

몰리브데나-알루미나 촉매의 세슘 添加效果 (I)

문세기 · 김형진 · 강신춘 · 서교택

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1985년 10월 5일 접수, 1986년 2월 21일 채택)

Effect of Cesium Additives on Molybdena-Alumina Catalyst(I)

Moon, S. K., Kim, H. J., Kang, S. C. and Seo, K. T.

Department of Chemical Engineering, Hanyang University
(Received 5 October 1985; accepted 21 February 1986)

要 約

Mo-Al₂O₃ 촉매의 세슘添加量에 따른 酸塩基特性的 變化를 알아보기 위하여 pyridine의 吸着量을 測定하였으며, probe reaction으로서 이소프로필 알코올의 分解反應實驗을 遂行하였다. 세슘량이 增加함에 따라 이소프로필 알코올의 脫水反應活性은 감소하였고, 脫水素反應의 活性은 增加하다가 감소하는 양상을 나타내었다. 또한 pyridine의 吸着量은 세슘含有量이 增加함에 따라 감소하였다. 이러한 實驗結果들로부터 세슘添加에 따라 Molybdena-Alumina 촉매의 酸点数는 감소함을 알았다.

Abstract— In order to study the acid-base properties of the cesium-containing molybdena-alumina catalysts, the amount of adsorbed pyridine was measured and the decomposition of isopropyl alcohol as a probe reaction was carried out. As the cesium-content was increased, the dehydration activity of isopropyl alcohol was decreased and the dehydrogenation activity passed through a maximum.

Adsorbed amount of pyridine was increased with increase in cesium-content.

These results suggest that cesium additives lead to decrease the amount of acid sites.

1. 序 論

알루미나에 담지된 몰리브데늄 酸化物 촉매 (Mo-Al₂O₃)는 酸化 및 環元處理에 의해 촉매표면의 酸塩基特性이 變化될 뿐만아니라[1~3], 알칼리금속류를 添加시켰을 때에도 촉매의 構造 및 산염기성의 變化가 수반되는 것으로 알려져 있다[4~7, 15]. 이러한 알칼리금속이 촉매의 구조변화에 미치는 영향에 대한 研究는 어느정도 進展을 보고 있으나 산염기성에 대한 研究결과는 많은 논란이 되고 있다.

알루미나의 알칼리금속 添加效果에 대해서는 많은 연구가 이루어졌다. 이의 結果를 종합해보면 알칼리금속이 알루미나표면의 염기성 (Basicity) 만을 增進시킨다는 見解[8~10]와 산성 (Acidity) 만을 감소시킨다는 見解[11, 12]로 크게 양분되고 있어 알칼리금속의 역할에 대한 일치를 보지 못하고 있다. 알루미나에 비해 Mo-Al₂O₃系 촉매에 대한 연구는 그리 많지 않다. Lycourghiotis 등[6]은 Na 첨가량이 증가하면 (6 Na nm⁻² 이하의 범위) Octahedral Coordination의 Mo⁶⁺ (Mo(O))의 一部分가 tetrahedral

Coordination(Mo(T))으로 轉換되고, 그 이상의 量 (6 Na nm^{-2} 이상)이 添加되면 Na_2MoO_4 의 bulk crystal이 形成되는 것을 발견하였다. 이들은 이 결과를 $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 대한 연구결과[13]와 관련시켜, Na이 소량 첨가됐을 때는 Na이 알루미늄 표면의 산성 OH基와 대체되고 첨가량이 커지면 촉매의 主要構成成分과 bulk crystal을 형성한다고 제안하였다. 그 후 Kordulis 등[7]은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 담체로 한 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 의 Symmetry와 Valence에 대해 연구하였는데 이때에도 앞의 결과와 類似的한 결과가 얻어졌다. Li를 제외한 모든 알칼리금속(Na, K, Rb, Cs)은 Mo(T)/Mo(O)의 比를 증가시킬뿐 아니라 담지된 물리브데늄산화물의 환원을 억제하였다. 이러한 효과는 알칼리금속의 첨가량이 증가할수록 增大되었으나 물리브데늄의 담지량과는 무관하였다. 이러한 Symmetry의 변화가 多少 촉매표면의 산염기성을 변화시킬 것으로 예상된다. 실제로 Mo(T)가 Mo(O)보다 強酸性을 나타내는 것으로 알려져 있다[14].

