

## ETBE(Ethyl Tert-Butyl Ether) 합성에 대한 헤테로폴리산 촉매의 특성

박 남 국 · 신 재 순 · 서 성 규\* · 임 영 택 · 김 재 승

전남대학교 공과대학 물질화학공학과

\*여수수산대학교 환경공학과

(1993년 4월 26일 접수, 1993년 8월 31일 채택)

### Characteristics of Heteropoly Acid Catalyst for the Synthesis of ETBE(Ethyl Tert-Butyl Ether)

Nam-Cook Park, Jae-Soon Shin, Seong-Gyu Seo\*, Yeoung-Taek Lim, and Jae-Seung Kim

Dept. of Material Chem. Eng., Chonnam Nat'l Univ., Kwang-ju 500-757, Korea

\*Dept. of Environmental Eng., Uosu Nat'l Fisheries Univ., Uosu 550-749, Korea

(Received April 26, 1993, Accepted August 31, 1993)

**요 약 :** 가솔린 옥탄가 향상제인 ETBE(ethyl tert-butyl ether) 합성반응의 촉매활성과 촉매의 산특성에 대한 상관성 및 반응특성에 관하여 연구하였다. pyridine의 흡착량과 TBA전화율은 좋은 상관성을 보였지만, NH<sub>3</sub>의 흡착량과 TBA전화율은 전이금속과 complex를 형성하는 NH<sub>3</sub>의 흡착특성 때문에, 전이금속의 경우는 선형적인 상관성을 나타내지 않았다. 담지촉매의 경우, 담지량에 따른 촉매활성과 생성물 분포는 반응물인 TBA 또는 iso-butene의 흡착특성이 중요한 역할을 하였다.

**Abstract:** Reaction characteristics and correlations between the acidic property and catalytic activity of heteropoly acid catalyst on ETBE synthesis as a gasoline octane enhancer were investigated. The amount of pyridine adsorbed on heteropoly acid catalyst and catalytic activity in the synthesis of ETBE showed a good correlation. But, ammonia failed to show such a correlation because of the complex formation of ammonia adsorbed and transition metal ions. In the case of supported catalyst, catalytic activity and product distribution were mainly affected by the adsorption characteristics of TBA or iso-butene.

### 1. 서 론

MTBE(methyl tert-butyl ether)는 기존의 옥탄가 향상제로 사용되어왔던 TML(tetra-methyl lead)이나 TEL(tetra-ethyl lead)에 비하여, 배기가스 중 납 화합물의 방출이 없으며 일산화탄소와 탄화수소의 배출량이 적기 때문에[1], 1979년 미국의 EPA(Environmental Protection Agency)로부터 대기오염 방지

를 위한 옥탄가 향상제로서 공인받은 바 있다. 따라서 세계적으로 생산 증가율이 가장 큰 화학제품 중의 하나로서, 그 수요가 해마다 증가 추세에 있으며, 우리나라의 생산량도 1995년에는 27만 9천여 ton으로 증가할 것으로 예상하고 있다[2]. 한편, ETBE(ethyl tert-butyl ether)는 MTBE보다 비점이 더 높고 산소 함유량이 적기 때문에, 공기-연료비가 증가하고 연소 열이 높아 연료의 소모를 줄일 수 있으며, 증발잠열

이 낮아 저온에서의 엔진 점화가 용이하다는 등의 여러 장점때문에, 장차 MTBE를 대체할 우수한 옥탄가 향상제로서 평가되고 있어[3, 4], 최근 ETBE의 합성에 관한 연구가 주목을 받고 있다. ETBE의 합성은 MTBE 합성반응과 같은 ether의 합성반응이므로, TBA(tert-butyl alcohol)와 ethanol 또는 iso-butene과 ethanol을 이용하는 방법이 가능하다. 현재까지 MTBE의 공업적 생산에 주로 사용되어왔던 강산성 이온교환수지 촉매인 Amberlyst-15 등은 열에 대한 안정성이 낮아, 반응온도가 높아질 경우 산성물질이 촉매로부터 유출되는 문제가 있으며, 액상 불균일 반응이므로 10~20atm의 고압이 필요하다[5].

