

## 제올라이트 촉매를 이용한 *p*-큐밀페놀의 분해반응

이영희 · 김종호 · 서 곤<sup>†</sup>

전남대학교 공과대학 공업화학과  
(1998년 11월 7일 접수, 1999년 4월 7일 채택)

## Catalytic Cracking of *p*-Cumylphenol over Zeolites

Young-Hee Lee, Jong-Ho Kim and Gon Seo<sup>†</sup>

Department of Chemical Technology and The Research Institute for Catalysis,  
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea  
(Received 7 November 1998; accepted 7 April 1999)

### 요 약

페놀 제조과정 부산물인 *p*-큐밀페놀의 촉매 분해반응을 산성도와 세공구조가 다른 제올라이트에서 조사하였다. *p*-큐밀페놀은 페놀과  $\alpha$ -메틸스타이렌으로 분해되며,  $\alpha$ -메틸스타이렌은 인덴이나 이량체 등으로 추가 전환된다. 회분식 반응기에 증류기를 설치하여 생성물을 분리하므로,  $\alpha$ -메틸스타이렌 수율을 높일 수 있었다. *p*-큐밀페놀의 전환율은 산량이 많은 촉매에서 높았고, 세공이 작아 세공 내 반응이 억제되는 제올라이트에서는  $\alpha$ -메틸스타이렌 추가반응이 진행되지 않았다. 세공이 크면 세공 내 산점에서도 반응이 진행되어 촉매를 소량 사용하여도 전환율이 높으나, 세공 내에서  $\alpha$ -메틸스타이렌의 추가반응이 진행되어 생성물의 수율은 도리어 낮아진다.

**Abstract** – The catalytic cracking of *p*-cumylphenol, a major component of the byproduct for the manufacturing process of phenol was studied over various zeolites with different acidities and pore structures. *p*-Cumylphenol was decomposed to phenol and  $\alpha$ -methylstyrene, however,  $\alpha$ -methylstyrene was consecutively converted to various materials such as indenenes and its dimers. With installing a distiller on the batch reactor to separate  $\alpha$ -methylstyrene from the reactor, the yield of  $\alpha$ -methylstyrene was considerably improved. Conversion of *p*-cumylphenol was high on the catalyst with a large amount of acid site. The consecutive conversion of  $\alpha$ -methylstyrene was suppressed on the zeolite catalyst with small size pores. The catalyst with large size pores showed high conversion irrespective of a small loading amount of catalyst, while the product yield was low due to additional conversion of  $\alpha$ -methylstyrene within its large pore.

Key words: *p*-Cumylphenol, Phenol,  $\alpha$ -Methylstyrene, Zeolite, Cracking

### 1. 서 론

큐멘법으로 페놀을 제조하는 공정에서는 *p*-큐밀페놀(*p*-cumylphenol; CuPh로 약함),  $\alpha$ -메틸스타이렌 이량체( $\alpha$ -methylstyrene dimer; AMSD로 약함), 아세트페논 등이 주성분인 부산물이 페놀 생산량의 약 6% 정도 생산된다[1]. 페놀과 AMSD 등 부가가치가 높은 물질을 고도의 분리 조작으로 회수하고 있지만, 고비점 방향족화합물과 함께 섞여 있어 회수율이 높지 않다. 이보다는 CuPh를 페놀과  $\alpha$ -메틸스타이렌( $\alpha$ -methylstyrene; AMS로 약함)으로, AMSD는 AMS로 분해시켜 회수하는 공정이 경제적으로 더 유리할 수 있다. 방향족화합물 함량이 많아 연료로 사용하기도 부적절하고, 특수 용도의 용매로 사용하려면 섞여 있는 고비점 물질을 먼저 제거해야 하므로 유용한 물질로 분해시키는 촉매 공정을 검토하였다.

CuPh는 고체산 촉매에서 양성자를 제공받아 tertiary 카르베니움 이온을 거쳐 페놀과 AMS로 쉽게 분해되리라 예상되지만, 생성된 AMS

는 추가반응하여 인덴이나 AMSD 등 다양한 물질로 전환될 수 있다[2]. CuPh 분해반응에 관여하는 산성도와 세공 구조 영향은 세공 크기와 구조가 다르고 Si/Al 몰비가 달라 산량과 산세기가 다른 제올라이트 촉매를 사용하여 체계적으로 파악할 수 있다. CuPh의 분자 크기는 벤젠보다 약간 크기 때문에 세공이 작은 제올라이트 촉매를 사용하면 외표면 산점의 기여도 조사할 수 있다[3].

