

Pd/SiO₂-Al₂O₃ 촉매상에서 아크로레인과 암모니아로 부터 피리딘과 β-피콜린의 합성

천 승 우 · 최 정 근* · 오 석 연 · 나 석 은 · 박 대 원

부산대학교 공과대학 화학공학과, *호남석유화학 주식회사
(1991년 4월 8일 접수)

Synthesis of Pyridine and β-Picoline from Acrolein and Ammonia on Pd/SiO₂-Al₂O₃ Catalysts.

Sung-Woo Chun, Jung-Kun Choi*, Seok-Youn Oh, Suk-Eun Na
and Dae-Won Park

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University, *Honam Petrochemical Corp.
(Received April 8, 1991)

요 약

실리카-알루미나에 담지된 팔라듐 촉매를 제조하여 아크로레인과 암모니아로 부터 피리딘과 β-피콜린의 합성반응에 사용하였다. 시간이 경과함에 따라 촉매표면에 생성된 침적물에 의하여 촉매의 활성이 크게 감소하였다. TPR 실험 결과 이 침적물은 아크로레인과 암모니아의 축합 중합에 의하여 생성됨을 알 수 있었다. 전화율과 피리딘 및 β-피콜린의 생성속도는 아크로레인의 분압이 증가할수록 감소하였다. 침적물의 양과 촉매 재생 온도는 아크로레인의 분압에 따라 증가하였으나 암모니아의 분압에는 큰 영향을 받지 않았다.

Abstract : Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts were prepared for the synthesis of pyridine and β-picoline from acrolein and ammonia. The activity of these catalysts decreased considerably by the formation of deposits on catalyst surface during the reaction. TPR study showed that the deposits were formed by the condensation polymerization of acrolein and ammonia. The conversion and production rate of pyridine and β-picoline decreased with the partial pressure of acrolein. The amount of deposits and the regeneration temperature of spent catalysts increased with the partial pressure of acrolein but they were independent of the concentration of ammonia.

1. 서 론

피리딘은 그 유도체와 함께 정밀 화학 공업의 중요한 기초 원료의 하나로서 최근 그 수요가 계속 증가하고 있는 물질이다. 현존하는 피리딘의 제조공정은 콜타르

정제법과 합성법으로 나누어 지는데, 콜타르 정제법은 조업상의 어려움이 많아 거의 사용되지 않는 실정이다. 합성법에서는 에틸렌, 아세틸렌, 프로필렌 등의 불포화 탄화수소류나 포름알데히드, 아세트알데히드, 아크로레인 등의 알데히드류 또는 메탄올, THFA 등의

알콜류를 암모니아와 반응시켜서 피리딘을 제조하고 있다[1].

아크로레인으로부터 피리딘을 합성하는 공정은 프로필렌의 기상산화 공정에서 생성되는 아크로레인 함유 생성물을 원료로 사용하는 공정도 있으나[3~4] 독립적으로 순수한 아크로레인을 반응물로 채택하는 공정이 보편적이다[5~7]. 이 경우 아크로레인과 암모니아 외에 공기나 수증기를 첨가하는 예도 있다[8, 9]. 한편 아크로레인과 아세트알데히드의 혼합물을 반응물로 사용하는 경우도 있다[10, 11].

아크로레인과 암모니아를 원료로 사용하는 반응의 주 생성물은 피리딘과 β-피콜린이고 부산물로는 소량의 α 및 γ-피콜린이 생성되며 루티딘, 콜리딘 등은 미세한 양이 생성된다고 알려져 있다[12, 13]. 또한 현재까지 사용되고 있는 촉매는 대부분이 실리카-알루미나에 담지된 금속 촉매로서 Be, Ca, Cd, Zn, Pt, Rh, Ru 등의 금속이 담지되어 있다[5, 12]. 한편 피리딘 제조공정의 공통적인 문제점인 촉매의 비활성화 현상을 억제하기 위하여 많은 노력이 시도되고 있다[14]. 그러나 반응의 기구나 촉매의 특성에 관한 연구는 미진한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 실리카-알루미나에 담지된 팔라듐 촉매를 제조하여 그 특성을 조사하고 반응온도, 아크로레인과 암모니아의 분압, 반응시간 등이 반응의 전하율, 수율, 반응속도 그리고 반응 침적물의 생성에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험

2. 1. 촉매제조

본 연구에 사용된 Pb/SiO₂-Al₂O₃ 촉매는 함침법으로 제조하였다. PdCl₂를 정량하여 1N HCl 수용액에 완전히 녹인후 증류수를 첨가하고 110 °C로 가열하여 잔류하는 HCl을 제거한다. 여기에 증류수를 첨가하여 완전히 용해된 Pd 수용액을 준비한다. 담체인 실리카-알루미나(13% Al₂O₃)를 건조기에서 120 °C로 5시간 건조하고 충분히 식힌 후 진공 회전 증발기에 넣고 미리 준비된 Pd 수용액을 한방울씩 떨어뜨리며 함침시킨다. 함침된 촉매의 온도를 100 °C까지 서서히 올리면서 증발 건조하면 연보라색의 촉매가 제조된다.

