

LaM상에서 암모니아와 메탄올로부터 메틸아민의 합성시 반응조건이 활성과 선택성에 미치는 영향

조원동* · 강동헌 · 하백현†

한양대학교 응용화학공학부

*삼성화학기술 연구소

(1998년 10월 15일 접수, 1999년 4월 12일 채택)

Influence of Reaction Conditions on Activity and Selectivity in the Synthesis of Methylamine from Ammonia and Methanol over LaM

Won-Dong Cho*, Dong-Heun Kang and Baik-Hyon Ha†

School of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdangdong, Sungdongku, Seoul 133-791, Korea

*Samsung Chemical Technology Center, Taejon 306-380, Korea

(Received 15 October 1998; accepted 12 April 1999)

요 약

수소형 모더나이트(HM)와 이를 lanthanum 이온으로 이온교환한 LaM를 만들고 그의 구조적인 특성변화를 XRD, 산성을 IR에 의하여 측정하고 암모니아와 메탄올로부터 메틸아민 반응에서 반응온도, 반응압력, 접촉시간 및 암모니아/메탄올의 비를 변화시키며 활성과 DMA의 선택성을 연구하였다. 두 시료의 경우 모두 활성과 선택성의 변화는 80 h 내에서는 일어나지 않았으며 온도상승에 따라 활성이 증가하며 온도에 따라 전화율의 변화가 큰 영역에서 DMA의 선택성이 가장 크다. LaM이 HM보다 활성은 좀 떨어지나 DMA의 선택성이 커서 HM의 30%에 비해 약 최대 50%를 나타내었다. 암모니아/메탄올의 비의 증가에 따라 알코올의 전화율이 증가하고 space velocity의 증가에 따라서는 전화율이 감소하나 space velocity가 2-4 h⁻¹ 이상에서는 거의 변화가 없었다. 반응압력의 증가는 MMA의 생성을 급격히 감소시키며 DMA의 선택성을 증가시켰으나 약 4 atm 이상에서는 전화율에 크게 영향을 주지 못했다.

Abstract – Hydrogen mordenite(HM) was ion-exchanged with lanthanum to give LaM and these catalysts were characterized by using XRD for crystallinity and IR for acidities/structures of the catalysts. The effects of reaction conditions such as reaction temperature, pressure, contact time and ratio of ammonia/methanol on the catalytic activity of methylamine synthesis and the selectivity to dimethylamine(DMA) were investigated from ammonia and methanol. The catalytic activity and DMA-selectivity of these catalysts remained for 80 h, and maximum selectivities of DMA were obtained at temperature range of methanol was rapidly converted. The DMA selectivity on LaM was 50% which was larger than that of 30% obtained on HM. The conversion of methanol increased with the ratio of ammonia/methanol and decreased with space velocity, but for the space velocity, 2-4 h⁻¹ it was constant. The elevation of reaction pressure rapidly reduced the amount of produced monomethylamine, but increased selectivity of DMA up to 4 atm.

Key words : Methylamine Synthesis, DMA Selectivity, Pressure, La-mordenite

1. 서 론

메틸아민은 화학산업에서 매우 중요한 중간체 화합물로서 살충제, 용제 등의 중요한 원료가 된다. 그러나 수요와 공급 면에서 보면 모노메틸아민(MMA), 디메틸아민(DMA), 트리메틸아민(TMA) 중 DMA의 수요가 가장 커서 암모니아와 메탄올로부터 얻어지는 평형조성으로는 요구조건을 만족시킬 수가 없다[1]. 실제 암모니아와 메탄올을 이용한 메틸아민 합성반응은 연속 평형반응으로 MMA>DMA>TMA 순으로 반응이 진행되며 평형 상태에서의 수율은 모노메틸아민이 27%,

디메틸아민이 23%, 트리메틸아민이 50%로서 TMA가 대부분 생성된다[1].

현재 메틸아민은 고온, 고압에서 실리카-알루미나 같은 고체산 촉매를 사용하여 메탄올과 암모니아의 비균일기상 반응으로 제조되며 특별한 DMA의 선택성이 없는 평형조성이 얻어지고 있다. 따라서 MMA 및 TMA의 재순환 비용이 많이 들어가기 때문에 많은 연구가 DMA 수율을 높이기 위하여 노력하여 왔다고 할 수가 있다[2-11].