이 연구는 CuPh의 분해공정에 적절한 촉매를 탐색하기 위해 세공 구조와 산성도가 다른 여러 제올라이트 촉매에서 CuPh의 분해반응을 조사한 것이다. 산량과 산세기 등 산성도와 세공크기에 따른 전환율과 생성물 분포로부터 AMS의 추가반응이 억제되면서 CuPh의 분해 활성이 높은 촉매의 성격을 고찰하였다.

### 2. 실험

#### 2-1. 촉매 제조

반응에 사용한 제올라이트 촉매의 Si/Al 몰비, 표면적, 세공 크기[4] 등을 Table 1에 정리하였다. FER, MOR, FAU 및 BEA 제올라이트

<sup>†</sup>E-mail : gseo@chonnam.chonnam.ac.kr

Table 1. Characteristics of catalysts used

Catalyst	Si/Al ratio	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore diameter <sup>a</sup> (Å)	Source
FER	8	340	4.2 × 5.4	Tosoh Corp.
MFI	20	400	5.3 × 5.6	synthesized
MOR	10	410	6.5 × 7.0	JRC-Z-HM(20)
	12	380	"	dealuminated
	64	350	"	Tosoh Corp.
	120	370	"	dealuminated
FAU	1.5	680	7.4 × 7.4	PQ Corp.
	3	570	"	JRC-Z-HY(5.5)
	20	390	"	Tosoh Corp.
BEA	12	690	7.6 × 6.4	PQ Corp.

<sup>a</sup>ref. 4

는 구입하여 사용하였다. MFI 제올라이트는 콜로이달 실리카(Du Pont, Ludox HS-40, 40%), 수산화알루미늄(Junsei, C.P. grade), 수산화나트륨(Tedia, >95%), 브롬화테트라프로필암모늄(Fluka, >98%)으로 제조한 반응 모액을 175 °C에서 7일 동안 수열반응시켜 합성하였다[5]. 제올라이트는 모두 1 N 질산암모늄(Fluka, GR>99%) 용액으로 80 °C에서 24시간 이온교환한 후 550 °C에서 12시간 소성하여 H형으로 이온교환하여 사용하였다. 일본 참조촉매위원회에서 제공한 Si/Al 비가 10인 MOR 제올라이트(JRC-Z-HM20)를 0.05 N과 12 N의 염산 용액으로 처리하여 Si/Al 비가 12와 120인 MOR 제올라이트를 제조하였다. 80 °C에서 12시간 동안 염산 용액으로 처리하여 알루미늄을 용출시켰으며, 이어 증류수로 세척하였다. 100 °C에서 하루 건조한 다음, 550 °C에서 8시간 소성하였다.

## 2-2. 촉매의 조성과 구조 조사

합성한 촉매는 유도플라즈마 분석기(Jobin Yvon JY 38 plus)로 원소별 함량을 측정하여 Si/Al 몰비를 계산하였다. HNO<sub>3</sub>, HF, HClO<sub>4</sub>를 몰비로 4:4:1이 되도록 섞은 혼합산에 시료를 넣어 200 °C에서 환류 가열하여 시료를 녹였다. 증발 건조 후 질산으로 희석하여 실리콘과 알루미늄 함량을 측정하였다. 제올라이트의 코드명 뒤 괄호 안에 Si/Al 몰비를 적어, MOR(10)처럼 촉매를 표기하였다.

촉매의 결정 구조는 CuKα, Ni-filter, 35 kV, 15 mA 조건에서 X-선 회절분석기(Rigaku Model Geigerflex)로 그린 X-선 회절패턴으로 조사하였다. 합성한 MFI의 XRD 회절패턴은 문헌에 보고된 결과와 잘 일치하였으며[6], 산처리하여 제조한 MOR 촉매의 XRD 패턴에서는 출발 물질의 회절패턴과 차이가 없었다.

표면적은 자체 제작한 부피흡착량 측정장치로 300 °C에서 2시간 촉매를 배기시킨 후, 액체질소 온도에서 측정한 질소의 흡착등온선으로부터 BET식을 사용하여 계산하였다.

