J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 13. No. 1, May, 1996. 67~74

메탄의 산화성 짝지음 반응에 관한 연구

김 상 범 · 함 현 식

명지대학교 공과대학 화학공학과

Oxidative Coupling Reaction of Methane

Kim, Sang-Bum · Hahm, Hyun-Sik

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea

(Received March, 12, 1996)

ABSTRACT

This study was coducted to find a catalyst system which has high conversion and selectivity for the oxidative coupling of methane to produce ethane and ethylene. Various catalysts were tested in a fixed bed reactor ar 750°C, 1 atm, and the feed ratio(CH_4/O_2) of 2/1. Under the reaction condition, 10wt% $PbSO_4$/MgO catalyst showed the highest catalytic activity : methane conversion, C_2 selectivity and yield were 50, 40 and 20%, respectively. Catalysts contaning sulfate compounds, 10wt%$PbSO_4$/MgO, 10wt%$MgSO_4$/MgO and Na_2SO_4/MgO revealed a moderate methane conversions such as 38, 50 and 50 %, respectively and low C_2 selectivities such as 18, 5 and 9%, respectively. Catalysts contaning carbonate compounds, 10wt%$PbCO_3$/MgO, 10wt%Li_2CO_3/MgO and $NaCO_3$/MgO, also showed a moderate methane conversions such as 64, 44 and 51%, respectively and low C_2 selectivities such as 5, 6 and 2%, respectively. With the existence of chlorine and mercury, C_2 selectivity was decreased.

Ⅰ. 서 론

천연가스의 약 90%는 메탄으로 구성되어 있으며 이 풍부한 천연자원인 메탄의 효과적인 이용에 관심을 갖게 되었다.[1~3] 따라서 풍부한 자원인 메탄을 이용하여 고부가 가치의 화학원료 등으로 전환하는 문제가 촉매 분야에서 해결해야 할 큰 연구과제 중 하나이다.[4]

메탄은 안정한 탄화수소로서 에탄 및 에틸렌으로의 전환은 흡열과정이다. 메탄으로부터 에탄 및 에틸렌을 생산하기 위해서 메탄으로부터 직접 수소를 떼어내는 공정은 $\Delta G°$가 양의 값으로서 열역학적으로 불리한 반면 산소를 산화제로 이용하는 반응, 즉 메탄의 산화성 짝지음 반응(OCM, oxidative coupling of methane)은 $\Delta G°$가 음의 값이여서 열역학적으로 유리하다.[3] 그러나 산소를 산화제로 이용을 할 경우 완전산화에 의하여 CO_2와 H_2O가 생성되는 것이 문제가 된다. 따라서 완전산화를 억제하고 C_2 탄화수소 쪽으로 반응이 진행될 수 있는 촉매의 선택과 설계가 연구의 중요한 과제이다.

본 연구에서는 풍부하게 존재하는 메탄을 이용하여 연료보다 더 부가가치가 높은 에틸렌과 에탄을 제조하는데 있어서 촉매의 선택도와 전환율을 높일 수 있는

촉매개발을 위하여 OCM 반응을 수행하였다. 이와 관련된 문헌들을 살펴보면, Keller와 Bhasin[5]이 two oxidation state를 갖는 금속 산화물들이 OCM 반응에 유리하다고 발표하였다. 그 보고에 의하면 온도에 따른 금속의 oxidation state 변화에 의한 표준 깁스 자유에너지 변화를 조사한 결과 Pb, Mn, Ba, Cu, V 등이 유리한 입장에 있다고 발표했다. 이 환원성 금속 산화물 중 Pb와 Mn을 촉매로 선택하여 알카리 토금속에 담지시킨 후 연구를 수행하였다. 지금까지 보고된 논문을 보면 산성보다는 염기성 촉매에서 좋은 결과들이 보고되었다.[3,6,7] 따라서 지금까지 연구가 전무한 염기성을 갖고 있는 sulfate 화합물과 carbonate 화합물이 OCM 반응에 미치는 영향을 조사하였으며, 촉매 표면에서 carbene(CH_2 :)끼리의 반응에 의해서도 C_2 화합물이 생성될 가능성이 있는 이유에서 carbene 형성에 도움을 주는 화합물 중 수은 화합물을 택하여 조촉매로써의 영향을 관찰하였고,[8], Otsuka[9]에 의하면 chlorine을 첨가하였을 때 C_2선택도의 향상을 얻었다고 보고하였다. 따라서 chlorine 첨가에 따른 촉매의 활성변화를 조사하였다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 촉매 제조

촉매용 시약 및 가스들은 각각 PbO(Junsei, 98%), BaO_2(Kanto, 98%), CaO(Junsei, 98%), MgO (Duksan, 98%), MnO(Duksan, 98%), $PbSO_4$(Junsei, 99%), $MgSO_4$(Shinyo, 99.5%), Na_2SO_4(Duksan, 99%), $PbCO_3$(Mallinckrodt, 98%), Li_2CO_3 (Yakuri 98%), Na_2CO_3(Shimak-yu, 99%), HgO (BDH, 99%), NaCl(Duksan, 99.5%), He(99.99999%), O_2(99.9999%), CH_4(99.9999%)를 사용하였다. 본 실험에서 사용된 촉매의 조성에 대한 자료는 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 모든 촉매의 제조는 excess water 방식을 사용하였는데 담지시키고자 하는 시약을 각각 넣고자 하는 wt%를 계산하고 순도를 고려한 양을 500mL의 물에 녹인 후에 담체를 넣고 교반하여 담지시킨 후, 중탕으로 물을 건조시키고 200mL의 증류수로 세척한 후에 전기로에서 110~120℃로 12시간 동안 건조하였다. 건조된 촉매를 막자사발로 grinding시키고 sieve를 이용하여 40/50mesh의 촉매만을 선별하여 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 보관하였다.

2. 실험 장치

실험장치의 개략적인 도면을 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 고정층 반응기(packed bed reactor)로 길이가 60cm, 지름이 10nm인 석영관을 사용하였으며, 촉매층은 상하에 유리섬유를 채워서 고정시켰다. 반응기의 온도는 비례제어형 온도 조절기를 사용하여 제어하였고, 그 오차는 ±1℃였다. 각 가스의 유입 압력은 2기압으로 유지시키고, 각 가스의 유속은 볼유량계(ball flowmeter)를 사용하여 조절하였고, 전체 유속을 조절하기 위해 희석기체(dilute gas)로 He을 사용하였다. 전체 유속의 보정을 위해 반응기 출구에 비누거품 유량계(bubble flowmeter)를 설치하였다. 생성물 중 물을 제거하기 위해 sampling valve와 반응기 사이에 실리카겔(silica gel blue, Junsei Chem.)을 충진한 moisture trap을 설치하였다.

