

지지체와 활성성분 변화에 따른 V-Mo-P 혼합산화물 촉매의 구조적, 전자적 특성에 관한 연구

이인화·김경권*·홍석인

고려대학교 공과대학 화학공학과

* (주)유공

(1989년 1월 15일 접수, 1989년 2월 27일 채택)

A Study on the Geometric and Electronic Characteristics of V-Mo-P Mixed Oxide Catalyst for Different Active Components and Supports

In-Wha Lee, Kyung-koen Kim*, and Suk-In Hong

Department of Chemical Engineering, Korea University

*Youkong Ltd.

(Received 15 January 1989; accepted 27 February 1989)

요 약

γ -알루미나, α -알루미나 혹은 티타니아(아나타제)에 담지된 바나듐-몰리브덴-인 혼합산화물 촉매에 대하여 X-선 회절 분석, FT-IR, 적외선-가시광선 확산반사 스펙트럼을 이용하여 구조적, 전자적 특성을 살펴보았다.

촉매를 공기 분위기에서 고온 소성(450°C, 20시간)함에 따라 V_xO_y 형태로 담지된 바나듐 산화물은 orthorhombic 결정구조를 갖는 V_2O_5 형태로 변화하였고 티타니아에 담지된 경우에는 (010) 평면이 선택적으로 많이 노출되었다.

FT-IR 결과에서 1020 cm^{-1} 에서 관찰되는 $V=O$ 흡수밴드가 $V(1.5\%)/TiO_2$ (소성 후), $V(1.5\%)/\gamma-Al_2O_3$ (소성 후) 및 $V(3\%)/\gamma-Al_2O_3$ (소성 후) 등 바나듐이 단일층으로 형성된 촉매를 제외하고는 모든 촉매에서 관찰되었다. $V(3\%)/\gamma-Al_2O_3$ (소성 후) 촉매에서는 $V(3\%)/TiO_2$ (소성 후) 촉매와는 달리 $V=O$ 흡수영역이 없는 것으로 미루어 적은 양의 바나듐이 $\gamma-Al_2O_3$ 에 담지될 때에는 V_2O_5 의 결정성장이 활성이 없는 바나듐이온으로 형성됨을 알 수 있었다.

적외선 가시광선영역의 확산반사스펙트럼으로부터 소성조건에 관계없이 모든 촉매로부터 O^{2-} 에서 V^{5+} 로의 전하이동에 해당하는 $500\text{ nm}-600\text{ nm}$ 에서의 흡수밴드를 확인하였으며 이 흡수밴드에 해당하는 전이 에너지를 구해 본 결과 담체로서 티타니아를 사용하고 몰리브덴과 인이 첨가된 경우에 2.292 eV 로 가장 높았다.

V^{4+} 를 확인하기 위하여 ESR를 시행하여 본 결과 알루미나에 담지된 경우 초미세구조(hyperfine structure)에 의한 산화되기 어려운 V^{4+} 가 관찰된 반면 티타니아에 담지된 경우에 산화되기 쉬운 singlet의 V^{4+} 가 관찰되었다.

Abstract— Geometric and electronic characteristics of V-Mo-P mixed oxide catalysts supported on $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 (anatase) and $\alpha-Al_2O_3$ have been investigated by using X-ray diffractometer, FT-IR, ESR and UV-visible spectroscopy.

Vanadium oxide in the form of V_xO_y changes to orthorhombic crystalline V_2O_5 by calcining the fresh catalysts in air flow at high temperature (450°C, 20hr) and the (010) face of V_2O_5 is selectively exposed on the surface of TiO_2 support.

According to the results of FT-IR spectra of the catalysts, the V=O stretching mode is observed as absorption band located at 1020 cm^{-1} for calcined catalysts except $V(1.5\%)/TiO_2$ (calcined), $V(1.5\%)/\gamma-Al_2O_3$ (calcined) and $V(3.0\%)/\gamma-Al_2O_3$ (calcined). And the absence of V=O stretching vibration for $V(3.0\%)/\gamma-Al_2O_3$ (calcined), unlike $V(3.0\%)/TiO_2$ (calcined), suggests that at lower V_2O_5 content the V_2O_5 loaded on $\gamma-Al_2O_3$ barely forms surface V=O species but does form inactive vanadium ions.

Regardless of calcination condition, UV-visible diffuse reflectance spectra of catalysts show the absorption band in the 500nm-600nm region which is assigned to a charge-transfer transition from O^{2-} to V^{5+} . And the $VMoP/TiO_2$ catalyst give the largest value(2.292 eV) of the electron transition energy from O^{2-} to V^{5+} . It is shown that the catalyst supported on $\gamma-Al_2O_3$ has a hyperfine structure V^{4+} centers that could not be easily oxidized, on the contrary the catalyst supported on TiO_2 has easily oxidizable V^{4+} centers.