따라서 전보[6]에서는 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 대체 가능한 고체산 촉매로서, 열안정성이 우수하고 강한 산성도( $H_0 \leq -8.2$ )를 가지며, 양이온의 치환으로 산성질의 제어가 가능한[7] 헤테로폴리산 촉매를 택하였다. 또한 ether 합성반응의 경우 중간 생성물로서 Brønsted 산점에 의한 carbonium 이온의 생성이 예측되기 때문에[8], Brønsted 산점만이 존재하는 헤테로폴리산 촉매를 이용한 ETBE 합성반응을 연구하였다. 연구결과, 헤테로폴리산 촉매가 제올라이트계 고체산 촉매인 HY, HZSM-5 촉매보다 활성이 우수하였으며,  $H_4SiW_{12}O_{40}$  촉매는 공업적 촉매인 Amberlyst-15 촉매의 대체 가능성을 보였다. 또한, 전이금속 이온교환 촉매의 환원효과에서 볼 수 있었던 것처럼, 촉매의 산성질이 매우 중요한 역할을 하였다. 이러한 관점에서, 본 연구에서는 헤테로폴리산 촉매의 산성질과 ETBE 합성반응에 대한 촉매활성과의 상관성 및 반응특성에 관하여 연구하였다. 염기성 물질로서 암모니아와 pyridine을 택하여, 염기류의 승온탈착법(TPD: temperature programmed desorption)에 의한 촉매의 산성질과 촉매활성의 상관성을 비교하였으며, 반응물로는 TBA(tert-butyl alcohol)와 ethanol 또는 iso-butene과 ethanol을 이용하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매의 조제

$H_3PW_{12}O_{40}$  촉매와  $H_4SiW_{12}O_{40}$  촉매는 전보[6]와 동일한 방법으로 제조하였다. 또한, 금속이온 교환 헤테로폴리산 촉매는  $H_3PW_{12}O_{40}$  및  $H_4SiW_{12}O_{40}$  촉매를 증류수에 녹인 수용액에 소정량의 치환하고자 하

는 금속원자의 탄산염 또는 질산염을 첨가하여 같은 방법으로 제조하였다. 담지촉매의 경우는 40-60mesh의 입도를 갖는  $SiO_2$  담체에 담지량이 각각 5wt%, 10wt%, 20wt%가 되도록 소정량의 촉매를 함침법에 의하여 담지시켜 조제하였으며, 담체로 사용한  $SiO_2$ 는 일본 촉매학회로부터 기증받은 참조촉매(JRC-SIO-4; 비표면적=347m<sup>2</sup>/g)를 사용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

헤테로폴리산 촉매의 염기성 물질 흡착량은 염기성 물질인 pyridine과 암모니아의 승온탈착법에 의하여 측정하였다. 촉매 0.05g을 석영체의 흡착관에 충전하고, 하부는 raschig ring과 quartz wool을 사용하여 촉매층을 고정하였으며, 상부는 촉매가 비산되지 않을 정도로 quartz sand를 채웠다. 촉매는 헬륨가스로 400°C에서 30분간 전처리 한 후, 80°C로 냉각시켜 암모니아 또는 pyridine이 포화되도록 충분한 흡착을 행하였다. 암모니아는 기상으로 공급하였으며, pyridine은 60°C로 유지되는 항온조 내에 설치된 증발관을 통하여, 이 온도에서 증기압만큼의 pyridine이 기상으로 도입되도록 하였다. 계내에 잔류 또는 물리흡착된 염기성 물질을 제거하기 위하여, 80°C에서 헬륨으로 2시간 배기한 후, 5°C/min으로 승온하여 염기성 물질의 탈착량을 TCD cell을 이용하여 측정하였다. 한편, 유통계 반응실험은 통상의 상압유통식 반응장치를 사용하여 전보[6]와 같은 방법으로 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

TBA와 ethanol 또는 iso-butene과 ethanol로부터 ETBE의 합성반응에 대한 촉매의 활성을 비교하기 위하여, TBA의 전화율 및 각 생성물의 선택률은 전보[6]와 같이 정의하였으며, iso-butene의 전화율 및 각 생성물의 선택률은 각각 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\text{전화율}(X) = \frac{\text{반응한 iso-butene의 몰수}}{\text{공급한 iso-butene의 몰수}} \times (100\%)$$

$$\text{선택률}(S) = \frac{\text{원하는 생성물질의 몰수}}{\text{반응한 iso-butene의 몰수}} \times (100\%)$$