산성도는 암모니아 승온탈착실험(TPD)으로 조사하였다. 헬륨을 흘리면서 550 °C에서 2시간 배기시킨 후, 80 °C에서 암모니아를 펄스로 주입하여 충분히 포화되도록 흡착시켰다. 같은 온도에서 2시간 배기시켜 물리흡착된 암모니아를 제거하고, 10 °C/min으로 600 °C까지 승온시키며 탈착되는 암모니아를 TCD 검출기로 측정하였다[7].

외표면 산점의 반응성은 상압 유동식 반응기로 조사한 1,3,5-triisopropylbenzene(Aldrich, 97%, TIPB)의 분해반응 결과로 비교하였다[8]. 질소를 흘리면서 500 °C에서 2시간 동안 촉매를 활성화시킨 후, 350 °C에서 30분간 반응시켰다. W/F는 8.0 g · h/mol이었으며, 전환율은 공급한 TIPB 중 반응한 TIPB의 몰분율로 정의하였다.

## 2-3. 실험장치 및 방법

CuPh의 촉매 분해반응은 3구 플라스크에 환류 냉각기를 설치한 상

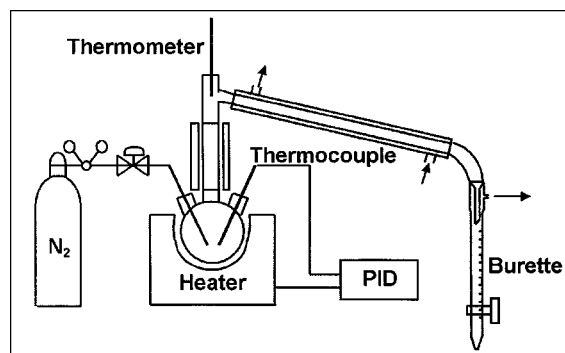


Fig. 1. Schematic diagram of the batch reactor with a distiller for the catalytic cracking of CuPh.

압 액상 회분식 반응기로 조사하였다. 100 mL 플라스크에 반응물과 촉매를 넣고 산소를 배제하기 위해 질소를 흘리면서 반응시켰다. 30 분 걸려 240 °C까지 반응기 온도를 올리고 이 온도에서 1시간 동안 반응시켰다. CuPh(Aldrich, 99%) 20 g에 대해, 촉매는 0.1 g부터 0.5 g까지 사용하였다. 분해반응의 전환율은 공급된 반응물 중 소모된 반응물의 몰비로, 생성물의 수율은 공급된 반응물의 몰당 생성된 몰수 비율로 정의하였다.

생성물은 에틸에테르(Oriental, 99.0%)로 희석하여 DB-1 컬럼(0.53 mm × 30 m)이 설치된 기체크로마토그래프(GC, DONAM DS 6200)로 80 °C에서 200 °C까지 10 °C/min으로 승온하며 분석하였다.

생성물의 추가반응을 억제하기 위해 생성물을 분리할 수 있는 증류기를 설치한 상압 액상 회분식 반응기를 사용하였다(Fig. 1). 증류기 끝에 뷰렛을 설치하여 반응 시간별로 생성물 양을 측정하였다. 증류기를 설치하면 반응 온도 300 °C 이하에서는 페놀과 AMS만이 냉각기를 거쳐 모아지며, 생성물의 수율은 모아진 페놀과 AMS 몰수 비율로 정의하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 상압 액상 회분식 반응장치에서 p-큐밀페놀의 분해반응

CuPh는 산촉매에서 페놀과 AMS로 분해된다. 상압 회분식 반응기에서 여러 제올라이트 촉매를 사용하여 조사한 CuPh 분해반응의 생성물 수율을 Fig. 2에 나타내었다. 촉매에 따라 다르긴 하지만 페놀은 상당량 생성되나, AMS는 매우 적게 생성된다. 페놀과 AMS 이외에 AMS의 알킬화, 이성화 또는 탈수소화 등 추가반응 생성물인 다이아이소프로필벤젠, 인덴, AMSD 등이 생성된다. 페놀 수율이 낮은 MFI

