

Cu(I) Zeolite에 의한 CO 및 H₂의 흡착특성에 관한 연구

오상준 · 한상섭 · 이한주[†]

연세대학교 화학공학과
(1992년 9월 30일 접수, 1994년 5월 19일 채택)

A Study on the Adsorption Characteristics of CO and H₂ on Cu(I) Zeolite

Sang-Joon Oh, Sang-Sup Han and Hanju Lee[†]

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yonsei University
(Received 30 September 1992; accepted 19 May 1994)

요 약

Na-A, Na-X, Na-Y형 제올라이트를 이온교환하여 Cu²⁺-A, Cu²⁺-X, Cu²⁺-Y형 제올라이트를 얻었다. 이온교환 정도는 A, X, Y형에 대하여 각각 94, 89, 69%이었다. 이온교환하여 얻은 Cu²⁺형 제올라이트를 400°C, 300 Torr로 3일간 CO로 처리하여 Cu⁺로 환원시켰다. 이온교환 전, 후 및 환원 후의 각 형의 제올라이트에 대한 CO, H₂ 순수기체 흡착실험을 0-50°C 온도범위, 0-700 Torr 압력범위에서 행하여 흡착평형 자료를 얻었다. 이온교환 전, 후 및 환원 후의 각 형 제올라이트의 흡착성능을 보다 정확히 평가하기 위하여 potential 이론을 적용하여 한계흡착량을 구하여 비교하였다. Na형 제올라이트의 경우, CO 흡착성능은 A, Y, X순으로 감소하였으며 한계흡착량은 각각 4.41, 1.73, 1.30 mmole/g이었다. 각 형의 H₂ 흡착량과 비교하여 볼 때 A형 제올라이트의 CO 선택성이 가장 우수하였다. Cu²⁺로 이온교환된 제올라이트는 모든 형에서 향상된 CO 흡착성능을 보였으며 한계흡착량은 A, X, Y형에 대하여 각각 4.94, 1.62, 1.92 mmole/g이었다. Cu⁺로 환원된 후, 모든 형의 제올라이트의 흡착성능은 매우 향상되었으며, 한계흡착량은 A, X, Y형에 대하여 각각 6.05, 4.04, 3.78 mmole/g이었다. H₂는 모든 형의 제올라이트에 대해 CO와 비교하여 적은 양만이 흡착되었고, Cu²⁺ 또는 Cu⁺ 이온의 존재에 큰 영향을 받지 않았다.

Abstract—Adsorption equilibria of CO and H₂ on Cu(I) ion-exchanged zeolites were studied. Zeolites Na-A, Na-X and Na-Y were ion-exchanged first with CuCl₂ solution, and the Cu(II) ions were reduced by CO gas at 400°C and 300 Torr to Cu(I). The extents of Cu(II) exchange for A, X and Y zeolites were 94, 89 and 69%, respectively. The adsorption equilibrium characteristics of zeolites were evaluated by CO and H₂ adsorption experiments at the range of 0-50°C, and of 0-700 Torr. The limiting adsorption capacities of CO on the Na-A, Cu(II)-A and Cu(I)-A were 4.41, 4.94 and 6.05 in moles/g, respectively, showing the preferential CO adsorption by Cu(I)-form over either Na- or Cu(II)-form of zeolite A. A similar trend was confirmed with type X and Y zeolites. The limiting CO adsorption capacity of Cu(I)-A was 6.05 mmoles/g to prevail over those of 4.04 and 3.78 mmoles/g for Cu(I)-X and Cu(I)-Y, respectively. H₂ adsorption capacity on these zeolites within the above experimental ranges was generally low to be negligible compared with those of CO. The significant difference in adsorption selectivity of Cu(I)-zeolites indicated that a mixture of these gases could be separated easily by an adsorption system.

1. 서 론

CO/H₂ 혼합가스에 의한 반응공정에서 원하는 제품을 얻기 위해서는 부분적인 분리공정이 필요하게 되며, 암모니아 제조나 각종 카르보닐화 반응과 같은 H₂와 CO를 각기 따로 이용하는 공정을 위해서는 완전 분리공정도 또한 필요하다[1].

