 40%였으며 그 크기는 약 16-25 mesh였다. 실험에 사용된 다공성 수지 촉매의 구분을 쉽게 하기 위하여 미세 겔입자 전체에 황산기가 균일하게 부착된 촉매를 "A형" 촉매로 하고, 미세 겔입자의 외부 표면에 황산기가 주로 부착된 촉매를 "E형" 촉매로 하였다.

A형 및 E형 촉매가 될 수 있도록 제조된 촉매의 황산기 분포를 직접 살펴 보기 위해서 EDAX 실험을 통하여 겔입자에서의 황의 분포를 관찰하였다. 그러나 불행히도 다공성 수지 촉매 내의 미세 겔입자의 크기는 약  $10^{-8}$  m로서 이는 EDAX 실험을 통하여 황의 분포를 관찰하기에는 너무 작은 값이다. 이를 해결하기 위한 방법으로 다공성 수지 촉매 내의 미세 겔입자와 똑같은

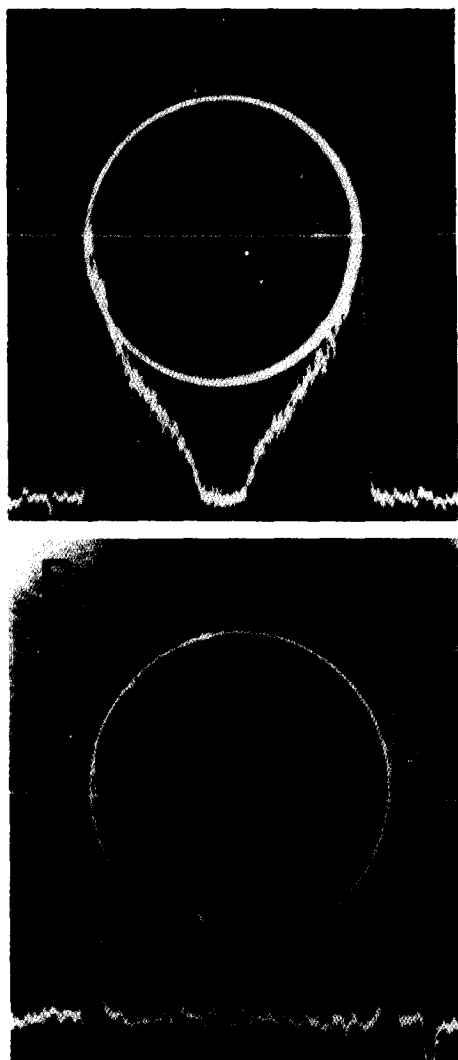


Fig. 1. EDAX photographs of sulfur concentration in gel particles(A : type A catalyst, B : type E catalyst).

구조를 지닌다고 말할 수 있는 근거는 없으나, 다공성 수지 촉매의 제조조건에서 기공 형성제인 톨루엔만을 주입하지 않고 그 외의 제조조건은 다공성 수지 촉매의 경우와 같이하여 크기가 약 0.5 mm인 겔입자를 따로 제조하였고, 이를 이용하여 EDAX 실험을 행하였다 (Fig. 1).

Fig. 1의 A 사진은 A형 촉매를 제조하기 위해 사용하였던 황산기 도입 방법을 겔입자에 적용시킨 후 황의 분포를 EDAX를 통해 관찰한 것으로서 겔입자 전체에 황산기가 균일하게 부착되지 못함을 보여주고 있다.

Tabl 1. Symbols and sulfonic acid group capacity of the macroporous resin catalysts having type A and type E distribution

Type*	Symbol	-SO <sub>3</sub> H group capacity (meq./g)
A	A-1	2.56
	A-2	2.45
	A-3	2.07
	A-4	1.95
	A-5	1.53
	A-6	1.39
	A-7	0.92
E	E-1	0.89
	E-2	0.86
	E-3	0.74
	E-4	0.64

\*Type A catalysts have sulfonic acid group distributed uniformly throughout gelular microparticles, while in the type E catalysts sulfonic acid group locates mainly at the exterior surface of the gelular particles.

