

구리(II)를 이온교환한 제올라이트 Y에서 프로필렌의 산화반응, 아크롤레인 생성의 활성점

魚勇善 · 全學濟

한국과학원 화학과

(178. 12. 14 접수)

Oxidation of Propylene on Copper(II)-Exchanged Zeolite. Active Site for the Formation of Acrolein

Young Sun Uh and Hakze Chon

Department of Chemistry, The Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea

(Received Dec. 14, 1978)

요약. 구리(II)를 이온교환한 제올라이트 Y에서 프로필렌을 산화시킬 때 아크롤레인을 생성하는 활성점에 관하여 검토하였다. 구리(II)를 이온교환한 제올라이트 Y내에 존재하는 Brönsted 산점은 반응 초기에 탄화수소의 생성을 주다가, 반응이 진행됨에 따라 피독되어 가는 것 같다. 아크롤레인의 생성은 탄화수소의 생성이 있는 동안은 극히 낮으며, 정상 상태에서의 생성율은 제올라이트 내부표면의 구리 이온의 분포와 관계가 있는 것 같다. 이로 미루어 보아 아크롤레인을 형성하는 활성점은 Brönsted 산점이 아니고 구리 이온이라고 생각된다.

ABSTRACTS. The active site for the formation of acrolein in propylene oxidation reaction over copper(II)-exchanged zeolite Y has been studied. At the early stage of the reaction, the formation of hydrocarbons was observed. The formation of hydrocarbons decreased gradually during the course of reaction, apparently due to the poisoning the Brönsted acid sites. The formation of acrolein was quite low when the formation of hydrocarbons was proceeding.

The formation of acrolein was depend on the copper ion content and this can be related to the availability of the copper ions inside the supercage. It seems that it is the copper ion not the Brönsted acid site which is primarily responsible for the formation of acrolein.

서 론

구리(II)를 이온교환한 faujasite 형 제올라이트에서 프로필렌의 산화반응은 Mochida등과^{1,4} Gentry등⁵에 의하여 보고된 바 있다. Mochida등¹은 산소/프로필렌의 몰비를 25로 하여 350°C에서 프로필렌을 산화시킬 때 (완전)산화 반응에 대한 활성은 구리(II)를 이온 교환한 제

올라이트 촉매가 실리카에 담지시킨 촉매보다 약 10배 가량이 크고 이것은 구리 이온의 상태 차이에서 나타날 것이라고 하였다. 또 이들은 수증기를 함께 넣었을 때 아크롤레인의 생성이 나타나며, 다량의 수증기를 넣으면 이소프로판올과 아세톤이 낮은 온도에서 생성됨을 보고하였다.^{2,4} 이 때 산소/프로필렌의 몰비는 1.5로서 수증기의 영향과 산소/프로필렌의 몰비에 대

한 영향이 명확하지 않은 점이 있다.

구리를 이온교환한 제올라이트에서 프로필렌을 산화시킬 때 작용할 수 있는 활성점은 Brönsted 산점과 이온 교환되어 있는 구리이온 두가지가 제안되어 있다. Mochida 등의 단신²에 의하면 반응시키고 난 후의 촉매를 공기 중에서 가열하면 푸른색의 구리이온이 재생되는 것으로서 촉매작용은 Cu(II)에 기인할 것이라고 하였다. Gontry 등은⁵ 암모늄이온을 교환하고 탈암모니아반응을 시킴으로써 Brönsted 산점의 수를 조절한 Cu(II)X에서 프로필렌의 산화반응은 산점의 수가 증가함에 따라 반응이 촉진되기 때문에 프로필렌은 산점에 의하여 활성화되고 구리이온은 산소를 활성화하는데 사용되었을 것이라고 제안하였다. 이들의 실험에서는 산소/프로필렌의 몰비가 5~10이었으며 생성물은 이산화탄소와 극미량의 아크롤레인이었다. 이들이 제안한 활성점들은 생성물이 주로 이산화탄소였기 때문에 전체반응에 대한 것으로 보는 것이 타당하며 생성물 각각에 대한 활성점 즉 아크롤레인, 이산화탄소, 아세트알데히드를 생성하는 촉매 활성점에 대하여는 밝혀진 바가 없다.