1. 서 론

탄화수소의 부분 산화반응은 Mars와 Krevelen[1]이 제시한 redox 반응기구에 의하여 설명되고 있으나 지지체 및 활성성분의 변화에 따른 반응성과 선택성의 차이는 촉매의 결정구조 및 표면의 전자적 상태와 관련되어 있어 고체물리 혹은 고체화학적 접근이 불가피하다고 본다. 최근 20여년간 고체물리 방면의 발달로 말미암아 촉매자체의 intrinsic, extrinsic property에 대한 많은 연구가 진행되어 왔고 이에 힘입어 촉매 현상에 대한 보다 근본적인 설명을 할 수 있게 되었다. 그러나 지지체와 활성성분의 구성이 복잡한 경우 반응 결과로 나타나는 여러 차이점을 설명하는데는 아직 연구가 미진한 상태에 있다.

촉매의 개발에 있어 보다 기초적인 연구는 오히려 시행착오적인 불필요한 시간을 줄여 줄 수 있다고 생각되며 공학적인 관점에서 다소 동떨어진 접근방법이라 할 지라도 필요한 과제라 아니할 수 없다. 이러한 관점에서 본 연구는 바나듐계 촉매를 C-5 탄화수소로부터 무수말레산을 제조하는데 이용하기 위한 일환으로서 먼저 촉매의 지지체와 활성성분이 특성에 미치는 현상을 살펴 기초적인 자료를 마련하는데 그 목적을 두었다.

바나듐계 혼합산화물 촉매는 C-4 탄화수소 및 벤젠의 기상 산화반응에 의하여 무수말레산을 제조하는데 이용되어 왔으며 C-5 탄화수소의 산화반응에도 좋은 촉매임이 밝혀졌다[2-8].

반응물에 따라 몰리브덴 산화물 및 인 산화물이 첨가되며 이러한 첨가된 활성성분은 무수말레산의 선택성을 증가시킨다고 보고되었다[9].

이러한 선택성의 증가는 지지체에 따라서도 다른 결과를 보여주며 이는 촉매의 활성성분과 지지체와의 상호작용에 기인하는 것으로 알려져 왔고 표면화학과 고

체물리학의 발달로 60년대초부터 많은 연구가 진행되어 왔다.

바나듐 산화물 촉매의 산화반응시 촉매의 격자산소는 반응물과 결합하고 다시 이 촉매는 주위산소에 의해 산화되는 redox mechanism을 따르고 이때 바나듐 산화물의 V=O bond가 중요한 역할을 담당한다고 보고되어 있다[10, 11].

Nakamura 등[12]은 V-P-O 촉매의 구조와 반응성에 중요한 역할을 하는 V=O 결합의 에너지흡수가 1020 cm^{-1} 에서 나타나며, 인의 증가에 따라 바나듐의 평균 원자기가 작아짐을 확인하였다. 부탄의 산화반응시 인의 첨가량은 무수말레산의 선택성에 큰 영향을 미치는데 이는 V^{4+} 와 V^{5+} 의 비율이 변화하는데 기인하는 것으로 알려졌다.

Benjamin [13]등은 V-P-O 촉매를 P:V 비율 0.94에서 1.10까지 변화시켜 가며 제조한 결과, 증가된 인의 양은 산소이동을 억제하여 반응시 환원된 촉매는 재산화시 촉매표면만 산화되고 따라서 촉매내부는 V^{4+} , 표면은 V^{5+} 가 많이 존재하므로 이는 촉매의 활성과 선택도에 큰 영향을 미친다고 보고하였다.

몰리브덴의 경우 프로필렌의 산화반응시 Mo의 첨가량이 증가함에 따라 Mo^{6+} 의 구조가 사면체 구조에서 팔면체 결합구조로 변화함이 보고된 바 있다[14]. Mo=O의 역할에 대해서도 무수말레산의 생성에 기여하는 것은 900 cm^{-1} 에서 나타나는 밴드이며 990 cm^{-1} 에서의 흡수밴드는 어떠한 중요한 역할도 하지 않음이 보고되었다[15].

바나듐계 산화물 촉매의 특성은 활성성분 뿐 아니라 지지체에 의해서도 크게 변화됨이 보고되어 왔다. Akimoto 등[16]은 Al_2O_3 , MgO, SiO_2 , TiO_2 각각의 지지체 V_2O_5 를 담지한 촉매의 ESR 스펙트럼에서 Al_2O_3 와 MgO 지지체상에 생성된 V^{4+} 는 hyperfine

ESR structure를 가지며 산화되기 어려운 반면 SiO_2 지지체상에 형성된 V^{4+} 는 singlet ESR signal을 나타내며 쉽게 산화될 수 있고 V_2O_5 - TiO_2 촉매상에 존재하는 V^{4+} 는 hyperfine structure와 singlet의 ESR 스펙트럼을 나타냈고 singlet인 경우 산소에 의해 쉽게 산화됨을 보고하였다.

Bond 등[17]은 V_2O_5 - TiO_2 촉매에서 X-ray Diffraction, IR, ESR을 이용하여 TiO_2 anatase는 750°C 이상으로 가열하여야 rutile 형태로 변형되며 $\text{V}=\text{O}$ stretching vibration에 의한 에너지흡수가 1020 cm^{-1} 에서, $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ bridge에 의한 에너지흡수가 840 cm^{-1} 에서 넓게 나타남을 알았다. 그리고 77°K 에서 ESR을 이용하여 square pyramidal coordination을 갖는 VO^{+2} 이온의 스펙트럼을 얻었으며 V_2O_5 의 산소결합에 관해서도 보고하였다.