이는 일반적으로 사용되고 있는 겔입자의 가교도는 약 2% 정도인데 반해 사진의 겔입자는 40%의 높은 가교도를 지니는 것이기 때문에 황산이 겔입자를 통해 내부로 쉽게 투과하지 못하기 때문이다. 그러나 실제 실험에 사용된 다공성 수지 촉매 내의 미세 겔입자의 크기 (약  $10^{-8}$  m)는 사진의 겔입자 ( $5 \times 10^{-5}$  m)에 비해 훨씬 작기 때문에, 실제 다공성 수지 촉매의 겔입자에는 황산기가 겔입자 전체에 균일하게 분포되었을 것으로 생각된다. 사진 B는 E형 촉매 제조를 위해 사용하였던 황산기 도입 방법을 겔입자에 적용시켜 EDAX로 황의 분포를 관찰한 것이다. 사진 A와는 달리 황산기가 겔입자 내부로 침투하지 못하고 외부 표면에만 존재하고 있음을 알 수 있다. 따라서 EDAX 실험을 통하여 E형 촉매에서는 황산기가 미세 겔입자의 외부 표면에 주로 존재하고, A형 촉매는 E형 촉매에 비해 미세 겔입자의 표면과 내부에 전체적으로 부착된 황산기를 지닐 것으로 예상할 수 있다.

Table 1에는 반응실험에 사용된 촉매들의 종류를 (황산기 분포 형태)-(황산기 농도)의 약어로 나타내었다. A형 촉매의 황산기 농도는 겔입자 전체를 황산기로 포화시킨 후 황산기의 H<sup>+</sup> 이온을 NaOH 수용액을 이용하여 Na<sup>+</sup> 이온으로 중화시켜 조절하였고, E형 촉매의 황산기 농도는 황산기 반응시간을 달리하여 조절하였다.

### 3-2. 반응 특성

#### 3-2-1. MTBE 합성 반응

Table 2. Dependence of reaction rate of MTBE synthesis on the types of porous resin catalysts

Catalyst	Rate(mole MTBE/eq. sec) $\times 10^2$
A-1	0.56
A-2	0.54
A-3	0.57
A-4	0.55
A-5	0.56
A-6	0.52
A-7	0.54
E-1	0.96
E-2	1.00
E-3	1.05
E-4	1.07

Table 2에는 A형 및 E형 촉매를 사용하여 MTBE 합성반응을 행하였을 때의 반응속도를 나타내었다. 반응속도는 단위시간, 단위반응 활성기당 생성된 MTBE의 몰 수로 정의하였고, 반응전환율 2%에서 구하였다. 우선 반응활성기가 미세 겔입자 전체에 균일하게 분포되어 있는 A형 촉매와 겔입자의 외부 표면에 주로 존재하는 E형 촉매의 반응속도를 비교해 보면, E형 촉매가 A형 촉매에 비해 높은 반응속도를 나타냄을 알 수 있다. 이는 겔입자의 외부 표면에 존재하는 황산기의 활성이 내부에 존재하는 황산기의 활성에 비해 상대적으로 높음을 나타내는 것으로서, 그 이유로는 첫째, 겔입자 내부로의 반응물 확산저항, 둘째 활성기의 ensemble 효과에 의한 반응활성 차이, 셋째, MTBE 합성반응 외의 이차적인 반응에 의한 영향 등을 생각할 수 있다.

우선 겔입자 내부로의 확산 영향을 살펴보기 위해서는 겔입자의 크기만이 다른 다공성 수지 촉매를 제조하여 반응속도의 차이를 관찰하여야 하나, 겔입자의 크기만을 달리하고 그 외의 모든 성질이 같은 촉매를 제조한다는 것은 매우 어려운 일이다. Gates 등[13-16]은 알코올과 물 등과 같은 극성물질이 많이 존재하는 반응일 경우 겔입자 내에 존재하는 황산기는 균일상 촉매와 같은 반응활성을 보인다고 하였으나, 이에 사용된 겔입자는 다공성 수지 촉매 내의 미세 겔입자가 아니고 가교도가 매우 낮은 독립 겔 촉매이다. 실제 본 실험에 사용된 다공성 촉매 내의 미세 겔입자는 가교도가 40%의 매우 단단한 입자로서 메탄올과 같은 극성물질일지라도 겔입자 내부의 모든 황산기가 반응에 참여하기는 어려울 것으로 예상된다.