### 3.1. NH<sub>3</sub> 흡착량과 촉매활성

촉매의 산성질을 조사하기 위하여 알칼리 금속과

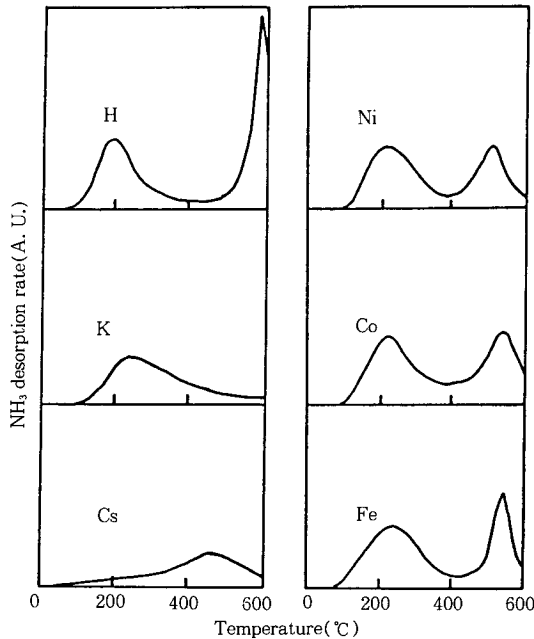


Fig. 1.  $\text{NH}_3$ -TPD curves of 12-tungstophosphoric acid catalyst with exchanged cations.

TPD conditions: Catalyst weight=0.05g, heating rate=13°C/min, Gas flow rate=6cc/min, He

전이금속 이온으로 교환된 헤테로폴리산 촉매의 암모니아 TPD 곡선을 Fig. 1에 나타내었다.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  등의 알칼리 금속으로 교환된 촉매에서는 하나의 탈착 피크가 관찰되었다.  $\text{K}^+$ 의 경우는 220~230°C의 저온영역에서 하나의 피크가 관찰되는 반면,  $\text{Cs}^+$ 의 경우는 450°C 부근에서 관찰되었다. 그러나,  $\text{H}^+$  및  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  등의 전이금속 이온교환 촉매에서는 저온 영역과 고온 영역에서 각각 1개의 피크가 관찰되었으며, 피크의 면적이나 피크의 온도는 교환된 금속이온의 종류에 따라 다르게 나타났다. 이러한 TPD의 피크 면적으로부터 구한 각 촉매의 암모니아 흡착량과 TBA와 ethanol로부터 ETBE의 합성에 대한 촉매활성을 비교하여 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 알칼리 금속의 경우는 촉매의 Keggin unit(K. U.)당 흡착된 암모니아의 흡착량이 0.3~2.0 분자의 범위였으며, TBA의 전환율과 암모니아의 흡착량이 어느 정도 선형관계를 보이고 있다. 그러나, Fig. 3에 나타낸 전이금속의 경우는 촉매의

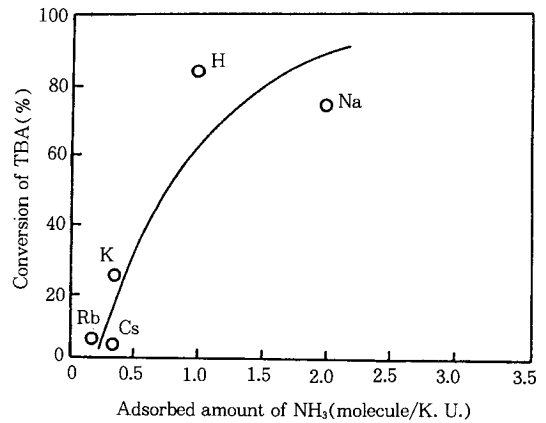


Fig. 2. Relationship between conversion of TBA and amount of  $\text{NH}_3$  adsorbed on 12-tungstophosphates.

Reaction conditions: Reaction temperature=90°C, W/F=12.7g-cat·hr/g-mole, Mole ratio (ethanol/TBA)=1.0

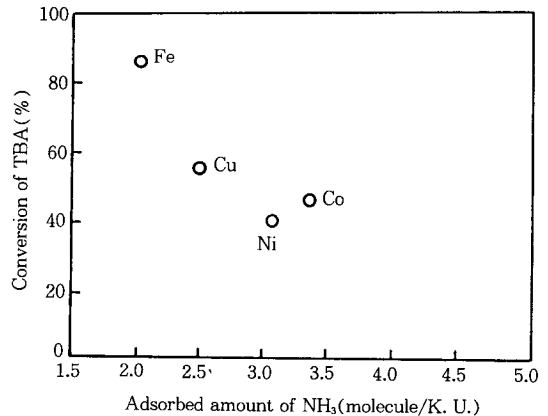


Fig. 3. Relationship between conversion of TBA and amount of  $\text{NH}_3$  adsorbed on 12-tungstophosphates.