Hammet indicator와 n-butyl amine의 適定실험결과, Na의 첨가가 강산점($\text{pKa} < -5.6$)에는 어떠한 영향도 미치지 못하지만, 弱酸点($\text{pKa} > -5.6$)을 대폭 감소시키는 현상이 관측되었다[15].

앞의 결과들로부터 알칼리금속 첨가에 의한 산염기특성 변화에 대한 一貫性을 찾기는 용이치 않지만, 이들은 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 에 첨가된 세습의 영향을 살펴보려는 본 연구에 훌륭한 指針이 될 것으로 기대된다. 이미 언급한 바와 같이 본 연구에서는 물리브데나-알루미나 촉매의 산염기특성에 미치는 세습의 영향을 조사검토하고자 한다. 그러므로 세습 함유량이 틀린 일련의 촉매에 대한 pyridine 吸着量을 조사하였으며 또한 probe reaction으로서 이소프로필알코올(IPA)의 分解反應실험을 병행하였다.

2. 實 驗

2-1. 觸媒製造

$\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Davison, SMR-T-5691, $227 \text{ m}^2/\text{g}$)를 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Matheson, Coleman and Bell AX1310 Reagent)의 회석용액으로 처리한 후, 여과건조시키고 최종적으로 공기중에서 500°C 로 하소시켜 제조하였다. 이에 대한 자세한

내용은 이미 보고한 바 있다[3]. 이 平衡吸着法으로 제조된 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 시료에 세습량을 변화시키면서 초기함침법(incipient wetness method 또는 dry impregnation)을 이용해 일련의 세습함유촉매들을 제조하였다. $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 시료 1g당 0.357g 이내의 범위에서 cesium acetate(Aldrich Chemical company Inc. 20079-4, 99.9%)를 다양하게 평량하여 각각 세습농도가 틀린 수용액을 만든다. 이때 수용액의 양은 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 시료를 充分히 적실수 있는 양(과잉량을 의미하지 않음)을 만들어 여기에 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 시료를 넣고 초자봉으로 골고루 혼합한 다음 곧바로 100°C 에서 충분히 건조하였다. 최종적으로 500°C 에서 15시간동안 헬륨기류중에서 처리하였다.

$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ blank는 암모늄헥사몰리브데이트 수용액 대신 증류수를 impregnation medium으로 대체한 것 이외에는 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우와 동일한 절차에 의해 제조하였다. 이때에는 pH를 조절하지 않았다.

2-2. 觸媒의 物性測定

위와 같은 절차로 제조된 촉매의 조성과 BET 비 표면적은 Table 1과 같다. 세습성분을 함유하는 일련의 촉매들은 동일한 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 시료를 기본으로 초기함침법에 의해 제조했으므로 담지체인 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단위질량당 물리브데늄 양은 항상 일정하게 유지된다. 그러므로 본 도표에서는 촉매의 조성을 Cs/Mo 무게비로 표시하였다. 촉매 Symbol 중의 () 안 숫자는 Cs/Mo 무게비를 나타내고 있다.

또한 알루미나 blank를 포함한 모든 촉매의 X선 회절실험을 하였다. 회절분석기의 X선 Source로는

Table 1. Surface area of the catalysts.*

Catalyst symbol	Surface area (m^2/g)
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	227
$\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ (0)**	200
CsMo-Al ₂ O ₃ (0.41)	194
CsMo-Al ₂ O ₃ (0.85)	189
CsMo-Al ₂ O ₃ (1.54)	186
CsMo-Al ₂ O ₃ (2.89)	177

*All catalysts except $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ contain 7.6 wt % Mo.

**Number in parenthesis refers to Cs/Mo wt. ratio.

CuK α 를 사용하였고 $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 범위에서 $4^\circ/\text{min}$ 로 scanning 하여 분석하였다.

