

몰리브데나-알루미나 촉매의 세슘添加效果 (II)

문세기 · 김형진 · 임대재 · 서교택

한양대학교 공과대학 화공과
(1986년 2월 25일 접수, 1986년 6월 13일 채택)

Effect of Cesium-additives on Molybdena-Alumina Catalyst (II)

S. K. Moon, H. J. Kim, D. J. Yim and K. T. Seo

Dept. of Chem. Eng., Hanyang University
(Received 25 February 1986; accepted 13 June 1986)

要 約

Molybdena-alumina 촉매의 세슘添加效果를 조사하기 위해 피리딘의 昇溫脫着 및 이소프로필 알코올의 昇溫分解反應을 遂行하였다.

피리딘의 脫着活性化 에너지는 소량의 세슘 ($Cs/Mo=0.41$) 이 添加되었을 때 增加하였고, 그 이상의 범위에서는 세슘량에 거의 무관하였다. 이소프로필 알코올 昇溫分解反應結果는 피리딘의 昇溫脫着 實驗結果를 뒷받침해 주는 동시에 세슘添加가 이소프로필 알코올 分解反應의 速度支配 段階를 變化시키지 못하고 오직 反應性에만 影響을 알려주었다.

이러한 모든 실험결과를 몰리브데나-알루미나촉매의 표면모델에 입각한 촉매의 酸特性的 측면에서 해석한 결과, 좋은 일치를 보였다.

Abstract—The effect of cesium-additives on molybdena-alumina catalyst has been studied using temperature-programmed desorption (TPD) of pyridine and temperature-programmed desorption with decomposition (TPDE) of isopropyl alcohol.

The desorption energy of pyridine was increased significantly with the addition of small amount of cesium (ca. $Cs/Mo=0.41$) and was nearly constant thereafter. The result of TPDE study supported the above phenomena and showed that presence of cesium does not lead to change the rate-determining steps in isopropyl alcohol-decomposition reaction.

These results are consistent with the surface model of molybdena-alumina catalyst.

1. 序 論

最近에 本 研究室에서는 피리딘 吸着量과 이소프로필 알코올 (IPA)의 分解反應性에 대한 實驗結果

로부터 molybdena-alumina ($Mo-Al_2O_3$) 촉매의 酸特性에 미치는 세슘添加效果에 대해 報告한 바 있다 [1]. 이때 세슘添加에 의해 酸點數가 감소하는 것으로 나타났으며, 이와 더불어 酸點의 強度 (Stren-

gth of acid site) 변화가予想되었었다. 그러므로 본 연구에서는 이의 後續 實驗으로서, 세슘添加에 따른 酸点의 強度變化를 조사하는데 重点을 두었으며, 더 나아가 IPA 分解反應機構에 미치는 세슘의 영향을 관찰하고자 한다. 酸点의 強度變化에 대한 정보를 얻기 위한 수단으로 pyridine 의 昇溫脫着 (Temperature-programmed Desorption, TPD) 을 이용하였으며 [2, 3], IPA 分解反應機構 및 酸度變化를 추적하기 위해 IPA 의 昇溫分解反應 (Temperature-programmed Desorption with decomposition, TPDE) 을 병행하였다.

2. 實 驗

2-1. 觸 媒

前報 [1] 에서 사용한 촉매와 동일한 촉매들을 사용하였다. 즉, 平衡吸着法으로 제조된 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 촉매 (7.6 wt % Mo) 와 이에 세슘添加量을 變化시켜 초기함침법 (incipient wetness method)으로 제조한 일련의 세슘含有 몰리브데나-알루미나촉매를 이용하였다. 後者의 세슘含有觸媒들은 $\text{CsMo-Al}_2\text{O}_3(x)$ 로 表示하였다. 여기서 x 는 세슘含有量, 즉 Cs / Mo 무게비를 의미하는 것으로 x 를 變化시킨 4種의 세슘含有觸媒 ($x=0.41, 0.85, 1.54, 2.89$) 를 제조하였다.