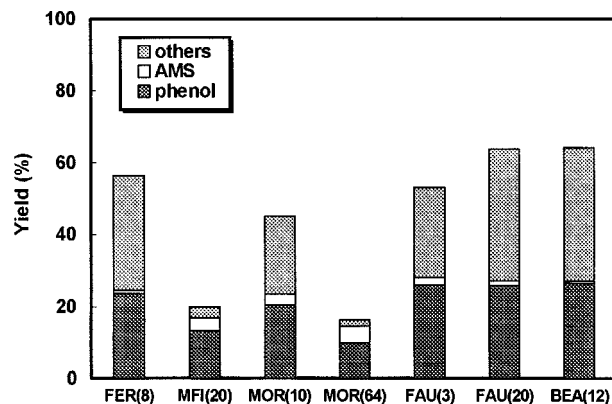


Fig. 2. Catalytic cracking of CuPh over various zeolite catalysts at the single batch reactor at 240 °C.

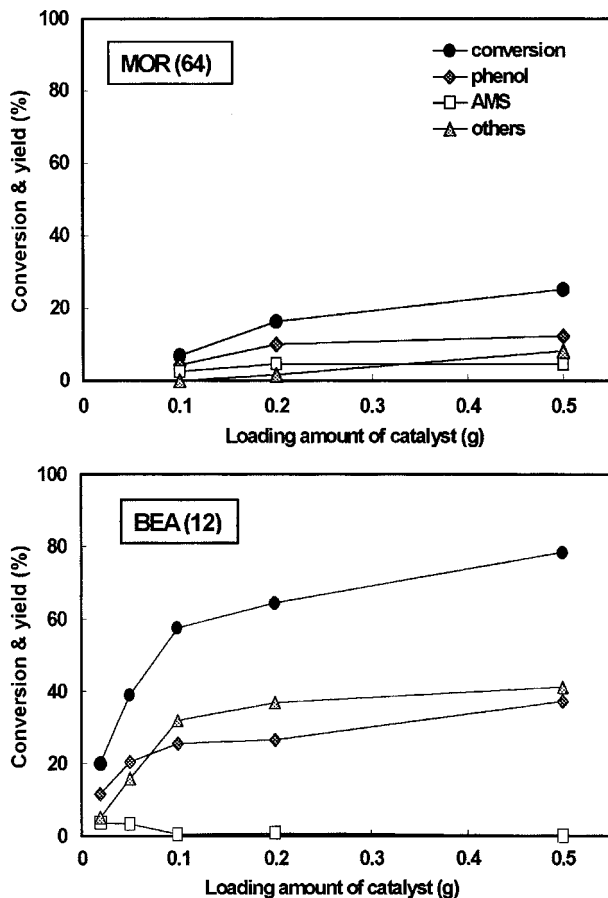


Fig. 3. Catalytic cracking of CuPh over MOR(64) and BEA(12) catalysts at the single batch reactor at 240 °C.

(20)과 MOR(64) 촉매에서는 AMS가 상대적으로 많이 생성되었으나, 전환율이 높은 FER(8), FAU(3), FAU(20), BEA(12) 촉매에서는 생성물 중 AMS 함량이 매우 낮았다. 전환율이 낮은 촉매에서 AMS의 수율이 높다는 점은, 전환율이 높은 촉매에서는 생성된 AMS가 추가 반응을 거쳐 다른 물질로 전환되었음을 보여준다.

CuPh의 분해 경로를 검토하기 위하여, 전환율이 크게 다른 MOR(64)와 BEA(12) 촉매의 사용량을 달리하여 생성물 분포를 조사하였다. Fig. 3에서 보듯이 어느 촉매에서나 촉매 사용량이 많아지면 전환율은 높아진다. MOR(64) 촉매에서는 수율이 낮고 페놀과 AMS가 생성된다. 반면 BEA(12) 촉매에서는 AMS 대신 AMS의 추가반응 생성물이 많다. 촉매에 따라 전환율값은 차이가 크지만, 전환율이 20% 근처에서 생성물 분포는 촉매에 관계없이 비슷하다. 즉 전환율이 낮아 AMS 농도가 낮으면 추가반응이 느려 AMS로 남아있지만, 생성된 AMS가 많아지면 추가반응이 진행되어 AMS 수율은 도리어 낮아진다.