2-3. IPA 분해 반응 및 흡착량 측정

IPA 분해 반응은 소형 반응기가 부착되어 있는 전형적인 연속 흐름 반응 시스템을 이용하였다. 본 실험 장치 및 방법에 대해서는 이미 상세하게 소개한 바 있다 [3].

흡착량 측정은 앞의 반응 실험과는 별도의 pulse 시스템에서 수행하였다. 본 시스템에서는 GC 내에 empty column을 사용함으로써 촉매의 포화 흡착량 측정이 용이하도록 하였다. 既知量 (0.5~1 μl)의 흡착질을 정밀 주사기로 헬륨기류 중에 pulse 주입하여 기화시킨 후 촉매에 흡착시킨다. 흡착질을 주입시킨 다음 헬륨으로 purging 시키면서 약 90분 동안 GC의 TCD response를 관찰한다. 처음에는 흡착질의 response가 나타나지 않으나 pulse 횟수가 증가하면 촉매 표면이 흡착질로 포화되므로 response가 나타나기 시작한다. 이 미미한 response가 나타날 때까지 주입한 흡착질의 양을 각 촉매의 포화 흡착량으로 간주하였다. 이때 흡착 온도는 60°C 를 유지하였으며, 흡착질로는 pyridine을 사용하였다. 특히 pyridine은 공기에 노출되지 않도록 세심한 주의를 기울였다. 이 흡착량 측정 실험은 IPA 분해 반응 실험 결과와의 관련성을 찾기 위한 목적으로 수행했으므로, 앞의 반응 실험 조건과 동일한 조건을 채택하였다. 즉 촉매량 (100mg), 운반기체 (헬륨) 및 운반기체 유속 (25ml/min), 촉매 전처리 조건을 동일하게 하였다. 촉매는 사용 전에 반응기 내에서 1시간 동안 헬륨기류 중에서 500°C 로 처리하였다.

3. 結果 및 考察

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 모든 촉매의 X선 회절도는 거의 같은 양상을 띄고 있다. 오직 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 미약한 結晶性만을 나타낼 뿐 그외의 다른 compound의 生成을 나타내는 회절 양상은 찾아볼 수 없다. 이러한 양상은 첨가량이 너무 작은 경우와 結晶性的 결핍 또는 빈곤 등의 측면에서 검토해야 할 것이나, 본 결과는 다른 관련 연구 결과들 [6, 16]의 측면에서 볼 때 後者の 경우로 사려된다.

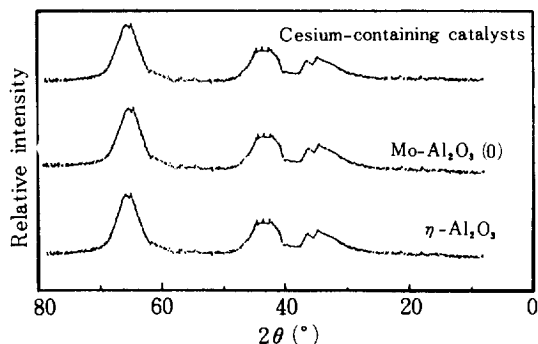


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the catalysts employed.