CO/H₂ 혼합가스의 분리에는 여러 공정이 있는데, 비점차를 이용하는 심냉법(cryogenic process), 막을 통한 기체의 확산속도차를 이용하는 막분리공정이 있으며, 또 하나의 분리공정인 PSA 공정은 압력변화를 이용하여 흡착 및 탈착을 주기적으로 행함으로써 기체를 분리시키는 공정으로서 공기 건조, n-paraffin의 분리, 산소 부하 그리고 정유공장 등에서 수소 정제에 널리 이용되고 있다[2, 8].

PSA 공정의 효율은 조작 공정 및 사용 흡착제에 의존하므로 흡착능력이 뛰어난 흡착제의 개발로 PSA 공정은 타 공정보다 효율적인 유리한 공정이 될 수 있을 것이다.

Cu⁺, Ag⁺ 등을 함유한 제올라이트는 CO와 착체를 형성하기 때문에 CO에 대한 선택성이 향상되는 것으로 알려져 있는데, 대개 Cu⁺ 이온은 수용액상중에서 불안정하여 Cu²⁺ 이온으로 산화되므로 일반적인 이온교환법을 이용할 수 없다[9-12].

따라서 본 연구에서는 제올라이트 A, X 그리고 Y형을 Cu²⁺ 이온으로 이온교환한 후, CO를 사용하여 Cu⁺로 환원시켜, 이온교환 전, 후 및 환원 후의 제올라이트 각 형태에 따른 CO 및 H₂에 대한 흡착 성능을 평가하고, CO의 선택도가 뛰어난 흡착제 개발을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

실험에 사용한 제올라이트중 A와 X형은 본 연구실에서 합성하여 사용하였으며 Y형은 일본 촉매화학사에서 제조한 제품을 사용하였다.

A형은 조성이 Na₂O : Al₂O₃ : SiO₂ : H₂O = 2.5 : 1 : 1.8 : 80인 모액을 제조하여 40°C 항온조에서 24시간 동안 숙성한 후, 100°C 기름욕조에서 4시간 동안 결정화하여 합성하였다.

X형은 조성이 Na₂O : Al₂O₃ : SiO₂ : H₂O = 3.6 : 1 : 3 : 144인 모액을 제조하여 60시간 숙성한 후, 24시간 동안 결정화하여 합성하였다. 합성한 제올라이트는 여과한 후, 초순수로 세정하여 100°C oven에서 24시간 건조하여 사용하였고, 세정시 사용한 초순수는 초순수 제조기(AQUA SENSE사, ULTRA-PURE WATER SYSTEM)

를 사용하여 얻었다.

합성한 제올라이트는 X-ray diffractometer(D-Max. 3, Rigaku, Japan)로 원하는 형태의 제올라이트임을 확인하였으며, Na-A, Na-X 그리고 Na-Y형 제올라이트에 대한 단위구조내의 화학조성은 문헌[20]을 참고로 하여 각각 Na₁₂[(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂]27H₂O, Na₈₆[(AlO₂)₈₆(SiO₂)₁₀₆]264H₂O, Na₅₆[(AlO₂)₅₆(SiO₂)₁₃₆]250H₂O으로 하였다.

Na-A, Na-X, Na-Y형 제올라이트에 대한 이온교환은 각각 0.1 M NaCl수용액 500 ml에 넣어 상온에서 8시간 동안 교반시켜 처리한 후, 처리된 제올라이트 5g을 0.1 N CuCl₂ 수용액에 넣어 40°C 항온조에서 48시간 교반하여 이온교환을 완료하였다. 이온교환된 제올라이트를 여과, 세척한 뒤 100°C oven에서 10시간 동안 건조하였다. 분석은 atomic absorption spectrometer AA-845(Jarrell Ash, Japan)를 이용하여 행하였다.