상압 회분식 반응기에서 조사한 여러 제올라이트 촉매의 생성물 수율을 Fig. 4에 종합하였다. 페놀 수율은 전환율에 비례하여 거의 선형적으로 증가한다. AMS 수율은 전환율이 20% 정도일 때까지는 증가하지만, 전환율이 더 높아지면 도리어 감소하고 대신 추가반응 생성물의 수율이 높아진다. 순수한 페놀에 BEA(12) 촉매를 넣고 240 °C에서 1시간 반응시켜도 페놀은 다른 물질로 전환되지 않았다. 그러나 같은 조건에서 순수한 AMS는 대부분 이량체 등 다른 물질로 전환되었다. AMS는 브뢴스테드 산점에서 쉽게 이량화되어 여러 물질로 전환되므로[2], CuPh에서 분해되어 생성된 AMS가 산촉매가 들어있는 회분식 반응기에 그대로 남아있기를 기대하기 어렵다. 추가반응이 억

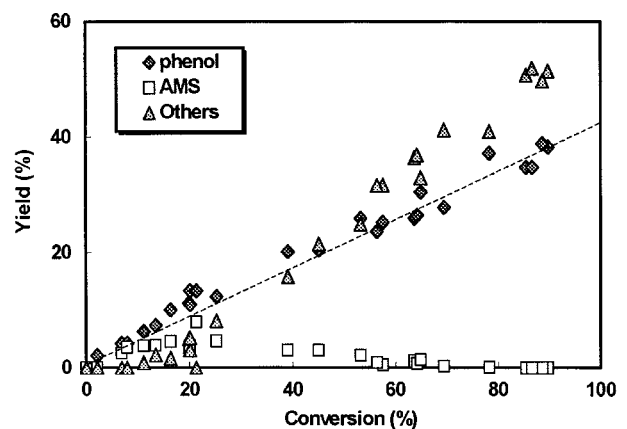


Fig. 4. Variations of product yields with conversion in the catalytic cracking of CuPh over various zeolite catalysts at the single batch reactor at 240 °C.

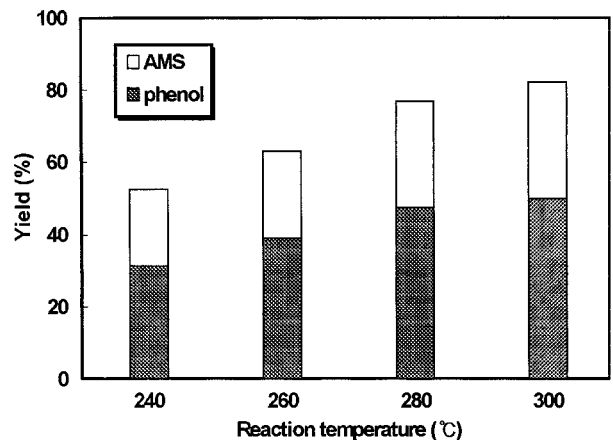


Fig. 5. Yields of AMS and phenol in the catalytic cracking of CuPh over BEA(12) catalyst at the batch reactor with a distiller.

제되도록 AMS와 촉매의 접촉을 차단하여야 페놀과 AMS로 회수할 수 있다.

### 3-2. 증류기가 달린 회분식 반응장치에서 *p*-큐밀페놀의 분해반응

생성된 AMS의 추가반응을 억제하기 위하여 회분식 반응기에 증류기를 설치하였다(Fig. 1). 생성된 페놀과 AMS는 증류기를 거쳐 제거되므로 추가반응이 억제된다. 증류기가 없는 회분식 반응기에서는 생성물의 비점이 낮아 반응기 온도를 240 °C 이상 높일 수 없으나, 증류기를 설치하여 비점이 낮은 페놀과 AMS를 반응기로부터 분리하면 반응 온도를 CuPh이 증류기로 넘어 오지 않는 300 °C까지 높일 수 있었다.

Fig. 5는 BEA(12) 촉매에서 반응 온도에 따른 CuPh 분해반응의 생성물 수율을 보인 것이다. 반응 온도가 높아질수록 분해반응이 많이 진행되며, 전환율이 매우 높은 조건에서도 AMS로 회수되었다. CuPh이 이상적으로 분해되면 페놀과 AMS가 같은 물수로 생성되는데, AMS의 수율이 페놀에 비해 낮다. 300 °C에서 페놀 수율은 50%이나 AMS는 30%로, 반응기 내에서 AMS의 추가반응이 진행되어 증류 방법으로 분리되지 않는 고비점 물질이 반응기 내에 생성되었음을 보여준다.