Reaction conditions: The same as Fig. 2

Keggin unit당 흡착된 암모니아의 흡착량이 2.0~3.4 분자의 범위로 알칼리 금속의 경우보다 크게 나타났지만, 암모니아의 흡착량과 TBA의 전환율은 선형적인 상관성을 나타내지 않았다. 염기성 물질이 암모니아인 경우, 암모니아의 흡착량과 촉매활성에 대한 상관성은 이온교환 금속의 종류에 따라 다르게 관찰되었다.

3. 2. Pyridine 흡착량과 촉매활성

염기성 물질이 암모니아인 경우, 이온교환 금속의 종류에 따라 암모니아의 흡착량과 촉매활성의 상관성이 전혀 다르게 나타나므로, 염기성 물질로서 pyridine을 택하여, 암모니아의 경우와 같은 방법으로 측정된 각 촉매의 pyridine 흡착량과 ETBE의 합성에 대한 촉매활성을 Fig. 4에 나타내었다. 촉매의 산성질을 조사하기 위한 염기성 물질로서 이용되는 pyridine은 고체 표면에 물리흡착뿐만 아니라 화학흡착이 가능하며, 화학흡착은 수소의 이동에 의한 pyridine ion의 생성과 표면에 대한 pyridine의 coordinated bonding의 경우에 가능한 것으로 알려져 있다 [9]. 알칼리 금속의 경우는 촉매의 Keggin unit당 흡착된 pyridine의 흡착량이 2.3~7.0분자의 범위였으며, 전이금속의 경우는 촉매의 Keggin unit당 흡착된 pyridine의 흡착량이 1.8~8.9분자의 범위로 알칼리 금속의 경우보다 크게 나타났다. pyridine의 경우는 이온교환 금속에 관계없이 어느 촉매에서도 흡착량 증가에 따라 TBA의 전환율이 대체로 증가하여, pyridine의 흡착량과 TBA 전환율은 상관성을 보이고 있다.

3. 3. 염기성 물질의 흡착특성

염기성 물질인 암모니아와 pyridine의 TPD곡선으로부터 얻은 흡착량의 상관관계를 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 알칼리 금속의 경우는

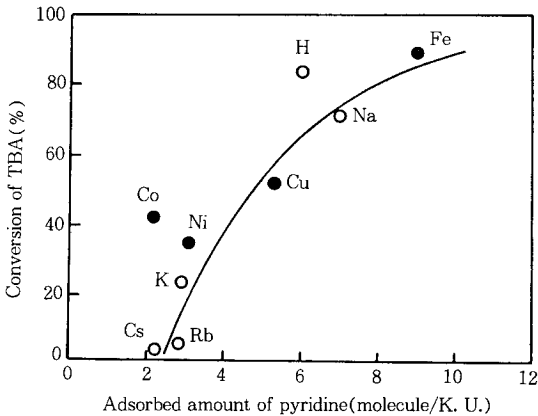


Fig. 4. Relationship between conversion of TBA and amount of pyridine adsorbed on 12-tungstophosphates.

Reaction conditions: The same as Fig. 2

pyridine의 흡착량 증가와 더불어 암모니아의 흡착량이 증가되는 어느 정도의 선형관계를 보였지만, Fig. 6에 나타낸 전이금속의 경우는 선형관계를 보이지 않았다. 촉매의 Keggin unit당 흡착된 pyridine과 암모니아의 흡착량을 보면, 각각 1.8~8.9, 0.3~3.4 분자의 범위로 pyridine보다 더 강한 염기인 암모니아의 흡착량이 클 것으로 기대되었으나, pyridine의 흡착량이 암모니아 흡착량보다 더 크게 나타났다.