3. 실험방법 및 분석

촉매 1g을 반응기에 채운 후 반응기 외벽에 themocouple을 고정시켰다. 원하는 반응온도까지 상승시키면서 He을 20mL/min의 유속으로 흘려보내어 촉매를 건조시키고, 촉매의 활성을 높여 주기 위하여 반응온도에서 O_2를 20mL/min와 He을 10mL/min의 유속으로 동시에 흘려주면서 1시간 동안 촉매를 소성시켰다. 각 실험마다 반응물 혼합비는 CH_4 : O_2가 2 : 1이였으며, 전체 유속을 보정하여 53mL/min으로 유지시켰다. 모든 실험은 1atm에서 실시하였고, 반응온도는 750℃였으며 촉매의 활성 정도에 따라 10~30회 정도 분석을 실시하였다. 반응물 및 생성물의 분석은 가스크로마토그래피(Shimazu GC-8A)를 이용하였고 칼럼은 carbosphere, detector는 TCD였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 각 촉매에 대한 메탄의 전환율, C_2 선택도 및 수율

현재까지의 OCM 반응 연구에서 좋은 결과를 보인

BaO_2, CaO와 MgO를 담체로 택하고, two oxidation state를 갖는 환원성 금속 산화물 중 Pb와 Mn을 택하여 담지시키고, OCM 반응에 미치는 영향을 관찰하였다. 세 담체에 Pb를 담지시켰을 때의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 Pb/BaO_2 촉매의 경우 전환율이 40%이고 선택도가 47%로 나타났다. 반응 초기보다 시간이 지남에 따라 전환율은 안정적이었으나, 반응시간이 24시간이 되었을 때 급격히 감소함을 알 수 있고,

Table 1. The compositions of catalysts

Catalysts	Preparation methods	wt%	Precursor chemicals
Pb/BaO_2	Excess water	10:90	PbO(junsei, 98%) BaO_2(Kanto, 98%)
Pb/CaO	〃	〃	PbO(Junsei, 98%) CaO(Junsei, 98%)
Pb/MgO	〃	〃	PbO(Junsei, 98%) MgO(Duksan, 98%)
Mn/BaO_2	〃	〃	MnO(Duksan, 98%) BaO_2(Kanto, 98%)
Mn/CaO	〃	〃	MnO(Duksan, 98%) CaO(Junsei, 98%)
Mn/MgO	〃	〃	MnO(Duksan, 98%) MgO(Duksan, 98%)
$PbSO_4/MgO$	〃	〃	$PbSO_4$(Junsei, 99%) MgO(Duksan, 98%)
$MaSO_4/MgO$	〃	〃	$MgSO_4$(Shinyo, 99.5%) MgO(Duksan, 98%)
Na_2SO_4/MaO	〃	〃	Na_2SO_4(Duksan, 99%) MgO(Duksan, 98%)
$PbCO_3/MgO$	〃	〃	$PbCO_3$(Mallinckrodt, 98%) MgO(Duksan, 98%)
Li_2CO_3/MgO	〃	〃	Li_2CO_3(Yakuri, 98%) MgO(Duksan, 98%)
Na_2CO_3/MgO	〃	〃	Na_2CO_3(Shimakyu, 99%) MgO(Duksan, 98%)
Hg/Pb/MgO	〃	10:10:80 20:10:70 30:10:60	HgO(BDH, 99%) PbO(Junsei, 98%) MgO(Duksan, 98%)
Pb/NaCl/MgO	〃	10:10:80	PbO(Junsei, 98%) NaCl(Duksan, 99.5%) MgO(Duksan, 98%)