환원시에는 이온교환된 제올라이트를 밀폐된 vacuum chamber내에서 CO 기체를 300 Torr 압력으로 가하여 400°C 에서 36시간 동안 반응시켜 Cu²⁺ 이온을 Cu⁺로 환원시켰다.

흡착실험에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 본 실험에서는 P 부분을 사용하여 단일성분 흡착실험을 행하였다. 실험장치의 hang down tube내의 pan에 소량의 시료를 올려놓은 뒤 300°C 에서 진공펌프로 계를 진공(10⁻⁴ Torr)시키며 시료의 불순물을 탈착시켰다. 흡착 실험은 0, 25, 그리고 50°C 온도에서 H₂와 CO 기체의 각 시료에 대한 흡착량을 Cahn vacuum electro balance 2000을 사용하여 10-30시간 후에 측정하였으며, 이 때 H₂ 및 CO 기체는 순도 99.9% 이상의 것을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡착등온선

A, X, Y형 제올라이트의 Cu²⁺ 이온에 의한 이온교환 등온선을 Fig. 3에 나타내었다. 이온교환 등온선은 Cu²⁺ 이온에 대해 매우 선택적인 형태로 수용액내의 당량 분율의 증가에 따라 제올라이트 상의 Cu²⁺ 분율이 매우 급격하게 증가한 뒤 차차 완만하게 증가함을 보이고 있다. Na에 대한 당량이온교환 정도는 A, X 그리고 Y형의 제올라이트에 대해 각각 94%, 89%, 69%이었다.

Na-A, Na-X, Na-Y형 제올라이트의 CO 및 H₂ 기체에 대한 흡착 등온선을 Fig. 3에 나타내었다. CO의 흡착 등온선은 제올라이트 형태마다 상이한 형태를 보였으며 제올라이트 단위 무게당의 흡착량은 Na-A, Na-X, Na-Y형의 순으로 감소하였다. 300 Torr, 298 K에서 각 형태의 CO 흡착량은 각각 1.01, 0.6, 0.36 mmole/g으로 Na-

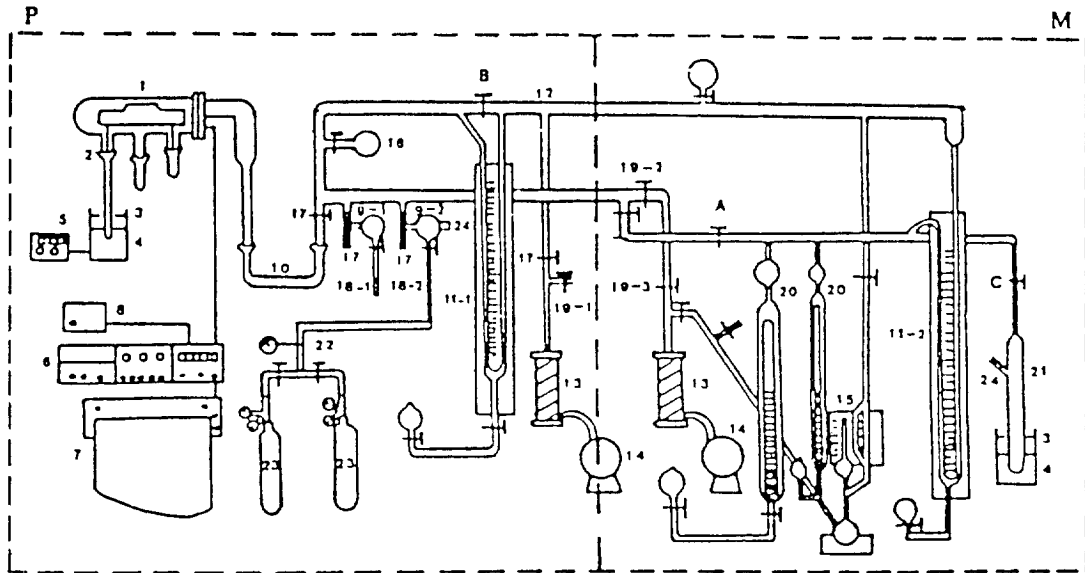


Fig. 1. Schematic diagram of adsorption experiment system.