Pott와 Stork [16]는 800°C 이상에서 하소시킨 $\text{M-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} \equiv \text{K, Rb, Cs}$)系 촉매에서도 알카리 금속과 알루미나의 bulk crystal 즉 KAlO_2 , RbAlO_2 또는 CsAlO_2 이 관측되지 않았다고 보고하였다. 이들은 이 현상을 K, Rb, Cs 이온의 이온반경이 크기 때문에 알루미나의 tetrahedral 및 Octahedral hole에 확산되어 침투하지 못하기 때문이라고 설명하고 있다. 그러므로 본 실험에 사용된 촉매들은 비교적 낮은 온도 (500°C)에서 열처리하였으며 알카리 금속 중에서 가장 큰 세슘이 첨가된 점을 고려하면 알루미나와 bulk crystal을 형성하지 못한 점은 매우 당연한 것으로 생각된다. 이와 같이 알루미나의 구조 내로 침투되지 못한 세슘이, 역시 표면에 존재하는 molybdenum species와 結晶을 形成하는 것은 비교적 용이할 것으로 예상되나 본 X선 결과는 이를 일축하고 있다. Lycourghiotis 등 [6]은 일정량 (4Na nm^{-2}) 이상의 Na이 첨가되면 Na_2MoO_4 이 형성된다고 제안하였다. 그러나 본 실험에서 사용한 촉매 중에 $\text{CsMo-Al}_2\text{O}_3$ (2.89) 촉매의 경우에는 그 이상의 Cs량 (약 7.8Cs nm^{-2})이 첨가되었음에도 불구하고 bulk crystal이 관측되지 않은 점으로 미루어 보아 직접적 원인으로는 비교적 낮은 열처리 온도를 들 수 있으나 간접적으로는 첨가된 세슘이 촉매 표면의 molybdena cluster [1, 26] 부위보다는 폴리브데늄이 담지되어 있지 않은 알루미나 표면 쪽 (un-covered alumina portion)에 選択적으로 impregnation 되는데 起因하는 것으로 해석된다.

촉매의 산열기성을 추정하기 위한 probe reaction [17~19]으로 IPA 분해 반응성을 조사하였다. 各觸

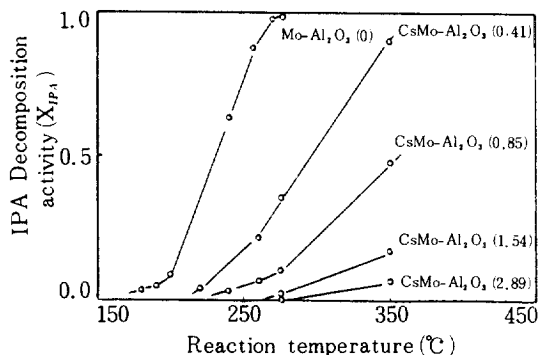


Fig. 2. Dependence of IPA Decomposition activity over various catalysts on reaction temperature :
 $LHSV^{-1} = 7.684 \text{ (g-cat. hr/g-mol)}$

媒上에서 IPA 분해반응 활성의 반응온도에 대한 의존성을 Fig. 2에 나타내었다. 400°C 이상의 온도에서부터 IPA의 熱分解가 관측되므로, 본 실험에서는 350°C 이내의 온도범위에서 反應性を 관찰하였다. $Mo-Al_2O_3$ 촉매에 세슘이 첨가됨으로써 IPA의 轉化率(X_{IPA})은 급격히 감소하며, 이러한 경향은 세슘량이 커질수록 더욱 增大되고 있다. 따라서 동일한 전환율에 해당하는 반응온도는 촉매에 따라 매우 相異함을 알 수 있다. Fig. 3은 이러한 관계를 잘 나타내고 있다. 結果적으로 添加된 세슘은 전반적으로 IPA 분해반응을 억제하는 역할을 하는

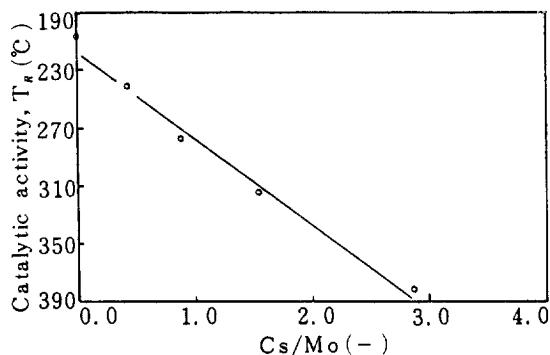


Fig. 3. Catalytic activities of a series of cesium-containing $Mo-Al_2O_3$ catalysts for IPA decomposition as a function of cesium content; T_R is the activity given as the temperature required to achieve 10% conversion with all other conditions constant.