2. 2. 촉매의 특성 실험

실리카-알루미나에 담지된 팔라듐 촉매에 대하여

원자 흡광 분석기(Varian, A.A. 30)를 사용하여 팔라듐의 함량을 측정하였고 팔라듐 입자의 분산도는 수소-산소 적정법을 이용하여 계산하였다[15]. 촉매 1g를 반응기에서 채우고 수소 분위기에서 온도를 300 °C까지 올린 후 12시간 동안 환원을 실시하고 헬륨 분위기에서 상온으로 식힌 후 sampling loop를 통하여 0.23 ml의 산소 펄스를 약 2분 간격으로 유입시킨다. 열전도 검출기로 탈착되는 산소의 양을 측정하여 산소가 더 이상 흡착되지 않을 때까지의 흡착량을 모두 합하면 팔라듐에 Pd-O로 흡착된 전체 산소의 양이 된다.

촉매의 산성도는 암모니아의 승온 탈착법에 의해서 측정하였고 촉매의 결정 구조를 관찰하기 위해서 X-선 회절 분석기(Rigaku Geigerflex D)를 사용하였다. 한편 촉매의 흡착 및 탈착 특성은 암모니아와 아크로레인에 대하여 승온 탈착법으로 조사하였다. 촉매 표면에 남아있는 반응 침적물의 성질과 양을 관찰하기 위해서는 수소를 이용한 승온환원법(TPR)과 TG/DTA(Perkin Elmer)를 이용하였다.

2. 3. 반응 장치 및 실험 방법

촉매 반응은 Fig. 1에 나타난 연속 흐름 반응기에서 실시하였다. 반응기로는 직경 1/4 인치의 스테인레스 강관을 사용하였고 암모니아는 트랩에서 수분과 산소를 제거한 뒤에, 아크로레인은 알곤 가스를 이용하여 포화조에서 포화시킨 다음 각각 용융 염조(molten salt bath)에서 200 °C 이상의 예열 과정을 거쳐서 혼합되도록 하였다. 이것은 예열하지 않은 경우에 생성되는 고분자 물질에 의한 유로의 막힘 현상을 방지하기 위해서였다. 반응기에 0.1g의 촉매와 1g 정도의 석영 입자를 채우고 반응기의 촉매층에 열전대를 설치하여 실험을 수행하였다. 반응온도는 390-540 °C의 범위에서, 반응물인 아크로레인에 대한 암모니아의 몰비는 3-22의 범위에서 반응 실험을 실시하였다. 촉매층을 통과한 반응 생성물은 6-port sampling valve로 직접 연결된 기체 크로마토그래프에 보내어 분석하였다. 분석 칼럼으로는 carbowax 20 M capillary column을 사용하였다. 한편 아크로레인의 전하율(X)과 생성물의 수율(Y)과 반응속도(r)는 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{전하율}(X) = \frac{\text{반응한 아크로레인의 몰수}}{\text{공급된 아크로레인의 몰수}} \times 100(\%)$$