- | | | |
|-------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 1. Cahn electro-micro-balance | 9. Gas storage cell | 17. Needle valve |
| 2. Hangdown tube | 10. Ball Joint | 18. Gas from adsorbate gas cylinders |
| 3. Electric furnace | 11. Mercury manometer | 19. Vacuum valve |
| 4. Constant temperature bath | 12. Vacuum header | 20. Gas buret |
| 5. Temperature controller | 13. Oil diffusion pump | 21. Sample cell |
| 6. Cahn balance console | 14. Mechanical vacuum pump | 22. Mixing chamber |
| 7. Automatic recorder | 15. McLeod vacuum gauge | 23. Storage bottle for pure gas |
| 8. Sample positioner | 16. Adsorbate storage cell | 24. Sample port |

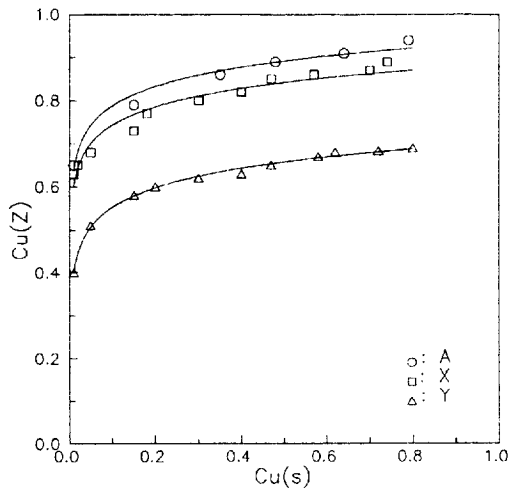
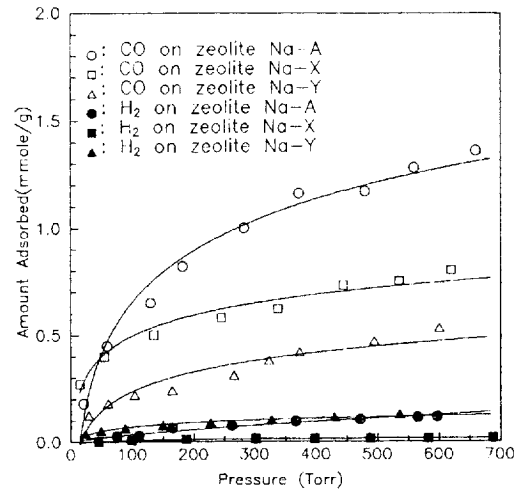
Fig. 2. The ion exchange isotherms for Na⁺-Cu²⁺ at 313 K.

Fig. 3. Adsorption isotherms on several zeolite at 298 K.

A형은 Na-Y형의 경우보다 약 3배 정도의 CO 흡착능을 나타내었다.

H₂는 각각의 제올라이트에 대해 CO와 비교할 때 매우 작은 양만이 흡착되었으며 H₂ 흡착량은 Na-A, Na-Y, Na-X순으로 감소하였다.

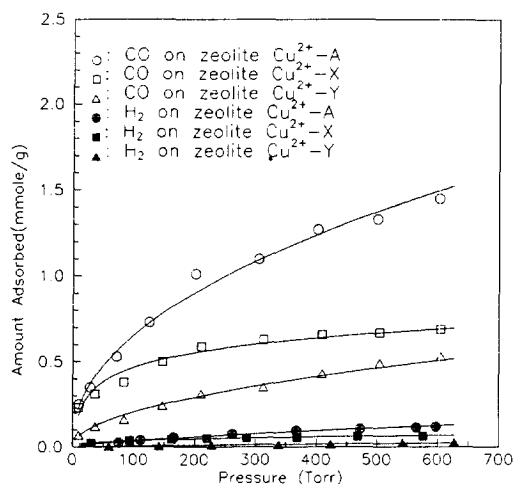


Fig. 4. Adsorption isotherms on several zeolite at 298 K.

