

백금담지촉매의 수소 Spillover 현상

이 태 진

한국과학기술원 촉매분리공정연구실

(1984년 7월 10일 접수, 1984년 10월 2일 채택)

Hydrogen Spillover Phenomena on Supported Pt Catalysts

Tae Jin Lee

*Catalyst and Separation Process Laboratory, Korea Advanced Institute
of Science and Technology,*

P. O. Box 131, Dongdaemun, Seoul, Korea

(Received 10 July 1984; accepted 2 October 1984)

요 약

백금담지촉매의 수소 Spillover 현상을 선택적인 화학흡착과 Cyclohexene의 기상수소화 반응으로 조사하였다. 수소의 가역흡착량과 수소 Spillover되는량의 관계를 반응 기구와 수소 Spillover의 개 요도로 설명하였다. 담체나 희석제에 따라 반응활성도는 영향을 받지만 수소 Spillover가 일어나더라도 활성화에너지나 반응기구는 변화가 없다.

Abstract — Hydrogen spillover phenomena on supported Pt catalysts were studied by means of selective chemisorption and vapor phase hydrogenation of cyclohexene. To illustrate the relation between the reversible hydrogen uptake and the amount hydrogen spillovered, reaction mechanism and diagram of hydrogen spillover were used. Reaction activity was influenced by the supports and diluents, but activation energy and reaction mechanism did not change even if hydrogen spillover occurred.

1. 서 론

금속담지촉매에서 담체는 금속입자의 소결을 방지하고 큰 표면적을 가지므로 금속입자의 분산도를 높게 하지만 반응활성도에는 무관한 것으로 생각되어져 왔다. 그러나, 담체는 단순히 물리적인 성질만 나타내는 것이 아니고 금속-담체 상호작용이나 담체에 의한 수소 spillover 등과 같은 현상이 반응활성도를 크게 좌우한다고 밝혀져 있다[1~5].

수소 spillover 현상은 금속담지촉매에서 널리 인정

되고 있는데 금속활성점에서 해리흡착된 수소원자가 담체표면이나 기체상으로 확산하여 다른 활성점으로 이동하는 것을 말한다[6]. 이러한 수소 spillover 현상은 Khoobiar[7]가 처음 관찰한 이후로 수소흡착법[8], 수소탈착법[9], 수소적정법[10], 수소흡수법[11], 산화물 환원[12], 반응활성도[13], 전기화학[14] 등의 여러가지 방법으로 입증되어 왔으나 수소이동을 위한 활성점의 본성이나 확산이동의 기구는 아직까지 잘 알려져 있지 않다[15].

일반적으로 수소 spillover 현상은 수소가 너무 강

하게 흡착하지 않는 금속담지촉매계에서는 가능한 것으로 받아 들여지고 있다. 특히 발열반응인 경우에 반응기 내부의 온도를 균일하게 하기 위하여 회석제로 비활성으로 생각되는 담체를 사용하므로 수소를 사용하는 반응에 있어서는 수소 spillover 현상이 기대된다.

본 연구에서는 분산도 뿐만 아니라 반응활성도에 영향을 미치는 담체의 효과와 수소 spillover 현상을 조사하여 그들간의 어떠한 관련성 여부를 밝히기 위하여 백금담지촉매를 사용하여 선택적인 화학흡착 및 Cyclohexene의 기상수소화반응에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조 및 성질

사용된 담체로는 Davison회사의 Grade 57 ID SiO_2 (S.A. = $300\text{m}^2/\text{gr}$), Harshaw회사의 Al-1605 $\text{P SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (S.A. = $220\text{m}^2/\text{gr}$), United Catalysts회사의 T-374 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S.A. = $170\text{m}^2/\text{gr}$), Cabot회사의 Cab-O-Ti TiO_2 (S.A. = $50\text{m}^2/\text{gr}$)이다.