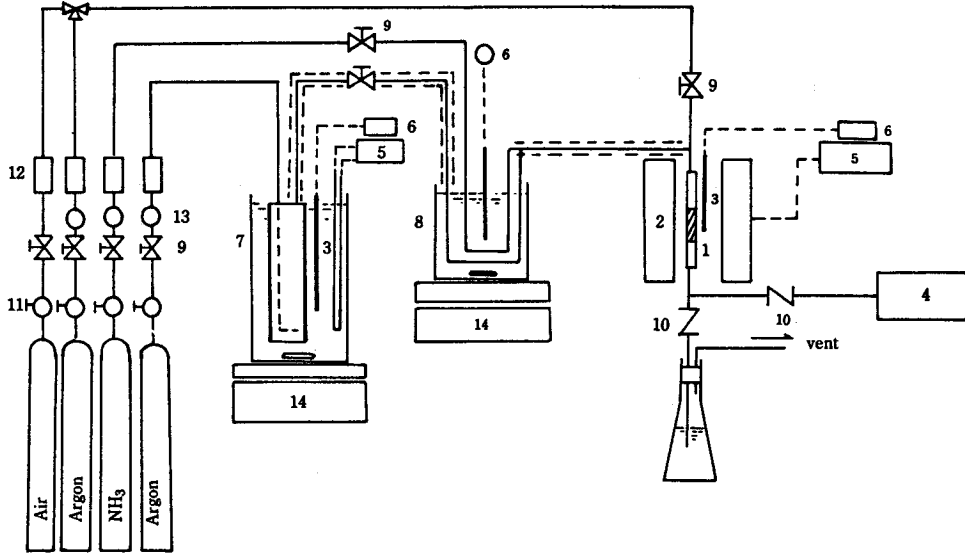


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- 1. reactor, 2. electric furnace, 3. thermocouple, 4. gas chromatograph,
- 5. temperature controller, 6. temperature indicator, 7. saturator,
- 8. preheater, 9. metering valve, 10. on-off valve, 11. regulator,
- 12. flow meter, 13. molecular sieve/deoxy trap, 14. hot plate.

$$\text{수율}(Y) = \frac{(\text{생성물의 몰수}) \times (\text{생성물 분자의 탄소수})}{(\text{공급된 아크로레인의 몰수}) \times (\text{아크로레인 분자의 탄소수})} \times 100(\%)$$

$$\text{반응속도}(r_1) = \frac{(\text{아크로레인의 } i \text{ 물질로의 전환율}) \times (\text{아크로레인의 공급속도})}{\text{촉매의 무게}} \quad (\text{mol/g-cat hr})$$

3. 결과 및 고찰

3. 1. 촉매의 특성 실험

3. 1. 1. 물성 분석

팔라듐의 담지량을 0.7, 1.4, 5.0 wt %로 변화시켜서 제조한 세 가지의 촉매에 대해서 팔라듐의 함량과 수소-산소 적정법에 의해서 측정된 분산도를 Table 1에 나타내었다. 담지량이 많은 Pd-3 촉매의 경우

분산도가 8%로 낮았는데 이것은 다단 합침을 수행하지 않았기 때문으로 판단된다. 팔라듐 입자의 크기는 입자를 구형으로 가정하여 수소흡착량으로 부터 계산한 값이다[16].

Table 1. Physicochemical Properties of Pd/SiO₂-Al₂O₃ Catalysts

Catalyst	Pd content (wt %)	Dispersion (%)	Pd size (Å)	Acid sites (μmol/g-cat)
Pd-1	0.7	20	58	295
Pd-2	1.4	18	63	352
Pd-3	5.0	8	142	400

제조된 촉매의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 팔라듐 담지량이 낮은 Pd-1과 Pd-2에서는 팔라듐 입자의 결정면이 잘 관찰되지 않았으나 팔라듐을 5 wt % 담지시킨 Pd-3의 경우 Pd(111) 면과 Pd(200) 면이 관찰되었다. 팔라듐 입자의 크기가 작은

Pd-1, Pd-2의 경우 담체에 의한 간섭 현상으로 결정면이 잘 관측되기 어렵기 때문에 판단된다[17]. 한편 Pd-2를 8시간동안 반응에 사용한 촉매의 경우도 반응에 사용되지 않은 Pd-2 촉매와 비교하여 큰 차이점을 발견할 수 없었다.

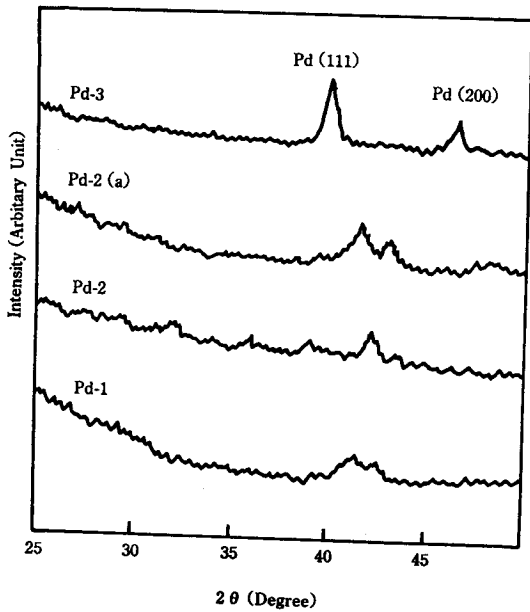


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts. (a) ; Pd-2 catalyst after reaction for 8 hours.