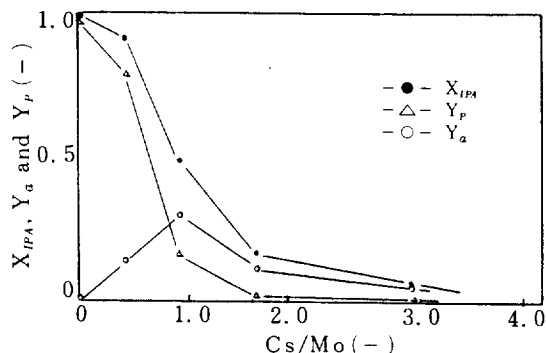


Fig. 4. Dependence of conversion and yields on cesium-content: Reaction temp. = 350°C.
 $LHSV^{-1} = 7.684 \text{ (g-cat. hr/g-mol.)}$

것으로 보인다. 실제로 전환율은 Cs/Mo比에 따라 급격하게 감소하고 있다(Fig. 4). Fig. 4에 나타낸 바와 같이 프로펜(propene)의 수율(Y_P)은 X_{IPA} 와 유사한 경향을 보이고 아세톤(acetone)의 수율(Y_A)은 세슘첨가량에 따라 증가하다가 감소하는 흥미로운 양상을 나타내고 있다. IPA의 脱水反應(프로펜生成反應)에는 촉매의 산점이 직접적으로 관여된다는 反應機構를 제시한 여러 연구결과[20~22]로 미루어 볼 때, 위의 프로펜 생성수율데이터는 세슘의 촉매산점에 대한 poisoning 역할을 시사하는 것이다. 또한 산 및 염기점쌍(acid-base pair sites)에 동시에 IPA가 吸着되어야 反應이 진행된다는 concerted mechanism을 만족하는 것으로 알려진[18, 19, 23] IPA 脱水素反應의 生成物인 아세톤의 수율이 세슘량에 따라 어느정도 증가하다가 감소하는 현상에서도 이와같은 측면을 고려해 볼 수 있다. 즉, 일정량의 세슘이 첨가될 때까지($Cs/Mo \leq 0.9$) 세슘은 촉매표면의 酸點을 blocking 하여 酸度를 감소시키므로써 脱水反應을 억제하는 동시에 염기점을 增進시켜 concerted mechanism을 만족시킬 수 있는 여건(특히 geometric condition)을 조성하여 脱水素反應이 촉진되며, 그 이상의 量이 첨가되면 脱水 및 脱水素反應에 필요불가결한 酸點의 數가 급격히 감소되어 프로펜 뿐만 아니라 아세톤의 수율도 감소하는 것으로 생각된다. 이러한 見解는 프로펜과 아세톤의 選択度에 대한 결과에 의해서도 뒷받침되고 있다. 아세톤의 선택도(S_A)는 0.9 이하의 Cs/Mo比에서는 급격히 증가하고 그 이후에서는 완만한 증가를 보이는 반면 프로펜의 경우(S_P)는 그 반대의

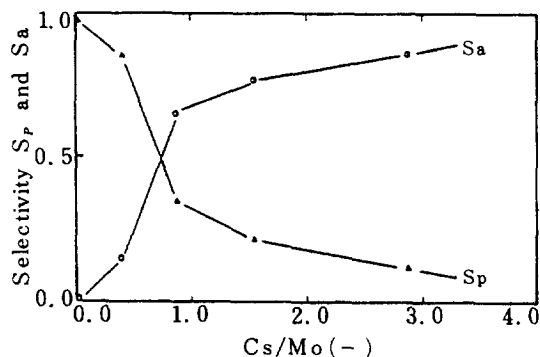


Fig. 5. Dependence of selectivity of propene and acetone upon Cesium-Content: Reaction temp. = 350°C.

LHSV⁻¹ = 7.684 g-cat. hr/mol.