촉매제조는 사용하고자 하는 담체를 25~35mesh로 하여 회전증발기에 집어넣고 가열하면서 염화백금산 용액을 Syringe Pump로 조금씩 떨어뜨려 Incipient Wetness Method로 하여 2 wt%의 금속함량을 유지시킨다. 만들어진 촉매는 150°C 에서 24시간 건조시킨 다음 400°C 에서 2시간 소성하고 400°C 에서 12시간 환원시키고 상온으로 냉각시켜 건조기에 넣어 사용하기 전까지 보관한다.

2-2. 실험장치 및 실험방법

선택적인 화학흡착은 Micromeritics회사의 Accusorb-E를 개량하여 측정하였다. 화학흡착에서는 표면의 깨끗한 정도가 실험에 많은 영향을 미치므로 전처리 과정이 아주 중요하다. 따라서 특별한 실험목적이 없는 한 깨끗한 표면을 만들기 위한 표준 전처리를 다음과 같이 채택하였다[16]. 상온에서 0.5시간 Evacuation하고 온도를 300°C 로 올려서 0.5시간 동안 수분을 제거한다. 400°C 로 온도를 올리면서 환원시키고 400°C 에서 2시간 유지한후 450°C 에서 1시간 Evacuation시킨 다음 흡착온도까지 냉각시켜 흡착실험을 행한다. 통상적으로 흡착평형

은 40분 정도 소요되었다. 흡착량은 표준조건 (0°C , 1 기압)으로 보정된 가스의 부피로 나타내었다.

Cyclohexene의 수소화반응은 미세반응기에서 행하여졌는데 자세한 장치설명은 이전의 연구에 묘사되어 있다[17]. 수소 ($100\text{cc}/\text{min}$)가 35°C 로 유지되어 있는 saturator로 들어가서 증기압에 해당되는량만큼의 cyclohexene을 동반하여 비활성가스로 사용되는 질소와 섞여서 반응기 내로 들어간다. 열역학적인 계산에서 $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_{10}$ 의 몰비는 4.52이며 반응온도는 60°C 로 유지하였다. 생성물의 분석은 Chromosorb W에 Carbowax 20M을 20%로 한 column을 사용하였다.

3. 실험결과

3-1. 화학흡착 특성

Fig. 1은 전형적인 흡착등온곡선을 나타낸다. 이러한 흡착등온곡선에서 흡착량을 측정하는 방법에는 Zero Pressure외상법[18]과 표면 단분자층을 이루는 조건에서 측정하는 방법[19]과 전체흡착량에서 가역흡착량을 제거하고 구하는 방법[16, 20] 등이 있는데, 본 연구에서는 강하게 흡착(비가역흡착)하는 부분만이 금속원자에 관계 있으리라 생각되고 또 실제로 Flow Method에서는 비가역흡착만이 일어나므로[21] 제일 나중의 방법을 선택하였다. 가역흡착량은 전체흡착량을 측정한 후에 같은 흡착온도에서 30분 Evacuation한 뒤에 재흡착시켜 측정

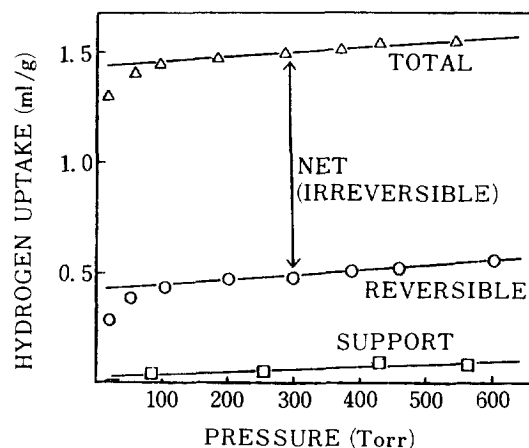


Fig. 1. Typical hydrogen adsorption isotherm at room temperature on 2 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

