

알칼리 담지 실리카-알루미나 촉매에서 1-부텐 골격이성화반응

김나현* · 김종호 · 서 곤†

*광양전문대학 석유화학공학과
전남대학교 공과대학 공업화학과
(1998년 2월 19일 접수, 1998년 6월 9일 채택)

Skeletal Isomerization of 1-Butene over Alkali-Modified Silica-Alumina Catalysts

Na-Hyeon Kim*, Jong-Ho Kim and Gon Seo†

*Department of Petrochemical Industry, Kwangyang College, Kwangyang 545-800, Korea
Department of Chemical Technology and The Research Institute for Catalysis,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received 19 February 1998; accepted 9 June 1998)

요 약

알칼리를 담지시킨 실리카-알루미나 촉매에서 알칼리 담지로 인한 1-부텐 골격이성화반응의 전화를 및 선택도 변화를 조사하였다. 알칼리 담지로 실리카-알루미나의 표면적과 산점이 줄어들었다. 알칼리 담지량이 많아질수록 1-부텐 전화율은 낮아졌으나, 이소부텐 선택도는 높아졌다. 알칼리 담지로 인한 골격이성화반응의 전화율 감소, 선택도 향상, 활성저하 억제 등은 산점 농도의 감소와 관련지어 고찰하였으며, 알칼리 담지로 인한 이소부텐 선택도 향상은 산점이 줄어 이분자 반응경로를 거치는 중합-크래킹 반응이 억제되는데 따른 결과로 설명되었다.

Abstract— Variations of conversion and selectivity in the skeletal isomerization of 1-butene with the loading of alkali on silica-alumina catalysts were investigated. Surface area and the number of acid site of silica-alumina decreased with the alkali modification. The conversion of 1-butene decreased but the selectivity to *iso*-butene increased when the loading level of alkali increased. The decrease in the conversion, the increase in the selectivity to *iso*-butene and the depressed deactivation of alkali-modified catalyst were related to the acid site concentration. The improvement of the selectivity to *iso*-butene with alkali loading was due to the decrease in the acid site concentration, resulting in suppression of multi-molecular oligomerization followed by cracking.

Key words : 1-Butene, Skeletal Isomerization, Silica-Alumina, Alkali-Modification, Acid Site

1. 서 론

n-부텐은 고체산 촉매에서 골격이성화반응을 거쳐 이소부텐으로, 또 중합된 후 크래킹되어 C_2 , C_3 , C_4^* 등 다양한 탄화수소로 전환된다 [1]. *n*-부텐 전환반응에서 이소부텐이 생성되는 골격이성화반응의 선택도는 촉매에 따라 크게 달라서, 페리올라이트(FER)[2, 3], MCM-22[4], Co- $AlPO_4$ -11[5] 분자체 촉매에서는 선택도가 높으나, ZSM-5[6]와 Beta[7] 제올라이트와 실리카-알루미나[1] 촉매에서는 선택도가 매우 낮다. 알루미나 촉매에서는 불소 담지량에 따라 선택도가 달라져서 불소 담지량이 적은 촉매에서는 선택도가 높으나 불소 담지량이 많은 촉매에서는 선택도가 매우 낮다[8, 9].

제올라이트처럼 규칙적인 세공을 가진 촉매에서는 세공구조와 선택도를 연계하여 설명할 수 있지만, 알루미나처럼 세공이 무정형이어서 크기가 불균일하며 불소 담지량에 따라 선택도가 달라지는 촉

매에서는 세공구조로 선택도 차이를 설명하기 어렵다. 산세기가 비슷한 FER과 ZSM-5 제올라이트에서 산점 수의 결정인자인 Si/Al 몰비가 달라져도 선택도 변화가 크지 않기 때문에[2], 골격이성화반응의 선택도 차이를 산성도와 관련짓기도 쉽지 않다. 이보다는 산점 농도의 차이나 제올라이트 세공구조의 제한으로 부텐 분자의 분포 형태가 달라져 선택도가 다르다는 설명, 즉 흡착된 부텐 분자가 떨어져 있어 중합과 크래킹 반응이 억제되면 골격이성화반응 선택도가 낮아진다는 설명이 합리적이다.