Israel 등[18]은 V_2O_5 담지량이 1.9wt% 이하인 monolayer 촉매와 1.9wt% 이상인 multilayer 촉매를 제조하여 monolayer 표면 바나듐위에 V_2O_5 결정이 형성되며, TiO_2 (anatase) 위의 표면 바나듐과 V_2O_5 결정의 상대적인 양은 TiO_2 (anatase)의 표면적과 V_2O_5 의 양에 의존한다고 보고하였다. 또 V_2O_5 / TiO_2 (anatase)의 X-ray photoelectron spectroscopy 분석으로 담지된 바나듐은 V^{5+} 이며 바나듐 monolayer의 우선적인 형성은 바나듐과 TiO_2 (anatase)와의 강한 상호작용을 나타내고 이 표면 바나듐이 활성점임을 보고하였다.

Inomata 등[19]은 XRD, IR, ESR 등을 이용하여 V_2O_5 와 TiO_2 (anatase), V_2O_5 - TiO_2 (rutile), V_2O_5 / TiO_2 (anatase-rutile) 촉매의 $\text{V}=\text{O}$ stretching vibration, 담지촉매와 비담지촉매 (V_2O_5), 바나듐이온 주위의 산소배치, UV-visible diffuse reflectance spectrum(DRS) 500nm-600nm 사이의 에너지흡수로 O^{2-} 로부터 V^{5+} 로의 charge-transfer transition 존재와 one-electron d-d transition에 대한 600nm-800nm 사이의 에너지흡수가 없는 것으로 보아 V^{4+} 의 양이 적음을 보고하였으며 V_2O_5 의 담지량이 적은 V_2O_5 / γ - Al_2O_3 촉매는 표면 $\text{V}=\text{O}$ 를 형성하지 못하고 비활성의 바나듐이 된다고 하였다. 그리고 지지체 변화에 관계없이 V_2O_5 의 담지량이 증가함에 따라 V^{4+} 에 의한 hyperfine ESR 스펙트럼이 확산됨을 보고하였다.

이와같이 활성성분 혹은 지지체가 바나듐의 상태에 영향을 주는 것 이외에 결정구조에 영향을 미친다는 일련의 연구보고가 있었다.

Vejux 등[20]은 X-ray Diffraction(XRD)과 Electron Microscopy를 이용하여 V_2O_5 - TiO_2 촉매의 결정구조, lattice parameter를 계산하였다.

Gasior 등[21]은 V_2O_5 - TiO_2 촉매에서 XRD를 이용하여 촉매표면에 선택적으로 노출된 V_2O_5 (010) 평면 $\text{V}=\text{O}$ 결합이 부분 산화반응의 활성점이고 V_2O_5 (101) 평면의 intensity와 (010) 평면의 intensity 비 Morphological factor $f(f=I_{101}/I_{010})$ 가 커질수록 산화반응이 일어남을 보고하였다.

이와같은 일련의 연구보고들로부터 몰리브덴 혹은 인이 여러 지지체상에서 바나듐의 결정구조에 영향을 주고 표면의 전자적 상태를 변화시켜 결과적으로 부분 산화반응에 유리하게 작용하는 것을 알 수 있다. 이러한 연구 결과를 토대로 본 연구에서는 몰리브덴과 인이 함께 첨가되는 경우 바나듐 촉매의 구조적, 전자적 특성 변화를 살펴보고자 한다.

2. 실험

2-1. 사용시약

촉매의 활성성분인 V_2O_5 는 Junsei 특급시약을 사용하였으며 $(\text{NH}_3)_2\text{PO}_4$ (MoO_3) $12 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 는 Matheson Coleman & Bell 제품인 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 DSP 제품 H_3PO_4 로서 제조하여 사용하였다.

지지체인 γ - Al_2O_3 는 United catalyst 사 제품을 α - Al_2O_3 는 Junsei 특급시약을 TiO_2 는 Merck 제품을 사용하였으며 X-선 회절분석 결과 각각 γ -형태, α -형태, anatase임을 확인하였다.

촉매 제조방법은 앞서의 보고에 기술되어 있다[22]. 제조된 촉매의 조성과 표면적을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 분석 기기

촉매의 비표면적은 Micromeritics사의 model 2100E로 측정하였으며 결정구조 확인은 Rigaku사의 Geigerflex D/Max series X-ray powder Diffractometer로 시행하였다.

FT-IR은 Bruker IFS-88, ESR은 Varian 회사의 X-band ESR Spectrometer(E112 E-line century series), DRS(Diffuse Reflectance Spectroscopy)는 Shimadzu UV-240을 사용하였고 X선 회절 분석은 $\text{Cu}\alpha$ target과 Ni filter를 사용하였으며 ASTM card상의 분석 결과와 비교하였다.