산성도와 세공구조가 다른 제올라이트 촉매에서 조사한 CuPh 분해반응의 생성물 수율을 Table 2에 종합하였다. Si/Al 비가 낮아 산점이 많거나 H<sup>+</sup> 양이온 교환율이 높아 산점이 많은 FAU(3) 촉매에서 CuPh

Table 2. Cracking of CuPh over various zeolite catalysts at the batch reactor with a distiller at 300 °C

Zeolite	Si/Al ratio	Amount of acid site(mol $\times 10^4 \cdot g^{-1}$ )	Yield (%)		
			Phenol	AMS	Sum
FER	8	9.4	37	34	71
MFI	20	4.0	24	23	47
MOR	10	7.7	51	45	96
	12	6.5	28	24	52
	64	1.3	14	8	22
	120	0.7	7	2	9
FAU	1.5	16.7	59	37	96
	3	14.7	45	41	86
	3 <sup>a</sup>	11.7	30	29	59
	3 <sup>a</sup>	10.4	26	23	49
	3 <sup>a</sup>	8.9	18	18	36
BEA	12	6.5	42	40	82

<sup>a</sup>Different amount of acid site is due to the difference in the H<sup>+</sup> ion content.

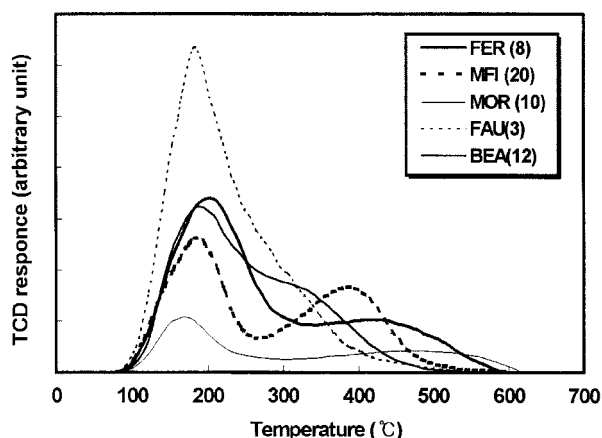


Fig. 6. TPD profiles of ammonia from various zeolite catalysts.

의 전환율이 높다. 제올라이트의 종류에 따라 차이가 있지만, 산량이 CuPh 분해반응의 활성을 결정하는 중요한 인자임은 틀림없다. 그러나, FAU(3) 촉매보다 산량이 적은 MOR(10) 촉매에서 페놀과 AMS의 수율합이 높은 점을 설명하는데는 산량만으로는 충분하지 않다.

Fig. 6에 제올라이트 촉매의 산세기를 비교하기 위해 암모니아 TPD 결과를 보였다. 암모니아가 높은 온도에서 탈착되는 MOR(10) 촉매의 산세기가 강하고, 높은 온도에서 탈착되는 암모니아가 거의 없는 FAU(3)이나 BEA(12) 촉매의 산세기는 상대적으로 약하다. 그러나 Table 2의 CuPh 분해반응의 전환율은 산세기가 약한 FAU(3)과 BEA(12) 촉매에서도 산량이 많으면 모두 높았다. 산세기가 강한 MOR(10)이나 FER(8) 촉매에서 산량이 비슷한 FAU(3) 촉매보다 전환율이 높은 점을 산세기 영향으로 설명할 수 있으나, 산세기가 약한 BEA(12) 촉매에서 페놀과 AMS 수율합이 커서 CuPh 분해반응의 활성은 산세기보다는 산량의 영향이 지배적이라고 생각된다.

CuPh는 두 개의 방향족 고리가 있어 분자 크기가 MFI 제올라이트의 세공크기와 비슷하다. MOR, FAU, BEA 제올라이트 세공은 CuPh보다 크지만, 크기 차이가 적어 세공 내 산점에 비해 외표면 산점이 분해반응에 더 크게 기여할 수 있다. 외표면 산점의 기여를 조사하기 위하여 MOR 제올라이트 세공에 들어가지 않는 TIPB의 분해반응을 Si/Al 몰비가 다른 MOR 촉매에서 조사하였다(Fig. 7). TIPB 분해반응은 MOR 제올라이트의 외표면 산점에서만 일어나므로, TIPB 분해반응의 전환율에서 외표면 산점의 기여를 유추할 수 있다[8]. CuPh 분해반응에서 페놀과 AMS 수율합이 TIPB의 전환율과 경향이 비슷