실제 수지 촉매를 이용한 반응에서 황산기의 ensemble 영향 때문에 황산기의 농도 증가에 따라 반응 전환율이 선형적으로 증가하지 못하는 경우가 있음이 알

Table 3. Dependence of the reaction rate of methanol conversion in MTBE synthesis on the types of porous resin catalysts

Catalyst	Rate(mole CH <sub>3</sub> OH/eq. sec) $\times 10^2$
A-1	0.73
A-2	0.74
A-3	0.74
A-4	0.72
A-5	0.77
A-6	0.73
A-7	0.74
E-1	0.94
E-2	0.96
E-3	1.02
E-4	1.02

려져 있다[17-20]. A형 촉매의 경우 황산기의 농도는 H<sup>+</sup> 이온의 일부를 Na<sup>+</sup> 이온으로 이온교환에 의해 중화시켜 조절하였고, H<sup>+</sup> 이온이 Na<sup>+</sup> 이온에 의해 중화될 때 겔입자의 특정 위치에 존재하는 황산기의 H<sup>+</sup> 이온이 선택적으로 중화되는 것이 아니라 겔입자 전반에 걸쳐 균일하게 중화되는 것으로 알려져 있다[21]. 전체 황산기 중 균일하게 중화되는 황산기의 양이 증가할수록 반응활성점인 중화되지 않은 황산기 사이의 거리도 증가하게 될 것이고, MTBE 합성반응이 ensemble 효과에 의해 영향을 받는다고 가정하면 A-1 촉매와 A-7 촉매 사이의 반응활성도 차이가 보여야 할 것이다. 그러나 Table 2에서 보듯이 A형 촉매들 사이의 반응활성은 거의 차이가 없으며, 따라서 A형 촉매와 E형 촉매 사이의 반응속도 차이는 ensemble 효과 때문이 아님을 알 수 있다.

A형 촉매를 사용하여 MTBE 합성반응을 수행하였을 때 E형 촉매의 경우와는 달리 상당량의 디메틸에테르가 부산물로 얻어졌다. 이는 겔입자 내로 침투한 메탄올이 미시세공 내에 체류하면서 이차적인 탈수반응( $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ )에 의해 디메틸에테르로 전환된 것으로 생각된다. 이에 따라 반응속도를 전환된 에탄올의 몰 수로 다시 표시한 결과(Table 3) A형 촉매와 E형 촉매 사이의 반응속도 차이가 많이 줄어들었음을 알 수 있다. 이는 Table 2의 A형 및 E형 촉매 사이의 반응속도 차이가 겔입자 내부에 존재하는 황산기에서의 이차적인 메탄올 탈수반응에 의해 영향을 받았음을 나타낸다.

위에서 언급한 내용들을 요약해 보면 결국 E형 촉매의 활성이 A형 촉매에 비해 높은 것은 A형 촉매의 겔입자 내부에 존재하는 황산기로 반응물이 확산해 들

**Table 4. Summarized data of MTBE cracking on the porous resin catalysts having a type A or E sulfonic acid group distribution**

Catalyst	Rate(mole MTBE/ eq. sec) $\times 10^2$	Isobutylene selectivity*	Methanol selectivity**
A-1	1.62	0.94	0.88
A-2	1.64	0.94	0.89
A-3	1.63	0.95	0.90
A-4	1.67	0.94	0.87
A-5	1.70	0.95	0.87
A-6	1.68	0.96	0.88
A-7	1.71	0.95	0.90
E-1	2.54	1.00	0.98
E-2	2.61	1.00	0.99
E-3	2.68	1.00	1.00
E-4	2.77	1.00	1.00

\*The mole ratio of the produced isobutylene to the reacted MTBE.

\*\*The mole ratio of the produced methanol to the reacted MTBE.

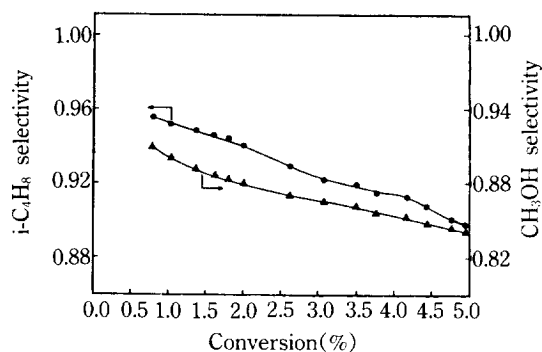
어가기 어려울 뿐 아니라, 내부에 존재하는 황산기에서 이차적인 부수반응이 진행되기 때문인 것으로 믿어진다.