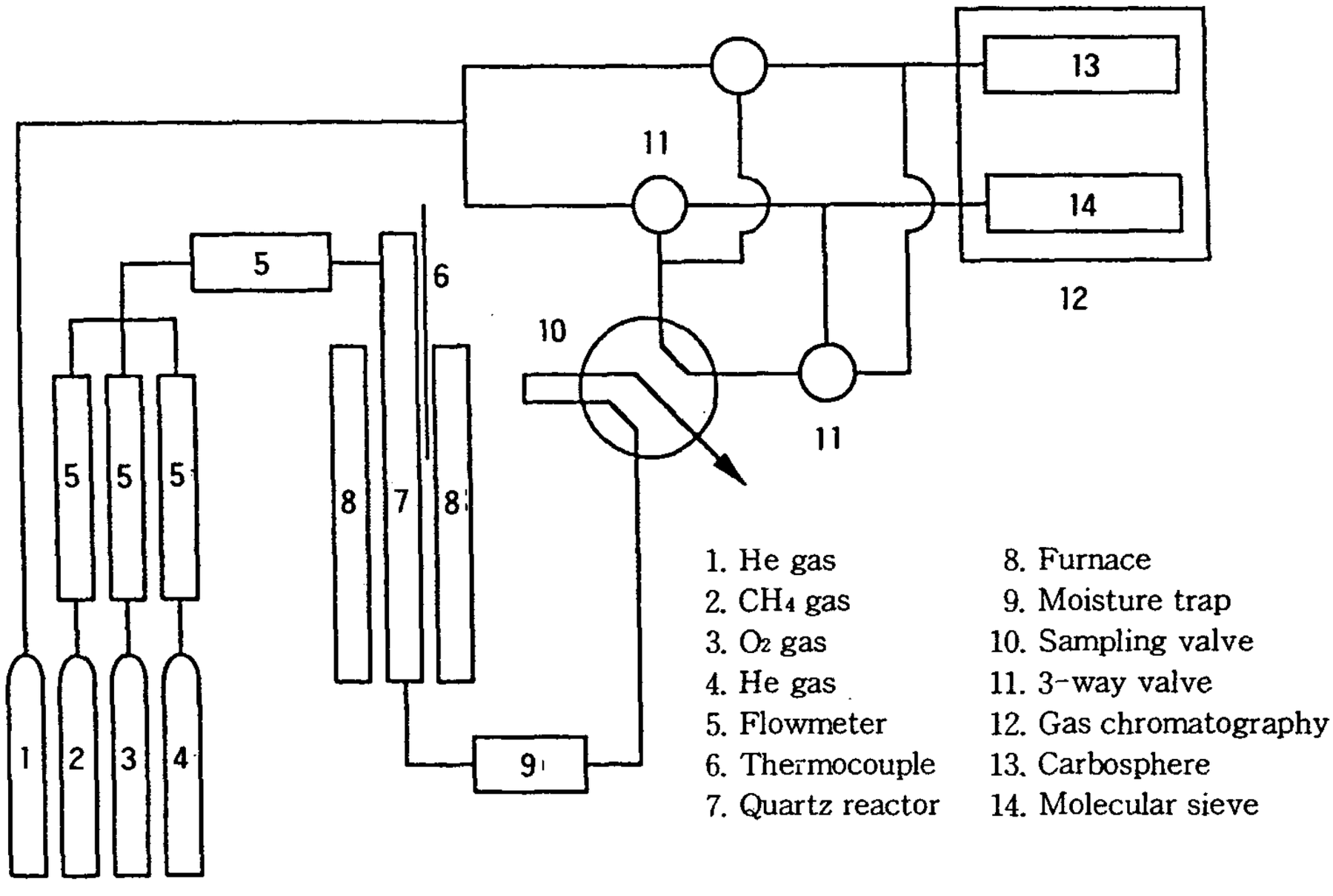

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

선택도는 시간이 지나도 그다지 감소하지 않음을 볼 수 있다. Pb/CaO 촉매의 경우는 전환율이 57%이고 선택도가 18% 정도 유지함을 볼 수 있는데, 전환율은 상당히 높은 편이었으나 선택도가 낮음을 알 수 있다. 활성은 시간이 흘러도 대체적으로 안정적인 면을 보여주고 있다. Pb/MgO 촉매의 경우는 전환율 50%에 선택도가 40%로 나타났으며, 세 촉매 중 가장 안정적인 촉매 활성을 보여주고 있다. 이상의 결과를 종합해 보면, 세 촉매 중에서 Pb/MgO가 가장 높은 반응성을 보여주고 있다. 수율에 있어서는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 Pb/MgO 촉매가 20%를 계속 유지하고 있고, Pb/CaO 촉매는 시간이 지남에 따라 감소하여 8%를 유지하고 있으며, Pb/BaO_2가 반응 중간에 22%까지 상승하였지만 종반부에서는 5%로 급격히 감소함을 볼 수 있다.

Pb 대신 Mn을 담지시킨 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 이 경우를 보면, Mn 역시 대체적으로 안정적인 면을 보여주고 있다. Mn/BaO_2를 보면 전환율이 22%이고 선택도가 34%임을 볼 수 있고, Mn/CaO는 전환율이 46%이고 선택도가 15%이며, Mn/MgO 경우

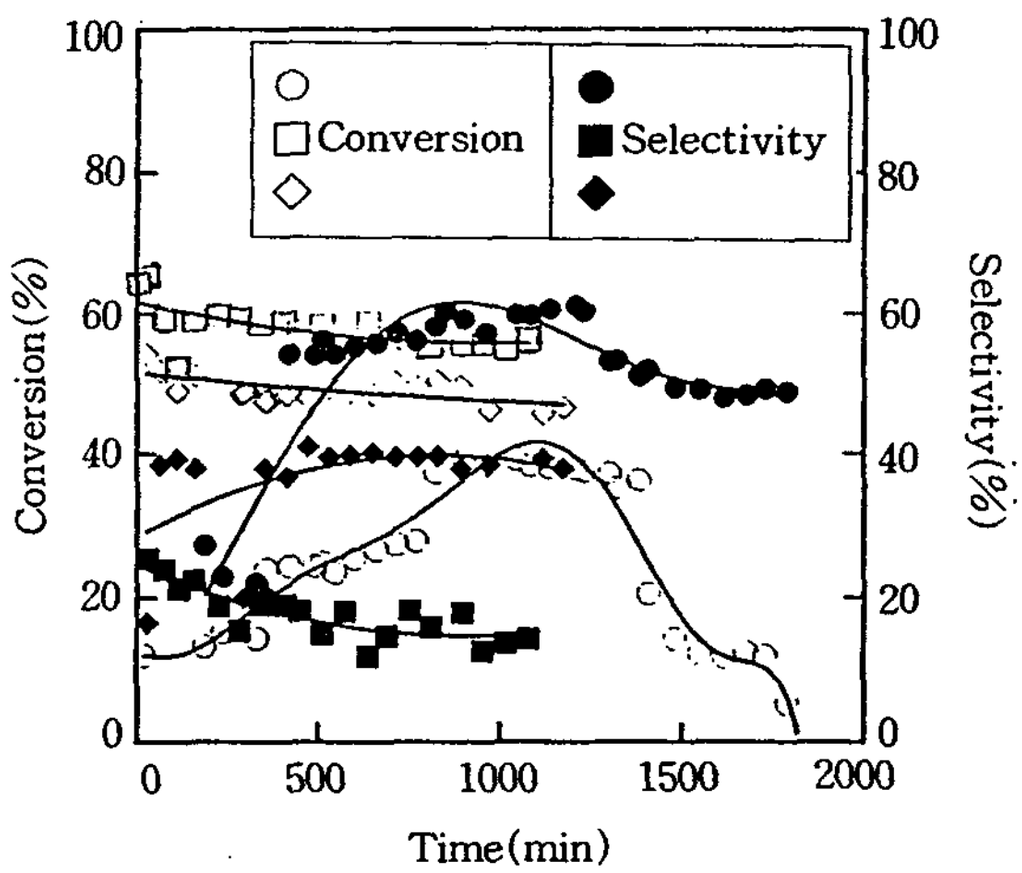

Fig. 2. Conversion and selectivity over various catalysts at 750°C : 10wt%Pb/BaO_2(○, ●), 10wt%Pb/CaO(□, ■), 10wt%Pb/MgO(◇, ◆).

는 전환율과 선택도가 각각 50%와 22%임을 알 수 있다. Mn/CaO와 Mn/MgO 경우의 선택도가 비슷한 추세를 보이고 있고, Mn/BaO_2 경우는 선택도가 감소하다가 안정을 찾음을 볼 수 있다. Pb 경우와 마찬가