Table 1. Experimental data for the preparation of oxide catalysts

Catalysts	Active components(g)		Supports(g)			Surface area(m ² /g)	
	V ₂ O ₅	APM*	γ-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	TiO ₂ (a)**	Fresh	Calcined
V/γ-Al ₂ O ₃	6.2		13.8			84.88	58.98
V/TiO ₂	6.2				13.8	2.14	11.12
VMoP/γ-Al ₂ O ₃	1.92	4.28	13.8			119.53	109.14
VMoP/TiO ₂	1.92	4.28			13.8	14.25	7.05
V(1.5%)/TiO ₂	0.3				19.7	8.52	8.38
V(3.0%)/γ-TiO ₂	0.6				19.4	9.19	7.80
V(1.5%)/γ-Al ₂ O ₃	0.3		19.7			172.47	177.38
V(3.0%)/γ-Al ₂ O ₃	0.6		19.4			164.79	180.40
V/α-Al ₂ O ₃	6.2			13.8		6.46	4.56
VMoP/α-Al ₂ O ₃	1.92	4.28		13.8		3.15	2.33

*AMP: ammoniumphosphomolybdate

**TiO₂(a): titanium dioxide (anatase)

3. 실험결과 및 고찰

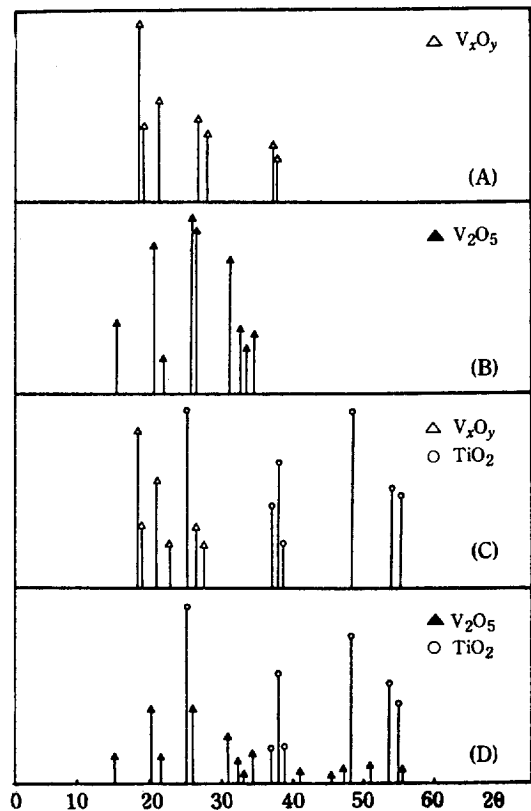
3-1. 제조된 촉매의 비표면적 측정

활성성분의 조성비에 따라 Table 1과 같이 촉매를 제조하였고 BET 법을 이용하여 제조된 촉매들의 비표면적(m²/g)을 측정하였다.

3-2. X-선 회절분석

바나듐을 지지체에 따라 제조한 촉매의 X-선 회절 분석 결과(Fig. 1)를 살펴보면 소성 전의 V/γ-Al₂O₃ (소성 전), V/TiO₂ (소성 전) 촉매에 대해서는 촉매 제조시 옥살산에 녹여 V₂O₅의 형태로 γ-Al₂O₃, TiO₂ 지지체에 담지된 바나듐 산화물은 고온 소성시 V₂O₅ orthorhombic 결정구조를 갖게 되는 것이 V/γ-Al₂O₃ (소성 후), V/TiO₂ (소성 후) 촉매의 X-선 회절분석에 의해 확인되었으며 γ-Al₂O₃ 지지체는 비정질이므로 회절분석시 소성 전후 모두 피크가 나타나지 않았고, TiO₂ (anatase) 지지체는 소성 전후에 관계없이 고유한 피크가 나타나 450℃까지 TiO₂ (anatase)의 결정구조가 변화하지 않음을 알 수 있었다.

그리고 서로 수직인 완전 산화반응의 활성점 V₂O₅ (101)평면과 부분 산화반응의 활성점인 V₂O₅ (010)평면의 intensity 비 f(morphological factor, $f = I_{101}/I_{010}$)는 V/γ-Al₂O₃ (소성 후) 촉매에서 1.095, V/TiO₂ (소성 후) 촉매에서 0.968이었고 이는 지지체를 γ-Al₂O₃에서 TiO₂로 변화시킴에 따라 orthorhombic V₂O₅의 (010)평면이 선택적으로 노출되는 것을 보여 주었다.

**Fig. 1. X-ray diffraction patterns of**

- (A) V/γ-Al₂O₃ (fresh)
- (B) V/γ-Al₂O₃ (calcined)
- (C) V/TiO₂ (fresh)
- (D) V/TiO₂ (calcined).