그 동안의 연구를 보면 DMA의 선택성을 올리기 위하여 TMA의 세공 내 확산을 제어하기 위한 모더나이트의 세공구조의 조정[2, 4] 그리고 스템치리에 의한 세공 내의 산점 조절 등이 많이 수행되었다. Weigert[6]는 이온교환 등의 방법으로 세공의 크기와 산점을 조절하

†E-mail : baikhha@email.hanyang.ac.kr

여 MMA로부터 불균화반응에 의하여 거의 100%의 높은 DMA의 선택성을 얻었다. Mochida 등[7]도 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 등을 제올라이트에 이온교환시켜 세공의 크기와 산점 등을 변화시켜 더 높은 전화율에서 증가된 DMA를 얻고 있다. 또한, Ashina 등[5]은 모더나이트에 대하여 수증기처리로 산성도를 조절하여 DMA의 생성량이 60%가 되는 수율을 얻었다. 그런데 Weigert [12]는 NaM가 메틸아민 합성 반응에 있어서 형상 선택성이 아니라 선택흡착성이 MMA생성에 중요한 역할을 한다고 입증하고 있다. 또한 모더나이트 촉매는 부반응 산물인 디메틸에테르(DME)의 생산이 거의 없는 것으로 보고되고 있다[1].

그리고 메틸아민의 분자 크기를 고려해 볼 때, 분자의 직경이 서로 다르기 때문에 오는 아민 반응의 선택적 전화 즉 형상 선택적인 촉매에서는 메틸아민이 갖는 기하학적 구조특성에 의해 영향을 받을 수 있다. 그런데 모더나이트 촉매는 산 처리, 스팀처리 등의 방법으로 촉매의 결정성을 많이 파괴시키고 이것이 오히려 세공을 확장시키지만 DMA의 선택성은 오히려 증가하고 있다[9]. 따라서 아직 DMA의 선택성을 지배하는 인자에 대하여 모르는 점이 많이 있다고 생각된다.

따라서 이 연구에서는 반응조건의 변화 즉 반응압력, 반응온도, 공간속도 및 암모니아/메탄올의 비 등이 활성과 선택성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 시료는 La으로 이온교환한 것 즉 일부 산성과 세공이 조정된 LaM과 조정하지 않은 HM를 비교 연구하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

2-1-1. 출발시료

본 실험에 사용한 출발시료는 Norton사 제품인 Zeolon-900으로 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 10이고 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 1에 가까운 Na형 모더나이트(NaM)를 사용하였다.

2-1-2. HM제조

일정량의 NaM을 1 N 염화암모늄(NH_4Cl)용액 속에 넣어 80 °C를 유지한 항온수조 내에서 72시간 이온교환시키고 상등액을 제거하고, 증류수로 세척하면서 여액 내의 잔류 염화물은 AgNO_3 용액으로 검출하여 침전물이 생기지 않을 때까지 반복 세척하였다. 다음 120 °C에서 건조하여 암모늄형 모더나이트(NH_4M)를 만들었다. 이 촉매를 500 °C의 건조공기 중에서 소성하여 수소형 모더나이트(HM)를 제조하였다.

2-1-3. LaM제조

NH_4M 을 가지고 1 N 란타넘 클로라이드(LaCl_3)용액 속에 넣어 80 °C를 유지한 항온 수조 내에서 72시간 이온교환시키고 증류수로 세척하여 120 °C에서 건조하였다.

2-2. 특성실험

2-2-1. XRD분석

촉매의 2차 구조의 배열상태를 알아보기 위하여 X-ray Diffractometer (Rigaku Geigerflux M-3A)로 분석하였다. 모더나이트의 결정화도는 19-31 (° 2θ)사이의 피크 높이를 비교하였다.

2-2-2. Temperature Programmed Desorption(TPD)

촉매의 산 특성을 구하기 위하여 TPD 실험을 행하였다. 촉매는 500 °C에서 질소를 30 ml/min통과시키면서 3시간 전 처리한 후 상온으로 하고 암모니아를 30분 동안 흡착시킨 후 냉각하였다. 시료는 50 mg을 사용하였고 TPD의 승온율은 10 °C/min로 하였다.

2-2-3. 반응실험

메틸아민 합성실험장치는 연구실에서 제작한 고압 연속식 소형 반응기를 사용하였다. 메탄올에 암모니아를 흡수시켜 암모니아와 메탄올의 몰비가 1:1, 2:1, 3:1 등이 되게 원료 공급탱크 안에 넣고 질

소 실린더와 탱크를 연결하여 탱크 내의 압력을 17 기압이 되게 하였다. 다음 촉매 2 g을 스테인레스 관형 반응기(1/4 inch-ID, 40 cm-L)안에 넣고 반응물은 침형 밸브로 미세하게 조절하여 증발기를 통해 증기상태로 반응관 안으로 유입되게 하였다. 반응생성물의 분석은 가열된 주사기로 취하여 GC(Shimadzu, GC-3B)에 주입 분석하였다. 컬럼은 Porapak Q에 고급아민과 KOH를 첨가하여 변형시킨 것을 사용하였다.