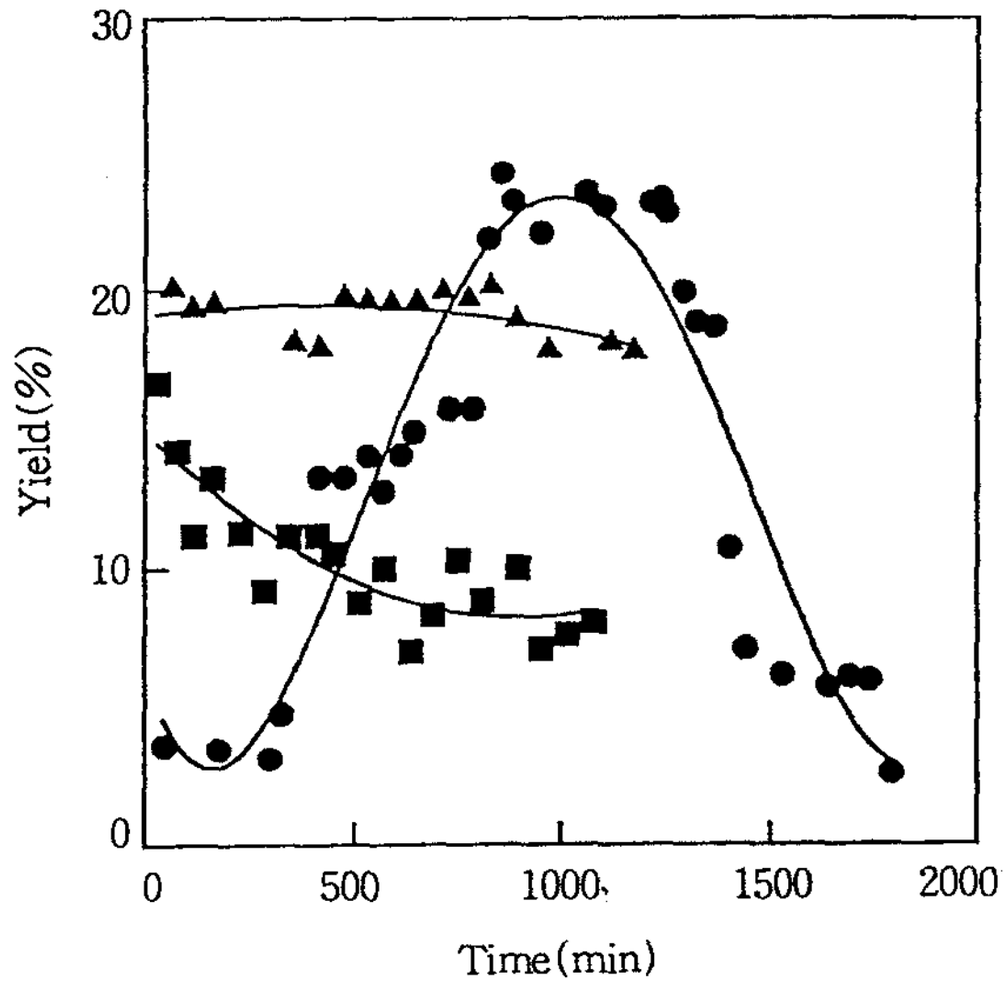

Fig. 3. Comparison of yield for catalysts at 750°C : 10 wt%Pb/BaO_2(●), 10wt%Pb/CaO(■), 10wt %Pb/MgO(▲).

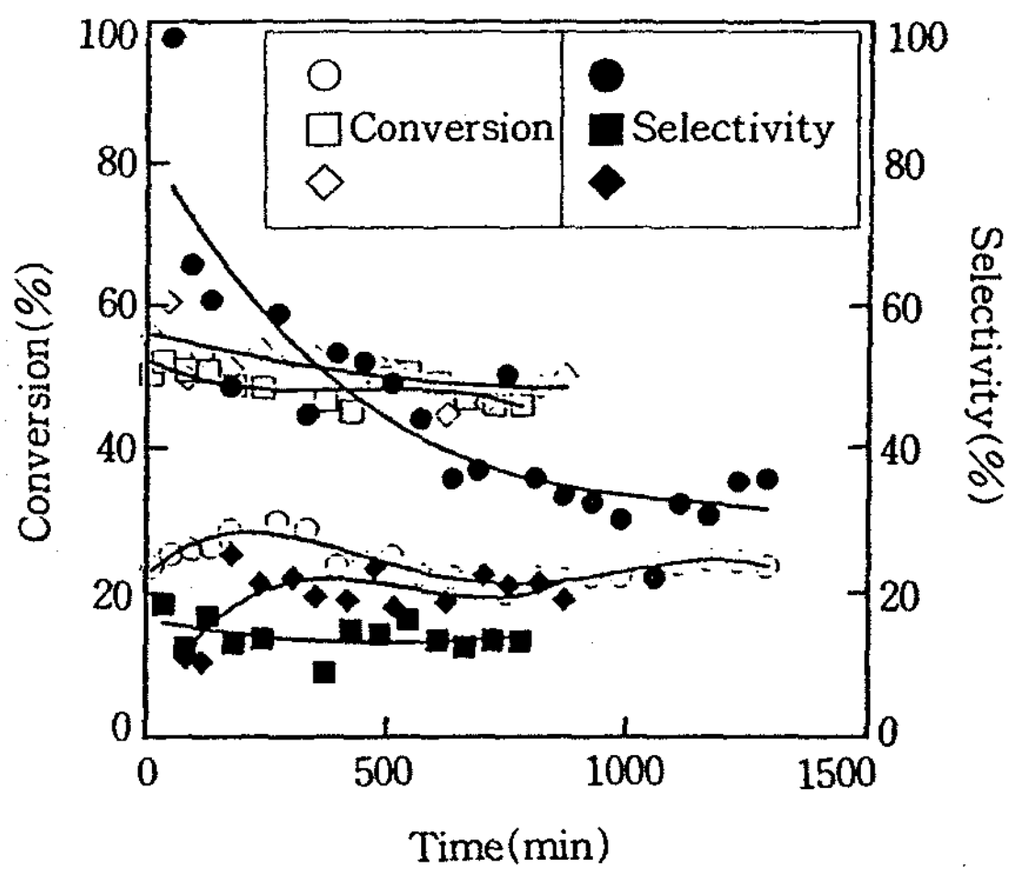

Fig. 4. Conversion and selectivity over various catalysts at 750°C : 10wt%Mn/BaO_2(○, ●), 10wt %Mn/CaO(□, ■), 10wt%Mn/MgO(◇, ◆).

지로 Mn/MgO가 가장 안정적이고 좋은 결과를 보여줌을 알 수 있다. Fig. 5에 나타낸 수율은 세 가지 촉매 모두 초기보다 감소하다가 점차 안정하게 유지함을 볼 수 있고, Mn/BaO_2, Mn/CaO, Mn/MgO의 경우 수율이 각각 7%, 8%, 10%였다. Mn/MgO 경우가 Pb/MgO 경우보다 수율이 9% 감소하였는데, 이처럼 two oxidation state를 갖는 환원성 금속 산화물 중 Pb, Mn이 OCM 반응에 유리하다고 보고된 바 있지만 본 실험에서는 만족할 만한 결과를 보지 못하였고, Mn보다 Pb가 좋은 결과를 보인 것은 Baerns[10]의 연구 결과에서와 마찬가지로 Pb를 사용한 촉매 표면의 산성도가 Mn을 사용한 촉매보다 낮아서 위와 같은 결과가 나온 것으로 추측된다.