Fig. 2의 X-선 회절분석 결과를 살펴보면 VMoP/ γ - Al_2O_3 (소성 전), VMoP/ TiO_2 (소성 전) 촉매에 대해서도 마찬가지로 옥살산에 녹여 V_2O_5 의 형태로 지지체에 담지된 바나듐 산화물은 고온 소성시 V_2O_5 orthorhombic 결정구조를 갖게 되는 것이 VMoP/ γ - Al_2O_3 (소성 후), VMoP/ TiO_2 (소성 후) 촉매의 X-선 회절분석에 의해 확인되었다. 그러나 ammoniumphosphomolybdate (APM)는 소성하기 전까지 γ - Al_2O_3 , TiO_2 (anatase)와 구조 변화없이 혼합물 상태로 존재하여 고유피크가 X-선 회절분석에 의해 확인되었으나 450°C 에서 20시간 소성 후에는 암모늄기가 증발되며 결정구조가 크게 변화하여 APM의 고유피크는 없어지고 MoO_3 의 고유피크가 생겨남을 확인할 수 있었다. 또한 인의 존재로 활성의 바나듐과 α - VOPO_4 , β - VOPO_4 , $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 등의 화합물을 이루어 그것에 해당하는 X-선 회절분석 피크를 기대

할 수 있으나 인의 양이 너무 적고 상대적으로 V_2O_5 , MoO_3 , TiO_2 (anatase) 등의 피크 강도가 커서 인에 의한 촉매 구조적 특성은 확인하기 어려웠다.

그리고 VMoP/ γ - Al_2O_3 (소성 후) 촉매에서 morphological factor $f=1.686$, VMoP/ TiO_2 (소성 후) 촉매에서 $f=1.173$ 으로 γ - Al_2O_3 보다 TiO_2 가 orthorhombic V_2O_5 의 (010)평면 선택적 노출에 유리함을 나타내고 있다.

Fig. 3의 X-선 회절분석 결과를 살펴보면 monolayer 촉매 V(1.5%)/ TiO_2 (소성 전), V(1.5%)/ TiO_2 (소성 후)와 1-2 layer 촉매 V(3.0%)/ TiO_2 (소성 전), V(3.0%)/ TiO_2 (소성 후)는 소성 전후에 관계없이 TiO_2 (anatase)의 고유피크만 나왔을 뿐 바나듐 산화물에 대한 어떠한 피크도 나타나지 않았으나 이는 Inomata 등[19]의 결과와 잘 일치하며 X-선 회절분석으로 미량의 바나듐 산화물 감지가 어려움을 보

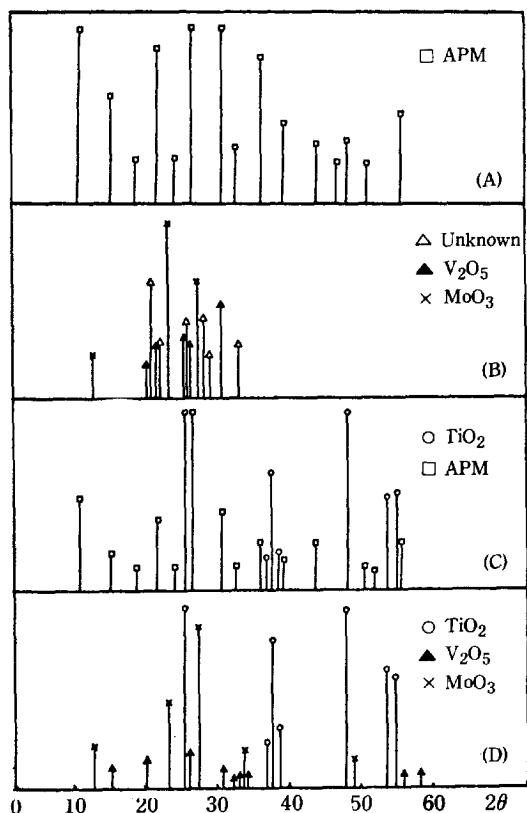


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of

- (A) VMoP/ γ - Al_2O_3 (fresh)
- (B) VMoP/ γ - Al_2O_3 (calcined)
- (C) VMoP/ TiO_2 (fresh)
- (D) VMoP/ TiO_2 (calcined).

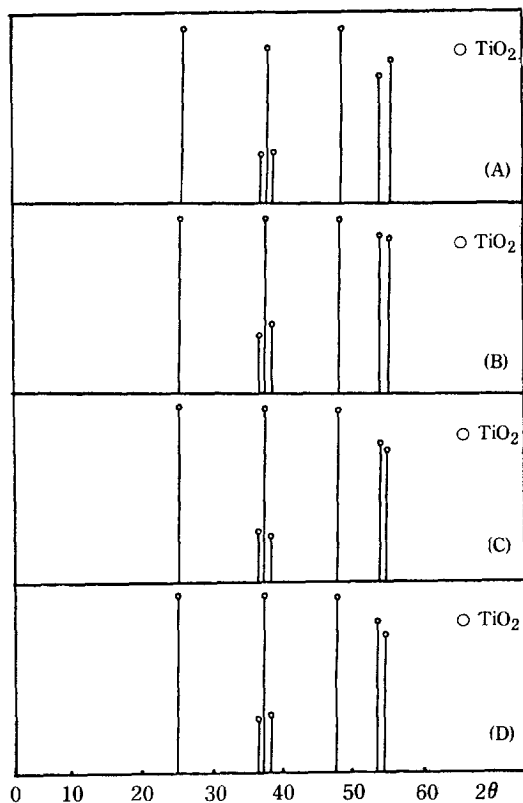


Fig. 3. X-ray diffraction of patterns of

- (A) V(1.5%)/ TiO_2 (fresh)
- (B) V(1.5%)/ TiO_2 (calcined)
- (C) V(3.0%)/ TiO_2 (fresh)
- (D) V(3.0%)/ TiO_2 (calcined).