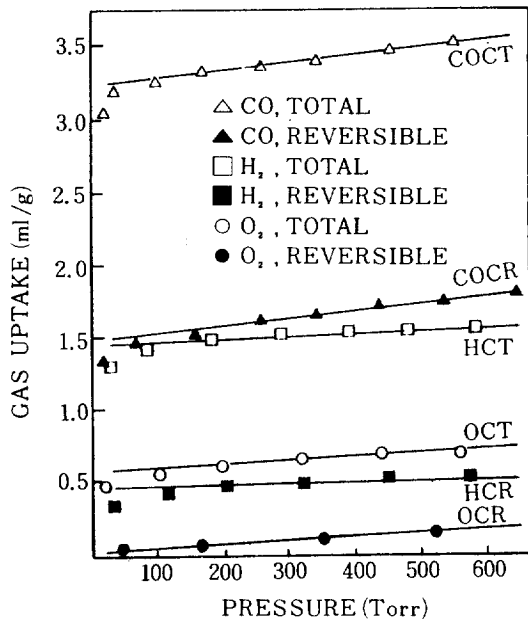


Fig. 2. Adsorption isotherms of H_2 , O_2 , and CO on $Pt/\gamma-Al_2O_3$.

하였다.

담체만으로 흡착실험을 행하여 본 결과 수소는 TiO_2 와 $\gamma-Al_2O_3$ 에는 약간 흡착하나 SiO_2 나 $SiO_2-Al_2O_3$ 에는 거의 흡착을 하지 않는 것으로 나타났다. 산소의 흡착은 TiO_2 만 소량 흡착하고 나머지 다른 담체에는 거의 흡착되지 않았다.

Fig. 2는 $Pt/\gamma-Al_2O_3$ 에 대한 여러 흡착질의 흡착등온곡선을 나타낸다. 등온곡선들의 기울기는 $H_2 < O_2 < CO$ 의 순으로 증가하였는데 다른 촉매를 사용하였을 때도 마찬가지로 결과를 얻었다. $Pt/\gamma-Al_2O_3$ 와 Pt/TiO_2 의 경우에는 가역흡착량의 크기가 $CO > H_2 > O_2$ 순인데 반하여 Pt/SiO_2 와 $Pt/SiO_2-Al_2O_3$ 에서는 $CO > O_2 > H_2$ 의 순서로 되었다. 이러한 순서는 분산도의 변화에 상관없이 같은 결과가 나타났다. 거의 같은 분산도에 대해 수소의 가역흡착량은 $Pt/TiO_2 > Pt/\gamma-Al_2O_3 > Pt/SiO_2 > Pt/SiO_2-Al_2O_3$ 순으로 나타났다.

3 - 2. Cyclohexene의 기상수소화반응

이전의 실험결과에 의하면 [17, 22] cyclohexene의 수소화반응은 반응온도가 $40-70^\circ C$ 사이에서는 cyclohexene의 농도에 대해서 0 차이며 수소의 분

Table 1. Effect of diluent ratio on the catalytic activity of $Pt/\gamma-Al_2O_3$ diluted with $\gamma-Al_2O_3$.

$\gamma-Al_2O_3$			Reaction Rate
$Pt/\gamma-Al_2O_3$	gr Cat.	Conversion (%)	(mole C_6H_{10} converted / hr · gr · Cat.)
10	0.04	62.4	0.817
20	0.02	48.6	1.263
40	0.01	29.8	1.550
100	0.004	12.0	1.560

H_2/C_6H_{10} (mole ratio) = 4.52; $F_{C_6H_{10}}$

(flow rate) = 5.2×10^{-2} mole/hr

압에 대하여 0.5차로 알려져 있으며 반응생성물의 농도나 비활성가스의 영향은 거의 없는 것으로 밝혀져 있다. 또한 이 반응은 구조에 민감하지 않으며 [23] 활성화 에너지가 6.8 kcal/gmole로 보고되어 있다.

Table 1은 $Pt/\gamma-Al_2O_3$ 를 $\gamma-Al_2O_3$ 로 희석한 비에 대한 반응활성도를 나타낸다. 희석률이 증가할수록 전환율은 분명히 감소하지만 백금촉매의 단위 질량당 반응속도는 점차 증가하여 일정한 값으로 수렴하게 된다. 이는 cyclohexene의 수소화반응이 $Pt/\gamma-Al_2O_3$ 촉매 뿐만 아니라 희석제로 사용된 $\gamma-Al_2O_3$ 에서도 일부 진행된다는 것을 시사한다. 이러한 주장은 벤젠의 수소화반응에서 Antonucci 등 [24]이 내린 결론을 바탕으로 한다.