### 3-2-2. MTBE 분해반응

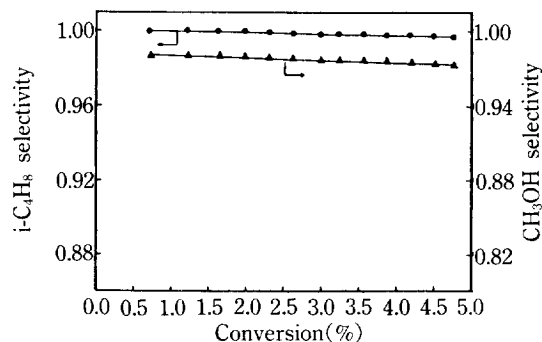
A형 및 E형 촉매를 사용하여 MTBE 분해반응을 행한 결과가 Table 4에 나타나 있다. E형 촉매의 MTBE 분해반응속도가 A형 촉매에 비해 높을 뿐 아니라, 이소부틸렌 및 메탄올의 선택도도 E형 촉매에서 높게 나타나고 있다. A형 촉매가 MTBE 분해반응에서 E형 촉매에 비해 반응활성이 낮은 것은 거대분자인 MTBE가 겔입자 내부에 존재하는 황산기로 접근하기 어렵기 때문인 것으로 생각된다.

E형 촉매의 경우 메탄올과 이소부틸렌의 선택도가 거의 1로서 분해된 MTBE가 모두 이소부틸렌과 메탄올로 전환되어짐을 알 수 있다. 그러나 A형 촉매의 경우 이소부틸렌 및 메탄올의 선택도가 1보다 작기 때문에 분해된 MTBE의 일부분이 이소부틸렌 및 메탄올이 아닌 코크와 같은 다른 생성물로 전환되었거나, 아니면 일차로 생성되어진 이소부틸렌 및 메탄올의 일부가 이차적인 반응에 의해 다른 생성물로 계속 전환된 것으로 생각할 수 있다.

분해된 MTBE가 전환될 수 있는 것으로 이소부틸렌 및 메탄올 외에 코크를 생각할 수 있다. 그러나 MTBE가 코크로 변환되면 누적되어 반응활성점을 막아 반응속도가 시간에 따라 감소할 것으로 예상되나, 실제 실험을 4시간 이상 진행시켜도 반응속도가 감소하지 않고 항상 일정한 값을 나타내었다. 또한 TGA 장치를 이용하여



**Fig. 2. Changes in selectivities for isobutylene and methanol with conversion on the A-1 porous resin catalyst.**



**Fig. 3. Changes in selectivities for isobutylene and methanol with conversion on the E-1 porous resin catalyst.**

반응조건에서 촉매의 무게 변화를 관찰하여도 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 MTBE의 일부가 코크로 전환되어 촉매에 누적되는 것으로 생각되지는 않는다.

A형 촉매상에서 MTBE 분해반응을 행한 후 반응 생성물을 분석해 보면 주된 생성물이 이소부틸렌과 메탄올이며, 이와 함께 이소부틸렌의 중합반응에 의한 디이소부틸렌 및 메탄올의 탈수반응에 의한 디메틸테트라가 소량 생성되었다. 결국 A형 촉매의 선택도가 E형 촉매에 비해 낮은 것은 일차로 생성된 이소부틸렌 및 메탄올이 각각 중합 및 탈수반응에 의해 디이소부틸렌과 디메틸테트라로 전환되었기 때문으로 사려된다. 이를 확인하기 위해서 A-1 촉매에서 MTBE 전환율에 따른 이소부틸렌 및 메탄올의 선택도 변화를 관찰하였다(Fig. 2). 그림에서 보듯이 MTBE의 전환율이 증가할수록 이소부틸렌 및 메탄올의 선택도가 감소하고 있다. 이는 일차로 생성된 메탄올과 이소부틸렌이 촉매와의 접촉 시간이 증가함에 따라 이차적인 반응에 의해 각각 디