여 주었다.

그리고, 지지체를 γ - Al_2O_3 로 변화시킨 monolayer 촉매 V(1.5%)/ γ - Al_2O_3 (소성 전), V(1.5%)/ γ - Al_2O_3 (소성 후)와 1-2 layer 촉매 V(3.0%)/ γ - Al_2O_3 (소성 전), V(3.0%)/ γ - Al_2O_3 (소성 후)도 역시 비정질의 γ - Al_2O_3 에 대한 background 만 나왔을 뿐 바나듐 산화물에 대한 고유피크를 확인할 수 없었다. X-선 회절분석 그래프상에는 γ - Al_2O_3 에 대한 background 만 나타났다.

Fig. 4를 살펴보면 소성 전 V/ α - Al_2O_3 (소성 전), 소성 후 V/ α - Al_2O_3 (소성 후)의 X-선 회절분석 결과 V_2O_5 의 형태로 α - Al_2O_3 지지체에 담지된 바나듐 산화물은 고온 소성시 V_2O_5 orthorhombic 결정구조를 갖게 되는 것을 확인할 수 있었으며 α - Al_2O_3 는 소성 전후에 관계없이 고유피크가 나타났다. 이는 몰리브덴과 인이 첨가된 VMoP/ α - Al_2O_3 (소성 전), VMoP/ α - Al_2O_3 (소성 후) 촉매의 X-선 회절분석시

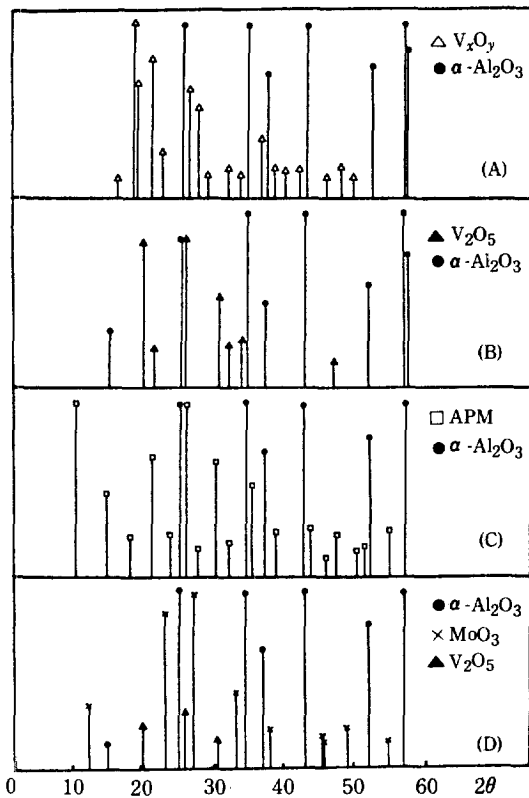


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of

- (A) V/ α - Al_2O_3 (fresh)
- (B) V/ α - Al_2O_3 (calcined)
- (C) VMoP/ α - Al_2O_3 (fresh)
- (D) VMoP/ α - Al_2O_3 (calcined).

Table 2. Morphological factors of the calcined catalysts

V-oxide Catalysts	$f = I_{101}/I_{010}$	V-Mo-P Oxide Catalysts	$f = I_{101}/I_{010}$
V/ γ - Al_2O_3	1.095	VMoP/ γ - Al_2O_3	1.686
V/ TiO_2	0.968	VMoP/ TiO_2	1.173
V/ α - Al_2O_3	1.025	VMoP/ α - Al_2O_3	1.339

에도 같은 결과를 보여 주었고 촉매에 몰리브덴과 인을 첨가시키는 APM은 고온 소성시 MoO_3 로 분해되었으나 미량의 인에 의한 촉매 구조적 특성은 역시 확인하기 어려웠다.

그리고 V/ α - Al_2O_3 (소성 후)와 VMoP/ α - Al_2O_3 (소성 후) 촉매의 morphological factor는 각각 1.025, 1.339이었으며 소성된 각 촉매의 morphological factor를 Table 2에 실었다.

Table 2에 나타난 소성된 촉매의 morphological factor를 살펴보면 바나듐 산화물 촉매 중에서는 V/ TiO_2 (소성 후), 바나듐-몰리브덴-인 혼합산화물 촉매 중에서는 VMoP/ TiO_2 (소성 후)의 f 값이 가장 작으므로 이들 두 촉매가 V_2O_5 의 (010)평면을 선택적으로 많이 노출시켜 부분 산화반응에 유리할 것으로 예측되며 바나듐 산화물 촉매와 바나듐-몰리브덴-인 혼합산화물 촉매의 정량적인 f 값 비교를 생각할 수 있겠으나 이들 촉매의 지지체에 담지된 V_2O_5 의 절대량이 다르므로 주의하여야 한다.