CO와 H₂ 흡착량의 차를 비교해 볼 때, Na-A의 CO에 대한 선택도가 가장 컸으며, 그 다음은 Na-X, Na-Y의 순이었다.

Cu²⁺로 이온교환된 제올라이트의 흡착 평형 data를 실험온도 298 K인 경우에 대해 Fig. 4에 나타내었다. Cu²⁺로 이온교환된 제올라이트의 경우 CO 흡착량은 모든 형의 제올라이트에서 향상되었다. 2가 이온으로 이온교환된 제올라이트의 경우 CO 흡착시 specific site를 제공하며[13], 전이 금속으로 이온교환된 제올라이트 X와 Y형은 CO 분자와의 상호작용을 하고 있는 것으로 보고되어 있는데[14], CO 흡착량의 증가는 이에 기인한 것으로 사료된다.

Cu²⁺ 이온으로 이온 교환된 제올라이트의 경우에도 CO 흡착량은 A, X, Y형의 순으로 감소하며, Na형과 비교할 때 본 실험에서 얻을 수 있는 최대 이온교환 정도에 대한 CO 흡착량의 증가정도도 A, X, Y형의 순이었다.

H₂는 이온교환 전후에 흡착량에 큰 변화가 없었으며 CO와 비교할 때 매우 적은 양만이 흡착되었다.

Cu²⁺를 CO로 처리하여 Cu⁺로 환원시킨 제올라이트 A, X, Y형의 흡착 등온선을 실험온도 298 K인 경우에 대해 Fig. 5에 나타내었다. Cu⁺, Ag⁺ 이온으로 이온교환된 제올라이트는 CO 분자내의 불포화 π -bond와 Cu⁺-제올라이트에 의한 카르보닐 착체를 형성하는 것으로 알려져 있는데 75% 이온교환된 Cu⁺-Y 제올라이트에 대해 CO 흡착실험을 수행한 결과 향상된 CO 흡착량을 보인 것으로 보고되어 있다[10-12].

본 실험에서도 Cu⁺ 제올라이트는 Na, Cu²⁺형 제올라이트와 비교할 때 매우 향상된 CO 흡착량을 보인다.

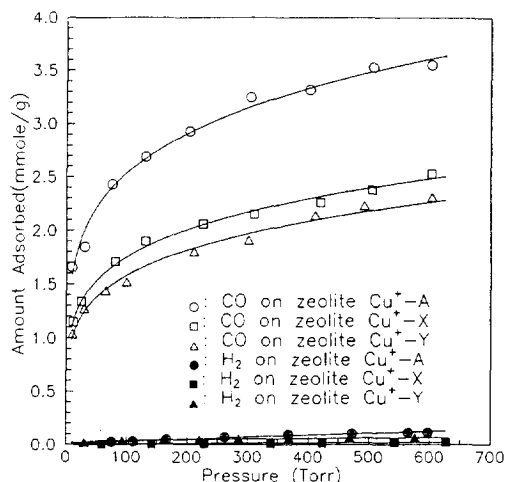


Fig. 5. Adsorption isotherms on several zeolite at 298 K.

Table 1. The limiting adsorption amount by potential theory. (mmole/g)

	Na		Cu ²⁺		Cu ⁺	
	CO	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂
A	4.41	0.41	4.94	0.44	6.05	0.50
X	1.30	0.08	1.62	0.19	4.04	0.06
Y	1.73	0.17	1.92	0.04	3.78	0.19

CO의 흡착량은 역시 A, X, Y의 순이었다.

이는 A, X, Y형 제올라이트의 구조적인 특징으로 인한 최대이온교환능이 달라지게 된 결과에 의해, 즉 CO 성분과 착체를 형성할 수 있는 각 제올라이트의 단위 구조와 관련된 Cu⁺ 양이 다름으로 인한 영향이 지배적으로 나타난 결과로 사료된다.

H₂의 경우에는 이온교환 전후 및 환원된 Cu⁺를 함유한 경우 모두 흡착량에 있어 큰 변화가 없었으며, 흡착량 또한 CO와 비교할 때 매우 적은 양이었다.