경향을 보이고 있다(Fig. 5). Eucken[24]은 일찌기 금속산화물 촉매에 의해 알코올분해반응이 일어날 때 脱水素反應에 대한 선택도를 予見할 수 있는 관계식을 제안하였다. 이 식에 의하면 陽이온의 이온반경이 크고 原子價가 작은 금속산화물촉매(실질적으로 이러한 촉매는 염기성이 강한 촉매이다) 상에서는 탈수소반응이 선택적으로 진행된다는 것을 예시하고 있다. 또한 Krylov[14]는 金屬·酸素(M-O) 結合력이 큰 금속산화물 촉매에서는 알코올의 脱水反應의 선택도가 크고, M-O 결합력이 약한 촉매에서는 脱水素反應이 선택적으로 진행된다고 주장하였다. 본 선택도에 대한 실험결과와 이들의 제안을 관련시켜 보면, 원자가가 작고 이온반경이 큰 세슘이 첨가되면 Mo-Al₂O₃ 촉매의 강한 M-O 결합(특히 Al-O 결합)이 약해져서 염기성이 증진되므로써 아세톤의 선택도가 증가되는 것으로 볼 수 있다. 이의 타당성을 검토하기 위해 Sanderson scale[25]에 의해 세슘첨가에 따른 촉매의 전자적 특성 변화를 알아보았다(Table 2). 실제로 Table 2의 데이터는 세슘첨가에 따라 점차 M-O 결합의 전자밀도가 산소원자쪽으로 편재되므로써 M-O 결합력이 弱化되고 평균전기음성도(Intermediate electronegativity)가 감소하게 되어 점차적으로 염기성이 증진되는 현상을 반영하고 있다. 이 현상은 알루미나나 몰리브데넘보다 월등히 큰 세슘의 極性에 기인하는 것으로 보인다.

各 촉매에 대한 IPA 脱水反應性(Y_p)과 吸着量사

Table 2. Effect of Cesium content on the electronic properties*.

Catalyst	Charge on the oxygen atom	Intermediate electronegativity
Mo-Al ₂ O ₃ (0)	0.310	3.74
CsMo-Al ₂ O ₃ (0.41)	0.320	3.69
CsMo-Al ₂ O ₃ (0.85)	0.331	3.64
CsMo-Al ₂ O ₃ (1.54)	0.348	3.56
CsMo-Al ₂ O ₃ (2.89)	0.366	3.47

*Calculated by Sanderson scale[25]

이의 관계를 검토하기 위해 pyridine의 촉매 단위 표면적당 吸着量을 세슘含量에 따라 Fig. 6에 도시하였다. Pyridine의 非可逆吸着量으로 추정된 촉매의 산도의 경향은 Y_p 변화와 어느정도 類似한 경향을 나타내고 있다. 따라서 금속산화물촉매의 acidity에 대한 index로 널리 이용되고 있는[17~19] IPA 탈수반응성, 즉 Y_p 와 pyridine 吸着量에 대한 관계를 살펴보는 것은 의미있는 일일 것이다. Y_p 변화는 pyridine 吸着量과 단순한 직선관계를 갖지 못하고 두직선의 조합에 의해 표시가능한 관계를 유지하고 있다(Fig. 7). Pyridine은 Brønsted 및 Lewis base로 作用할 것이므로 촉매의 Brønsted 및 Lewis 酸點에 吸着할 것이다. 그러므로 本 報文에서는 pyridine의 吸着量을 各 촉매의 酸點數(amount of acid sites)에 대한 index로 사용하고자 한다. 이러한 觀點에서 볼 때 Y_p 와 pyridine 吸着量간의 非單純直線性은 IPA 脱水反應의 活性이 오직 촉매산점의

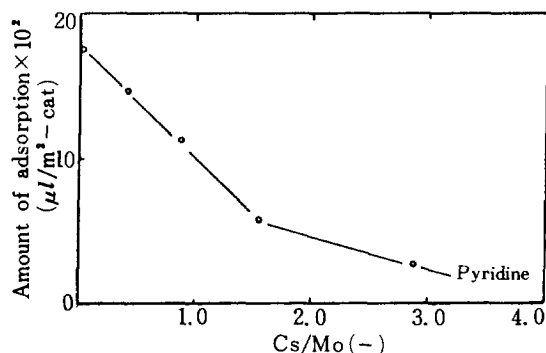


Fig. 6. Dependence of adsorption amount on Cesium-content.