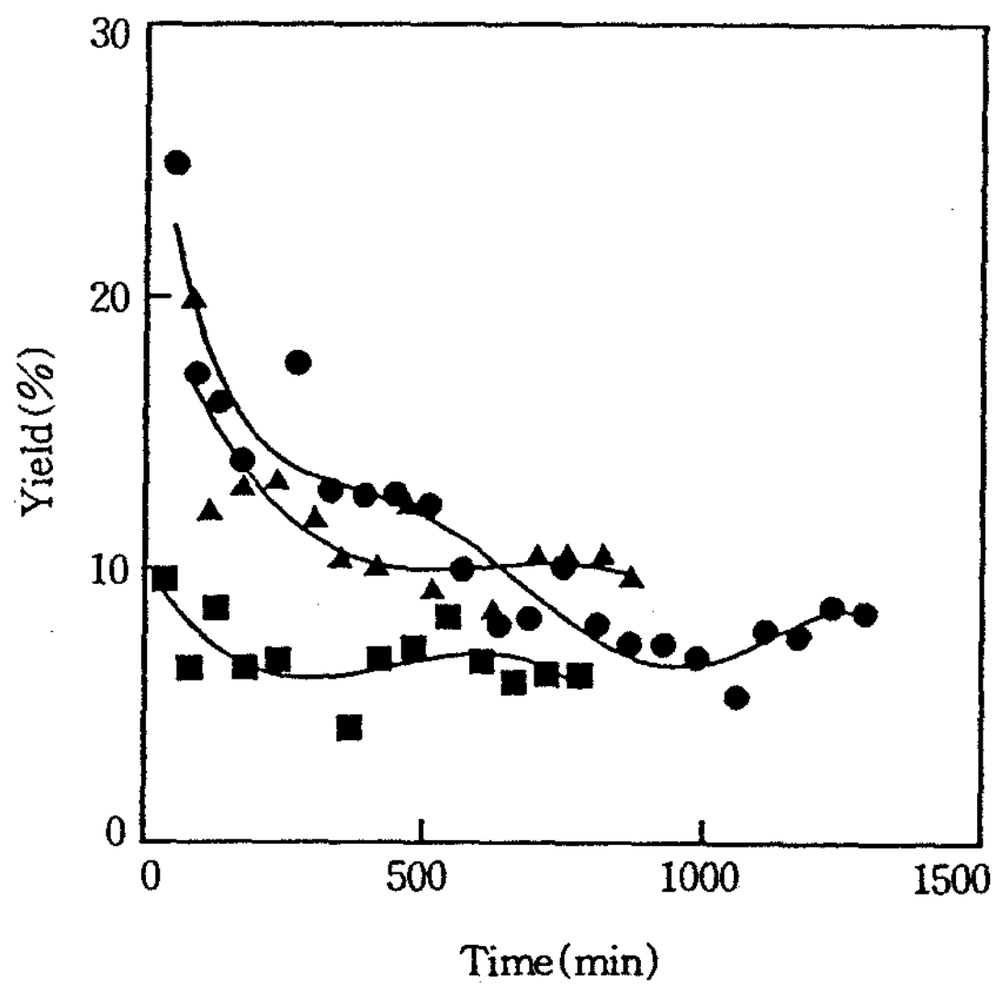

Fig. 5. Comparison of yields for various catalysts at 750°C : 10wt%Mn/BaO_2(●), 10wt%Mn/CaO (■), 10wt%Mn/MgO(▲).

2. Sulfate 화합물 사용시 OCM 반응에 미치는 영향

OCM반응에 주로 연구된 촉매들은 oxide나 nitrate 화합물이 주로 사용되어졌다. 본 연구에서는 그간 연구되지 않은 sulfate 화합물을 이용해서 OCM 반응을 수행해 보았다. OCM 반응은 산성 촉매보다는 염기성 촉매에서 반응이 우수하게 일어난다는 보고가 있다.[3, 5, 7] Metal sulfate 화합물들은 내부에 표면산점을 가지고 있지 않으며, 적절한 물리적 처리 후에 고체산이 된다.[11] 이처럼 산점을 가지고 있지 않은 sulfate 화합물이 OCM 반응에 유리할 것으로 예상되어 지금까지 OCM 반응에 좋은 결과를 보여준 것 중에서 Na, Mg,

Pb의 sulfate 화합물을 MgO에 담지시켜 촉매로 사용하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 경우를 보면, Na_2SO_4/MgO의 경우 메탄의 전환율이 52%이고 C_2 선택도가 8% 정도임을 알 수 있다. $MgSO_4$/MgO의 경우 메탄의 전환율이 50%에 C_2 선택도가 5% 정도이며 $PbSO_2$/MgO는 메탄의 전환율이 38%에 C_2 선택도가 18%임을 보여준다. 이 결과를 보면 대체적으로 세 촉매 모두 시간이 지남에 따라 안정적인 촉매 활성을 보여주고 있지만 Na, Mg, Pb가 OCM 반응에 우수한 촉매로 알려져 있음에도 sulfate 화합물을 사용했을 때, OCM 반응에 그다지 유리하지 못한 촉매임을 알 수 있었다. 메탄의 전환율은 우수하였으나, C_2 선택도가 별로 높지 않음을 볼 때, 원하는 생성물이 아닌 완전 산화에 의한 CO, CO_2 쪽으로의 반응이 진행되었음을 알 수 있었다. 그러나 $PbSO_4$/MgO의 경우 두 촉매와 비교시 선택도가 18%로 2~3배 높은 것으로 보아 결과는 그다지 좋지 않았지만, 지금까지의 연구에서 보고되었듯이 Pb는 OCM 반응에 유리하여 두 촉매보다 C_2 선택도가 높게 나온 것으로 생각된다.