3-2. 한계흡착량 및 흡착열

실험에 의한 흡착평형자료를 통하여 정확한 흡착량의 비교가 어려우므로 Langmuir isotherm과 potential 이론으로 한계흡착량을 각각 구하여 비교하였다.

Potential 이론의 경우 한계흡착량은 식 (1)과 같은 Dubinin-Radushkevich 식을 사용하여 $\ln V$ 와 $[\ln(P_0/P)]^2$ 의 직선관계로 확인한 후, 이를 외삽하여 구하였으며 포화증기압은 reduced Kirchhoff 식[16, 17]을 사용하여 구하였다.

Table 2. Langmuir isotherm parameters for CO gas

		Na			Cu ²⁺			Cu ⁺		
		273 K	298 K	323 K	273 K	298 K	323 K	273 K	298 K	323 K
A type	q _m	1.729	1.875	1.862	2.109	1.861	1.677	4.111	3.863	3.553
	B	4.984	2.901	2.295	4.545	3.747	3.326	14.347	14.106	13.510
X type	q _m	0.813	0.569	0.440	1.056	0.799	0.541	2.690	2.609	2.403
	B	11.430	10.999	8.768	8.286	7.806	4.564	19.530	14.984	13.410
Y type	q _m	0.670	0.557	0.427	0.959	0.617	0.582	2.578	2.462	2.348
	B	3.848	2.984	2.814	3.315	3.548	2.585	14.062	12.230	11.371

Table 3. Langmuir isotherm parameters for H₂ gas

		Na			Cu ²⁺			Cu ⁺		
		273 K	298 K	323 K	273 K	298 K	323 K	273 K	298 K	323 K
A type	q _m	0.234	0.208	0.150	0.239	0.134	0.104	0.277	0.154	0.104
	B	4.792	1.659	0.884	8.987	1.727	0.884	6.830	1.144	0.884
X type	q _m	0.066	0.028	0.014	0.111	0.075	0.062	0.044	0.028	0.014
	B	3.007	1.479	0.299	15.489	9.833	8.329	6.820	2.578	0.948
Y type	q _m	0.112	0.075	0.062	0.054	0.028	0.015	0.111	0.075	0.062
	B	15.212	14.213	9.706	7.272	2.529	0.794	15.489	14.742	9.795

$$\ln \frac{V}{V_0} = -D \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (1)$$

각 형의 제올라이트의 CO 및 H₂에 대한 한계흡착량을 Table 1에 수록하였다.

각 형의 제올라이트에 대한 한계흡착량은 실험범위 내에서 얻은 흡착량과 경향은 유사하나 양에 있어서 차이를 보이는데 이는 Cu 이온을 함유하고 있는 제올라이트의 경우 CO 흡착시 Cu 이온이 이동할 수 있기 때문에[18], 흡착평형점을 찾기 어려우며 Na형 제올라이트나 Cu²⁺, Cu⁺형에서 이온의 이동이 완결된 경우에도 완전한 흡착평형이 얻어지기 위해서는 1주일 이상의 시간이 필요한데[19], 본 실험의 경우 10-13시간 정도의 범위에서 실험한 결과도 작용한 것으로 사료된다.

CO 흡착의 경우, 앞에서 고찰한 바와 같이 A, X, Y 제올라이트 모두에서 Cu²⁺ 이온교환 후 및 Cu⁺ 환원 후에 흡착량은 뚜렷한 증가를 보였다. A형 제올라이트의 경우, 이온교환 후 제올라이트 단위 g당 한계흡착량은 Na형과 비교하여 0.53 mmole/g, 환원 후에는 Na형과 비교하여 1.64 mmole/g이 증가하였고, X형 제올라이트의 경우에는 각각 0.32 mmole/g, 2.74 mmole/g이 증가하였으며, Y형의 경우에는 각각 0.19 mmole/g, 2.05 mmole/g이 증가하였다.