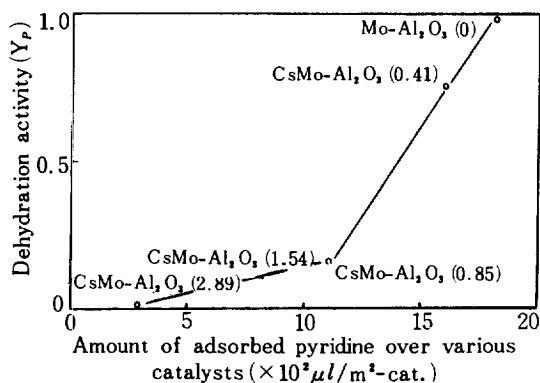


Fig. 7. Correlation of dehydration activity with amount of pyridine adsorbed.

량에만 관련되는 것이 아니라, 그외의 다른 인자, 특히 산점의 강도(strength)에 의해서도 다소 영향을 받는다는 것을 의미하는 것으로 생각된다. 이로부터 일정량($\text{Cs}/\text{Mo} \approx 0.9$)이添加될 때까지 세습은 산점의 강도를 변화시키지 못하고 오직 양만을 감소시키며, 그 이상의 세습이 첨가되면 산점의 양은 물론 강도변화도 수반되고 있음을 간접적으로 유추할 수 있다. 이러한 산점의 강도변화는 촉매제조시에 cesium acetate 용액의 pH의 영향으로 알루미늄나 표면에 octahedral coordination을 이루고 있는 몰리브데나 cluster[1, 26]의 일부가 tetrahedral coordination으로 전환되는데[6] 기인하여 일어날 수도 있으며 또한 세습 非添加 Mo-Al₂O₃ 촉매중의 알루미늄나 표면중에 몰리브데늄이 담지되어 있지 않은部位(uncovered alumina portion)에 세습이 선택적으로 impregnation되어 알루미늄나 표면에 존재하는 Brønsted 및 Lewis 산점을 blocking하는 경우에 의해서도 일어날 수 있을 것이다. 그러나 前者의 경우와 같이 symmetry의 변화가 관측된 연구[6]에서는 촉매제조시 몰리브데늄함용용액과 알칼리금속 용액으로 알루미늄나에 동시에 dry impregnation시켜 촉매를 제조한 점을 감안하면, 본 연구에서 사용한 촉매의 경우하고는 여러모로 많은 차이가 있음을 알 수 있다. 위와 같이 dry impregnation 방법을 사용할 때는 impregnation medium으로 쓰이는 용액의 양이 작기 때문에 비교적 큰 buffer capacity를 갖는 알루미늄나(등전하점, pH 6~8)의 영향으로 알루미늄나 표면 가까운 곳에서는 pH가 상승하게 된다. 이러한 국부적인 pH 상승으로 알루미늄나 표면에 담

지되는 몰리브데늄種의 symmetry가 변화하게 된다[27]. 그러므로 본 연구에 사용된 촉매는 平衡吸着法으로 제조된 Mo-Al₂O₃ 시료에 세습을 dry impregnation시켰기 때문에 위와같은 symmetry의 변화는 거의 기대할 수 없다. 따라서 산점의 강도변화는 後者의 경우에 의해 야기된다고 할 수 있다. 이는 이미 언급한 바와 같이 X선회절결과에 의해서도 어느정도 지지되고 있다.

上記의 모든 論議를 綜合해 보면, 세습은 Mo-Al₂O₃ 촉매의 알루미늄나 표면에 선택적으로 impregnation되어 Brønsted 및 Lewis 酸點을 blocking함으로써 산점의 양을 감소시키는 물론 강도의 변화를 가져오는 동시에 촉매의 M-O 結合력을 弱화시켜 염기성을 증진시키는 역할을 하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 본 研究는 Mo-Al₂O₃ 촉매의 酸點變化에 重點을 둔 것으로 塩基點에 대해서는 未洽한 편이므로 이에 대한 지속적인 연구가 요구된다. 현재 酸點의 강도變化에 대한 研究가 進行中에 있다.