3. 1. 2. 촉매의 탈착 특성

촉매 0.1 g을 사용하여 승온 탈착 장치에 암모니아를 0.36 ml의 펄스로 유입한 후의 승온 탈착 곡선을 관찰하였다. Fig. 3은 암모니아의 펄스 횟수를 변화시키면서 실험한 결과로서 첫번째 펄스의 경우 암모니아의 최대 탈착점이 310°C 부근이었던 것이 펄스 횟수가 증가함에 따라 점차 저온 쪽으로 이동함을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 γ-알루미나에 담지된 팔라듐 촉매의 실험에서도 확인되었다[18]. 따라서 본 연구에 사용된 팔라듐 촉매의 표면에는 연속적인 비균질 산점이 존재한다고 판단되며 실리카

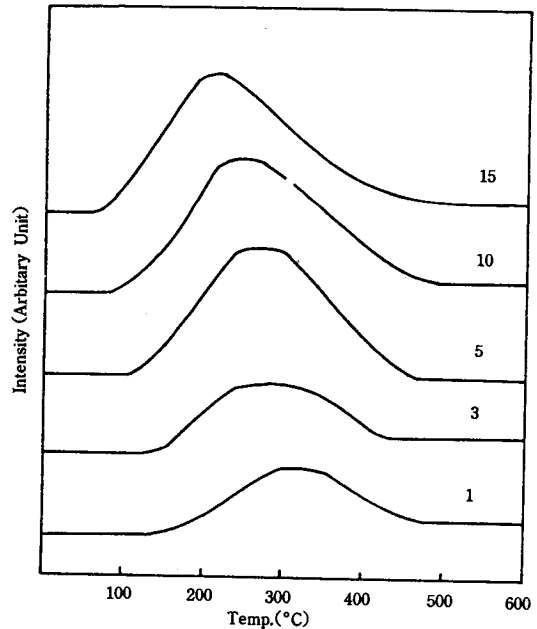


Fig. 3. Desorption peaks of NH₃ over Pd-2 catalyst (Numbers on the figure represent NH₃ adsorption pulses, 0.36 x per one pulse).

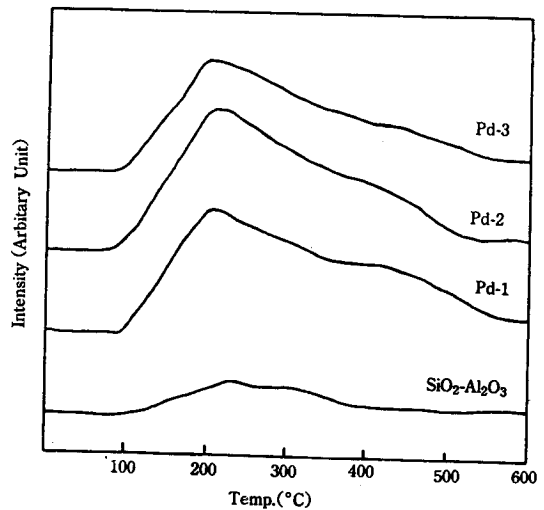


Fig. 4. Desorption peaks of NH₃ over Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts.

알루미나의 표면 점유율이 증가할수록 암모니아의 탈착 에너지가 감소됨을 알 수 있다.

팔라듐 함량을 달리한 세 가지의 촉매와 담체인 실리카-알루미나에 대해서 암모니아를 흡착시킨 후의

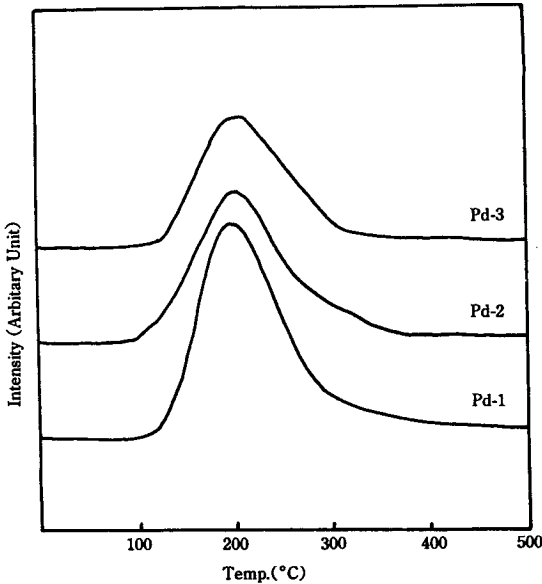


Fig. 5. Desorption peaks of acrolein over Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts.

TPD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 담체인 실리카-알루미늄에 비해서 팔라듐이 함유된 표면에서는 훨씬 많은 양의 암모니아가 탈착됨을 알 수 있다. Fig. 5는 반응물인 아크로레인 2 μL을 주입한 후의 TPD 실험 결과이다. 아크로레인은 120-360 °C 사이에서 탈착되며 200 °C 부근에서 최대 탈착점을 나타내고 있다.