본 연구에서는 구리(II)를 이온교환한 제올라이트 Y에서 프로필렌을 산화시킬 때 아크롤레인이 생성되는 활성점에 대하여 검토하였다.

실 험

촉 매. 본 연구에서 사용한 제올라이트는 Union carbide, Linde Div의 Y형 제올라이트 NaY (30~200, Lot No. 968050009)와 NaA (Lot No. 4910023)로서 접합제가 들어있지 않은 것을 사용하였다.

제올라이트의 Na⁺이온을 Cu²⁺로 교환할 때는 시료를 먼저 물에 풀어두고 저어 주면서 원하는 이온교환도가 되게 적정량의 0.1 M CuCl₂ 용액을 서서히 가하고 상온에서 24시간 저어주면서 이온교환을 한다. 이것을 유리거르기로 거른 후 증류수로 씻어서 거른액과 씻은액을 합하여 남아 있는 구리이온을 킬레이트적정법으로 분석하여 이온교환도를 계산하였다. 산점의 수 조절은 NH₄Cl 수용액으로 제올라이트내에 NH₄⁺ 이

온을 교환하고 400 °C에서 탈암모니아 반응을 시켜 H(y)Y형을 만들고 여기에 Cu²⁺이온을 교환하는 방법을 사용하였다. 이 때 이온교환방법은 앞서 기술한 것과 같으며 NH₄⁺이온은 통상의 산-알칼리적정법을 이용하여 분석하였다.

사용한 촉매들은 Cu(x)Y, H(y)Cu(x)Y와 같은 명명을 하였다. 여기서 x 및 y는 각각 구리 및 프로톤의 이온교환도이다.

시 약. 프로필렌은 Matheson Gas Product의 화학용 순수약품 (C. P)를 사용하였고 공기는 압축공기를 사용하였다. 그외의 시약들은 Wako 회사의 E. P급을 사용하였다.

반응실험. 촉매반응은 마이크로반응장치를 사용하여 연속반응법(tail method)으로 사용하였다. 반응물 및 생성물의 분석은 가스크로마토그래프(Varian Aerograph Model 1420)를 사용하였다. 분리용 컬럼은 0.3175 cm 스테인레스관 2 m에 Porapak Q를 충전한 것이며 분석시 조건은 분리용 오븐의 온도가 120 °C He의 유속 30 ml/min이다. 이러한 조건에서 공기 이산화탄소, 프로필렌, 아세트알데히드, 아크롤레인, 이소프로판올, 아세톤 등의 분리가 용이하였다.

프로필렌의 산화반응은 대기압하에서 행하였다. 1.4 mm×2.5 mm로 성형된 촉매 300±2 mg을 반응기 중앙에 넣고 양쪽을 유리솜으로 막은 후 반응장치에 연결하여 전처리 및 반응을 시킨다. 전처리는 반응물 중에서 프로필렌만을 제거한 상태 즉 70 °C에서 물을 포화시킨 공기를 불어 넣으면서 반응온도와 같은 온도인 400 °C에서 약 3시간 처리한 후 사용하였다. 프로필렌의 반응시 온도에 대한 효과, 프로필렌/산소의 몰비 영향 등을 조사하기 위한 실험을 제외한 대부분의 반응은 다음과 같이 반응조건을 고정하여 사용하였다. 앞으로 결과를 설명할 때 다른 조건을 명시하지 않는 한 이 조건을 의미하는 것이다.

반응온도 : 400 °C

W/F: 10 g-cat. (mole of propylene)⁻¹ hr⁻¹

C₃H₆ : O₂ : H₂O = 1.0 : 1.0 : 2.0 (by mole)

유속 propylene: 12 ml/min

공기 : 57 ml/min

바탕실험. 같은 반응조건에서 촉매단을 제거한 바탕시험을 행하여 생성물을 분석한 결과 유리습, 반응기 및 반응장치의 유로 등이 프로필렌의 산화반응에서 감지할 수 있을 만한 영향이 없었고 열반응에 의한 산화반응도 나타나지 않음을 확인하였다.