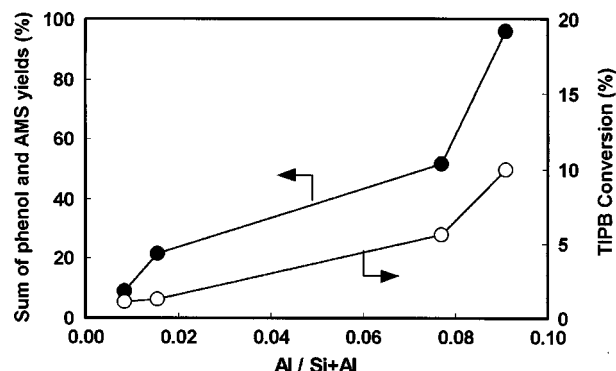


Fig. 7. Comparison of the sum of phenol and AMS yields with TIPB conversion over MOR catalysts with different Si/Al molar ratios.

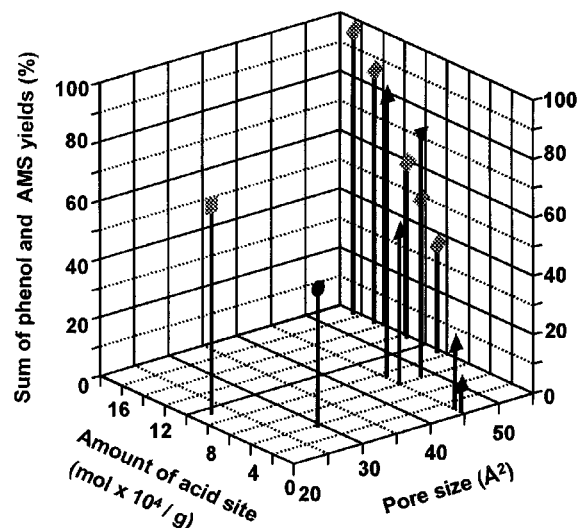


Fig. 8. Effects of the amount of acid site and the pore size of FER(□), MFI(○), MOR(△), FAU(◇) and BEA(▽) zeolites on the sum of phenol and AMS yields in the catalytic cracking of CuPh at the batch reactor with a distiller at 300 °C.

하다. TIPB 분해반응의 전환율이 높은 촉매에서 CuPh 분해반응도 많이 진행된다. CuPh 분자가 MOR 제올라이트의 세공에도 일부 들어가겠지만, 세공 내에서보다 외표면에서 분해되는 양이 많음을 암시한다. MOR 제올라이트보다 세공이 더 작아 CuPh이 세공에 들어가기 어려워리라 예상되는 FER 촉매에서 페놀과 AMS의 수율합이 높은 결과도 제올라이트 입자의 외표면 산점에서 CuPh의 분해반응이 빠르게 진행되기 때문으로 설명된다(Table 2).

산량과 세공 크기가 다른 여러 제올라이트의 전환율을 Fig. 8에 종합하였다. 촉매의 산량이 많고 세공이 클수록 CuPh의 분해 활성이 높아지는 경향을 보여주며, 산량이 많을수록 활성이 높아지는 경향은 매우 뚜렷하다. 세공크기가 커질수록 분해 활성이 높아지나, 외표면 산점의 기여가 커서 산량에 비하면 영향이 적다.

세공 크기가 다른 MFI(20)와 BEA(12) 제올라이트의 촉매량을 변화시켜 CuPh 분해반응의 생성물이 세공 내에서 추가로 반응하는지 여부를 조사하였다. Fig. 9에서 보듯이 CuPh 분해반응의 1차 생성물인 페놀과 AMS의 수율합이 촉매량에 따라 달라지는 경향이 촉매 종류에 따라 다르다. 세공이 작아서 외표면 산점에서 분해반응이 주로 진행되는 MFI 촉매에서는 촉매량이 많아질수록 수율이 높아진다. 반면 세공이 큰 BEA 촉매에서는 촉매량이 많아지면 전환율이 낮아진다. 외부 산점에서는 생성물이 바로 증류를 거쳐 분리되므로 추가