3. 2. 반응 실험

3. 2. 1. 반응온도의 영향

Pd-2 촉매를 사용하여 아크로레인의 분압을 0.025 atm, 암모니아의 분압을 0.186 atm으로 일정하게 유지하면서 390-540 °C의 범위에서 시간에 따른 아크로레인의 전환율 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 아크로레인의 전환율이 증가함을 보이고 있고, 시간이 경과함에 따라 전환율이 크게 감소함을 알 수 있는데 이것은 촉매 표면에 비가역적으로 흡착된 반응침적물의 양이 증가하기 때문이다. Fig. 7은 반응 온도에 따른 피리딘과 β-피콜린의 총 수율을 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 총 수율도 일반적으로 증가하는 경향이 관찰되었으나 540 °C에서의 반응결과를 보면 초기 약 2시간 정도까지는 피리딘과 β-피콜린의 수율의 합이 480 °C의

경우보다 오히려 낮은 현상을 나타내고 있다. 이는 피리딘의 합성 반응에서 일정온도 이상의 반응온도에서는 반응초기에 아크로레인의 분해반응이 우선적으로 일어나서 부산물의 생성반응 쪽으로 반응이 진행되기 때문인 것으로 판단되었다. 이와 같은 현상은 570 °C의 반응실험 결과 부반응으로 인하여 고분자

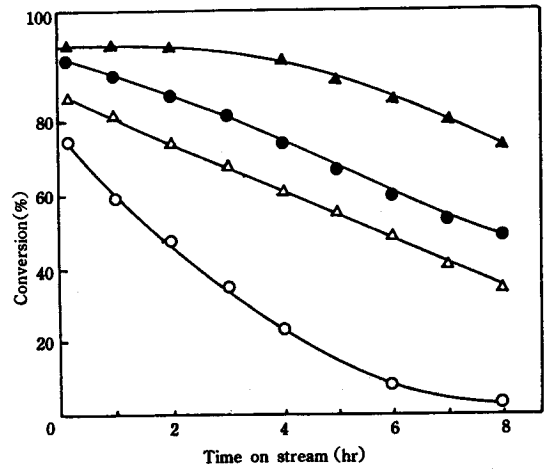


Fig. 6. The effect of reaction temperature on the conversion of acrolein. (○ : 390 °C, △ : 420 °C, ● : 480 °C, ▲ : 540 °C)

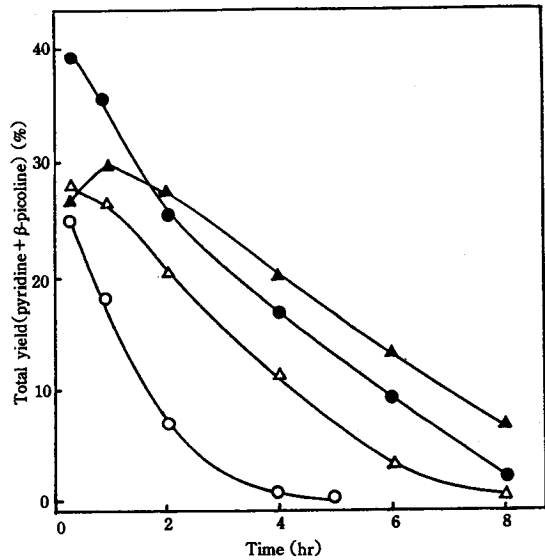


Fig. 7. The effect of reaction temperature on the yield of pyridine + β-picoline. (○ : 390 °C, △ : 420 °C, ● : 480 °C, ▲ : 540 °C)

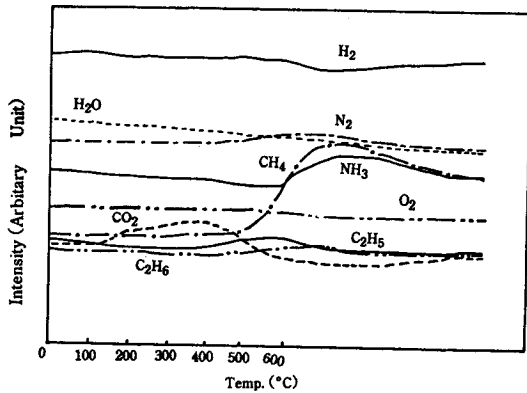


Fig. 8. A typical TPR diagram of Pd-2 catalyst after 8 hours reaction.

물질등이 생성되어 반응기 출구를 막는등 연속조업에 큰 지장을 주는 것으로 확인할 수 있었다. 또한 낮은 반응온도에서는 급격한 수율 감소를 일으키고 얼마후 생성물이 없음을 관찰할 수 있었다.