2-2-4. 전화율, 선택성의 계산

다음으로 정의되는 전화율과 선택성을 사용하였다.

$$\% \text{전화율} = \frac{\text{공급한 메탄올} - \text{남은 메탄올}}{\text{공급한 메탄올 (mole)}} \times 100$$

$$\% \text{선택성} = \frac{\text{생성된 특정 생성물(MMA, DMA, TMA)}}{\text{전체 생성물 (mole)}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 특성분석

Fig. 1은 촉매의 결정상태를 알아보기 위한 XRD결과를 나타내었다. X선 회절선 강도를 비교해 보면 LaM의 경우 회절강도가 다소 적어진 것을 알 수가 있다. 이는 아래 적외선의 Al-O의 강도가 적어진 것과 일치한다. 이는 촉매 처리과정 즉 LaCl_3 의 산성인 수용액으로 이온교환할 시 일부 탈알루미늄화가 일어나서 결정성의 일부가 영향을 받은 것으로 생각할 수가 있다.

Fig. 2는 근적외선 스펙트럼의 결과로서 구조의 알루미늄과 실리콘의 결합상태를 알 수가 있다. 비대칭성 T-O(T=Al, Si)신축진동을 나타내는 950-1,250 cm^{-1} 은 두 시료가 일정하다. 그리고 650-850 cm^{-1} 범위에서는 대칭성 T-O신축진동을 나타내는데, 이 범위에서 모더나이트는 Al-O(680-780 cm^{-1}) 신축진동과 Si-O(770-820 cm^{-1}) 신축진동으로 나누어진다. LaM가 이 범위에서 진동밴드는 Al-O에서 약간의 감소를 보이는 것으로 보아서 LaCl_3 로 처리시 산성으로 인한 탈알루미늄이 일어나는 것으로 볼 수가 있고 XRD의 회절강도도 떨어지는 것으로 보아 부분적인 구조의 변화가 일어난 것으로 추측된다.

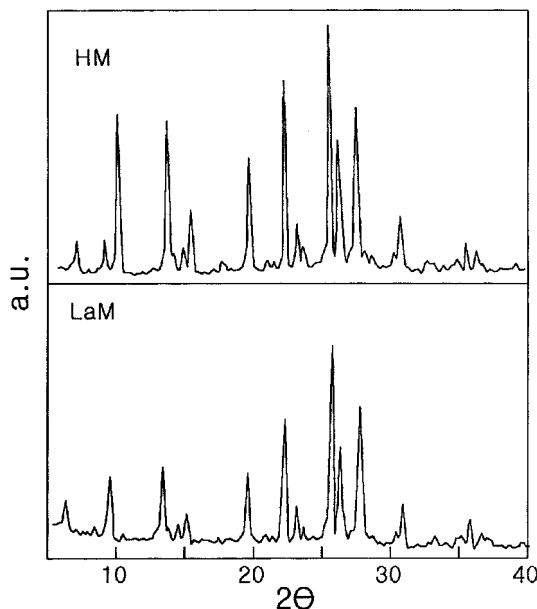


Fig. 1. XRD patterns of mordenites, HM and LaM.

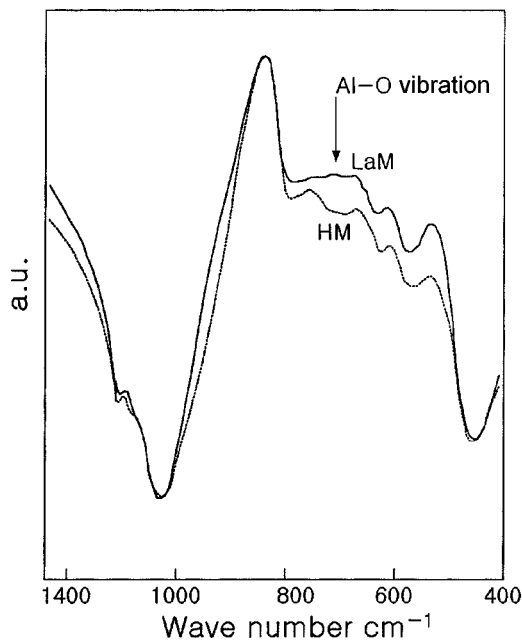


Fig. 2. Infrared spectra of HM and LaM.

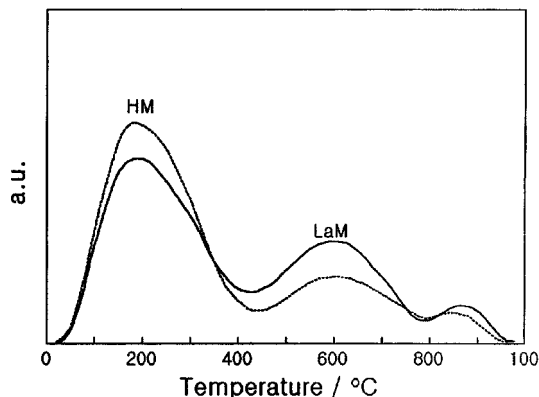
Fig. 3. NH_3 -TPD spectra on HM and LaM.