2-2. 實驗裝置

본 연구에 사용된 TPD/TPDE 장치의 구조와 각 부분의 명칭을 Fig. 1 에 나타내었다. 본 시스템은 Falconer 와 Schwartz [3] 의 TPD 시스템을 일부改造한 것으로, 感知시스템 (detector system) 에 두대의 가스크로마토그래프를 이용한 점을 특징으로 들 수 있다. 두대의 GC 를 직렬로 연결하므로써 첫번째 GC (GC I) 로는 TPD 스펙트럼을 얻고, 두번째 GC (GC II) 로는 脫着物質을 확인 또는 組成分析을 할 수 있게 하였다. 모든 流路는 stainless tube (1/8", sus 316) 로 제작하였으며, 응축을 방지하기 위하여 약 400 K 로 가열해 주었다. 또한 反應器 (또는 Sample cell) 로부터 detector 에 이르는 流路는 가능한 한 dead volume 을 줄이기 위해 짧게 제작하였다. 반응기로는 소형 pyrex 반응기 ($\phi 7 \text{ mm}$

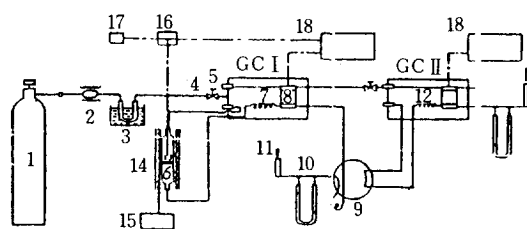


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|--------------------------------------|----------------------------|
| 1. Helium | 11. Soap film flow-meter |
| 2. Copper turning trap | 12. Column (PEG 20M) |
| 3. Liquid nitrogen trap (Zeolite 5A) | 13. Thermocouple (CA) |
| 4. Needle valve | 14. Furnace |
| 5. Injection ports | 15. Temperature programmer |
| 6. Reactor | 16. Wheatstone bridge |
| 7. Empty column | 17. Digital thermometer |
| 8. Thermal conductivity detector | 18. Recorder |
| 9. Gas sampler | |
| 10. Manometer | |

$\times 20 \text{ cm}$) 를 사용하였으며, 2~150 K/min 범위의 昇溫率 (heating rate) 을 유지하면서 온도를 적실적으로 상승시킬 수 있는 소형관형전기로를 제작사용하였다. 이 전기로에는 Temperature-programmer (日本 東京工業株式会社, #7370 & SCR #7337) 를 부착하여 願하는 昇溫率을 선택할 수 있었다. 한편, 촉매층에는 매우 작은 C-A (Chromel-Alumel) 열전대를 삽입하여 정확한 촉매층 온도를 측정하였다. 이때 온도는 디지털온도계로 직접 읽을 수 있을 뿐만 아니라 GC 기록계에 의해서도 온도증가를 기록하게 하였다. 이 기록계에 의한 溫度感知線으로부터 溫度增加의 直線性을 관찰하였다.

확산한계현상 (diffusion limitation) 을 排除하고, 가능한 한 再吸着을 줄이기 위해 [2] 촉매는 소량 (100 mg) 을 사용하였으며, 운반기체인 헬륨의 유속은 25 ml/min 로 고정하였다. 이러한 조건에서 dead volume 에 의해 나타나는 온도차는 5° 이내이었다. 특히 헬륨은 520 K 로 유지되고 있는 activated copper turnings trap 과 molecular sieve trap 을 이용하여 정제하였다.

2-3. 實驗方法

정제된 헬륨기류중에서 촉매를 770 K 로 1시간 처리하고 350 K 로 식힌 다음 각 觸媒에 吸着質을 포화吸着시킨 후 [1] Temperature-programmer 를 작

동시커 一定昇溫率(β)로 觸媒層의 溫度를 線形的으로 770°K까지 상승시키면 온도상승으로 인해 反기체내로 脫着한 物質의 濃度는 GC 1의 Thermal-conductivity detector에 의해 脫着曲線으로 나타나게 된다. 昇溫率로는 5, 10, 15, 20 및 30 K/min를 채택하였다.

피리딘의 경우와는 달리 IPA는 승온조작에 의해 分解反應이 동반되므로, 이 경우에는 GC 1에 의해 미반응 IPA 및 分解生成물의 混合氣體의 스펙트럼(overall spectrum)을 얻고, GC 2로는 GC 1의 流出가스를 주기적으로 분석하여 overall spectrum의 各 溫度에서의 組成을 조사하였다. GC 1은 empty column, GC 2는 polyethylene glycol 1500을 充填한 column을 사용하였다. 이때 사용한 polyethylene glycol 1500으로는 IPA, 프로판, 아세톤 및 물의 分析이 용이하였으나, IPA 分解生成物중의 하나인 水素의 分析이 용이치 않았으므로, 水素스펙트럼은 反기체를 헬륨대신 질소로 대체하고 컬럼충전물을 molecular sieve 5A로 교체하여 얻었다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. TPD