촉매 표면에 남아있는 반응 침적물의 특성을 관찰하기 위하여 480 °C 에서 8 시간 동안 반응에 사용한 Pd-2 촉매를 MS-TPR 분석한 결과를 Fig. 8 에 나타내었다. 승온속도는 10 °C/min 으로 하였고 600 °C 에서 온도를 상승시키지 않고 일정하게 유지한 실험 결과이다. CH₄, NH₃, C₂H₅ 등이 탈착되는 것으로 보아 촉매 표면에 남아있는 물질은 아크로레인과 암모니아의 촉합 반응에서 생성된 것으로 판단되며 graphite 형 탄소는 아닌 것으로 생각된다. Fig. 2 의 XRD 분석에서도 2θ = 26.7 부근에 graphite 의 피크가 나타나지 않았다[19].

3. 2. 2. 시간에 따른 반응 침적물의 양과 재생 온도

반응온도 420 °C 에서 Pd-1 촉매 0.1 g 을 사용하여 아크로레인과 암모니아의 분압을 각각 0.025, 0.186 atm 으로 유지하면서 2, 4, 6, 8 시간 반응시킨 후 TG/DTA 분석을 실시한 결과를 Table 2 에 나타내었다. 여기서 촉매의 재생온도는 순수한 공기 분위기에서 촉매를 연소하는 과정에서 최고 발열점을 보이는 온도로 정의하여 비교 관찰하였다. 촉매의 사용 시간이 길어짐에 따라 침적물의 양이 크게 증가함을 보여주고 있다. 또한 촉매의 재생온도도 2 시간 반응시킨 경우에는 405°C, 8시간 반응한 경우에는 567°C

Table 2. TG/DTA results at different reaction times

Reaction time(hr)	2	4	6	8
Amount of deposits (wt %)	10.4	13.5	23.7	40.3
Regeneration temp. (°C)	405	478	495	567*

* Three regions of regeneration temperature were observed at 400, 491 and 567 °C.

로 반응 시간이 길어짐에 따라 촉매 재생에 높은 온도가 필요함을 알 수 있다. 따라서 적절한 시간마다 촉매의 재생을 수행해야 하는데 특허[16]에 소개된 촉매들의 경우에도 5-10 시간 만에 재생을 실시하고 있어서 재생이 쉬운 촉매의 개발이나 좋은 재생 방법의 개발이 중요한 과제로 알려져 있다.

3. 2. 3. 아크로레인 분압의 영향

아크로레인의 분압이 전화를, 생성물의 반응속도 그리고 반응 침적물의 생성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Pd-2 촉매 0.1 g 을 사용하여 480 °C 에서 아크로레인의 분압을 0.011, 0.025, 0.056, 0.554 atm 으로 변화시켜서 실험한 결과를 Fig. 9-10 에 나타내었다. 이때 암모니아의 분압은 0.186 atm 으로 일정하게 유지하였다. Fig. 9 는 아크로레인의 분압에 따른 전화

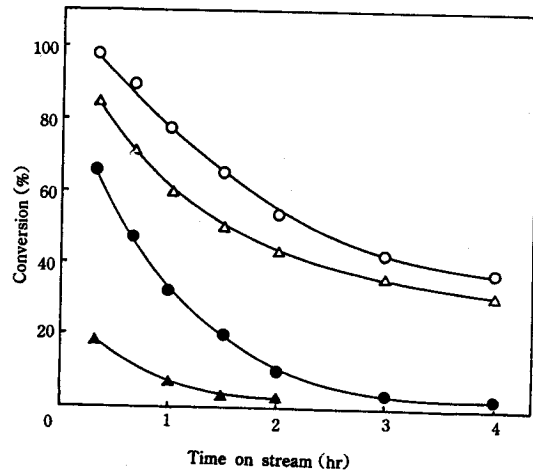


Fig. 9. The effect of acrolein partial pressure on the conversion of acrolein at 480 °C. (P_{Acro} = ○ : 0.011 atm ; △ : 0.025 atm ; ● : 0.056 atm ; ▲ : 0.080 atm)

율의 변화를 나타내고 있다. 아크로레인의 분압이 증가할수록 전화율이 크게 감소하였다. Fig. 10 과 11 은 각각 피리딘과 β -피콜린의 생성속도를 나타낸 것으로 아크로레인의 분압이 증가함에 따라 이들의 반응 속도가 감소함을 보여주고 있다.

한편 4 시간 동안 반응시킨 촉매의 TG/DTA 분석 결과를 Table 3 에 나타내었다. 아크로레인의 분압이 증가할수록 탄소침적물의 양이 증가하고, 촉매의 재생 온도도 높아짐을 알 수 있다. 따라서 전화율의 감소가 반응 침적물의 증가에 기인함을 알 수 있다.