Fig. 3은 HM과 LaM의 NH_3 -TPD 결과를 나타낸 것이다. 암모니아 탈착으로 인한 피크가 200 °C 근처(L-peak)와 600 °C 근처(H-peak)에서 나타나며, 또한 850 °C 근처에서 나타난다. 300 °C 이하의 L-peak는 HM의 경우는 암모니아 분압에 따라 변하는 물리적인 흡착에 의하여 이루어진 것(13-15)이지만 La의 경우는 일부 La^{3+} 이므로 일부 가수분해해서 약하게 나타나는 약산이 중첩되어 있지 않나 생각된다. 750 °C의 피크는 시료의 전 처리가 500 °C에서 행하여졌음으로 구조의 일부 수산기의 탈수에 의한 생성수가 탈착되어 나타나는 피크로 볼 수 있다. LaM의 경우는 이온반경이 커서 세공 내로 들어가 이온 교환되기는 힘들고 따라서 대부분 모더니이트 결정의 외표면에서 있을 것으로 보며 음이온점의 거리 때문에 3가의 역할은 다할 수가 없고 앞서 말한대로 일부 가수분해 형태로도 존재함이 가능하지 않겠는가 생각된다.

3-2. 촉매활성의 안정성

Fig. 4는 HM과 LaM에 대하여 촉매 사용 시간에 따른 메탄올의 전환과 생성되는 MMA, DMA 그리고 TMA생성물을 나타낸 것이다. 이때 HM에서는 암모니아:메탄올의 몰비가 2:1, 반응온도는 280 °C, 압력은 13 기압이고 LHSV가 1 h⁻¹로 하여 구한 것이다. 초기의 높은

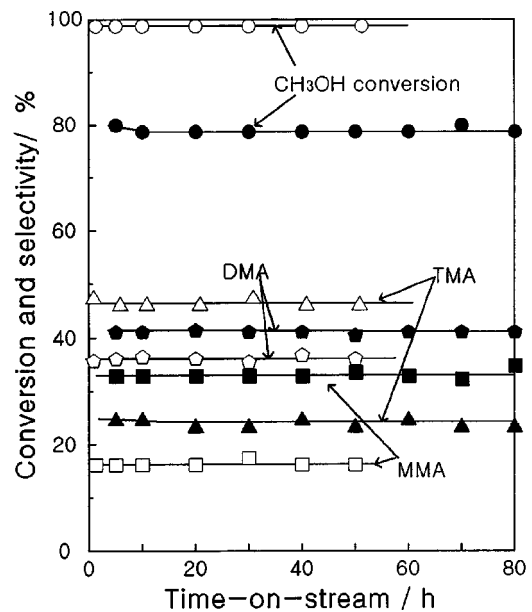


Fig. 4. Conversions of methanol and selectivities of MMA, DMA and TMA with time-on-stream. Open key: at 280 °C on HM, and closed key: at 330 °C on LaM. $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{OH}=2:1$, $P=13$ atm, $\text{SV}=1$ h⁻¹.

98%의 활성이 50시간 후에도 일정하게 유지되었다. 또한 각 생성물의 선택성도 일정하였다. LaM의 경우는 반응온도는 330 °C로 하고 나머지 반응조건은 HM의 것과 같이 하였다. LaM경우도 초기의 활성이 80시간 후에도 일정하게 유지되었다. 그리고 생성물의 선택성도 일정하게 나타났다. 이 실험을 통하여 촉매 HM과 LaM은 장시간(80 시간 이내) 실험을 해도 즉 반응의 진행에 따라 코크 성분이 생성된다고 해도 이 기간 내에서는 활성이 안정된다는 것을 알 수 있었다.

3-3. 전환율 및 선택성에 대한 반응온도의 영향

메탄올의 전환율과 MMA, DMA, TMA의 선택성에 대한 반응온도의 영향을 보기 위하여 HM과 LaM에 대하여 온도범위를 100-350 °C 내에서 실험을 행하였다.

Fig. 5a는 HM에 대하여 반응온도 100-300 °C에서 전환율을 구한 것이다. 290 °C에서 메탄올의 전환율이 100%에 달하였다. 이 온도에서는 각 생성물의 선택성은 MMA, DMA, TMA가 각각 20%, 20%, 60%로 평형상태의 조성을 보였다[1]. Fig. 5b는 LaM에 대하여 반응온도 200-350 °C에서 얻은 전환율을 나타낸 것이다. 메탄올의 전환율은 350 °C에서 100%가 되었다. 이 온도에서 각 생성물의 조성은 MMA, DMA, TMA가 각각 21%, 30%, 49%로 평형상태 보다는 DMA의 선택성이 큰 것을 알 수가 있다.