촉매의 酸點強度에 대한 정보를 얻기 위해 Bronsted/Lewis base인 pyridine의 TPD 실험을 수행하였다. 各 觸媒에 대한 피리딘의 전형적인 TPD 스펙트럼은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 단일피크를 갖는 형태로 나타난다. 촉매의 세슘含有量이 커질수록 스펙트럼의 정점에 해당하는 온도(T_m)만이 동일한 승온율에서 약간씩 낮은 온도쪽으로 이동되는 경향을 나타내고 있다(Table 1). 따라서 pyridine이 吸着되는, 촉매산점의 강도는 세슘첨가량이 증가할수록 점차 弱화되는 것으로 예측된다. 그러나 이 현상은, 部分的으로는 各 觸媒에 대한 吸着量의 差異에 의해서 야기될 수 있으므로, 촉매의 산점강도는 동일한 probe molecule의 吸着熱 또는 脫着에너지에 의해 評價되어야 할 것이다[3, 4].

各 觸媒에 대한 피리딘의 TPD 데이터(Table 1)를 Falconer와 Schwartz[3]의 昇溫脫着式에 적용하여 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에 나타난 각 직선의 기울기로부터 脫着에너지를 계산하여 그 결과를 Table 2에 수록하였다. Table 2에서 보는 바

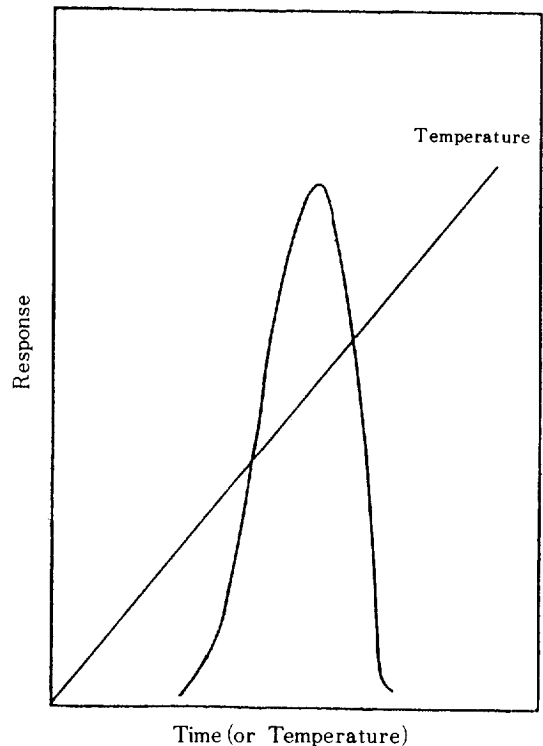


Fig. 2. Typical TPD spectrum of pyridine.

와 같이 피리딘의 脫着에너지는 Mo-Al₂O₃에 소량의 세슘 ($0.41 \leq \text{Cs}/\text{Mo} < 0.85$)이 添加될 때에 한하여 급격히 增加하였고, 그 이상에서는 거의 變化가 없음을 알 수 있다. 이미 언급한 바와 같이, 피리딘의 脫着에너지가 酸點의 강도를 대변한다는 측면에서 볼 때 Mo-Al₂O₃ 촉매의 산점강도는 오직 일정량의 세슘添加에 의해서만 增大될 뿐, 一定量 이상의 세슘첨가에는 無關함을 알 수 있다. 이 結果는

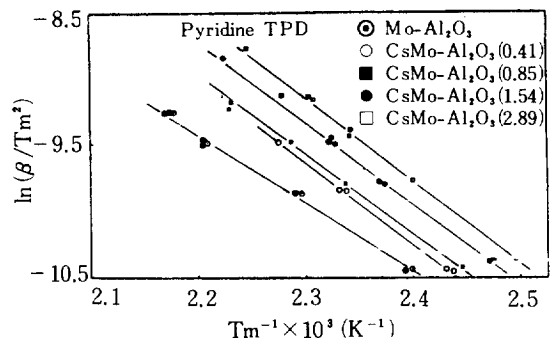


Fig. 3. Plots of $\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ for a series of catalysts.

Table 1. TPD data of pyridine over various catalysts.