결 과

구리(II)를 이온교환한 제올라이트 Y에서 프로필렌을 산화시킬 때 시간에 따라 생성물의 분포를 보면 Fig. 1에 보인 바와 같다. 초기반응 생성물은 완전산화반응물인 이산화탄소와 물이며 이와 함께 탄화수소 즉 이소부텐, 이소펜텐, 1-부텐, 2-부텐, 에틸렌 및 메탄이다. 여기에서 탄화수소 개개의 분포는 그러지 않았고 그 합을 그렸으며 탄화수소의 분포는 Table 1과 같다.

반응이 진행되어 감에 따라 탄화수소들의 생성량은 줄어들고 아크롤레인의 생성이 나타나기 시작하며 이때 이산화탄소의 생성량은 서서히 감소하기 시작하며 아세트알데히드는 아주 적은 양(생성물 중의 약 2%)이 시간에 따라 약간 증

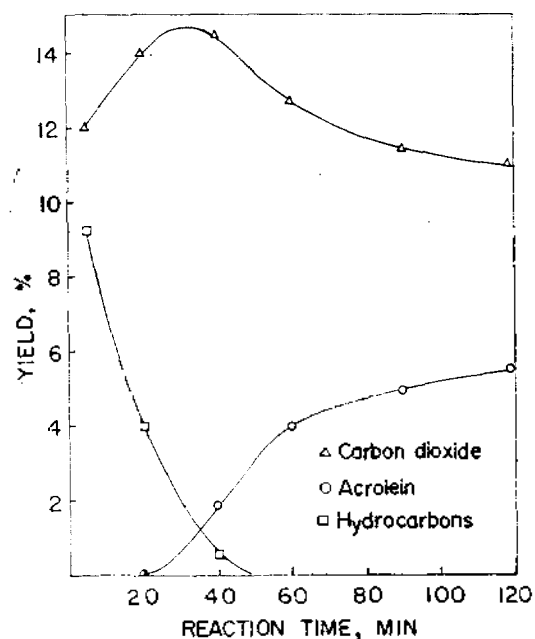


Fig. 1. Product distribution in propylene oxidation over Cu(42)Y before steady state.

가한다. 반응을 계속하면 이산화탄소의 양이 감소함에 따라 아크롤레인의 생성량은 늘어나며 4~5 시간 정도가 되면 정상상태에 도달한다.

A형 제올라이트는 HA 형이 불안정하여 직접 Brönsted 산점을 가질 수 없는 형이다. 여기에 구리(II) 이온은 73% 교환하여 프로필렌을 반응시키면 아크롤레인은 초기부터 생성되지만 Fig. 2에서 보는 바와 같이 시간에 따라 활성의 저하가 나타난다. 특이한 현상은 구리를 이온교환한 A형 제올라이트에서는 초기단계에서 탄화수소의 생성이 없는 것이다.

제올라이트 Y에 NH_4^+ 이온을 교환한 후 탈암모니아반응을 시켜서 만든 HY로서 프로필렌의 산화반응을 시키면 반응초기생성물은 Table 2에서 보는 바와 같이 구리 이온을 교환한 제

Table 1. Compositions of the hydrocarbons at initial stage of the propylene oxidation.

Product	Mole %
Methane	2.9
Ethylene	4.2
Isobutene	50.8
1-Butene	15.2
2-cis-Butene	3.0
2-trans-Butene	1.7
iso-Pentane	22.1

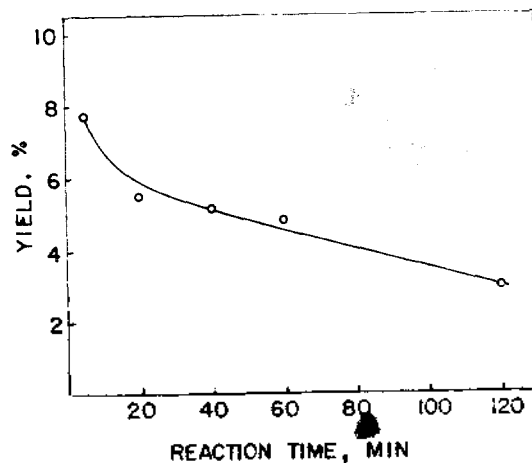


Fig. 2. Oxidation of propylene over Cu(73)A.