IR에 의한 암모니아나 pyridine의 흡착상태에 대한 전보[10]의 결과를 보면, pyridine의 경우에는 촉매 표면의 산점위에 상당량이 헤테로폴리산 촉매의 특성인 의액상[11]으로 고체 내부에 흡착된 pyridine이 관찰되었다. 그러나, 암모니아의 경우는 pyridine과 같은 흡착특성외에, 특히 전이금속 이온으로 교환된

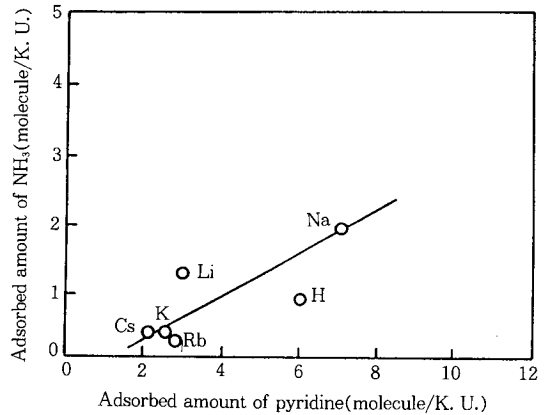


Fig. 5. Relationship between amount of NH<sub>3</sub> and pyridine adsorbed on 12-tungstophosphates.

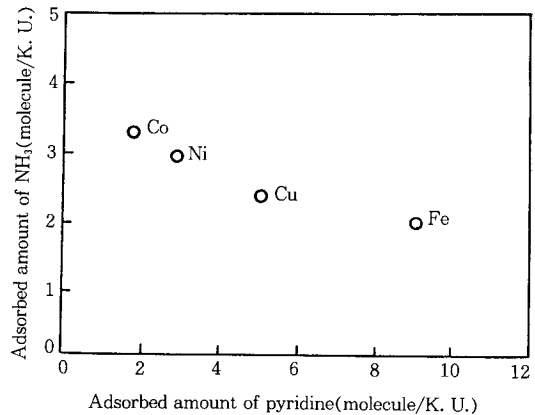


Fig. 6. Relationship between amount of NH<sub>3</sub> and pyridine adsorbed on 12-tungstophosphates.

촉매에서는 금속과 암모니아의 complex 형성에 의한 흡수 band가 관찰된 반면, 알칼리 금속 이온교환 촉매에서는 complex 형성에 의한 흡수 band가 관찰되지 않아 이온교환 금속의 종류에 따라 다른 흡착 거동을 보였다. 따라서 Fig. 5에 나타낸 알칼리 금속이온 교환 촉매에서 pyridine과 암모니아의 흡착량은 서로 상관성을, Fig. 2에 나타낸 TBA의 전화율과도 상관성을 보였던 것으로 생각된다. 한편, Fig. 6에 나타낸 전이금속 이온교환 촉매에서는, 암모니아의 경우 금속이온과 complex를 형성하는 암모니아의 흡착 특성 때문에, pyridine의 흡착량과 그리고 Fig. 3에 나타낸 TBA의 전화율과도 상관성이 관찰되지 않았다. 그러나 촉매의 산점뿐만 아니라 촉매 내부에 의해서 흡착되는 pyridine의 경우는, 촉매의 산성질에 비례하여 흡착되기 때문에 Fig. 4에 나타낸 TBA의 전화율과도 좋은 상관성을 보이고 있다. 따라서 헥사포리산 촉매에 대한 산성질을 조사하기 위한 염기성 물질로서 암모니아보다는 이온교환 금속의 종류에 관계없이 일관성이 관찰된 pyridine이 더 적합함을 알 수 있었다.

### 3. 4. 촉매의 담지효과

Fig. 7에는 SiO<sub>2</sub> 담지 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 촉매의 담지량에 따른 TBA와 iso-butene의 전화율을 나타내었다. TBA 전화율은 담지량의 증가에 따라 촉매활성이 계속 증가되는 경향을 보여 헥사포리산 촉매가 TBA의 전화에 유효함을 나타내고 있다.

한편, 촉매의 담지량에 따른 iso-butene의 전화율을 보면, 촉매의 담지량 증가에 따라 iso-butene의 전화율 역시 증가하는 경향을 보이지만, 담지량의 증가에 따라 계속 증가되는 TBA의 전화율과는 다르게 일정 담지량 이상에서 iso-butene의 전화율은 더 이상 증가되지 않았다. 따라서, 일정 담지량까지는 iso-butene의 전화율과 TBA 전화율이 모두 증가되는 선형적인 관계가 성립되지만, 그 이상의 담지량에서 TBA의 전화율은 계속 증가되고 iso-butene의 전화율은 더 이상 증가되지 않는 반응특성을 보였다.