Catalyst	Heating rate (K/min)	T _m (K)
Mo-Al ₂ O ₃ oxidized	5	416±0.5
	10	435±1
	15	453±0.5
	20	460±1
CsMo-Al ₂ O ₃ (0.41)	5	410±1
	10	427±1
	15	439
CsMo-Al ₂ O ₃ (0.85)	5	409
	10	427
	15	433
	20	436±2
CsMo-Al ₂ O ₃ (1.54)	5	405±1
	10	421±1
	15	430±1
	20	439
	30	450
CsMo-Al ₂ O ₃ (2.89)	5	396
	10	417
	15	425±1
	20	433±1
	30	439

Table 2. Desorption Energy of pyridine for a series of cesium-containing catalysts.

Catalyst	Desorption Energy* (kcal/mol)	Uptake** (X 10 ² μl/m ² -cat.)
Mo-Al ₂ O ₃	10.5	17.5
CsMo-Al ₂ O ₃ (0.41)	14.3	15.9
CsMo-Al ₂ O ₃ (0.85)	14.0	11.1
CsMo-Al ₂ O ₃ (1.54)	14.2	4.8
CsMo-Al ₂ O ₃ (2.89)	14.1	3.4

*calculated from Fig. 3

**from reference 1

Mo-Al₂O₃ 촉매의性状에 관한 여러 연구결과에 의해 그 妥当性이 비교적 쉽게 설명되어진다. 일반적으로 平衡吸着法 (몰리브덴 함유 용액의 pH 3-6으

로 조절)으로 제조된 酸化 Mo-Al₂O₃ 촉매의 알루미늄 표면에는 7-8개의 몰리브덴原子들로 구성된 molybdena cluster들이 군데군데 분포되어 있으므로, 담지체인 알루미늄 표면에는 많은 부분 (7~8 wt % Mo의 경우 약 50% (5))이 몰리브덴으로 被覆되지 않고 그대로 노출되어 있다 [6, 7]. 이 uncovered alumina portion에 Bronsted 酸点이, 담지된 몰리브덴의 영향에 의해 새롭게 生成되어 既存의 Lewis 酸点과 함께 Bronsted 산점이 共存하게 된다 [6, 8, 9]. 이러한 Mo-Al₂O₃ 촉매에 세습을 첨가시키면, 세습은 molybdena cluster 部位보다는 선택적으로 uncovered alumina portion에 impregnation되며 [1], 특히 세습添加量이 소량일 때는 uncovered alumina portion의 酸性 하이드록실기와 結合하는 性向을 보이고 있다 [10, 11]. 그러므로 소량의 세습이 함유된 촉매, 즉 CsMo-Al₂O₃ (0.41) 촉매에 대한 피리딘吸着熱이 増加한 것은 세습이 알루미늄 표면의 산성 하이드록실기, 즉 Bronsted 산점에 結合하여 Bronsted 산점을 소멸시키므로써 Lewis 산점만이 存在하게 되는데 그 原因이 있는 것으로 보인다. 다시 말해서 L_{py} (Lewis-bound pyridine)보다 비교적 弱하게 吸着되는 B_{py} (Bronsted-bound pyridine) [6]의 영향이 排除되므로써 피리딘의 탈착에너지가 L_{py}와 B_{py}가 共存할 때 보다는 크게 나타난 것으로 볼 수 있다. 또한 一定量 (0.41 ≤ Cs/Mo < 0.85) 이상의 세습이 첨가될 경우에는 세습에 의해 殘存의 Lewis 산점만이 점차적으로 blocking될 것이므로, 세습량의 증가에 따라 피리딘吸着량은 감소 (Table 2) 하더라도, 탈착에너지가 거의 一定한 것은 매우 자연스러운 현상이다.

3-2. TPDE

IPA의 TPD 경우에는 피리딘의 TPD와는 달리, 승온조작시 IPA의 分解反應이 동반되므로 편의상 이때 얻은 스펙트럼을 TPDE 스펙트럼으로 칭하고자 한다.