H₂ 흡착실험의 경우, 한계흡착량이 이온교환 후 및 환원 후에 제올라이트 형에 따라 증가하기도 하고 감

소하기도 하는 다소 불규칙한 거동을 보였다. 이는 이온교환 및 환원 후에 H₂의 흡착량 또한 증가하리라는 예상과 어긋났는데 이는 H₂의 흡착량이 매우 적고, potential 이론에서 온도와 무관한 분산력의 일(work of dispersion force)로 정의된 흡착포텐셜이 H₂의 경우 온도에 따라 다소 편차를 보여 potential 이론이 잘 맞지 않기 때문인 것으로 사료된다.

한편 Langmuir isotherm을 이용하여 한계흡착량을 구하기 위해 식 (2)를 이용하여 실험자료와의 오차를 최소화 하는 parameter를 구함으로써 한계흡착량을 구하였으며, Table 2와 3에 각각 CO 및 H₂ 기체에 대해 나타내었다.

$$q = \frac{q_m BP}{1 + BP}, \quad B = \frac{\alpha}{\beta(2\pi mkT)^{1/2}} e^{Q/RT} \quad (2)$$

위에서 얻은 Langmuir 상수, B값으로 온도 변화에 따른 변화를 fitting하여 얻은 탈착속도상수에 대한 부착확률(sticking probability), α/β 값을 Table 4에 나타내었다. CO 흡착의 경우에는 이 값이 Cu⁺ 이온으로 치환된 제올라이트의 경우 A, X, Y 모든 형의 제올라이트가 Na나 Cu²⁺ 이온을 가진 제올라이트 보다 큰 α/β 값을 가지며, H₂의 경우에는 특별한 규칙성을 보이지 않았다.

각 형 제올라이트의 표면점유율에 따른 등용흡착열(q_{∞})을 Clausius-Clapeyron[20] 식으로 계산한 결과에

Table 4. Ratio of sticking probability and rate constant of desorption($\alpha/\beta \times 10^{19}$) for Langmuir constant (B)

	Na		Cu^{2+}		Cu^+	
	CO	H_2	CO	H_2	CO	H_2
A type	2.4976	1.9661	2.6933	3.2808	9.4297	2.4901
X type	7.1632	1.2874	4.8892	8.1114	11.2050	2.7969
Y type	2.2404	9.1499	2.1592	2.9036	8.6278	9.3598

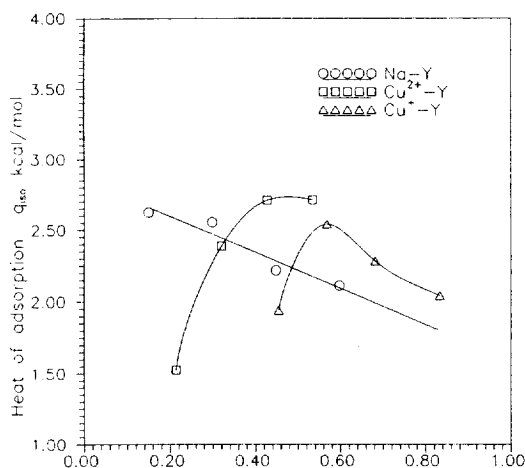


Fig. 6. Isosteric heats of adsorption of CO on Y type zeolite.

의하면 이온교환 전후와 환원 후에도 뚜렷한 변화없이 1.5-7.0 kcal/mol이었다. 이러한 결과는 이온교환 및 환원에 의한 흡착표면의 에너지 불균일성(energetic heterogeneity)이 크게 변하지 않음을 알 수 있었다. Fig. 6은 Y형 제올라이트에 의한 CO의 등용흡착열을 나타낸 것이다.

4. 결 론

Na-A, X, 그리고 Y형 제올라이트를 Cu^{2+} 로 이온교환하여 CO로 환원시킨 뒤, 이온교환 전후 및 환원 후 각각의 제올라이트 시료에 대해서 CO와 H_2 순수기체 흡착 실험을 0°C, 25°C, 50°C에서 각각 수행하여 다음의 결과를 얻었다.