희석율을 일정하게 하고 희석제를 여러가지로 변화시켜 실험한 결과가 Table 2에 나타나 있다. 반응속도는 $TiO_2 > \gamma-Al_2O_3 > SiO_2 > SiO_2-Al_2O_3 > Quartz$ 순으로 감소한다는 것을 알 수 있다.

담체들 자체가 반응에 참여하는지의 여부를 알아보기 위하여 백금촉매 없이 여러번의 실험을 행하였으나 감지할 만큼의 반응은 일어나지 않았다. 또한 반응이 진행되는 동안 촉매층의 온도와 항온조의 온도차이는 TiO_2 가 희석제로 사용되었을 때가 $6^\circ C$ 로 가장 많고 $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$ 의 경우는 $2-4^\circ C$ 정도였으며 Quartz를 사용하였을 때가 $1^\circ C$ 로 가장 적게 나타났다.

이상과 같은 실험결과로 보면 담체는 더 이상 반응활성도에 있어서 무관하지 않다는 것을 알 수 있다. 또한 측정된 활성화 에너지는 희석률이 변함에

Table 2. Effect of diluent species on the catalytic activity of Pt/ γ -Al₂O₃.

Diluent	Conversion (%)	Reaction Rate (mole C ₈ H ₁₈ converted) hr · gr · Cat.
Quartz	24.3	1.264
SiO ₂ - Al ₂ O ₃	25.3	1.316
SiO ₂	27.9	1.451
γ -Al ₂ O ₃	29.8	1.550
TiO ₂	-34.6	1.800

H₂/C₈H₁₈ (mole ratio) = 4.52; F_{C₈H₁₈}

(flow rate) = 5.2×10^{-2} mole/hr

W (catalyst weight) = 10mg; Dilution Ratio = 40

따라서는 회석제가 달라지더라도 5 ± 0.5 kcal/gmole로 거의 일정하였다. Kinetic study에 의한 6.8 kcal/gmole보다 적게 관찰된 이유는 입자크기가 커져서 Thiele Modulus가 증가하여 결과적으로 Effectiveness Factor가 1보다 적은 값을 갖기 때문이다.

3 - 3. 수소 spillover의 더 많은 실험적 증거

WO₃는 Lower Valence State로 환원될 때 색깔이 변하므로 쉽게 수소 spillover 현상을 관찰할 수 있다. WO₃ 혼자 또는 WO₃와 γ -Al₂O₃의 혼합물일 때는 200°C 이상에서 환원되지만 Pt-black이나 Pt/ γ -Al₂O₃를 WO₃와 혼합할 경우에는 50°C보다 낮은 온도에서도 노란색에서 푸른색으로 변한다. 또한 이전의 연구결과에 의하면 [16, 25] TiO₂는 600°C 이상의 온도에서 푸른갈색으로 변하지만 Pt-black과의 혼합물이나 Pt/TiO₂는 300°C 이하의 온도에서도 환원될 수 있다는 것이 승온환원실험 결과로 밝

혀졌다. 이러한 실험결과들은 담체 자신은 반응성이 약하지만 금속촉매가 존재하면 금속입자가 수소를 해리시켜 담체로 이동하여 담체를 환산화시킬 수 있다는 것을 시사한다 [26].

수소 spillover가 가장 많이 관찰되는 Pt/TiO₂의 경우 고온으로 가열하였을 때 수소분위기에서 산소분위기에서 보다 BET표면적의 감소가 심하며, X-선회절 실험결과 Rutile Modification이 수소분위기에서 더 잘 일어나며, 전자현미경 관찰결과 수소분위기에서는 백금입자를 쉽게 관찰할 수 없었는데 이는 백금의 Ring pattern의 조사로 고온에서 수소처리할 경우에 백금입자들이 spreading을 일으키기 때문임을 알았다. 이와같이 수소 spillover 현상은 백금촉매의 물리적 성질에도 큰 영향을 미친다. 승온탈착실험을 행하면 Pt/TiO₂는 Pt/ γ -Al₂O₃와 Pt/SiO₂ 등과 다르게 고온에서 수소처리한 후의 수소탈착 피크가 고온으로 이동하는 특이한 현상이 관찰되었다. 이는 수소 spillover 현상으로 인한 강한 금속-담체 상호작용때문으로 생각된다 [16, 26].