두 시료의 경우 모두 DMA의 선택성은 온도에 따르는 전환율의 변화가 가장 클 때 최대치를 나타내고 있다. DMA의 선택성에서 보면 HM과 비교했을 때 LaM의 경우가 선택성이 큰 것을 알 수가 있다. 그래서 Fig. 6에 각각의 반응조건에서 메탄올의 전환율과 DMA에 대한 선택성 사이의 관계를 알아보기 위하여 전환율에 대한 DMA의 선택성을 비교하여 나타내었다. 비교적 전환율이 큰 영역(60-80%)에서 DMA가 최대가 되며 특히 LaM에서 선택성이 큰 것을 알 수가 있다. 그러나 반응온도에 따른 전환율에서 보면 LaM의 경우가 HM 보다 활성이 다소 낮다. 이는 La이 모더니이트의 표면산점을 일부 중화하여 표면반응이 억제되어 TMA의 생성이 감소하므로 DMA의 선택성이 증가하고 한편 La^{3+} 이온이 세공 내로 들어갈 수가 없어서 음이온의 밀도가 큰 세공입구에 밀집해서 세공의 크기를 조정하여 선택

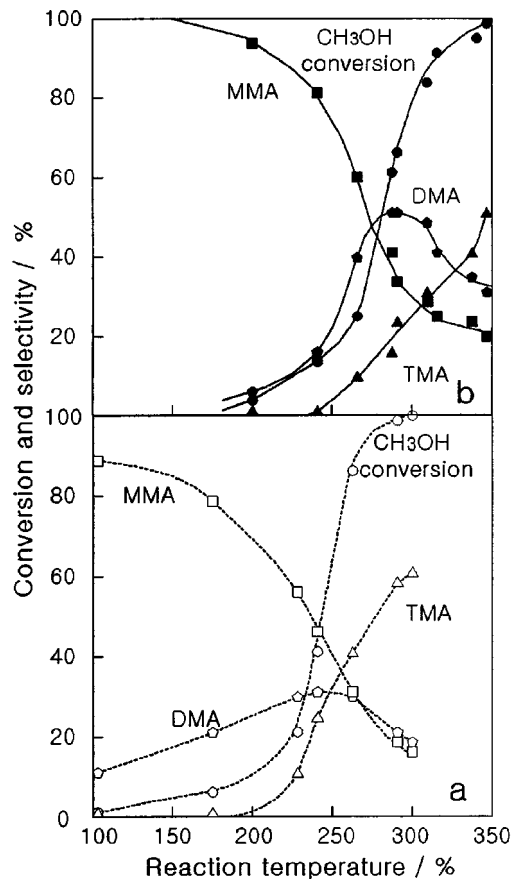


Fig. 5. Conversions of methanol and selectivities of MMA, DMA and TMA with reaction temperature on HM(a) and LaM(b). $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{OH}=2:1$, $P=13$ atm, $\text{SV}=1$ h $^{-1}$.

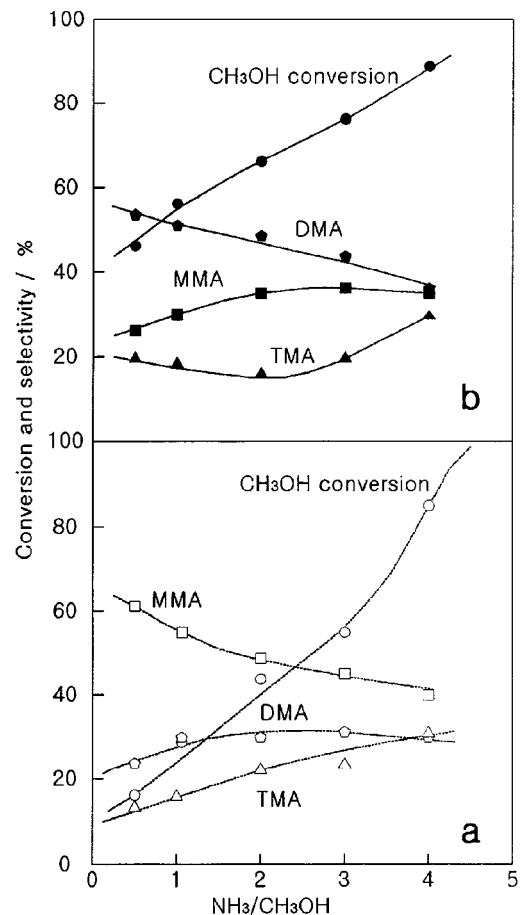


Fig. 7. Conversions of methanol and selectivities of MMA, DMA and TMA with ammonia/methanol-ratio on HM(a) at 240 °C and LaM(b) at 290 °C. $P=13$ atm, $\text{SV}=1$ h $^{-1}$.