단분자 반응경로를 거쳐 *n*-부텐이 이소부텐으로 전환되나, *n*-부텐이 서로 반응하여 중합체를 만들면 크래킹되어 이소부텐 이외의 다양한 탄화수소가 생성된다. 촉매에 따른 단분자반응[5-8, 11-13]과 이분자반응[3, 14, 15]의 경로 선호도 차이가 골격이성화반응 선택도의 원인이 된다는 설명이다. FER의 특이한 세공구조로 인해 *n*-부텐이 떨어져 흡착하기 때문에 이분자반응이 억제되어서 골격이성화반응의 선택도가 높을 수 있다[2, 6]. 반면 알루미나 촉매에서는 불소 담지량이 적으면 강한 산점이 적어서 서로 떨어져 존재하

†E-mail : gseo@orion.chonnam.ac.kr

로, 활성화된 부텐간 반응이 억제되어서 단분자반응인 골격이성화 반응 선택도가 높다[8]. 즉, 세공구조나 강한 산점의 농도에 의해 부텐 분자의 분포 상태 차이가 골격이성화반응의 선택도 결정 인자라는 설명이다.

실리카-알루미나는 강한 산점이 있는 무정형 물질로서, 알칼리 담지량을 바꾸어 산점 농도를 조절할 수 있다. 알칼리 담지량에 따라 골격이성화반응의 선택도가 달라지면 골격이성화반응의 선택도를 산점 농도와 관계지어 설명할 수 있다. 이 연구에서는 알칼리를 담지시켜 산성도를 변화시킨 실리카-알루미나 촉매를 제조하여 1-부텐의 골격이성화반응을 조사하였다. 알칼리 담지로 인한 골격이성화반응 선택도 변화로부터 산점 농도와 선택도의 상관성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

실리카-알루미나(Davidson silica-alumina; 알루미나 함량 13 wt%, SA로 표기)에 알칼리 수용액을 넣고 열을 가해 물을 서서히 증발시키는 방법으로 알칼리 담지 실리카-알루미나 촉매를 제조하였다. 알칼리 담지 후 373 K에서 8시간 건조하고, 823 K에서 4시간 소성하였다. 알칼리로는 LiOH·H₂O(Junsei Chemical Co., Ltd., 95%), NaOH(Junsei Chemical Co., Ltd., 93%)와 KOH(Junsei Chemical Co., Ltd., 85%)를 사용하였으며, LiOH, NaOH, KOH 담지량은 0.26×10^{-3} mol/g으로 같게 조절하였다. 같은 방법으로 KOH 담지량이 0.11×10^{-3} mol/g과 0.36×10^{-3} mol/g인 촉매도 제조하였다. mmol 단위의 알칼리 담지량과 알칼리 원소 종류를 적어 촉매를 구별하였다. 예를 들면, 0.11 K/SA 촉매는 실리카-알루미나 1g에 KOH를 0.11×10^{-3} mol 담지시켜 제조하였다.

2-2. 촉매 물성

부피 흡착량 측정장치를 이용하여 77 K에서 측정된 질소 흡착등온선으로부터 BET 표면적을 계산하였다. 측정하기 전에 573 K에서 2시간 시료를 배기하여 물을 제거하였다.

산성도는 암모니아 승온 탈착 실험으로 조사하였다[8]. 촉매 0.1 g을 헬륨 기류에서 823 K로 2시간 배기한 후 냉각시켜서, 353 K에서 암모니아를 펄스로 보내 충분히 포화되도록 흡착시켰다. 같은 온도에서 2시간 배기시켜 물리흡착된 암모니아를 제거한 후, 10 K/min으로 823 K까지 승온시키며 탈착되는 암모니아를 TCD 검출기로 측정하였다.

2-3. 반응실험

1-부텐 골격이성화반응은 상압유통식 반응기를 이용하여 조사하였다[8]. 외경이 1/2"인 스테인레스강관 반응기에 촉매 0.2g을 충전시키고, 823 K 아르곤(대창가스, 99.99%) 기류에서 2시간 동안 활성화시켰다. 반응온도는 723 K이고 아르곤/1-부텐 몰비가 4.9(1-부텐의 분압은 31.5 kPa)인 조건에서 촉매반응을 조사하였다. 반응 생성물은 278 K로 유지되는 sebaconitrile 칼럼(1/8"×2 m)과 TCD 검출기가 설치된 크로마토그래프(Varian Aerograph 1420)로 분석하였다. 1-부텐과 2-부텐간 이중결합 이동이성화반응은 골격이성화반응이나 중합 후 크래킹 반응에 비해 매우 빠르다. 2-부텐도 이소부텐으로 전환되므로 2-부텐은 반응물로 간주하여 전화율과 선택도를 아래와 같이 정의하였다.