Table 3은 흡착온도에 따른 수소와 산소의 흡착량의 변화를 나타낸다. 수소의 경우 온도가 증가할수록 전체흡착량은 감소하지만 전체흡착량에 대한 가역흡착량의 비율은 증가한다. 산소의 경우에는 온도가 증가할수록 전체흡착량이 오히려 증가하고 가역흡착량은 거의 일정하다. 이는 온도가 증가하면 산소는 금속입자 속으로 침투하여 산화백금을 형성하고 수소에서는 수소 spillover가 더 많이 진행되기 때문이라 생각된다.

Table 4는 Pt/ γ -Al₂O₃와 γ -Al₂O₃의 혼합물의 흡착량에서 Pt/ γ -Al₂O₃의 흡착량을 제거한 량에

Table 3. Effect of adsorption temperature on the amount of hydrogen and oxygen adsorbed on Pt/ γ -Al₂O₃.

Temperature (°C)	Hydrogen Uptakes (ml/g)			Oxygen Uptakes (ml/g)		
	Total	Reversible	Reversible/Total*	Total	Reversible	Reversible/Total*
25	1.51	0.50	0.33	0.63	0.12	0.19
100	1.31	0.59	0.45	0.75	0.11	0.15
200	1.23	0.64	0.52	0.92	0.10	0.11
300	0.89	0.68	0.76	1.02	0.08	0.08
400	0.79	0.68	0.86	1.25	0.12	0.10
500	0.66	0.64	0.97	1.69	0.20	0.12

* Fraction, dimensionless

Table 4. Effect of adsorption temperature on hydrogen uptakes of Pt/ γ -Al₂O₃ diluted with γ -Al₂O₃.

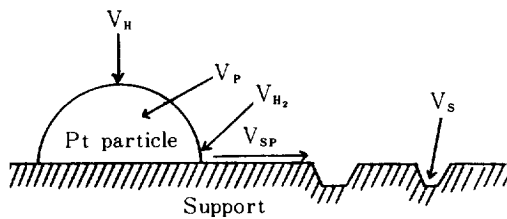
Temperature (°C)	Mixture (Total) (ml/g)	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (Net) (ml/g)	γ -Al ₂ O ₃ (ml/g)
25	1.74	1.09	0.65
100	1.55	0.78	0.77
200	1.48	0.62	0.86
300	1.21	0.23	0.98

Pt/ γ -Al₂O₃ = 1.0gr; γ -Al₂O₃ = 5.0 gr

대한 온도변화의 영향을 나타낸다. 온도가 증가하면 통상적으로 수소흡착량이 감소하는데 반하여 γ -Al₂O₃에 남아있는 수소의 분율이 증가하는 것으로 보아 온도가 증가하면 수소 spillover가 활발하게 일어남을 알 수 있다.

4. 결 토

거의 같은 분산도에 대한 수소의 가역흡착량의 순서와 다른 희석제를 사용하여 구해진 반응속도의 순서가 일치한다는 사실은 상당히 흥미있는 것이며 이들 사이에 어떠한 관계가 있을 것이라는 추론을 내릴 수 있다. 수소의 전체흡착량을 Fig. 3 과 같이 세분할 수 있다고 가정하자. 여기에서 V_H 는 비가역흡착량으로 노출된 백금원자에 1:1로 흡착하는 량, V_{H_2} 는 백금입자에 물리흡착하는 량, V_P 는 백금입자 속으로 침투하는 량, V_{SP} 는 담체의 불균일