(1) Na형 제올라이트의 경우, CO 흡착량은 A, Y, X형의 순으로 감소하였으며, 한계흡착량은 각각 4.41, 1.73, 1.30 mmole/g이었다.

(2) Cu^{2+} 로 이온 교환된 모든 제올라이트는 향상된 CO 흡착 성능을 보였으며, 한계흡착량은 A, X, Y형에 대하여 각각 4.94, 1.62, 1.92 mmole/g이었다.

(3) Cu^+ 로 환원된 제올라이트는 매우 향상된 CO 흡착성을 보였으며, 한계 흡착량은 A, X, Y형에 대하여 각각 6.05, 4.04, 3.78 mmole/g으로 이는 Na형 제올라이트에 비하여 각각 1.64, 2.44, 2.05 mmole/g이, Cu^{2+} 형 제올라이트에 비하여 각각 1.11, 2.42, 1.86 mmole/g이 증가한 양이었다.

(4) H_2 는 모든 형의 제올라이트에 대해 CO와 비교하여 매우 적은 양만이 흡착되었으며, Cu^{2+} 또는 Cu^+ 이온의 존재에 큰 영향은 받지 않았다.

감 사

본 연구는 1991년도 연세대학교 학술연구비에 의하여 수행된 것입니다.

사용기호

- B : Langmuir isotherm parameter
- D : $= kR^2T^2/\beta_p^2$
- k : Boltzmann constant
- P : pressure of gas phase [kPa]
- P_o : saturation vapor pressure [kPa]
- q_i : amount of adsorption [mmole/g]
- q_m : limiting amount of adsorption [mmole/g]
- q_{is} : isosteric heat of adsorption [kcal/mole]
- R : gas constant [kcal/mole K]
- T : temperature of adsorption system [K]
- V : amount adsorbed in volume [(STP)/g]
- V_o : limiting amount adsorbed in volume [(STP)/g]

그리스 문자

- α : sticking probability of Langmuir isotherm [-]
- β : rate constant of desorption for Langmuir isotherm [$\text{atm}/(\text{g} \cdot \text{erg}/\text{molecule})^{1/2}$]
- β_p : affinity coefficient for potential theory

참고문헌

- 日本觸媒學會: “C₁ 케미스트리”, 講談社, 1-36(1984).
- Yang, R. T.: “Gas Separation by Adsorption Process”, Butterworths, 237(1987).
- Barrer, R. M.: *Proceedings of the Royal Society*, **A67**, 392(1983).
- Knaebel, K. S. and Hull, F. B.: *Chem. Eng. Soc.*, **40**, 2351(1985).
- Lee, et al.: U. S. Patent, 3788036(1974).
- Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *AIChE J.*, **29**

- (1983).
7. Rodrigues, A. E. and Levan, H. D.: "Adsorption: Science and Technology", Kluwer Academic Publishers, 285(1989).
 8. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Technology", Wiley, 336(1984).
 9. Ogden, J. S.: *Chem. Commun.*, 978(1971)
 10. Huang, Y. Y.: *J. Catal.*, **30**, 187(1973).
 11. Huang, Y. Y.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6636(1973).
 12. Huang, Y. Y.: *J. Catal.*, **32**, 482(1974).
 13. Polanyi, M.: *Chemical Reviews*, **60**, 235(1960).
 14. Dubinin, M. M.: *Chemical Reviews*, **60**, 235(1960).
 15. Egerton, T. A. and Stone, F. S.: *Trans. Faraday Soc.*, **69**, 22(1973).
 16. Reich, R., Zeigler, W. T. and Rogers, K. A.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 336(1980).
 17. Reid, R. C. and Sherwood, T. K.: "The Properties of Gases and Liquids", 2nd ed., McGraw-Hill, N. Y., chap. 2(1966).
 18. Gellezot, P., Ben Taarit, Y. and Imelik, B.: *J. Catal.*, **26**, 295(1972).
 19. Egerton, T. A. and Stone, F. S.: *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2364(1970).
 20. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, 529(1974).