올라이트에서의 초기생성물과 일치하는 결과를 보여주었다. 그러나 반응시간이 경과되어도 구리이온이 없는 제올라이트 Y에서는 아크롤레인의 생성이 없으며 프로필렌의 전화율만 감소하였다.

암모늄이온을 교환하는 방법으로 Brønsted 산점의 수를 변화시키고 구리이온의 교환도를 29%로 고정하였을 때 정상상태에서의 아크롤레인의 수율은 Table 3에서 보는 바와 같이 산점의 수에 거의 무관하였다.

프로필렌의 산화반응에서 프로필렌과 산소의 물비를 바꾸어주면 프로필렌의 전화율과 아크롤레인의 선택도는 크게 바뀌었다. 공기 및 수증기의 유속을 일정하게 두고 프로필렌의 유량을 바꾸어가면서 Cu(60)Y에서 380°C에서 산화반응을 시킨 결과를 Fig. 3에 보였다. 여기에서 보면 프로필렌/산소의 물비가 높아질 때 아크롤레인의 선택도는 높아지나 프로필렌의 전화율이 저하된다. 특히 이 비가 1을 전후하여 급격한 변

화가 생기게 된다. 1보다 작을 때는 프로필렌의 전화율이 높아지고 이산화탄소의 생성이 커지며 1보다 클 때는 아크롤레인의 선택도는 좋지만 프로필렌의 전화율이 낮아진다.

구리이온을 교환한 제올라이트 Y에서 프로필렌을 산화시킬 때 반응온도를 바꾸어감에 따라 정상상태에서 아크롤레인과 이산화탄소의 수율을 Fig. 4에 보였다.

아세트알데히드는 이 온도 범위 내에서 생성율이 크게 변화하지 않았다. 아크롤레인의 선택도는 온도가 낮아질 수록 커지지만 프로필렌의 전화율이 낮아서 수율은 낮다. 프로필렌의 전화율은 온도가 올라감에 따라 크게 증가하다가

Table 2. Initial product distribution in propylene oxidation (%).

Product	Catalyst	
	H(25)Y	Cu(42)Y
Carbon dioxide	61	56
Methane	1.2	1.3
Ethylene	1.1	1.8
<i>i</i> -Butene	23.6	22.4
1-Butene	5.0	6.7
2- <i>cis</i> -Butene	0.9	1.3
2- <i>trans</i> -Butene	0.6	0.7
<i>i</i> -Pentane	6.5	9.7

Table 3. Acrolein yield with varying Brønsted acidity in propylene oxidation.

Catalyst	Acrolein yield
Cu(29)Y	6.4
H(15)Cu(29)Y	6.2
H(25)Cu(29)Y	6.3
E(35)Cu(29)Y	6.7
H(42)Cu(28)Y	6.8

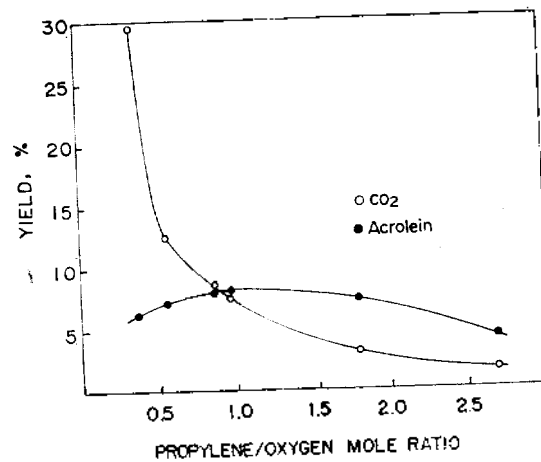


Fig. 3. Effect of propylene/oxygen mole ratio on propylene oxidation at 400°C.