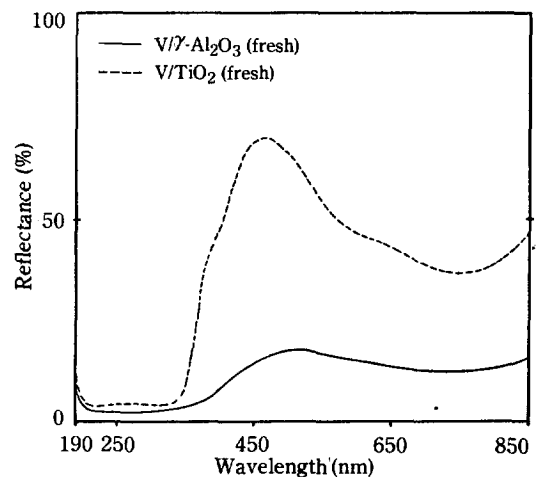


Fig. 5. UV-visible diffuse reflectance spectra of V/ γ - Al_2O_3 (fresh) and V/ TiO_2 (fresh).

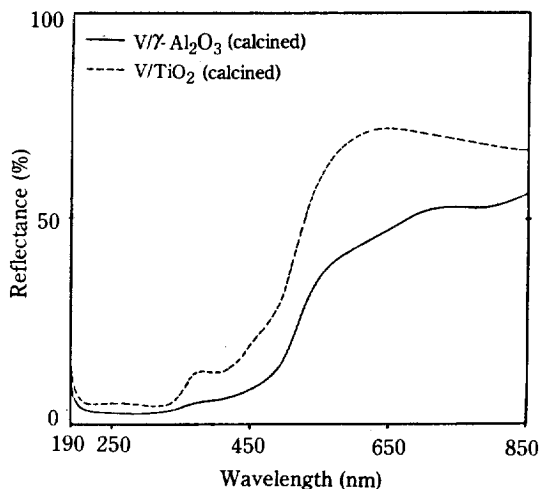


Fig. 6. UV-visible diffuse reflectance spectra of $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcined) and V/TiO_2 (calcined).

3-3. UV-visible Diffuse Reflectance Spectra(DRS)

Fig. 5와 6을 살펴보면 소성 전의 $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (소성 전), V/TiO_2 (소성 전)는 파장 475 nm, 445 nm에서 각각 흡수 스펙트럼이 나타났으나, 소성 후의 $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (소성 후)는 710 nm에서 일차 흡수 스펙트럼, 570 nm에서 이차 흡수 스펙트럼이 나타났으며 V/TiO_2 (소성 후)는 565 nm에서 흡수 스펙트럼이 나타났다.

즉, 소성 후에는 500 nm-600 nm 사이의 charge-transfer transition 영역[21]의 흡수 스펙트럼으로 보아 O^{2-} 에서 V^{5+} 로의 전하이동이 있음을 알 수 있었다. 그리고 710 nm에서의 약한 일차 흡수 스펙트럼은 600 nm-800 nm 사이의 one-electron d-d transition 영역에 해당되는 것으로 약간의 V^{4+} 가 존재함을 시사하여 주었다.

Fig. 7과 8을 보면 소성 전의 $\text{VMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (소성 전), VMoP/TiO_2 (소성 전)는 파장 540 nm, 525 nm에서 각각 흡수 스펙트럼이 나타났으나 소성 후의 $\text{VMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (소성 후), VMoP/TiO_2 (소성 후)는 555 nm, 540 nm에서 각각 흡수 스펙트럼이 나타났다. 이것으로 보아 물리브덴과 인이 첨가되면 소성 전후에 관계없이 500 nm-600 nm 사이에서 흡수 스펙트럼이 나타나며 소성시킨 촉매 $\text{VMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (소성 후), VMoP/TiO_2 (소성 후)에 있어서는 O^{2-} 에서 V^{5+} 로의 전하이동이 존재함을 알 수 있었다.

그러나, 소성 전의 촉매 $\text{VMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (소성 전), VMoP/TiO_2 (소성 전)에 대해서는 혼합물 상태

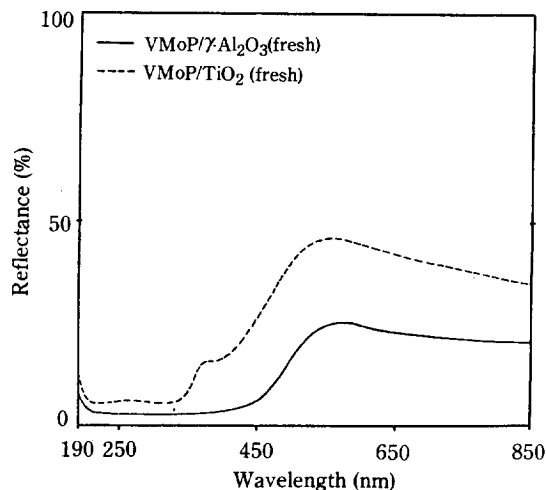


Fig. 7. UV-visible diffuse reflectance spectra of $\text{VMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fresh) and VMoP/TiO_2 (fresh).