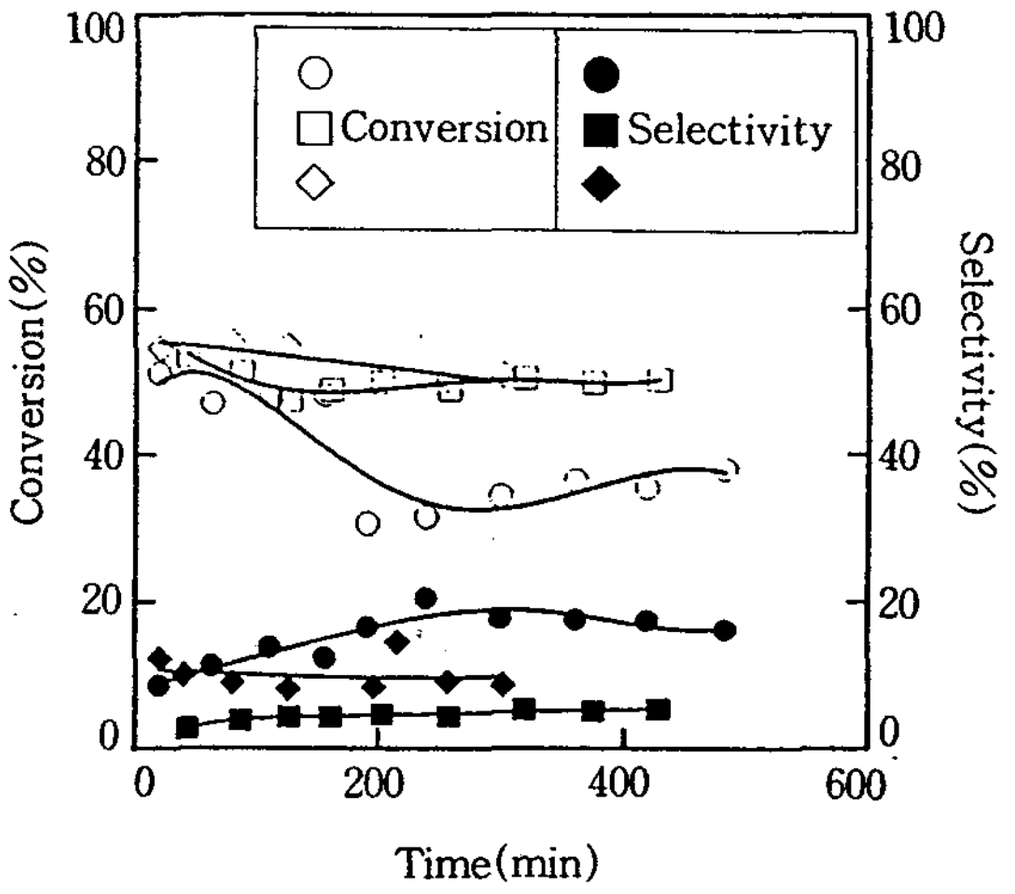

Fig. 6. Conversion and selectivity over various catalysts at 750°C : 10wt%$PbSO_4$/MgO(○, ●), 10 wt%$MgSO_4$/MgO(□, ■), 10wt%Na_2SO_4/MgO (◇, ◆).

3. Carbonate 화합물 사용시 OCM 반응에 미치는 영향

본 연구에서 OCM 반응에 유리한 촉매로 알려져 있는 것들 중에서 carbonate 화합물을 사용하였을 때 OCM 반응에 미치는 영향을 조사하였다. Carbonate 화합물은 염기성으로써,[11] OCM 반응에 유리하게 작용할 것으로 기대되는 촉매이다. Carbonate 화합물 중에서 좋은 촉매로 알려진 Na, Pb, Li의 carbonate 화합물을 사용하여 얻어진 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 결과를 보면 Na_2CO_3/MgO 촉매는 메탄의 전환율이 54%, C_2 선택도가 4%이고 $PbCO_3$/MgO의 경우는 메탄의 전환율이 64%에 C_2 선택도가 4%이며, Li_2CO_3/MgO의 메탄의 전환율과 C_2 선택도가 각각 45%와 3%로 나타났다. Na_2CO_3/MgO 촉매가 세 촉매 중 시간이 지남에 따라 가장 안정적인 촉매 활성을 보여주고 있으며, 나머지 두 촉매는 시간이 지남에 따라 촉매 활성이 감소함을 보여준다. Sulfate 화합물 사용시 보다는 메탄의 전환율이 증가되었으나, C_2 선택도는 감소하였음을 알 수 있다. 그러나 그 차이는 그다지

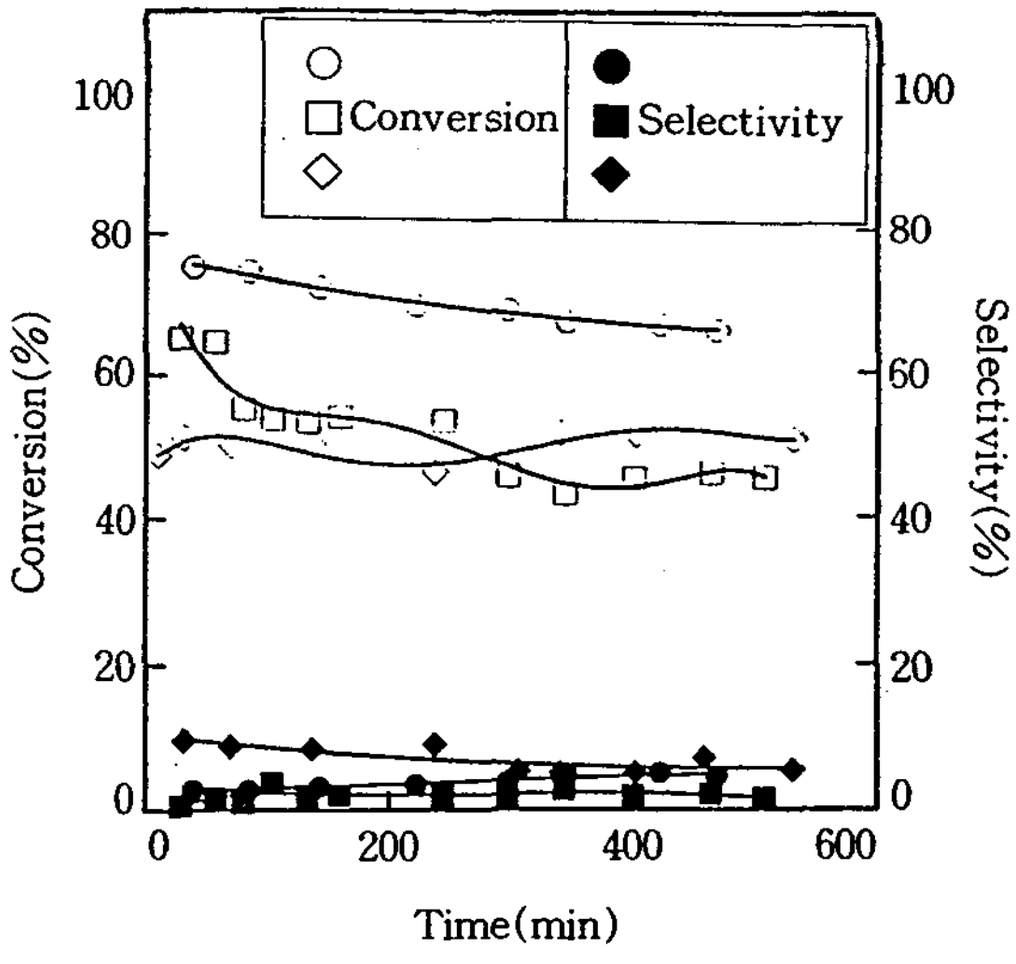

Fig. 7. Conversion and selectivity over various catalysts at 750°C : 10wt%$PbCO_3$/MgO(○, ●), 10 wt%Li_2CO_3/MgO(□, ■), 10wt%Na_2CO_3/MgO (◇, ◆).