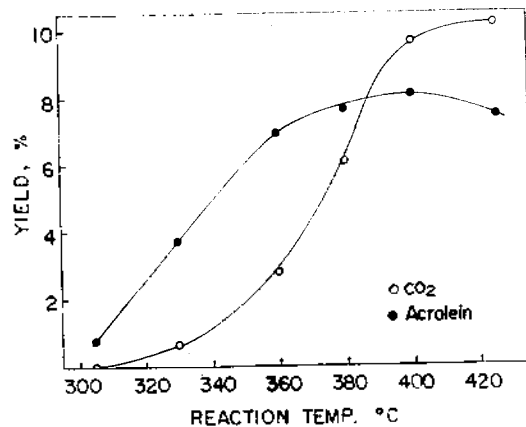


Fig. 4. Effect of reaction temperature on propylene oxidation.

360°C를 넘으면 증가하는 양이 적어지며 오히려 감소하는 경향이 있다.

프로필렌의 산화반응에서 수증기 대한 영향은 Table 4에서 보는 바와 같이 수증기를 넣지 않으면 아크롤레인의 생성이 낮아지고 이산화탄소의 생성도 낮아진다.

구리를 SiC에 얹은 촉매에 대한 연구 결과는 수증기를 넣었을 때 전체의 반응이 낮아지고 특히 이산화탄소를 생성하는 반응을 더욱 줄여준다⁶. 구리를 이온교환한 제올라이트 Y에서는 수증기를 넣으면 아크롤레인의 선택도가 좋아지는 것은 산화물 촉매에서와 일치하나 다른 점은 전체의 반응이 오히려 증가하였으며 산화물 촉매에서 보다는 수증기의 존재가 영향을 적게 미쳤다. 이것은 반응 중에 항상 물이 생성되고 물은 산화물 촉매에서처럼 쉽게 탈착되지 않고 상당량이 남게 되는 이유 같다.

제올라이트 촉매에서 수증기의 존재가 촉매 전환율을 오히려 높이는 것은 산화물 촉매에서는 작용하는 산소가 격자를 이루고 있는 산소로 보고 있지만^{7,8} 제올라이트에서 격자의 산소를 떼어내기에는 600°C 이상의 고온이 필요하므로⁹ 격자의 산소가 아닌 화학흡착된 산소라는 것을 뒷받침하고 있다. Cu(II)Y에서 산소는 화학흡착을 하고 있음을 최근에 Iwamoto¹⁰와 Bann¹¹ 등이 밝혔으며 수분이 존재하면 화학흡착되는

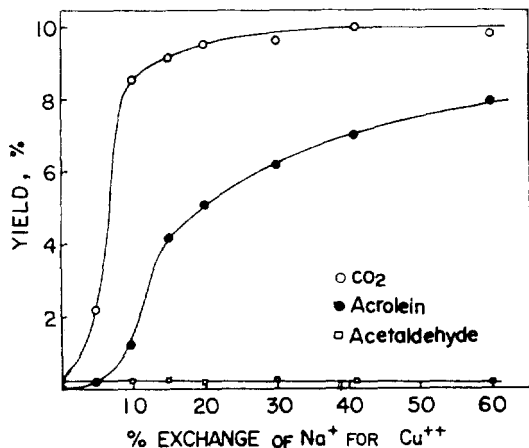


Fig. 5. Effect of copper ion content on propylene oxidation over Cu Y zeolite

Table 4. Effect of steam on propylene oxidation over Cu(30)Y at 400°C.

	Yield	
	Acrolein	CO ₂
With steam	6.4	4.6
Without steam	9.6	8.5

산소의 양이 많아진다.

구리(II)이온의 교환도를 바꾸었을 때 정상 상태에서 아크롤레인, 아세트알데히드, 이산화탄소의 수율은 Fig. 5에 보였다. 촉매의 활성은 이온교환도가 5%를 넘으면서 급격히 증가하는 변화를 보였으며 30%를 넘으면 활성의 증가율은 완만해지는 비직선적인 관계를 보이고 있다. 아세트알데히드의 수율은 구리 이온농도에 거의 무관하나 아크롤레인의 수율은 구리 이온농도화에 변은 따르게 된다.