$$\text{전화율}(\%) = \frac{\text{생성물(2-부텐 제외)의 몰수}}{\text{공급된 1-부텐 몰수}} \times 100$$

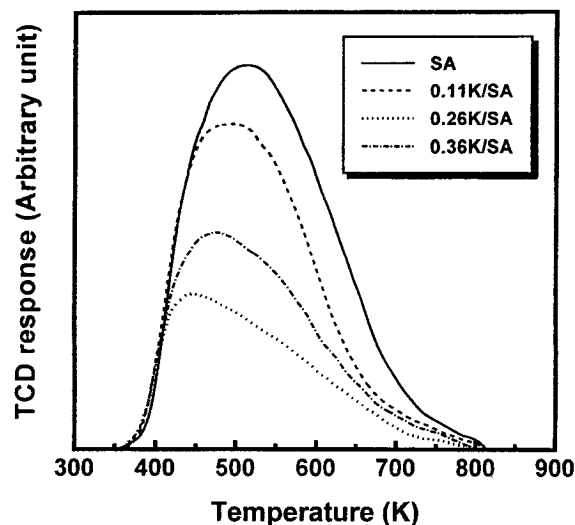


Fig. 1. TPD profiles of ammonia from SA, 0.11K/SA, 0.26K/SA and 0.36K/SA catalysts.

$$\text{선택도}(\%) = \frac{\text{이소부텐 몰수}}{\text{생성물(2-부텐 제외)의 몰수}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

알칼리 담지로 산점이 중화되면 산점 수가 줄어들기 때문에 암모니아 승온 탈착곡선에서 탈착피크의 면적이 줄어든다. Fig. 1에는 KOH 담지량이 다른 SA 촉매의 암모니아 승온 탈착곡선을 보였다. KOH 담지량이 많아질수록 탈착피크가 적어진다. 알칼리 담지로 강한 산점부터 중화되면 높은 온도의 탈착피크가 크게 줄어들 것으로 예상된다. 그러나 탈착피크가 전 온도 구간에서 고르게 낮아져서 알칼리 담지로 강한 산점만 중화되기 보다 강한 산점과 약한 산점이 같이 중화된다고 여겨진다.

알칼리 담지에 의한 산점의 중화 정도는 알칼리 종류에 따라서도 다르다. LiOH, NaOH, KOH가 담지된 SA 촉매의 암모니아 승온 탈착곡선을 Fig. 2에 보였다. 담지된 알칼리의 몰수는 같으나, KOH가 담지된 촉매에서 탈착피크가 가장 작았다. 알칼리 세기(KOH>NaOH

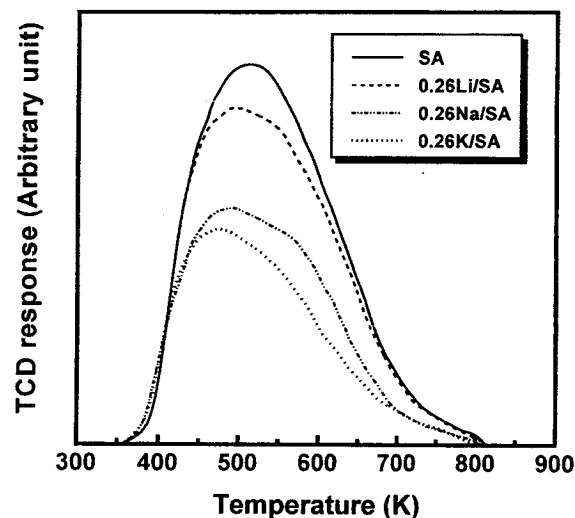


Fig. 2. TPD profiles of ammonia from SA, 0.26Li/SA, 0.26Na/SA and 0.26K/SA catalysts.