酸化處理된 세습非添加 Mo-Al₂O₃의 TPDE 스펙트럼은 Fig. 4와 같다. 약 460 K 부근에서 IPA 脫水反應의 生成物인 프로펜의 生成速度가 최대가 되는 반면에, 물은 이 온도에서 관측되기 시작하여 거의 770 K까지 나타나는, 매우 broad한 형태를 갖고 있다. 또한 IPA 脫水素反應의 產物인 아세톤과

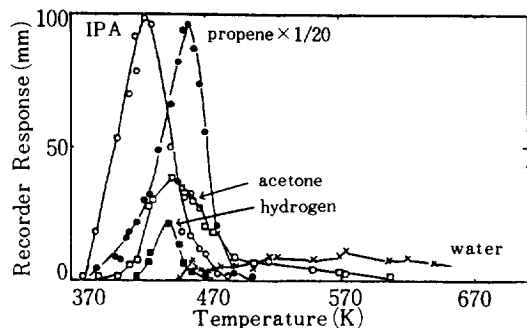


Fig. 4. TPDE spectra over oxidized $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: amount of IPA pulse = $3.5 \mu\text{l}$, $\beta = 15 \text{ K/min}$.

수소스펙트럼의 온도구간은 거의 일치하고 있다. 이는 생성된 물의 脫着과 表面反應 (Surface reaction) 단계가 각각 脫水反應과 脫水素反應의 율속단계임을 명확히 뒷받침하는 것이다. 또한 약 10% 정도의 미반응 IPA가 分解되기 前에 脫着하고 있으나, 吸着된 IPA의 대다수는 410–490K 범위에서 分解反應을 일으키는 것으로 나타나고 있다. 한편, 모든 조건을 일정하게 고정시키고 昇溫率만을 變化시켰을 때에도 전반적으로 Fig. 4와 유사한 경향을 보이고 있으나, 전체적인 온도구간은 다소 이동하고 있다 (Fig. 5, Fig. 6). 이로부터 얻은 승온율 (β)에 따른 각 生成物의 T_m 을 昇溫熱脫着式 [3]에 적용하여 Fig. 7에 도시하였다. 水素는 아세톤과 거의 동일하고, 물은 스펙트럼의 T_m 이 분명치 않으므로 그림에서 除外하였다. 이때 각직선의 기울기로 부

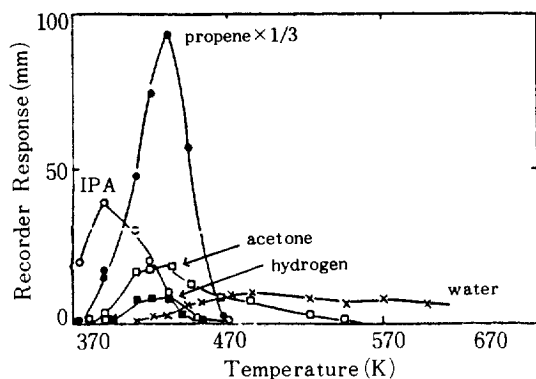


Fig. 5. TPDE spectra over oxidized $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: amount of IPA pulse = $3.5 \mu\text{l}$, $\beta = 5 \text{ K/min}$.

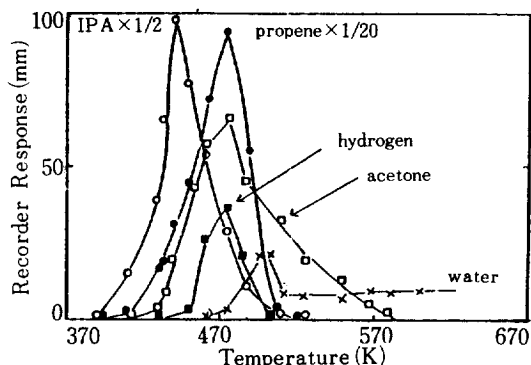


Fig. 6. TPDE spectra over oxidized $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: amount of IPA pulse = $3.5 \mu\text{l}$, $\beta = 30 \text{ K/min}$.

터 계산된 값은 각 물질이 생성되는 反應의 活性化 에너지에 관계된다 [3, 12, 13]. 이러한 觀點에서 보면, 프로펜의 에너지 (16.8 kcal/mol)와 아세톤의 값 (15.0 kcal/mol)은 각각 steady-state kinetics [14]로부터 얻은 脫水反應 活性化에너지 (22.8 kcal/mol)와 脫水素反應에너지 (13.2 kcal/mol)와 일치하여야 할 것이다. 그러나 아세톤의 에너지는 거의 일치하고 있는 반면에, 프로펜은 현저한 차이를 보이고 있다. 이 사실로 보아서도, 아세톤생성 반응은 表面反應段階가 율속단계로 작용하고, 프로펜생성 반응에는 表面反應이 율속단계로 작용하지 않는다는 것을 알 수 있다 [3, 12, 13]. 그러므로 본 결과는 표면반응이 율속단계인 메카니즘을 갖는 反應系의 活性化에너지는 temperature-programming mode에 의해 용이하게 구해진다는 研究結果 [12, 13]와 일치