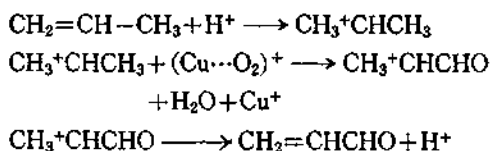
고 찰

본 연구에서는 아크롤레인의 생성에 대한 활성점을 검토하기 위하여 아크롤레인의 수율이 높은 상태를 위하여 실험하였다.

구리(II)이온을 교환한 제올라이트 Y에서 프로필렌을 산화시킬 때 이온교환도가 증가됨에 따라 이산화탄소의 생성과 아크롤레인의 생성은 증가하였다. 이러한 현상으로부터 아크롤레인을 생성할 수 있는 활성점은 구리이온과 Brønsted 산점 두가지를 생각할 수 있다. 다가금속 이온을 교환한 제올라이트에서는 제올라이트의 강한 정전기장으로 인하여 물이 해리되어 Brønsted 산점이 생성되며^{12,13} 이때 산점의 수는 금속이온의 교환도가 증가함에 따라 증가한다.¹⁴

Gentry등⁵은 암모늄을 이온교환하여 산점의 수를 바꾼 제올라이트 X에 구리이온을 교환한 촉매에서 프로필렌을 공기로서 산화시킬 때 반응생성물로써 이산화탄소와 물 및 극소량의 아크롤레인을 얻었다. 이때 구리이온의 수를 증가시키거나 산점의 수를 증가시켰을 때 활성은 증가되며 피리딘을 첨가하면 반응은 거의 진행되지 않았다. 이들은 피리딘은 산점을 파괴시키

기 때문에 반응이 진행되지 않는다고 하였다. 이러한 사실로부터 프로필렌은 Brönsted 산점에 의해 이소프로필 카르보늄 이온으로 활성화되며 이것이 구리이온에 의해 활성화된 산소에 의해 공격을 받아 아크롤레인을 형성한다고 하였다.



반응생성물이 주로 이산화탄소인 것은 부분산화물인 아크롤레인이 프로필렌보다 산화가 잘 되기 때문이라고 가정하였다. 이 때 이들이 사용한 산소/프로필렌의 비는 5~10으로 하였다.

본 연구 결과에서 보면 Fig. 3에서 보는 바와 같이 산소/프로필렌의 비가 1보다 크면 이산화탄소가 주로 생성되었으며 5~10에서는 거의 이산화탄소만이 생성되는 것은 확실하다. 따라서 이러한 조건에서 아크롤레인이 더 잘 산화되리라 하는 가정하기에는 어려운 점이 있다.

본 연구 결과에서 Table 2에서 보는 바와 같이 반응초기에 나타난 탄화수소들을 보면 산점만이 있는 제올라이트에서의 초기반응생성물과 구리이온이 있는 제올라이트에서의 그것이 완전히 일치하고 있으며 이것은 이때 생성된 탄화수소들이 Brönsted 산점에 의하여 생성되었음을 보이는 것이며 반응이 진행됨에 따라 탄화수소의 생성이 줄어드는 것은 Brönsted 산점이 점차 피복되어 가고 있음을 보이고 있는 것이다. Brönsted 산점은 올레핀의 이성질화 반응에서 일부 피복되는 것이 Jacobs등¹⁵에 의하여 보고 되었다.

이 반응에서 생각하여야 할 것은 산점이 피복될 때 올레핀의 중합체가 형성되고 여기서 코크가 생성되어 피복되는 것이므로 제올라이트의 세공을 막을 수 있다는 점이다. 그러나 나중에 설명하겠지만 구리이온 농도 변화에 따른 활성 변화가 제올라이트의 양이온 분포로 기인하는 특이한 성질을 보이고 있고 또 Jacobs등¹⁵이 1-부텐의 이성화반응에서 코크의 형성으로 supercage 내의 히도록실기는 피복되지만 정상상태

에서도 1-부텐의 이성질화반응은 남아있는 히도록실기에 의하여 계속 반응이 일어나는 것이 보고되어 있으며 반응하고 난 촉매에서 이소프로판올의 산화반응을 시키면 구리이온에 의하여 산화되는 아세톤의 생성이 나타나는 점¹⁶으로 보아 이러한 점은 배제할 수 있다.