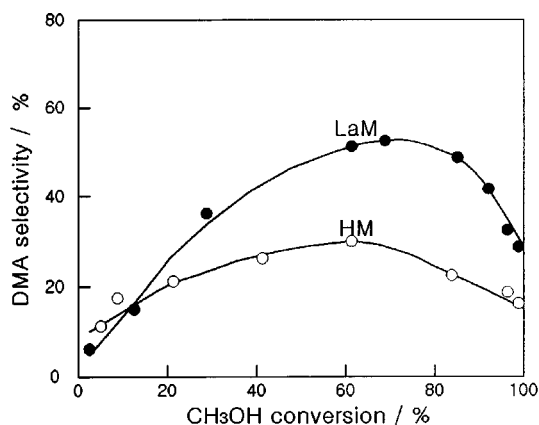


Fig. 6. A correlation between CH_3OH -conversion and DMA-selectivity on HM and LaM. $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{OH}=2:1$, $P=13$ atm, $\text{SV}=1$ h $^{-1}$.

성이 커지는 것으로 생각된다. 즉 세공 내부의 산점이 역할을 할 때 DMA의 선택성이 증가된다고 볼 수도 있다. 결국 여기서는 세공 내에서 TMA의 생성이 제약을 받아 DMA의 선택성이 커지는 형상선택성으로 볼 수가 있다.

3-4. 암모니아/메탄올 비의 영향

메틸아민의 합성반응에서 암모니아/메탄올의 몰비를 변화시켰을 때 전환율과 선택성에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. HM의 경우

반응온도를 240 °C로 하여 실험하였고 LaM의 경우에는 290 °C에서 행하였다. 따라서 반응온도의 차이로 인하여 직접적인 양자의 비교는 힘들다. 일반적인 경향의 차이를 보이고 있다. LaM가 HM보다 활성이 큰 것은 온도가 높기 때문이다. 물론 강산점이 높아 활성이 크다고도 할 수가 있으나 이것을 비교에 사용하기가 힘들다. 왜냐하면 스팀처리로 산성을 많이 죽인 경우가 산을 많이 가지고 있는 것 보다 오히려 활성이 크기 때문이다[9]. 일반적인 경향에서 촉매의 활성은 암모니아의 몰비가 증가할수록 메탄올의 전환율은 비례적으로 증가하고 있다. 그러나 DMA의 선택성은 두 경우 서로 다르다. HM의 경우는 암모니아/메탄올 비에 따라 약간 증가하고 약 2를 넘으면 거의 일정하였다. 그러나 LaM의 경우는 전환율이 높아질수록 DMA선택성이 약간 적어지고 있다. 그러나 HM와 비교해 보면 훨씬 선택성이 크다. 또한 MMA의 경우는 반대로 HM에서는 암모니아/메탄올의 비가 증가할수록 감소하고 있으나 LaM의 경우는 증가하고 있다. 여기서 추측할 수가 있는 것은 상대적으로 DMA의 선택성이 커지는 것은 MMA로부터 DMA로의 반응이 세공내부에서 일어나야 하는데 LaM의 경우(290 °C)는 La^{3+} 의 이온교환으로 LaM의 결정표면의 산량이 줄고 또 온도가 HM의 경우(240 °C) 보다 높기 때문에 세공내부에서 MMA로부터 DMA의 반응이 커지기 때문으로 생각한다.

3-5. 유량변화에 따른 활성의 변화

Fig. 8은 LHSV를 변화시키며 일정한 온도에서 전환율과 DMA의 선택성의 관계를 나타낸 것이다. Space velocity가 증가할수록 즉 접