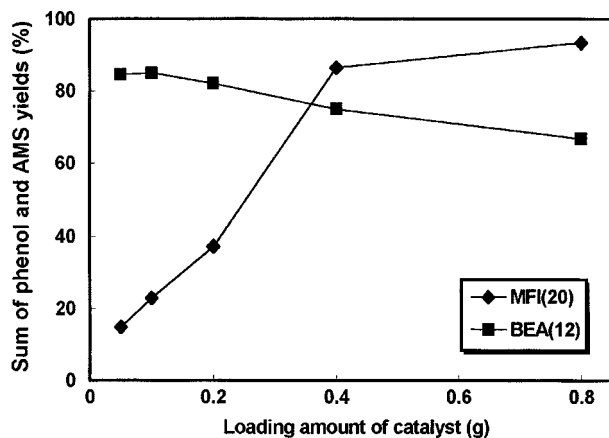


Fig. 9. Variation of the sum of phenol and AMS yields with the loading amount of catalyst in the catalytic cracking of CuPh over MFI (20) and BEA(12) catalysts at the batch reactor with a distiller at 300 °C.

반응이 진행되지 않는다. 반면, 세공 내에서도 반응이 진행될 수 있는 BEA 촉매에서는, 세공 내 산점도 분해반응에 관여하므로 촉매량이 작아도 전환율이 높다. 그러나 촉매량이 많아지면 세공 내에서 생성된 AMS가 세공 내 제한된 공간에서 인텐이나 AMSD 등으로 전환되어 AMS 수율이 낮아진다. 세공이 아주 커서 확산이 아주 빠르거나 세공이 작아 세공 내 반응이 진행되지 않는 촉매에서는 AMS의 추가반응이 진행되지 않으므로 AMS 수율이 높으리라 예상할 수 있다. 세공크기가 아주 크고 산점이 많은 알루미늄이나 실리카-알루미늄에서 CuPh 분해반응에 대한 활성이 매우 높다는 점[9]도 이러한 설명과 예상을 뒷받침한다.

#### 4. 결 론

제올라이트 촉매가 들어있는 상압 회분식 반응장치에서 CuPh은 페놀과 AMS로 분해되지만, 생성된 AMS는 추가반응으로 인텐과 AMSD 등으로 전환된다. 회분식 반응장치에 증류기를 설치하면, 생성된 페놀과 AMS가 촉매로부터 분리되어 AMS의 추가반응을 억제할 수 있

었다.

같은 구조의 제올라이트 촉매에서 산량이 많아지면 CuPh의 분해 활성도 커지나, 산세기가 분해 활성에 미치는 영향은 크지 않았다. 세공이 작은 제올라이트(FER과 MFI)에서는 반응물의 세공 내 확산이 느려서, 분해반응은 주로 촉매 외표면에서 진행된다. 세공이 큰 제올라이트(FAU와 BEA)에서는 세공 내 산점에서도 반응이 진행되어 촉매량이 적어도 분해반응이 많이 진행된다. 그러나 세공이 큰 촉매에서는 생성물의 세공 내 농도가 높아지면 추가반응이 빨라져서 촉매량이 많아지면 AMS의 수율이 오히려 낮아진다.

#### 감 사

이 연구는 포항공과대학교 촉매기술연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원(97K3-1002-02-03-3)에 의한 것으로 지원 기관에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Arai, N.: *Petrotech*, **21**, 71(1998).
2. Ohta, M., Kurokawa, H. and Miura, H.: 82th CATSJ Meeting Abstracts, 20(1998),
3. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves," John Wiley & Sons(1974).
4. Meier, W. M., Olson, D. H. and Baerlocher, Ch.: "Atlas of Zeolite Structure Types," 4th ed., Elsevier (1996).
5. Gabelica, Z., Derocane, E. G. and Blom, N.: *ACS Symp. Ser.*, **218**, 219(1984).
6. Treacy, M. M., Higgins, J. B. and von Ballmoos, R.: "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites," 3rd ed., Elsevier(1996).
7. Seo, G., Jeong, H. S., Jang, D.-L., Cho, D. L. and Hong, S. B.: *Catal. Lett.*, **41**, 189(1996).
8. Kim, J.-H., Sugi, Y., Matsuzaki, T., Hanaoka, T., Kubota, Y., Tu, X., Matsumoto, M., Nakata, S., Kato, A., Seo, G. and Pak, C.: *Appl. Catal. A*, **131**, 15(1995).
9. Seo, G. and Kim, J.-H.: Korean Patent, Appl. No. 16392(1997).