세공의 크기가 작은 A형 제올라이트에 구리이온을 교환하여 프로필렌의 산화반응을 시켰을 때는 아크롤레인은 반응시작부터 나오고 아크롤레인의 수율이 계속 떨어진다. 이 결과는 A형 제올라이트에서는 세공의 크기(약 5Å)가 작아서 반응중에 생성되는 코크로서 막혀지는 것을 보이고 있으며 Y형에서는 정상 상태에 도달하면 그 값이 변화하지 않는 점으로 보아 프로필렌이 들어가는 데는 지장이 없게 되는 것이라고 생각된다.

또 Y형 제올라이트에서 반응이 진행됨에 따라 제올라이트의 격자가 파괴되어 생성될 수 있는 산화구리에 의한 촉매반응을 생각하여야 할 것이다. 그러나 X선 회절방법으로 조사한 CuY의 결정은 파괴되지 않았고 산화구리(CuO, Cu₂O)의 생성도 나타나지 않았으며 Mochida 등²의 실험에서 처럼 공기 중에서 가열하였을 때 사용된 촉매는 원래의 상태로 돌아간다. 만약 산화구리가 생성되었다면 공기 중에서 산화시켰을 때 푸른색을 나타내지 않고 검은색의 산화구리를 보여야 할 것이다.

프로필렌은 kinetic diameter가 4.5 Å으로서¹⁷ 제올라이트의 sodalite (구경 2.2 Å) 내부나 이중 6각고리 (D6R, 구경 2.2 Å) 내부로 들어갈 수 없고 supercage (구경 7.8 Å, 지름 13 Å) 내부에만 들어갈 수 있다. 구리를 이온교환하였을 때는 D6R에 있는 양이온 위치 S_I (약 28%)과 sodalite 내부에 있는 S_I, S_{II}부터 들어가게 되므로 18~20 낮은 이온교환도에서는 프로필렌과 반응할 수 없게 된다. 그러나 물 또는 프로필렌이 흡착되면 상당량이 supercage 쪽으로 이동하기 때문에 5~10%를 넘으면 반응이 진행된다.

이온교환도를 높여가면 30%까지는 촉매활성과 아크롤레인의 수율이 큰 증가를 보이다가 그 이상에서는 증가율이 낮은 것은 supercage에

존재하는 양이온 위치 즉 S_{II} , S_{III} 에 분포되는 구리이온 수가 제한되어 있기 때문이라고 생각된다.

이와 같이 아크롤레인의 생성은 제올라이트내의 구리이온의 분포에 따른 특성을 그대로 보이고 있기 때문에 구리이온이 아크롤레인의 생성에 관여하고 있음을 알 수 있다.

구리이온의 수를 고정하고 Brønsted 산점의 수를 바꾸었을 때 아크롤레인의 수율이 일정한 값을 보이는 것은 산점은 반응초기 단계에서 피독되어 버리고 정상상태에서는 작용하지 않고 있음을 보인다. 이와 같은 결과는 아크롤레인은 구리이온이 활성점이라는 것을 보이는 것이다.

또 A형 제올라이트에서 아크롤레인의 생성이 처음부터 나타나고 탄화수소의 생성이 없다는 점은 아크롤레인의 생성의 활성점이 구리이온에 의존한다는 것을 보인다. A형 제올라이트에서는 Brønsted 산점이 거의 없는 형태로서²¹ 처음에는 구리이온에 의하여 아크롤레인이 생성되다가 반응이 진행되면 구리(II)이온과 프로펠렌이 반응하여 구리(I) 알릴의 중간체가 형성되면서 내어 놓는 프로톤이 산점으로 작용하여 코크를 형성하게 되므로써 촉매가 피독되는 것임을 보이는 것이다.