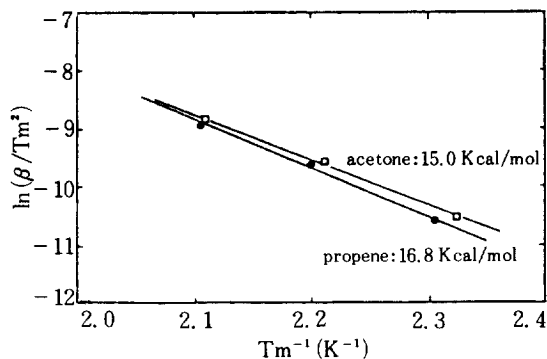


Fig. 7. Thermodesorption plots for TPDE spectra over oxidized $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

하는 것이다.

세습含有量이 다르게 제조된 일련의 세습添加 Mo-Al₂O₃ 촉매에 대한 TPDE 스펙트럼을 Fig. 8-11에 나타내었다. 이 스펙트럼들이 나타내는 가장 뚜렷한 경향은 세습添加 및 添加量의 增加에 따라 生成物(프로펜, 아세톤, 물 및 수소) 스펙트럼의 온도구간이 급격하게 높은 온도쪽으로 이동하다가 일정해지는 반면에 IPA는 변화없이 일정하여 반응개시전에 脱着되는 未反應 IPA의 分率이 증가하는 것이다. 이외에도 서로 다른 반응경로로 부터 生成되는 프로펜과 아세톤의 온도구간이 近似하다는 점이 特記할만 하다. 이러한 생성물 스펙트럼의 이동현상은 酸点의 강도변화에 의해 주로 영향을 받는 것으로 보이나, 이외에도 세습첨가량의 증가에 의한 steric hindrance 또는 산점數의 감소[1]등에도 깊은 관련이 있을 것으로 사료된다. 그러나 현 단계에서는 체계적인 설명이 용이치 않으므로, 앞으로 이 방면의 연구가 지속되어야 될 것이다. IPA의 스펙트럼은 전술한 바와 같이 active site 外의 약한 吸着点에 吸着된 IPA가 反應에 関여하지 못하고 脱着되므로써 비교적 낮은 온도대에서 항상 일정하게 나타나는 것으로 보인다. 또한 서로 近似한 온도구간에서 프로펜과 아세톤의 스펙트럼이 관측되는 것은, 複合的인 原因이 있겠지만 部分的으로는 IPA의 脫水素反應과 脫水反應에 関여하는 酸点이 동일(같은 type 또는 강도가 같은 산점)하기 때문에 나타난 것으로 보인다.

동일한 조건(촉매 및 승온율)에서 IPA 吸着量만을 變化시켰을 때, 즉 초기피복율(θ_0)을 달리했을

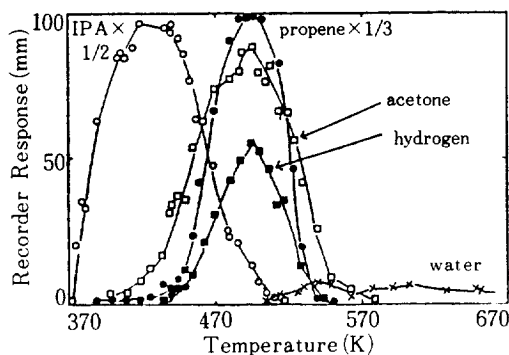


Fig. 8. TPDE spectra over CsMo-Al₂O₃ (0.41)
catalyst: $\beta = 15$ K/min, amount of IPA pulse = 3.1 μ l.

때 IPA 스펙트럼의 형태가 약간 變形된 것 이외에는 별다른 양상은 관측되지 않았다(Fig. 8, 12, 13). IPA의 초기피복율이 약 0.7일때 IPA 스펙트럼의 앞부분이 매우 급격한 경사를 이루고(Fig. 12), θ_0 가

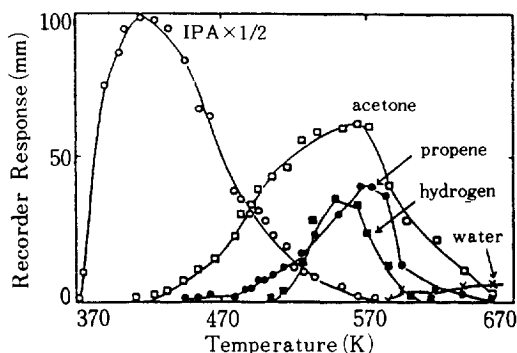


Fig. 9. TPDE spectra over CsMo-Al₂O₃ (0.85)
catalyst: $\beta = 15$ K/min, amount of IPA pulse = 2.3 μ l.