4. 結 論

본 연구에서 나타난 結果를 綜合하면 다음과 같다.

1. IPA 分解反應性は 全般的으로 세습添加에 의해 현저히 감소한다.
2. 세습은 IPA 脱水反應을 억제시키며, 세습첨가량이 증가하면 탈수반응의 活性은 더욱 감소된다.
3. 소량의 세습($\frac{\text{Cs}}{\text{Mo}} \approx 0.9$)이添加되면 IPA 脱水素反應이 촉진되나, 그 이상에서는 세습량에 따라 지속적으로 감소한다.
4. 세습添加量에 따라 프로펜의 選択度는 감소하는 反面, 아세톤의 선택도는 增加한다.
5. 세습첨가량에 따라 촉매의 酸點數는 지속적으로 감소하는 경향을 보이는 한편, 酸點強度의變化가 예상된다.

REFERENCES

1. Segawa, K. and Hall, W.K.: *J. Catal.*, **76**, 133 (1982).
2. Suarez, W.: M.S. Thesis, Univ. of Wisconsin-

- madison, U.S.A..
3. Seo, K.T., Kang, S.C., Kim, H.J. and Moon, S.K. : *Kor. J. Ch. E.*, **2**(2), 163 (1985).
4. Newsome, D.S. : *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **21**, 275 (1980).
5. Ramaswamy, A.V., Sivasanker, S. and Ratnasamy, P. : *J. Catal.*, **42**, 107 (1976).
6. Lycourghiotis, A., Defosse, C., Delanny, F. and Delmon, B. : *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **76**, 2052 (1980).
7. Kordulis, C., Violotis, S. and Lycourghiotis, A. : *J. Less-common Met.*, **84**, 187 (1982).
8. Hombeck, R., Kijensi, J. and Minowski, S. : *Studies Surf. Sci. Catal.*, 595 (1979).
9. Scokart, P.O., Amin, A., Defosse, C. and Rouxhet, P.G. : *J. Phys. Chem.*, **85**, 1406 (1981).
10. Pines, H. and Haag, W.O. : *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2471 (1960).
11. Figoli, N.S., Hillar, S.A. and Parera, M. : *J. Catal.*, **20**, 230 (1971).
12. Scharme, L.D. : *J. Phys. Chem.*, **20**, 2070 (1974).
13. Lycoughiotis, A., Defosse, C., Delannay, F., Lemaitre, J. and Delmon, B. : *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **76**, 1677 (1980).
14. Krylov, O.V. : "Catalysis by Nonmetals," p 70. Academic Press, New York, 1970.
15. Ratnasamy, P., Sharma, D.K. and Sharma, L.D. : *J. Phys. Chem.*, **78**, 2069 (1974).
16. Pott, G.T. and Stock, W.H.J. : "Preparation of Catalysts," p 537. Elsevier, Amsterdam, 1976.
17. Ai, M. and Suzuki, S. : *J. Catal.*, **30**, 362 (1973).
18. Ai, M. : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **49**, 1328 (1976).
19. Ai, M. : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **50**, 355, 2579 (1977).
20. Murakami, Y. : *Shokubai*, **5**, 192 (1963).
21. Kagel, R.O. : *J. Chem. Phys.*, **71**, 844 (1967).
22. Sedlacek, J. and Kraus, M. : *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2**, 57 (1975).
23. Tanabe, K. : "Catalysis Science and Technology", vol. 2 (Anderson, J.R. and Boudart, M., eds.), p. 231, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
24. Eucken, A. and Heuer, K. : *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **196**, 40 (1950).
25. Sanderson, R.T. : "Chemical Bonds and Bond Energy", 2nd Ed., Academic press, New York, 1976.
26. Wang, L. and Hall, W.K. : *J. Catal.*, **66**, 251 (1980).
27. Jeziorowsky, H. and Knozinger, H. : *J. Phys. Chem.*, **83**, 1166 (1979).