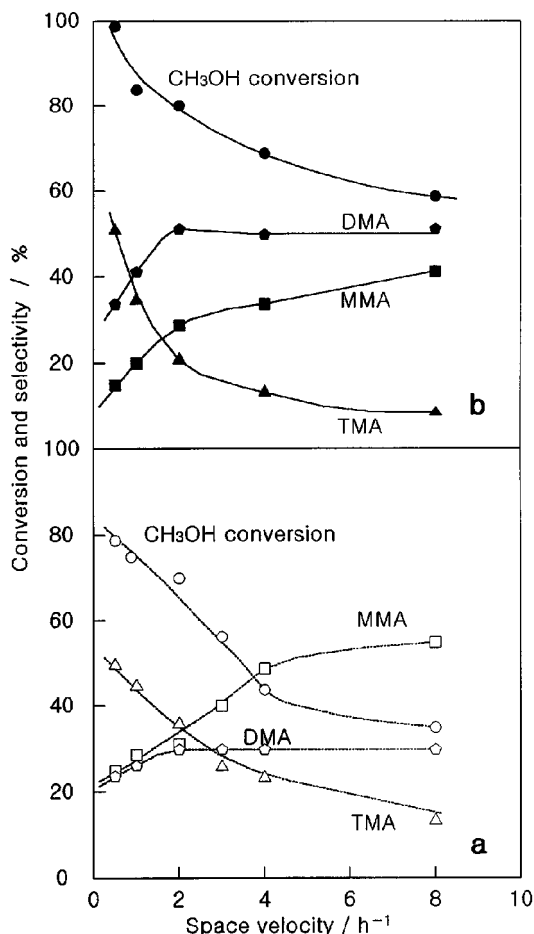


Fig. 8. Conversions of methanol and selectivities of MMA, DMA and TMA with space velocity(SV) on HM(a) at 240 °C and LaM(b) at 290 °C. $\text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{OH}=2:1$, $P=13$ atm, $\text{SV}=1$ h⁻¹.

촉시공간이 적어질수록 활성인 메탄올의 전환율이 감소하고 있다. 또한 space velocity가 증가할수록 MMA와 DMA의 선택성은 증가하나 TMA의 선택성은 감소하고 있다. 이는 유량이 증가할수록 반응물이 촉매와의 접촉시간이 짧아지기 때문에 나타나는 일반적인 현상으로 설명될 수가 있다. 그러나 space velocity가 2-4 이상에서는 전환율이 현저히 저하하거나 거의 일정해 지는데 이는 촉매표면에서의 반응물 확산의 한계로 인한 것으로 해석된다.

3-6. 반응압력의 영향

현재 메틸아민 합성반응이 대부분 고압에서 행해지고 있다. 그러나 일반 연구과정에서는 상압 반응기를 사용하는 경우가 많다[2, 7, 9]. 그래서 HM과 LaM에 대해 온도를 각각 240 °C, 290 °C로 하고 space velocity와 암모니아와 메탄올의 몰비를 일정하게 하고 반응기 내의 압력을 변화시켰을 때 전환율과 생성물의 비가 어떻게 변하는가를 Fig. 9에 나타내었다. HM과 LaM의 경우 전환율은 두 촉매 모두 압력이 올라갈수록 약간씩 증가하였다. 그러나 선택성은 압력 상승에 따라 MMA는 현저히 감소하고 DMA와 TMA는 조금씩 증가하였다. 고압으로 갈수록 반응의 활성이 좋아지고 DMA에 대한 선택성도 LaM의 경우 특히 크게 증가하고 있다. 따라서 DMA의 선택성을 고려한 메틸아민 합성반응은 고압에서 행하는 것이 유리함을 알 수가 있다. 그러나 약 5 atm 이상에서는 큰 변화가 없다.

3-7. 물이 반응에 미치는 영향

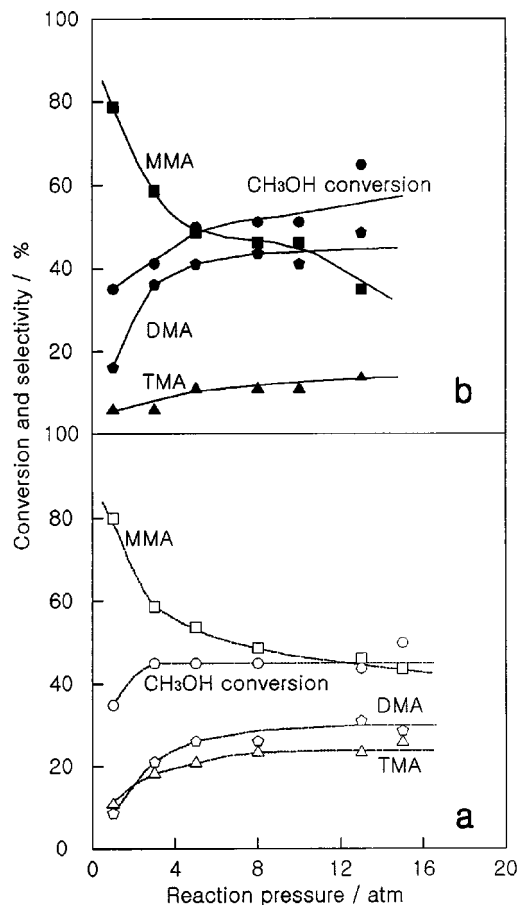


Fig. 9. Conversions of methanol and selectivities of MMA, DMA and TMA with total reaction pressure on HM(a) at 240 °C and LaM(b) at 290 °C. $\text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{OH}=2:1$, $P=13$ atm, $\text{SV}=1$ h⁻¹.