Gentry 등이 제안한 아크롤레인을 형성하는 활성점들이 맞다면 프로펠렌의 산화반응에서 완전산화가 일어나지 않는 조건으로 산소량을 줄었을 때 아크롤레인의 생성은 산점이 피독되지 않은 초기상태에서 더 많이 생성되어야 하고 산점이 피독되어 감에 따라 그 생성량을 줄어야 할 것이나 본 연구결과는 반대의 사실을 보였다. 또 완전산화가 일어나지 않는 조건에서는 아크롤레인의 생성이 산점의 수에 무관하였다. 그러나 그들의 실험 결과 즉 구리이온의 수가 증가할 때 촉매활성이 커지고 산점의 수를 증가시켰을 때도 이산화탄소의 생성이 증가한다는 사실로 보아 아크롤레인을 형성하는 활성점의 제시에 차이가 있는 것으로 생각되며 산점은 다른 역할을 하고 있는 것이라고 생각된다.

제올라이트 Y에서 프로펠렌은 카르보늄이온으로 활성화되는 것 이외에 구리(I)-알릴의 형

태로서 중간체를 형성한다.¹⁶ 제올라이트 Y에서 Iwamoto 등이 산소가 구리이온에 화학흡착하고 있음을 보고하였으며 수분이 존재하면 화학흡착량이 증가한다. 따라서 Brønsted 산점이 피독된 상태에서도 구리이온의 농도에 따라 아크롤레인의 수율이 변화하므로 아크롤레인의 생성은 구리-알릴 중간체와 구리이온에 화학흡착된 산소가 반응하는 것으로 보는 것이 타당하다.

인용문헌

1. I. Mochida, S. Hayata, A. Kato and T. Seiyama, *J. Catal.* **15**, 314 (1969).
2. *ibid.*, **19**, 405 (1970).
3. *ibid.*, **23**, 31 (1971).
4. I. Mochida, S. Hayata, A. Kato, and T. Seiyama *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2282 (1971).
5. S. J. Gentry, R. Rudham and M. K. Sanders *J. Catal.*, **35**, 376 (1974).
6. Ya. B. Govokhovatskii and E. N. Popova, *Kinet Catal.*, **3**, 134 (1964).
7. R. D. Wragg, R. G. Ashmore and J. A. Hocky, *J. Catal.*, **22**, 49 (1971).
8. P. Pendleton and D. J. Taylor *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **72**, 1114 (1976).
9. G. V. Antoshin, Kh. M. Minachev, E. N. Seva stjanov, D. A. Kondratjew and Chan Zui-Newy, *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 514 (1971).
10. M. Iwamoto, K. Maryama, N. Yamazoe and T. Seiyama, *J. Phys. Chem.*, **81**, 622 (1977).
11. F. R. Benn, J. Dwyer, A. Esfahani, N. P. Evmerides and A. K. Szczspura, *J. Catal.*, **48**, 60 (1977).
12. J. W. Ward, *Trans. Farad. Soc.*, **67**(5), 1489 (1971).
13. J. W. Ward, *J. Catal.*, **22**, 237 (1971).
14. J. W. Ward, *J. Catal.*, **38**, 351 (1975).
15. P. A. Jacobs, L. J. Declerck, L. J. Vandamme and J. B. Uytter heeven, *J. Chem. Soc., Frady Trans I.*, **71** 1545 (1975).
16. Present Authors, unpublished work
17. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", P. 636, P.177, John Wiley, New York, 1974.

18. A. Maes and A. Cremers, *Adv. Chem. Ser.*, **121**, 230 (1973).
19. A. Maes and A. Cremers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans I.*, **71**, 265 (1975).
20. P. Gallezot, Y. Ben Taarit and B. Imelik, *C. R. Acad. Sci. Ser. C.*, **272**, 261 (1971).
21. C. V. McDaniel and P. K. Maher, *Acs. Monograph 171* Editor J. A. Rabo, "Zeolite Chemistry and Catalysis", P. 285, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1976.