V_H : Irreversible adsorption (Dissociative)
 V_P : Penetrating amount into particle
 V_{H_2} : Physical adsorption (Associative)
 V_{SP} : Surface diffusion (Hydrogen spillover)
 V_S : Adsorption on heterogeneous sites of support

Fig. 3. Schematic diagram of hydrogen adsorption.

site에 흡착하는 량, V_{SP} 는 수소원자가 담체 위로 표면확산 되는 량을 나타낸다. 일단 주어진 분산도의 백금촉매에서는 V_H , V_{H_2} , V_P 가 일정 하고 담체만에 흡착하는 V_S 는 무시할 만하므로 가역흡착량에서 다른 담체간에 비교할 수 있는 것은 V_{SP} 즉 수소 spillover 되는 량이다. 그러므로 가역흡착량의 크기순서는 수소 spillover 량의 크기순서와 같을 것으로 생각된다.

Cyclohexene의 수소화반응은 수소의 농도에 대해서만 영향을 받기 때문에 반응속도가 증가되는 이유는 주어진 계내에 표면수소농도가 높아지기 때문이라 생각된다. 따라서 수소 spillover가 크게 나타나는 담체를 희석제로 사용할 때 반응속도가 증가되는 실험결과를 잘 설명할 수 있다. 이와같은 가역흡착량과 수소 spillover와의 관계를 확증하기 위하여 일련의 흡착실험을 행하였다. 촉매와 담체를 섞어서 H₂로 전체흡착량과 가역흡착량을 측정하여 Table 5 에 나타내었다. 이러한 결과는 분명히 반응에서 수소 spillover가 크게 나타난 계에 대해서는 가역흡착량도 크게 됨을 나타낸다.

Antonucci등[24]은 벤젠의 수소화반응에 있어서 희석율을 달리 하더라도 반응속도는 달라지지만 활성화에너지는 변함이 없다고 보고하였다. 이는 본 실험의 결과와 잘 일치하고, 따라서 반응기구가 백금에서 일어나는 경우와 spillover된 수소원자가 존재하는 담체나 희석제표면에서 일어나는 경우가 동일하다고 가정하는 것은 타당하다. 이전의 실험결과에 따르면[17, 22] 반응기구는 원자상태로 흡착된 수소와 흡착된 C₆H₁₁ (Half-Hydrogenated state) 사이의 반응이므로 금속이 없으면 수소가 원자상태로 흡착되지 못할 뿐만아니라 C₆H₁₁이 생성될 수 없

Table 5. Hydrogen uptakes on Pt/ γ -Al₂O₃ with various diluents.

Diluent	Total Uptake (ml/g)	Reversible Uptake (ml/g)
no	1.53	0.48
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.57	0.52
SiO ₂	1.65	0.59
γ -Al ₂ O ₃	1.76	0.63
TiO ₂	1.86	0.85

Pt/ γ -Al₂O₃ = 1.0gr; Diluent = 5.0gr

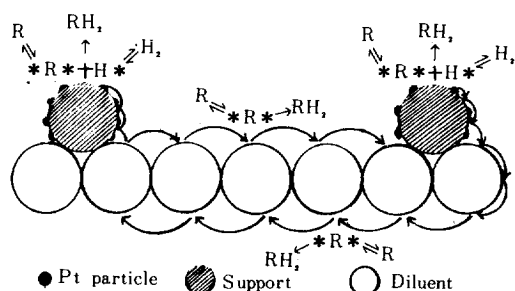
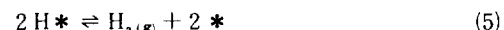
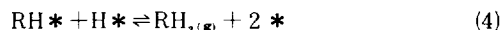
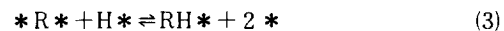


Fig. 4. Schematic diagram of hydrogen spillover.

으므로 담체들만으로는 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다.

최종적으로 수소 spillover 현상을 설명하기 위하여 Fig. 4 와 다음의 반응기구를 도입하였다.