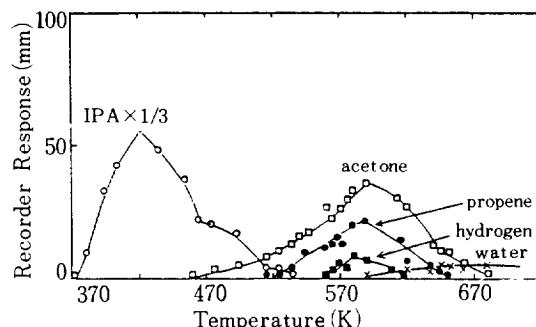


Fig. 10. TPDE spectra over CsMo-Al₂O₃ (1.54)
catalyst: $\beta = 15$ K/min, amount of IPA pulse = 1.5 μ l.

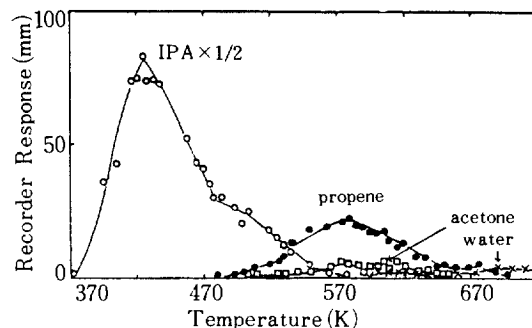


Fig. 11. TPDE spectra over CsMo-Al₂O₃ (2.89)
catalyst: $\beta = 15$ K/min, amount of IPA pulse = 1.2 μ l.

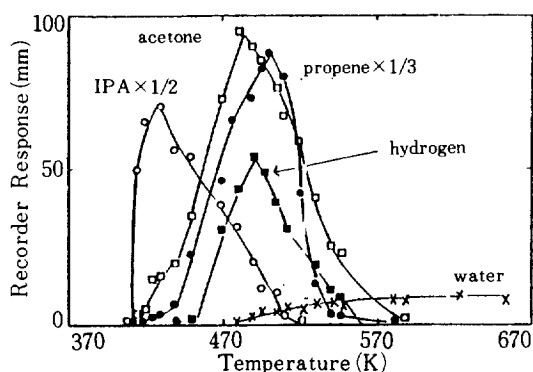


Fig. 12. TPDE spectra over $\text{CsMo-Al}_2\text{O}_3$ (0.41) catalyst: $\beta=15$ K/min, amount of IPA pulse = $2 \mu\text{l}$ ($\theta_0=0.7$).

약 0.3일때는 흡착된 IPA 全量이 反應되어 미반응 IPA가 관측되지 않았다(Fig. 13). 따라서 IPA의 초기 흡착량이 적을 때에는 선택적으로 IPA 분해반응에 유용한 active site(강한 吸着點으로 사료됨)에 吸着하고, active site가 다 채워진 다음에는 약한 흡착점에 吸着하기 때문에 초기 흡착량이 클수록 반응에 관여하지 못하고 탈착하는 미반응 IPA의 分率이 커짐을 알 수 있다. 또한 IPA의 分解反應에 미치는 물의 영향을 조사하였다. Fig. 13에서와 동일한 조건에서 물을 前吸着시켰을 때, Fig. 13에서 관측되지 않았던 IPA가 나타나는 동시에 프로펜과 아세톤의 스펙트럼이 작아짐을 알 수 있다. 이때 프로펜의 감소폭이 아세톤보다는 현저하게 나타나고

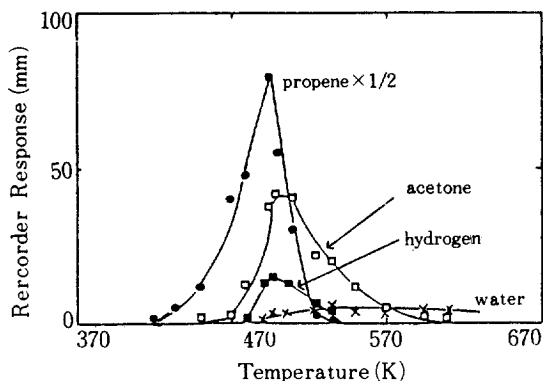


Fig. 13. TPDE spectra over $\text{CsMo-Al}_2\text{O}_3$ (0.41) catalyst: $\beta=15$ K/min, amount of IPA pulse = $0.8 \mu\text{l}$ ($\theta_0=0.3$).