### 3. 5. 반응물에 따른 생성물 분포

반응물의 종류에 따라 다른 반응특성이 관찰되므로, H<sub>3</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 촉매의 담지량에 따른 TBA와 iso-butene의 전화율 및 각 생성물의 선택률을 Table 1에 나타내었다. 먼저 iso-butene의 전화율을 보면, 촉

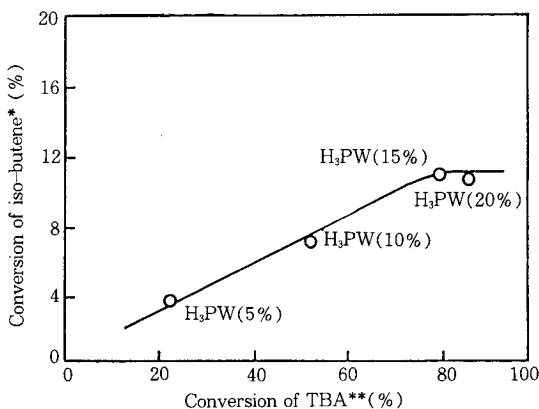


Fig. 7. Relationship between conversion of iso-butene and TBA on supported H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> catalysts.

\*Reaction conditions: Reaction temperature = 90°C, W/F=6.5g-cat · hr/g-mole, Mole ratio(ethanol/iso-butene)=0.5

\*\*Reaction conditions: Reaction temperature = 90°C, W/F=12.7g-cat · hr/g-mole, Mole ratio(ethanol/TBA)=1.0

Table 1. Effect of H<sub>3</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> Content Supported on SiO<sub>2</sub> in the ETBE Synthesis

Catalyst	iso-butene*	TBA**	Selectivity(%) to	
	Conversion (%)	Conversion (%)	ETBE	iso-butene
H <sub>3</sub> SiW(5%)/SiO <sub>2</sub>	13.9	31.4	42.4	57.6
H <sub>3</sub> SiW(10%)/SiO <sub>2</sub>	22.7	65.8	40.9	59.1
H <sub>3</sub> SiW(20%)/SiO <sub>2</sub>	20.7	71.4	39.9	60.1

\*Reaction conditions: Reaction temperature=90°C, W/F=16.95g-cat · hr/g-mole, Mole ratio(ethanol/iso-butene)=3.5

\*\*Reaction conditions: Reaction temperature=90°C, W/F4.66g-cat · hr/g-mole, Mole ratio(ethanol/TBA)=1.3

매의 담지량 증가에 따라 iso-butene의 전화율이 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나, 담지량이 20wt %일 때는 20.7%를 나타내고 있어, 담지량이 10wt % 이상인 경우에는 담지량의 증가에 따라 별다른 활성증가가 관찰되지 않았다. 생성물로는 담지량에 관계없이 ETBE만이 관찰되었다.

한편, TBA의 전화율은 촉매의 담지량 증가에 따라 계속 증가되는 경향을 보여, Fig. 7에 나타낸 담지 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 촉매와 같은 거동을 보였다. 담지량의 증가에 따른 생성물의 분포를 보면, ETBE의 선택률

은 감소되는 경향을, 그리고 iso-butene의 선택률은 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 TBA와 ethanol로부터 ETBE를 합성하는 경우, ETBE는 촉매가 상대적으로 담체 표면에 얇게 담지되어 있는 낮은 담지량의 경우에 선택률이 높게 관찰되므로, 주로 담지된 촉매 표면에서 생성되기 용이한 반면, iso-butene은 담지량의 증가에 따라 선택률이 증가되므로, 주로 담지된 촉매 내부에서 생성되기 용이함을 보여 주고 있다. 한편, Misono 등[11]은 헤테로폴리산 촉매를 이용한 ethanol의 탈수반응에서 ethylene은 결정내부에서 di-ethyl ether는 표면에서 생성된다고 보고한 바 있으며, 본 연구의 결과와 일치되고 있다.