Table 1. The variations of surface area and peak area of ammonia desorption of SA and alkali-modified SA catalysts

| Catalyst | Surface area (m ² /g) | Peak area of ammonia desorption ^a | Relative ratio ^b | |
|-----------|----------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| | | | Surface area | Peak area of ammonia desorption |
| SA | 267 | 953 | 1.00 | 1.00 |
| 0.11K/SA | 223 | 756 | 0.84 | 0.79 |
| 0.26K/SA | 213 | 523 | 0.80 | 0.55 |
| 0.36K/SA | 175 | 368 | 0.66 | 0.39 |
| 0.26Li/SA | 226 | 874 | 0.85 | 0.92 |
| 0.26Na/SA | 215 | 610 | 0.81 | 0.64 |

^aNumerical integrated peak area of ammonia from TPD profiles(arbitrary unit). ^bSurface area and peak area of ammonia desorption of SA catalyst were taken as base.

>LiOH)와 탈착피크의 크기가 반대이기 때문에, 알칼리가 강할수록 산점이 많이 중화되었다고 볼 수 있다. 이온 크기 역시 알칼리 세기와 마찬가지로 $Li < Na < K$ 순이어서 차폐에 의한 효과도 예상된다. 그러나 담지된 알칼리가 단분자층으로 촉매 표면을 덮는다고 가정하고 이온 크기로부터 계산한 차폐면적은 실리카-알루미나 촉매 표면적의 0.7-4.5 % 정도로 작아서, 차폐 효과는 크지 않다고 생각된다.

알칼리를 담지시킨 후 소성하는 과정에서 알칼리에 의한 표면적 감소가 예상된다. 알칼리에 의한 산점의 중화 외에도 표면적 감소에 의한 산점의 감소도 있을 수 있다. Table 1에 표면적과 암모니아 탈착량을 정리하였고, 알칼리 담지 촉매의 표면적과 산점의 감소 정도를 SA 촉매를 기준으로 비교하였다. 0.26K/SA 촉매의 표면적은 SA 촉매의 80 %로서 20 % 작아졌으나, 암모니아 탈착피크의 면적은 SA 촉매의 55 %로서 표면적보다 훨씬 크게 45 % 작아졌다. 알칼리 세기가 약한 LiOH로 처리한 0.26Li/SA 촉매에서만 표면적이 더 많이 줄었으나, 그 외 촉매에서는 알칼리 담지로 인한 암모니아 탈착피크의 면적 감소 비율이 표면적 감소 비율보다 훨씬 크다. 즉 알칼리 담지로 표면적이 적어져서 산점이 감소되기도 하지만, 암모니아 탈착피크의 면적 감소 비율이 커서 알칼리 담지에 의한 산점 중화 효과

가 더 크다고 볼 수 있다. 따라서 알칼리 담지로 표면적도 작아지기 때문에 알칼리 담지량과 산점 농도를 정량적으로 연계시킬 수는 없으나, 알칼리 담지량이 많아질수록 산점 수가 줄어들어 촉매 표면의 산점 농도는 낮아진다.

촉매의 산성도가 달라지면 촉매반응의 전환율과 선택도가 달라진다. 골격이성화반응의 선택도는 산점 농도에 따라 달라지기 때문에[8], 알칼리 담지 촉매에서 골격이성화반응의 선택도가 달라진다. KOH 담지량이 다른 SA 촉매에서 반응시간에 따른 1-부텐의 전환율과 이소부텐 선택도 변화는 알칼리 담지량에 따라 다르다(Fig. 3). KOH 담지량이 많을수록 전환율은 낮아지고 이소부텐 선택도는 높아진다. 전환율과 선택도의 변화 폭이 KOH 담지량에 비례하지 않는 것은, KOH 담지로 산점 중화와 함께 표면적이 감소되기 때문으로 생각된다.

골격이성화반응의 활성저하 경향도 KOH 담지량에 따라 다르다. KOH가 담지되지 않은 SA 촉매와 KOH 담지량이 적은 0.11K/SA 촉매에서는 전환율이 높으나, 활성저하 역시 빨랐다. 반면 KOH 담지량이 많은 0.26K/SA와 0.36K/SA 촉매에서는 전환율은 낮은 반면, 활성저하는 매우 느렸다. LiOH, NaOH, KOH가 같은 몰 수로 담지된 촉매에서도 알칼리 세기 순으로 KOH 담지량이 다른 촉매에서와 비슷한 결과를 보였다. 끓는점이 높은 중합체가 생성되면 탈착되기 어려우므로 탄소가 침적되어 활성이 저하된다. 그러므로 중합체가 잘 생성되는 촉매에서 활성저하가 빠를 수밖에 없다[8, 17]. 활성저하 순서가 골격이성화반응의 선택도가 낮은 순서와 일치한다는 점은 부산물이 생성되는 반응은 다분자반응을 거쳐 진행됨을 암시한다. 반면 골격이성화반응은 단분자 반응경로로 진행되어, 이소부텐 선택도가 높은 촉매에서 활성저하가 느리다. 알칼리 담지로 산점 농도가 낮아지므로 다분자반응에 의한 활성저하 역시 느려지게 된다.