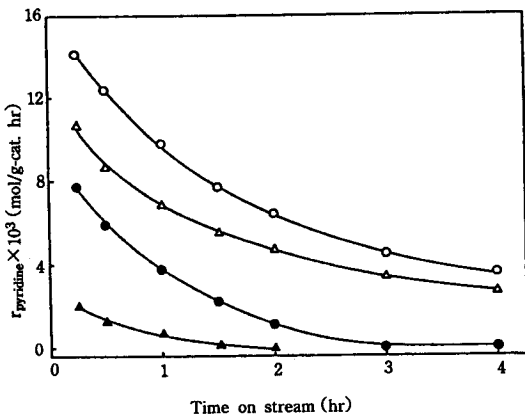


Fig. 10. The effect of acrolein pressure on the reaction rate of pyridine at 480 °C. ($P_{Acro.}$ = ○ : 0.011 atm ; △ : 0.025 atm ; ● : 0.056 atm ; ▲ : 0.080 atm)

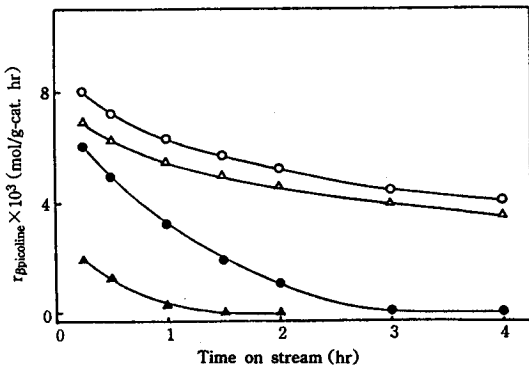


Fig. 11. The effect of acrolein partial pressure on the reaction rate of β -picoline at 480 °C. ($P_{Acro.}$ = ○ : 0.011 atm ; △ : 0.025 atm ; ● : 0.056 atm ; ▲ : 0.080 atm)

Table 3. TG/DTA results at different partial pressures of acrolein.

$P_{Acro.}$ (atm)	0.011	0.025	0.056
Amount of deposits (wt %)	26.7	36.5	52.7
Regeneration temp. (°C)	510	520	541

3. 2. 4. 암모니아 분압의 영향

반응온도 480 °C 에서 아크로레인의 분압을 0.025 atm 으로 유지하면서 암모니아의 분압을 0.092, 0.186, 0.372, 0.554 atm 으로 변화시킨 실험결과를 Fig. 12-14 에 나타내었다. Fig. 12 는 아크로레인의 전화율을 나타내고 있는데 암모니아의 분압이 0.372 atm 까지는 전화율이 증가하다가 그 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 13 의 경우 피리딘의 생성 속도는 암모니아의 분압이 0.372 atm 까지는 증가하다가 0.554 atm 에서 감소함을 알 수 있다. Fig. 14 에서는 암모니아의 분압이 증가할수록 β -피콜린의 생성속도가 감소함을 보여주고 있다.

한편 4 시간동안 반응시킨 Pd-2 촉매의 TG/DTA 분석 결과를 Table 4 에 나타내었는데 본 실험조건에서는 아크로레인의 분압이 침적물의 양이나 촉매재생 온도에 미치는 뚜렷한 영향을 발견할 수 없었다.

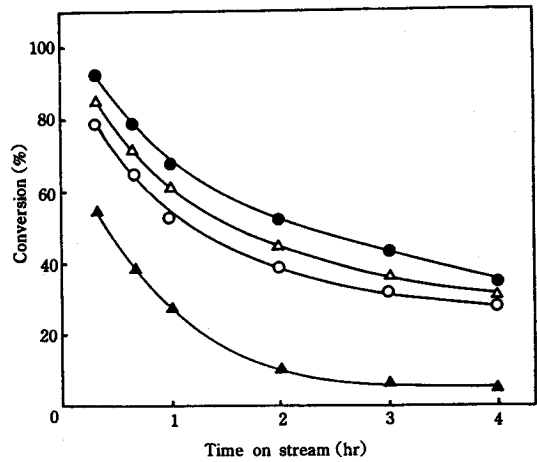


Fig. 12. The effect of ammonia partial pressure on the conversion of acrolein at 480 °C. (P_{NH_3} = ○ : 0.092 atm ; △ : 0.186 atm ; ● : 0.372 atm ; ▲ : 0.554 atm)