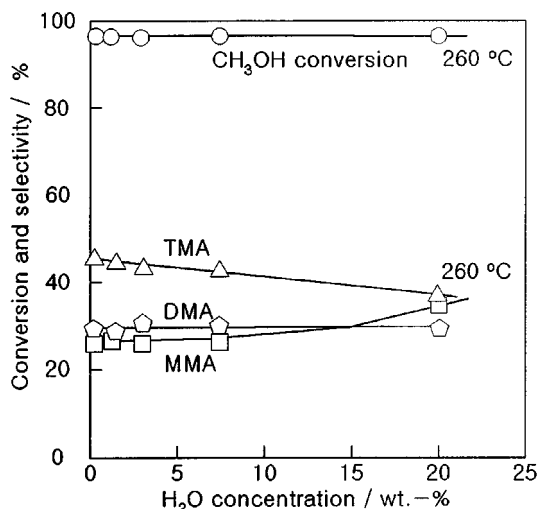


Fig. 10. Effect of water content in reactant stream on conversion and selectivities of MMA, DMA and TMA on HM. $\text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{OH}=2:1$, $P=13$ atm, $\text{SV}=1$ h⁻¹.

산성인 모더니이트에서 물을 첨가할 경우 메탄올과 암모니아가 반응하여 물이 생성됨으로 반응특성에 어떤 영향을 주는지 그의 영향을 보기 위하여 원료 알코올에 물을 첨가하여 실험하였다.

Fig. 10이 HM에 대하여 반응물에 물을 첨가하였을 때 반응온도에 따른 촉매의 활성과 선택성의 변화를 나타낸 것이다. 반응온도가 260

°C정도에서는 반응물 중 수분의 농도에 영향을 받지 않았다. 그러나 약 260 °C 이하에서는 수분 5 wt% 이하에서는 수분의 농도에 따라 활성이 약간 증가하는 경향을 보였다[16].

4. 결 론

수소형 모더나이트와 란타넘으로 이온교환하여 얻은 촉매 상에서 메탄올과 암모니아의 메틸아민 합성반응실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

수소형 모더나이트, HM를 란타넘으로 이온교환한 촉매, LaM는 염화 란타넘으로 이온교환할 때 일부 탈알미늄이 일어났고 결정성도 약간 저하하였다. LaM의 활성은 약간 저하하였으나 La^{3+} 이온교환으로 결정 표면의 산성의 변화와 세공이 제어되어 DMA의 선택성이 현저히 증가하였다. 온도변화에 따르는 DMA의 선택성은 메탄올의 전화를 변화속도가 가장 클 때 최대가 되었다. MMA의 선택성은 반응압력이 증가함에 따라 현저히 감소하면서 DMA와 TMA의 생성이 증가하였으나 약 4 기압 이상에서는 거의 일정하거나 변화가 적었다. 반응액 중 수분의 함량은 약 260 °C정도에서는 수분의 분압의 영향을 받지 않았다. LaM에서 보면 DMA의 선택성은 형상선택성이 지배한다고 판단된다.

감 사

이 연구는 한국과학재단 지정인 포항공과대학의 RCCT의 재정지원으로 연구를 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Corbin, D. R., Schwarz, S. and Sonnichsen, G. C.: *Catalysis Today*,

37, 71(1997).
 2. Segawa, K.: Jpn. Patent 3-262540(1991).
 3. Shannon, R. D., Keane, M., Abrams, L., Staley, R. H., Gier, T. E., Corbin, D. R. and Sonnichsen, G. C.: *J. of Catal.*, **114**, 8(1988).
 4. Segawa, K. and Tochibana, H.: "Proceedings on the 10th International Congress on Catalysis," Budapest, Hungary, 1273(1992).
 5. Ashina, Y., Fusita, T., Fukatsu, M. and Yagi, J.: US Patent 4,582,936 (1986).
 6. Weigert, F. J.: US Patent 4,313,003(1982).
 7. Mochida, I., Yasutake, A., Fujitsu, H. and Takeshita, K.: *J. of Catal.*, **82**, 313(1983).
 8. Abrams, L., Corbin, D. R. and Michael, K. Jr.: *J. of Catal.*, **126**, 610 (1990).
 9. Shannon, R. D., Keane, M., Abrams, L., Staley, R. H., Gier, T. E., Corbin, D. R. and Sonnichsen, G. C.: *J. of Catal.*, **113**, 367(1988).
 10. Segawa, K. and Tachibana, H.: *J. of Catal.*, **131**, 482(1991).
 11. Kang, D. H., Han, D. S. and Ha, B. H.: *Theory and Application of Chem. Eng.*, **4**, 181(1998).
 12. Weigert, F. J.: *J. of Catal.*, **103**, 20(1987).
 13. Kwak, B. S.: *Chemical Industry and Technology*, **16**, 132(1998).
 14. Hidalgo, C. V., Itoh, H., Hattori, T., Niwa, M. and Murakami, Y.: *J. of Catal.*, **85**, 362(1984).
 15. Mievilleville, R. L. and Mayers, B. L.: *J. of Catal.*, **74**, 196(1982).
 16. Cho, W.-D.: MS Thesis, Hanyang University(1991).