Table 2에 알칼리 담지 촉매에서 1-부텐 전환율과 각 생성물의 선택도를 정리하였다. 에틸렌은 정량하기 어려울 정도로 적게 생성되었으며, C_3 , *iso*- C_4 , C_5 , C_6 가 주생성물이었다. 알칼리 담지량이 많아지거나 알칼리 담지량이 같은 촉매에서는, $LiOH < NaOH < KOH$ 순으로 이소부텐 선택도는 높아지나 C_3 와 C_5 선택도는 낮아진다. 부텐 중합체인 옥텐에서 분해되었으리라 여겨지는 C_3 와 C_5 탄화수소의 선택도가 낮아지는 점은 알칼리 담지로 중합-크래킹 반응이 억제됨을 보여준다.

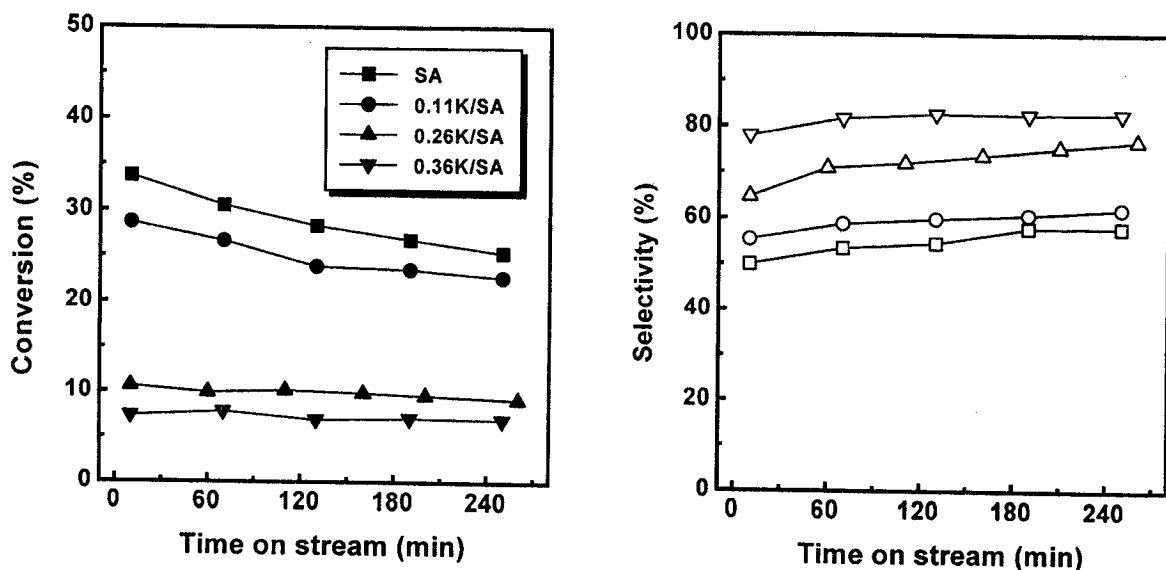


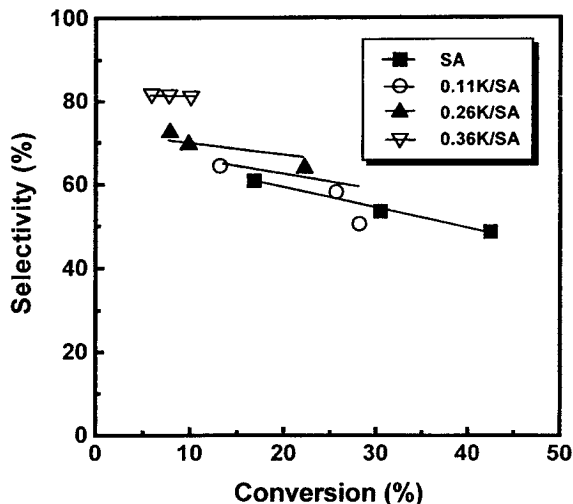
Fig. 3. The time dependences of the conversion of 1-butene and the selectivity to *iso*-butene in the skeletal isomerization over SA, 0.11K/SA, 0.26K/SA and 0.36K/SA catalysts.