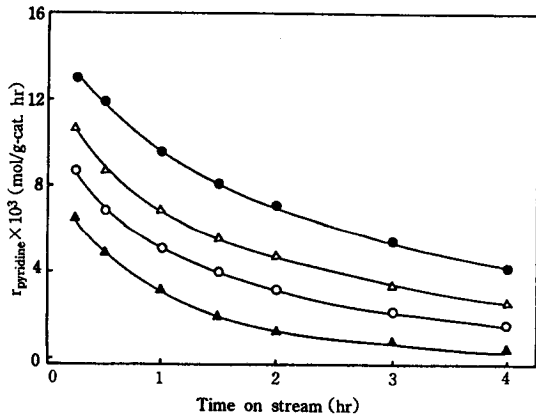


Fig. 13. The effect of ammonia partial pressure on the reaction rate of pyridine at 480 °C. (P_{NH_3} = ○ : 0.092 atm ; △ : 0.186 atm ; ● : 0.372 atm ; ▲ : 0.554 atm)

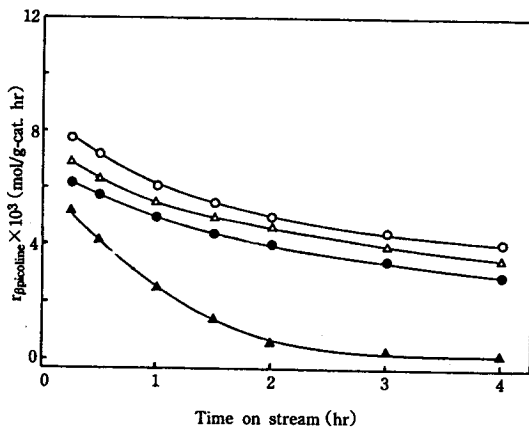


Fig. 14. The effect of ammonia partial pressure on the reaction rate of β -picoline at 480 °C. (P_{NH_3} = ○ : 0.092 atm ; △ : 0.186 atm ; ● : 0.372 atm ; ▲ : 0.554 atm)

Table 4. TG/DTA Results at Different Partial Pressures of Ammonia.

$P_{Ammo.}$ (atm)	0.092	0.186	0.372	0.554
Amount of deposits (wt %)	39.7	36.5	38.8	38.6
Regeneration temp. (°C)	529	520	523	529

4. 결 론

실리카-알루미나에 담지된 팔라듐 촉매상에서 아크로레인과 암모니아로부터 피리딘과 β-피콜린의 제조에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 실리카-알루미나에 담지된 팔라듐 촉매는 연속적인 비균질 산점을 가지고 있었고 아크로레인의 분압이 증가할수록 전화율과 피리딘 및 β-피콜린의 생성 속도가 감소하였다.
2. 반응 시간이 경과함에 따라 아크로레인 and 암모니아의 축합중합으로 생성되는 반응침적물의 양이 증가하여 촉매의 활성이 급격히 감소하였다.
3. 침적된 탄소의 양과 재생 온도는 아크로레인의 분압과 반응시간이 증가함에 따라 증가함을 보였으나 암모니아 분압에는 큰 영향을 받지 않았다.

감사의 말

본 연구는 한국과학재단(KOSEF 901-1002-031-1)의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. F. Brody and P. Ruby, "Pyridines and its derivatives, Part I", Interscience Publishers, New York, P 99-589(1960).
2. L. Forni, M. Tescari and P. Zambelli, *J. of Catal.*, **65**, 470(1980).
3. J. Halasz, K. Varqa and P. Fejes, *Oxid. Commun.*, **5**(1-2), 89(1983).
4. Y. Ichikawa, N. Suzuki and K. Soma, *Japan Kokai*, 1,570(1974).
5. S. Gadowaki, *Japan Kokai* 333(1984).
6. V. H. Beschke and H. Friendrich, *Chemiker-Zeitung*, **101**(9), 377(1977).
7. Imperial Chemical Industries Ltd., French 1,563, 467(1969).
8. G. Swift, Ger. offen., 1,917,037(1969).
9. S. Takenaka, Japan, 39,545(1970).
10. S. Nakamura, Japan, 44,746(1972).

11. S. Takenaka, Japan, 49,592(1972).
12. H. Beschke, H. Friedrich and G. Schreyer, Ger. Offen, 2,449,340(1976).
13. H. Beschke, H. Schaefer, G. Schreyer, W. A. Schuler and W. Weigert, Ger. Offen 2,151,417(1973).
14. K. Yasuda, *Japan Kokai*, 26,546(1981).
15. J. E. Benson, H. S. Hwang and M. Boudart, *J. Catal.*, **30**, 146(1973).
16. S. Y. Oh, MS Dissertation, Pusan National Univ., Pusan, Korea(1991).
17. E. Wicke, H. G. Nernst and G. H. Ber Bunsenges, *Phys. Chem.*, **68**, 224(1964).
18. J. H. Choi, Ph. D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea(1988).
19. I. Chen and F. L. Chen, *I.E.C. Res.*, **29**, 550(1990).