크지 않고, sulfate 화합물과 마찬가지로 완전산화에 의해 불필요한 CO, CO_2가 많이 생성되었음을 알 수 있었다. Carbonate 화합물이 염기성이라서 OCM 반응에 유리할 것으로 예상하였지만, 그 결과는 그다지

좋지 못한 것으로 보아 carbonate 화합물 역시 OCM 반응에 적절하지 못한 촉매임을 알 수 있었다.

4. Chlorine 및 수은 화합물의 영향

메탄으로부터 C_2 화합물이 되기 위해서는 proton abstraction이 중요하다. 할로겐 화합물은 proton abstraction ability를 가지고 있다.[8] Otsuka[12]는 염소가 존재할 때 C_2 화합물로의 선택도가 증가한다고 발표했다. 또한 생성물 중 에틸렌은 에탄의 탈수소화 반응에 의해서 생성될 수도 있겠지만 만일, 촉매 표면에서 carbene(CH_2 :)이 생성된다면 이 carbene들 간의 반응에 의해서도 생성될 가능성은 있다. 따라서 carbene 형성에 도움을 주는 화합물[8] 중 수은 화합물을 첨가하여 OCM 반응에 미치는 영향을 조사한 결과와 chlorine 화합물을 첨가하였을 때의 결과를 Fig. 8~9에 나타내었다. 수은 화합물을 첨가하였을 때의 결과는 Fig. 8에 나타내었다. 이 경우를 보면, 수은 화합물의 조성비를 10, 20, 30wt%로 변화를 주어가며 영향을 조사하였는데 Pb/MgO의 경우 전환율, 선택도, 수율이 각각 50, 40, 20%이었으나, Hg/Pb/MgO 촉매의 경우 조성비를 달리했을 때의 전환율, 선택도, 수율이 각각 56, 21, 10%(10wt% 첨가시), 41, 23, 12%(20wt% 첨가시) 그리고 40, 23, 9%(30 wt% 첨가시)였다. 이 결과를 보면 수은 화합물을 첨가하였을 때 오히려 C_2 선택도가 모두 감소하였다. 전환율에 있어서는 많은 차이를 보이지 않았고, 안정적인 촉매활성을 보여 주고 있다. 수은 화합물을 사용하였을 때 OCM 반응에 영향을 미치지 않았지만 지금까지도 확실한 반응메카니즘이 규명되어지지 않은 상황에서 이러한 반응메카니즘 규명의 관점에서 본다면 중요하다고 생각되며, 결과를 종합해 볼 때 수은 화합물이 에틸렌을 생성할 가능성을 가지고 있는 carbene의 생성에 영향을 주지 못한 것으로 추측된다.

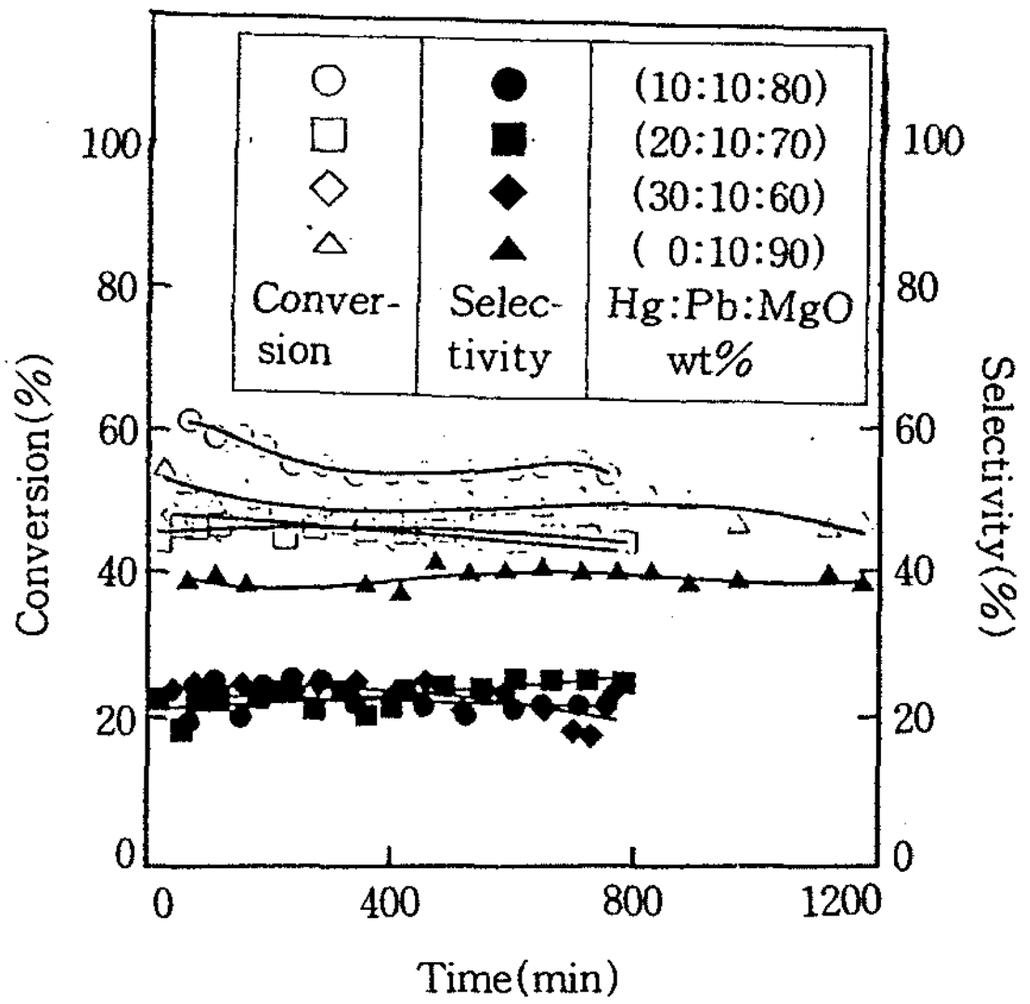

Fig. 8. Conversion and selectivity for catalysts at 750°C : Pb/MgO(△, ▲), Hg/Pb/MgO(○□◇, ●■◆).