Reaction temperature=723 K, $P_{1-butene}$ =31.5 kPa, WHSV=3.1 h⁻¹

Table 2. Product distributions in the skeletal isomerization of 1-butene over SA and alkali-modified SA catalysts at 723 K^a

| Catalyst | Conversion (%) | Selectivity(%) | | | |
|-----------|----------------|----------------|----------------|--------------------|-----------------------------|
| | | C ₃ | C ₄ | iso-C ₄ | C ₅ ⁺ |
| SA | 30.5 | 23.1 | 2.3 | 53.4 | 21.1 |
| 0.11K/SA | 25.7 | 21.1 | 2.2 | 58.8 | 17.9 |
| 0.26K/SA | 9.9 | 13.0 | 4.2 | 70.9 | 11.9 |
| 0.36K/SA | 7.8 | 10.0 | 4.6 | 81.9 | 3.4 |
| 0.26Li/SA | 18.6 | 21.7 | 1.9 | 58.0 | 18.4 |
| 0.26Na/SA | 12.1 | 17.8 | 4.4 | 63.5 | 14.3 |

^aWHSV=3.1 h⁻¹, P_{1-butene}=31.5 kPa, data from 60 min of the reaction time.

**Fig. 4. The variations of the conversion and the selectivity over SA, 0.11K/SA, 0.26K/SA and 0.36K/SA catalysts.**

Reaction temperature=723 K, P_{1-butene}=31.5 kPa, WHSV=3.1 h⁻¹

반응 경로에 따라 전화율과 선택도의 상관성이 다르다. 연계반응에서는 전화율이 높아지면 중간 생성물의 선택도는 낮아진다. 반면 평행반응에서는 전화율에 관계없이 선택도는 일정하다. *n*-부텐의 전화율과 이소부텐 선택도의 상관성에서 골격이성화반응과 중합체를 거쳐 다양한 탄화수소로 전환되는 반응경로를 유추해 보았다. 촉매량을 바꾸어 전화율에 따른 선택도 변화를 조사하였다. 촉매량이 많아지면 어느 촉매에서나 전화율이 커진다. 반면 선택도는 촉매량이 많아질수록 낮아진다. 이 결과를 전화율과 이소부텐의 선택도의 관계로 Fig. 4에 나타내었다. 이소부텐 선택도가 높은 0.36K/SA 촉매에서는 전화율에 무관하게 선택도가 높고 일정한 반면, 이소부텐 선택도가 낮은 촉매에서는 전화율이 높아지면 선택도가 낮아진다. KOH가 많이 담지되어 산점 농도가 낮은 촉매에서는 골격이성화반응만이 주로 진행되므로 촉매량이 많아져 전화율이 높아져도 골격이성화반응 선택도는 일정하다. 그러나 이소부텐 이외의 탄화수소가 많이 생성되어 전화율이 높은 촉매에서는, 골격이성화반응 외에도 열역학적 제한이 없는 중합-크래킹 반응이 많이 진행되므로 전화율은 높아지나 골격이성화반응의 선택도는 낮아진다. 이 내용을 Scheme 1에 정리하였다.

실리카-알루미나에 알칼리를 담지시키면 산점 농도가 낮아지며, 이와 함께 이소부텐이 생성되는 골격이성화반응의 선택도는 높아진다. 알칼리 담지로 산점 농도가 낮아져 다분자반응인 중합체 생성 반응이 억제되므로, 단분자반응경로를 거쳐 진행되는 골격이성화반응의 선택도가 높아진다. 알칼리 담지로 근접된 산점이 적어져서 활성화된 부텐 분자간 반응 가능성이 낮아지면, 중합체 생성이 억제되

| Concentration of acid sites | Preferred reaction path | Major reaction | Conversion of 1-butene | Selectivity to iso-butene |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------------------------|------------------------|---------------------------|
| low | Monomolecular | Skeletal isomerization | Low | High |
| high | Multimolecular | Oligomerization followed by cracking | High | Low |

Scheme 1. Catalytic characteristic in the conversion of 1-butene over solid acid catalyst with different concentration of acid site.