메틸에테르와 디이소부틸렌으로 전환됨을 나타낸다. 그러나 E-1 촉매의 경우 MTBE의 전환율이 증가하더라도 선택도의 변화는 크지 않다(Fig. 3). 따라서 A형 촉매에서 MTBE 전환율 증가에 따라 선택도가 감소하는 것은 일차로 생성된 극성물질인 메탄올이 체류시간 증가에 따라 겔입자를 팽윤시키고 이에 따라 겔입자 내부에서 탈수반응과 중합반응의 이차반응이 진행되기 때문으로 생각할 수 있다. 이에 따라 A형 촉매의 선택도가 E형 촉매에 비해 낮게 나타나는 것으로 믿어진다.

#### 4. 결 론

황산기가 미세 겔입자 전체에 분포된 다공성 수지촉매(A형 촉매)와 황산기가 미세 겔입자의 외부 표면에 주로 존재하는 촉매(E형 촉매)를 제조하고 이를 MTBE 합성 및 분해반응에 사용하여 황산기 분포에 따른 반응활성 및 선택도의 변화를 관찰하였다. E형 촉매는 A형 촉매에 비해 높은 반응활성 뿐 아니라 선택도를 나타내었다. 이는 겔입자 내부로의 확산저항과 겔입자 내부에서의 메탄올 탈수반응 및 이소부틸렌 중합반응의 이차적인 반응 때문인 것으로 사려된다. 결국 황산기가 겔입자의 외부 표면에 존재하는 다공성 수지 촉매를 제조하여 MTBE 합성 및 분해반응에 사용하면 반응활성 뿐 아니라 선택도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

#### 감 사

이 논문은 1989년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모 과제 학술 조성연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Pittman, C. U. and Evans, G. O.: *CHEMTECH*, 566 (1973).
2. Polyanskii, N. G. and Sapozhnikov, V. K.: *Russ. Chem. Rev.*, **39**, 244(1970).
3. Kun K. A. and Kunin, R.: *J. Poly. Sci.*, Part A-1, **6**, 2689(1968).
4. Tsuchiya, S. and Ozaki, A.: *J. Catal.*, **4**, 537(1966).
5. Uematsu, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3329 (1972).
6. Wesley, R. B. and Gates, B. C.: *J. Catal.*, **34**, 288 (1974).
7. Buttersack, S., Widdecke, H. and Klein, J.: *J. Mol. Catal.*, **40**, 23(1987).
8. Carlye, R. M.: *Chem. Ind.*, **34**, 561(1982).
9. Reynolds, R. W., Smith, J. S. and Steinmetz, I.: *The Oil and Gas J.*, June, 16(1975).
10. Pecci, G. and Floris, T.: *Hydrocarbon Process*, December, 1977.
11. Fattore, V., Massi Mauri, M., Oriam, G. and Paret, G.: *Hydrocarbon Process*, August, 1981.
12. Ahn, J. H.: Ph. D. Thesis, KAIST(1989).
13. Jarrel, M. S., Gates, B. C. and Drench, W.: *J. Catal.*, **47**, 269(1977).
14. Hanson, D. L., Katzer, J. R., Gates, B. C. and Schwit, G. C. A.: *J. Catal.*, **32**, 204(1972).
15. Thornton, R. and Gates, B. C.: *J. Catal.*, **34**, 275 (1974).
16. Gates, B. C. and Schwab, G. M.: *J. Catal.*, **15**, 430 (1969).
17. Gates, B. C., Winouskas, J. S. and Heath, Jr., H. W.: *J. Catal.*, **24**, 320(1972).
18. Thornton, R. and Gates, B. C.: *J. Catal.*, **34**, 275 (1974).
19. Frankel, L. S.: *J. Phys. Chem.*, **75**, 1211(1971).
20. Jerabek, K. and Setinek, K.: *J. Mol. Catal.*, **39**, 161 (1987).
21. Klein, J., Widdecke, H. and Bothe, N.: *Makromol. Chem. Suppl.*, **6**, 211(1984).

1. Pittman, C. U. and Evans, G. O.: *CHEMTECH*, 566