### 3. 6. 반응특성에 관한 고찰

헤테로폴리산 촉매에 대한 각종 물질의 흡수거동을 보면, iso-butene 등 올레핀계 탄화수소는 헤테로폴리산의 Keggin unit당 0.2분자 이하의 적은 양이 표면에 비가역적으로 흡착되는 반면, alcohol, ether, H<sub>2</sub>O, 암모니아 및 pyridine 등과 같은 극성물질은 쉽게 고체 내부까지 흡수되며, 3~6분자가 흡착되는 것으로 보고된 바 있다[12]. 또한, 이러한 극성물질의 흡수거동을 Misono 등[11]은 의역상 model을 가정하여 설명하고 있으며, alcohol류의 흡수용이성(absorbability)은 methanol>ethanol>n-propanol>n-butanol의 순서라고 보고한 바 있다. 즉, 극성물질 등은 용이하게 헤테로폴리산 촉매의 결정 내부까지 용이하게 의역상으로 흡수되어지고, 또 촉매의 표면뿐만 아니라 촉매 내부에도 산점이 존재하기 때문에, 반응물질이 결정 내부에 흡수되는 경우에는 촉매 표면과 동시에 촉매 내부에서도 반응이 진행될 수 있다.

따라서, Fig. 7 및 Table 1에 나타낸 담지촉매의 경우 담지량의 증가에 따른 TBA 전화율의 증가는, 활성 성분인 촉매의 양이 상대적으로 증가되므로 의역상 흡착거동에 따라, 반응물인 TBA의 흡수량이 증가되었기 때문으로 생각된다. 한편, 반응물이 iso-butene인 경우에 나타나는 반응특성은 Okuhara 등[12]이 제시한 바와 같이 iso-butene이 헤테로폴리산 촉매의 표면에만 흡착된다고 생각하면, 반응에 이용가능한 촉매의 유효 비표면적이 증가되는 담지량까지는 계속 증가되지만, 그 이상의 담지량에서는 더 이상의 유효 비표면적 증가를 기대할 수 없으므로, 더 이상의 촉매활성 증가가 관찰되지 않는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 촉매 표면에서만 반응이 일어

나는 iso-butene 전화율과 결정 내부에서도 반응이 일어날 수 있는 TBA 전화율은, 유효 비표면적이 증가되는 일정 담지량까지는 좋은 선형관계를 보였지만, 그 이상의 담지량에서는 반응물의 서로 다른 흡착특성 때문에 선형적인 관계에서 벗어나는 것으로 해석된다.

## 4. 결 론

헤테로폴리산 촉매의 산성질과 ETBE의 합성반응에 대한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전이금속의 경우, 금속과 complex를 형성하는 NH<sub>3</sub>의 흡착특성 때문에 NH<sub>3</sub>의 흡착량과 TBA의 전화율은 상관성을 나타내지 않았다.
2. pyridine의 흡착량과 TBA의 전화율은 이온교환 금속의 종류에 관계없이 좋은 상관성을 보였다.
3. 염기성 물질의 흡착특성에 따라 촉매의 활성과 산성질의 정량화를 위한 염기성 물질로는 촉매의 산점 및 의역상으로 흡착 가능한 pyridine이 더 적합하였다.
4. TBA와 ethanol로부터 ETBE 합성시 ETBE는 촉매표면에서, iso-butene은 촉매 내부에서 주로 생성되기 용이하다.
5. 담지량의 증가에 따라 TBA의 전화율은 증가하는 경향을, iso-butene의 전화율은 유효 비표면적이 증가되는 일정 담지량까지만 증가되는 경향을 보였다.

## 감 사

본 연구는 RCCT(포항공대 촉매기술 연구센터)의 연구비 지원에 의하여 수행된 결과로서, 연구비를 지원하여 주신 센터에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. B. Taniguchi and R. T. Johnson, *CHEMTECH*, **9**, 502(1979).
2. *Chemical Journal*, **1**, 9, 화학저널사(1991).
3. L. M. Tau and B. H. Davis, *Appl. Catal.*, **53**, 263 (1980).
4. M. I. Jose, F. I. Javier, and T. F. Cunill, *ChemTech*, February, 120(1988).

5. T. Takesono and Y. Fujiwara, *US Patent*, 4182913(1980).
6. N. C. Park, J. S. Kim, S. G. Seo, and Y. Y. Oh, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 162(1993).
7. T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, Y. Yoneda, and M. Misono, *J. Catal.*, **83**, 121 (1983).
8. J. March, "Advanced Organic Chemicals", 248, McGraw-Hill, New York(1977).
9. E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371(1962).
10. J. S. Kim, J. M. Kim, G. Seo, N. C. Park, and H. Niiyama, *Appl. Catal.*, **37**, 44(1988).
11. M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 400(1982).
12. T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, M. Misono, and Y. Yoneda, *Chemistry Letters*, 391 (1981).