Chlorine을 첨가하였을 때의 결과를 살펴보면, Pb/MgO 촉매에 NaCl을 첨가한 경우 Pb/MgO의 전환율과 선택도가 Fig. 9에서 보듯이 각각 50%와 40%이었으나, Pb/NaCl/MgO 촉매는 전환율 41%, 선택도 28%로 모두 감소하였고, 수율은 10%였다. 또한 촉매활성이 시간이 지남에 따라 감소함을 보여주었다. Chlorine 첨가가 본 연구에서는 그다지 좋은 영향을 미치지 못하였다. 반응 중 chlorine radical이 가스상에서 메탄과 상호 작용하여 에틸렌 선택도를 증가시키는 것은 chlorine의 영향으로 볼 수 있으나,[13, 14] 이에 대해 Burch[15]는 CH_3Cl이 에틸렌의 가스상 생성에 사실상 기여하지 않으며, chlorine이 촉매 표면에 새로

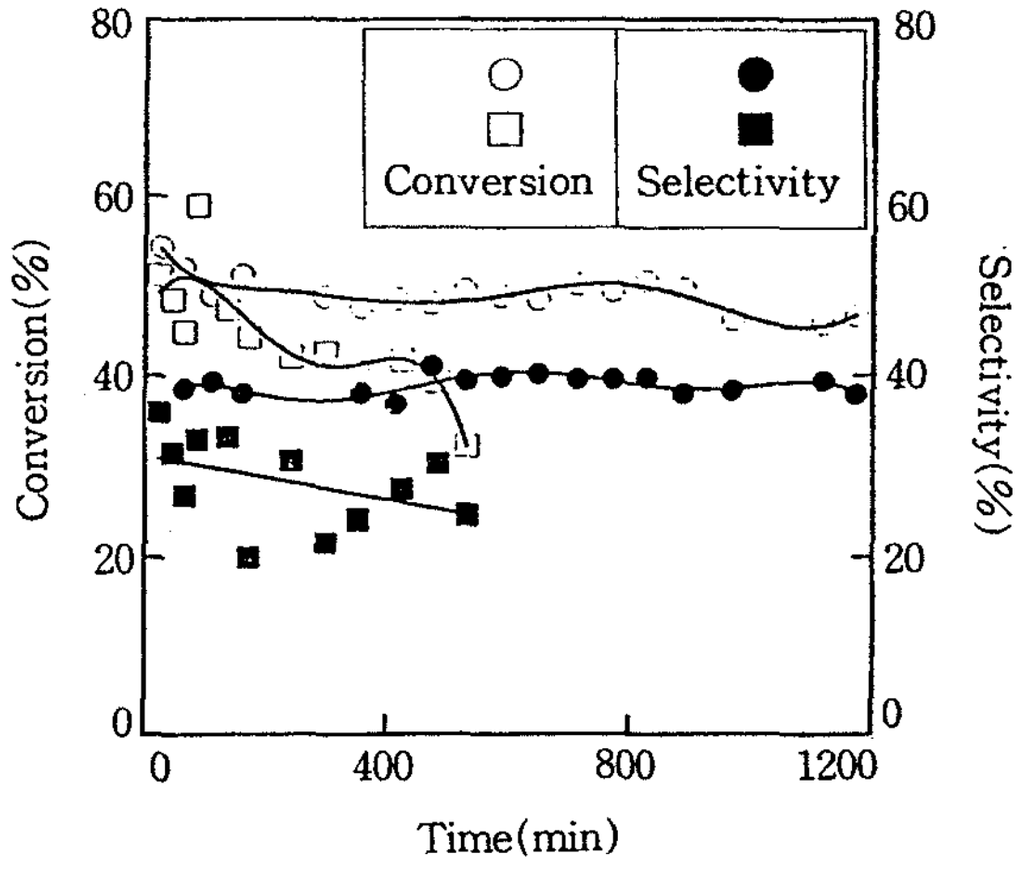

Fig. 9. Conversion and selectivity for various catalysts at 750°C : 10wt%Pb/MgO(○, ●), 10wt%Pb/10wt%NaCl/MgO(□, ■).

운 site를 형성한다고 추측하고 있어 chlorine의 영향에 대해 정확한 결론을 내리기 어렵다.

Ⅳ. 결 론

주요 천연자원의 하나인 천연가스의 주성분인 메탄의 효과적인 이용을 위하여 메탄을 직접 전환하는 기술인 메탄의 산화성 짝지음 반응으로 고부가 가치의 에틸렌 및 에탄 제조에 관한 연구를 여러 가지 금속촉매들을 이용하여 고정층 반응기에서 750℃, 1*atm*, CH_4/O_2 ratio=2의 조건으로 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Two oxidation state를 갖는 환원성 금속 산화물 중 Pb, Mn을 BaO_2, CaO, MgO에 각각 담지시켜 OCM 반응을 수행한 결과, 여러 담체 중에서 MgO를 담체로 사용하였을 때 가장 좋은 결과를 얻었으며, Mn보다 Pb를 담지시킨 촉매에서 높은 반응성을 얻을 수 있었다. 또한 본 실험조건 하에서 사용한 촉매 중 10wt%Pb/MgO 촉매가 메탄의 전환율, C_2 선택도, 수율이 각각 50%, 40%, 20%로써 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

2. Sulfate 화합물과 carbonate 화합물을 사용한 촉매의 경우 선택도가 각각 20%, 10% 미만으로 염기성 촉매로써 좋은 반응성을 얻을 것으로 기대하였으나 OCM 반응에 좋은 촉매가 아님을 알 수 있었다.

3. Carbene(CH_2:) 형성에 도움을 주는 수은 화합물과 에틸렌으로의 선택도를 증가시키는 것으로 알려진 chlorine을 첨가하여 연구를 수행한 결과, 전환율과 선택도 모두 감소하여 촉매 활성을 높이는데 도움을 주지 못하였다.

문 헌

1. 이재성 : *화학공업과 기술*, 9, 4(1991).
2. 박상언 · 장종산, *촉매*, 7, 1(1991).
3. Lee, J.S. and Oyama, S.T. : *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 30, 2(1988).
4. *Petroleum Economist*, August, (1985).
5. Keller, G.E. and Bhashin, M.M. : *J. Catal.*, 73, 1(1982).
6. Pitchai, R. and Klier, K. : *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 28(1), 13(1986).
7. Ito, T. and Lunsford, J.H. : *Nature*, 314, 721 (1985).
8. Harris, J.M., Wamser, C.C. : "Fundamentals of Organic Reaction Mechanisms", Wiley, 315(1976).
9. Otsuka, K., Jinno, K. and Morikawa, A. : *J. Catal.*, 100, 353(1986).
10. Carreiro, J. and Baerns, M. : *Catal. Lett.*, 35, 309(1987).
11. Tanabe, K. : "Solid Acids and Bases", 1st ed., Academic Press pp. 80~89(1970).
12. Otsuka, K., Jinno, K. and Morikawa, A. : Chem. Lett., 467(1986).
13. Otsuka, K. : *Sekiyu Gakkaishi*, 30, 385(1987).
14. Visbvskii, V.P., Baidikova, I.V., Maedov, I. V.E.A. and Rizayev, R.G. : *Catal. Lett.* 47, 193(1992).
15. Burch, R., Chalker, S. and Loader, P. : *Appl. Catal. A:General*, 82, 77(1992).