여기에서 $\text{R}_{(g)}$ 와 $* \text{R} *$ 은 기체상태의 cyclohexene 과 Diadsorbed state 를 나타낸다. (1)은 반드시 백금표면에서만 일어나며 (2)–(5)는 비록 site는 다르더라도 백금표면 뿐만아니라 담체나 희석제의 표면에서도 $\text{H} *$ 만 공급되면 일어난다. Sancier[27] 는 수소 spillover되는 거리가 0.5~20mm 정도라고 주장하였으므로 백금표면에서 해리흡착된 수소는 상당히 많은 갯수의 담체나 희석제 위를 이동할 수 있다고 생각된다. 이러한 반응기구에서 반응물속단계가 (4)로 되어야 수소의 농도에 대해서 0.5차가 나타난다[28]. 위의 모든 실험결과로 미루어 보아 금속입자만 있을 경우 보다는 금속에 의해서 해리되고 담체나 희석제로 spillover 된 수소원자 때문에 반응속도나 흡착량이 증가하게 된다는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

수소의 가역흡착량의 순서는 $\text{Pt/TiO}_2 > \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt/SiO}_2 > \text{Pt/SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 순으로 감소하며 Cyclohexene 의 수소화반응 활성도의 순서와 일치하였다. 금속표면에서 해리흡착된 수소가 담체나

희석제로 이동하는 수소 spillover 는 가역 흡착량과 불가분의 관계가 있다. 수소 spillover 가 일어나더라도 활성화에너지나 반응기구는 변화가 없는 것으로 생각되며 담체의 종류에 따라서 분명히 반응활성도에 영향을 끼치는 정도가 다르다는 것을 알 수 있다.

REFERENCES

- Schwab, G.H. et al.: *Angew. Chem.*, **71**, 101 (1958).
- Boudart, M.: "Advanced in Catalysis," 20, Academic, New York (1969).
- Sinfelt, H.H. and Lucchesi, P.J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3365 (1963).
- Yates, D.J.C.: *J. Colloid. Interface Sci.*, **29**, 196 (1969).
- Tauster, S.J. and Fung, S.C.: *J. Catal.*, **55**, 29 (1978).
- Sermon, P.A. and Bond, G.C.: "Catalysis Review," 8, Dekker, New York (1974).
- Khoobiar, S.J.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 411 (1964).
- Gruber, H.L.: *J. Phys. Chem.*, **66**, 48 (1962).
- Hunt, C.E.: *J. Catal.*, **11**, 162 (1968).
- Wilson, G.R. and Hall, W.K.: *J. Catal.*, **24**, 306 (1972).
- Vannice, M.A. et al.: *J. Catal.*, **17**, 359 (1970).
- Benson, J.E. et al.: *J. Catal.*, **5**, 307 (1966).
- Carter, J.L. et al.: *Int. Congr. Catal.*, 3rd, **1**, 644 (1965).
- Hobbs, B.S. and Tseung, A.C.C.: *Nature*, **222**, 556 (1969).
- Keren, E. and Soffer, A.: *J. Catal.*, **50**, 43 (1977).
- Lee, T.J.: Ph.D. Dissertation, KAIST, Seoul, Korea (1983).
- Lee, T.J.: M.S. Dissertation, KAIS, Seoul, Korea (1980).
- Benson, J.E. and Boudart, M.: *J. Catal.*, **4**, 704 (1965).

19. Gruber, H.L.: J. Phys. Chem., **66**, 48 (1961).
20. McVicker, G.B. et al.: J. Catal., **65**, 207 (1980).
21. Freel, J.: J. Catal., **25**, 149 (1972).
22. Lee, T.J. and Kim, Y.G.: Catalysis Symposium in Seoul, A-7 (1980).
23. Madon, R.J. et al.: AIChE J., **24**, 904 (1978).
24. Antonucci, P. et al.: J. Catal., **77**, 140 (1982).
25. Lee, T.J. and Kim, Y.G.: PACHEC'83, **2**, 250 (1983).
26. Sexton, B.A. et al.: J. Catal., **77**, 85 (1982).
27. Sancier, K.M.: J. Catal., **20**, 106 (1971).
28. Segal, E. et al.: J. Catal., **52**, 462 (1978).