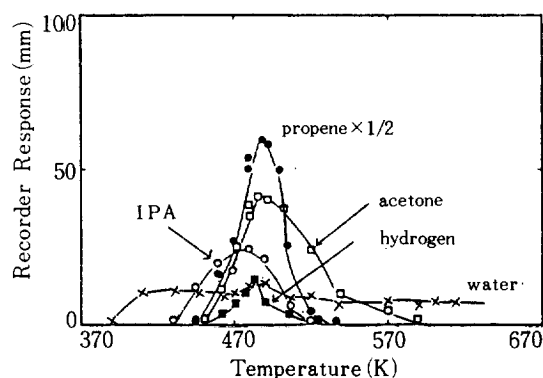


Fig. 14. Effect of water on IPA TPDE: $\beta=15$ K/min, preadsorption of water($0.7 \mu\text{l}$) + IPA($0.8 \mu\text{l}$).

있다(Fig. 14). 예측된 바와 같이 물은 특히 脫水反應의 inhibitor로 작용함을 알 수 있다.

4. 結 論

$\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 촉매 및 이에 세습첨가량을 변화시켜 제조한 일련의 세습함유 촉매에 대한 피리딘의 TPD와 IPA의 TPDE 실험을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 에 소량의 세습이 添加되면 피리딘의 탈착에너지가 크게 증가하나, 그 이상의 범위에서는 세습첨가량이 증가하여도 피리딘의 탈착에너지는 변화되지 않는다.
2. 1의 결과는 주로 Bronsted 산점이 세습에 의해 blocking되므로써 나타나는 酸點形態의 變化에 기인하는 것으로 보인다.
3. 생성된 물의 脫着과 表面反應 단계가 각각 IPA의 脫水反應과 脫水素反應의 율속단계로 작용하고, 이 율속단계는 세습첨가에 의해 변화되지 않는다.
4. IPA 分解生成物 스펙트럼의 온도구간 이동현상은 세습첨가에 의한 산점강도 변화와 깊은 관련이 있는 것으로 사료된다.
5. 물은 특히 IPA 脫水反應의 inhibitor로 작용한다.

REFERENCES

1. Moon, S.K., Kim, H.J., Kang, S.C. and Seo, K.T.: *J.KIChe*, **24**, (1986) To be published.
2. Cvetanovic, R.J. and Amenomiya, Y.: *Adv. Catal.*, **17**, 103 (1967).
3. Falconer, J.L. and Schwartz, J.A.: *Catal. Rev.-Sic. Engr.*, **25** (2), 141 (1983).
4. Somorjai, G.A.: "Chemistry in two dimensions: surfaces", Cornell university press (1981).
5. Sonnemans, J. and Mars, P.: *J. Catal.*, **31**, 209 (1973).
6. Segawa, K. and Hall, W.K.: *J. Catal.* **76**, 133 (1982).
7. Wang, L. and Hall, W.K.: *J. Catal.*, **66**, 251 (1980).
8. Kiviat, F.E. and Petrakis, L.: *J. Phys. Chem.*, **77**, 1232 (1973).
9. Mone, R.: "Preparation of catalysts; Delmon, J.A., Jacobs, P.A. and Poncelet, G. eds.," Elsevier, New York (1976).
10. Lycourghiotis, A., Defosse, C., Delanny, F. and Delmon, B.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **76**, 2052 (1980).
11. Bremer, H., Steinberg, K.H., Glietsch, J., Lusky, K., Werner, U. and Wendlandt, K.D.: *Z. Chem.*, **10**, 161 (1970).
12. Komers, R., Amenomiya, Y. and Cvetanovic, R.J.: *J. Catal.*, **15**, 293 (1969).
13. Madix, R.J.: *CRC Riviews in solid state and material sciences*, **7**, 143 (1978).
14. Seo, K.T., Kang, S.C., Kim, H.J. and Moon, S.K.: *Kor. J. Ch. E.*, **2** (2), 163 (1985).