△: acid site, ~: 1-butene

어 탄소침적 가능성도 낮아져서 활성저하 역시 억제된다. 이러한 현상은 알루미나 촉매에서 불소 담지량이 많아져 강한 산점 농도가 높아지면 골격이성화반응의 선택도가 낮아지는 점[8]과, Si/Al 몰비가 낮아 산점 수가 많은 KIT-1 메조포러스 물질에서도[16] 역시 선택도가 낮다는 점과 잘 일치한다. 즉 골격이성화반응과 중합-크래킹 반응의 경로가 단분자 또는 이분자로 서로 다른데 따른 결과로, 반응 경로 차이가 이소부텐 선택도 결정의 근본적인 이유임을 보여주는 결과이다.

SA 촉매에 알칼리를 담지하면 중화반응에 의해 산점이 줄지만 표면적도 같이 줄기 때문에, 알칼리 담지량과 상관있는 산점 농도를 골격이성화반응 선택도와 직접 연관시키기 어렵다. 그러나 산점 농도가 낮으면, 이소부텐 선택도는 높아지고 활성저하는 느려지는 경향은 확실하다. 알칼리 담지된 SA 촉매에서 골격이성화반응 선택도는 산점 농도 변화로 설명할 수 있다.

4. 결 론

SA 촉매에 알칼리를 담지하면 산점 수가 작아져서 전화율은 낮아지지만, 골격이성화반응의 선택도는 높아져 1-부텐에서 이소부텐이 많이 생성된다. 알칼리 담지 효과는 담지량이 많아질수록, 알칼리 세기가 클수록 크게 나타났으나, 표면적 역시 알칼리 담지로 줄어들어 선형적인 관계를 보이지는 않았다. 알칼리 담지로 인한 이소부텐 선택도 향상과 활성저하 억제는 부반응인 중합-크래킹 반응이 산점 감소로 억제되는 효과에 기인한다. 골격이성화반응은 단분자 반응 경로를 거쳐 진행되므로, 알칼리 담지로 산점 농도가 낮아져서 이분자반응이 억제되므로 선택도는 높아진다.

감 사

이 연구는 학술진흥재단의 1997년도 전문대 육성과제의 연구 결과로 이에 깊은 사의를 표합니다.

참고문헌

- Butler, A. C. and Nicolaides, C. P.: *Catalysis Today*, **18**, 443(1993).
- Seo, G., Jeong, H. S., Hong, S. B. and Uh, Y. S.: *Catal. Lett.*, **36**, 249(1996).
- Mooiweer, H. H., de Jong, K. P., Kraushaar-Czarnetzki, B., Stork, W. H. J. and Krutzen, B. C. H.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 2327 (1994).
- Asensi, M. A., Corma, A. and Martínez, A.: *J. Catal.*, **158**, 561

- (1996).
5. Gielgens, L. H., Veenstra, I. H. E., Ponec, V., Haanepen, M. J. and van Hooff, J. H. C.: *Catal. Lett.*, **32**, 195(1995).
 6. Seo, G., Jeong, H. S., Lee, J. M. and Ahn, B. J.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1431(1996).
 7. Houžvička, J., Klik, R., Kubelková, L. and Ponec, V.: *Catal. Lett.*, **43**, 7(1997).
 8. Seo, G., Kim, N.-H., Lee, Y.-H. and Kim, J.-H.: *Catal. Lett.*, **51**, 101(1998).
 9. Lee, T.-H., Baeck, S. H. and Lee, W. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 451(1997).
 10. O'Young, C.-L., Pellet, R. J., Casey, D. G., Ugolini, J. R. and Sawicki, R. A.: *J. Catal.*, **151**, 467(1995).
 11. Houžvička, J. and Ponec, V.: *Appl. Catal., A: General*, **145**, 95 (1996).
 12. Houžvička, J., Diefenbach, O. and Ponec, V.: *J. Catal.*, **164**, 228 (1996).
 13. Gielgens, L. H., van Kampen, M. G. H., Broek, M. M., van Hardeveld, R. and Ponec, V.: *J. Catal.*, **154**, 201(1995).
 14. Guisnet, M., Andy, P., Gnep, N. S., Benazzi, E. and Travers, C.: *J. Catal.*, **158**, 551(1996).
 15. Guisnet, M., Andy, P., Gnep, Travers, C. and Benazzi, E.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1685(1995).
 16. Kim, N.-H., Lee, Y.-H., Kim, J.-H. and Seo, G.: International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals('97 ZMPC), Tokyo, 24-27 August, 1997.