로 담지된 ammoniumphosphomolybdate (APM)에 의해 500 nm-600 nm에서 흡수가 일어난 것으로 볼 수 있으며 이는 지지체인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 TiO_2 그리고, 활성 성분인 V_2O_5 를 제외한 ammoniumphosphomolybdate (APM)만의 Diffuse Reflectance Spectrum 흡수영역이 500 nm-600 nm인 것으로 확인할 수 있었다. 그리고 600 nm-800 nm 사이의 one-electron d-d transition 영역이 없는 것으로 보아 V^{4+} 가 거의 존재하지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 9와 10에서 소성 전의 $V(1.5\%)/\text{TiO}_2$ (소성 전), $V(3.0\%)/\text{TiO}_2$ (소성 전)는 파장 500 nm, 520

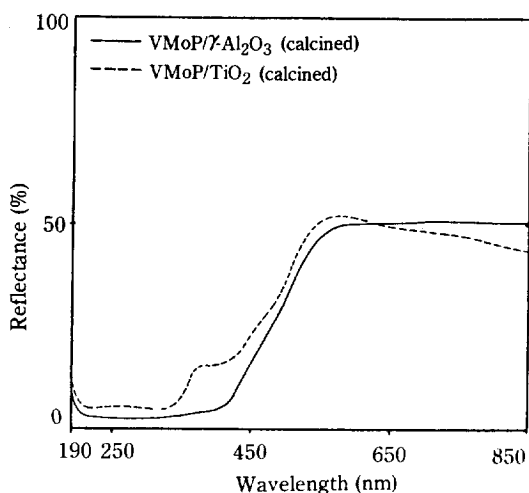


Fig. 8. UV-visible diffuse reflectance spectra of $\text{VMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcined) and VMoP/TiO_2 (calcined).

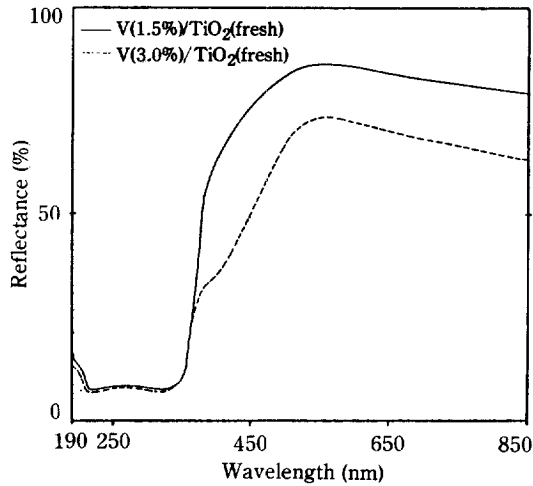


Fig. 9. UV-visible diffuse reflectance spectra of V(1.5%)/TiO₂(fresh) and V(3.0%)/TiO₂(fresh).

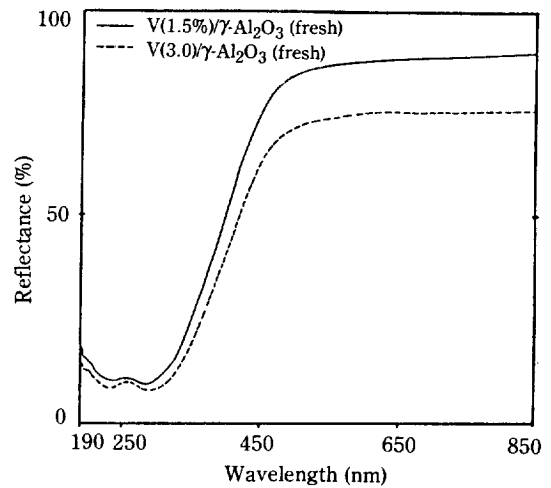


Fig. 11. UV-visible diffuse reflectance spectra of V(1.5%)/γ-Al₂O₃(fresh) and V(3.0%)/γ-Al₂O₃(fresh).

nm에서 각각 흡수 스펙트럼이 나타났으나 소성 후의 V(1.5%)/TiO₂(소성 후), V(3.0%)/TiO₂(소성 후)는 각각 545 nm, 580 nm에서 흡수 스펙트럼을 얻었다. 즉 TiO₂ 지지체의 바나듐 monolayer와 1-2 layer 촉매는 소성 전후에 관계없이 500 nm-600 nm의 charge-transfer transition 영역의 흡수 스펙트럼이 존재하였다. 이는 소성된 촉매 V(1.5%)/TiO₂(소성 후), V(3.0%)/TiO₂(소성 후)에 대해서는 O²⁻에서 V⁵⁺로의 전하이동이 있음을 보여 주는 것이지만 소성 전 촉매 V(1.5%)/TiO₂(소성 전), V(3.0%)/TiO₂

(소성 전)에 대해서는 O²⁻에서 V⁵⁺로의 전하이동을 나타내는 것이라고는 생각되지 않으며 V/TiO₂의 multilayer 촉매와 비교하여 볼 때 소성 전 미량의 바나듐 산화물은 TiO₂(anatase) 지지체와의 강한 상호작용 때문에 500 nm-600 nm의 흡수 스펙트럼 영역이 나타난 것으로 보여졌다.

Fig. 11과 12를 살펴보면 소성 전의 V(1.5%)/γ-Al₂O₃(소성 전), V(3.0%)/γ-Al₂O₃(소성 전)는 파장 470 nm, 472 nm에서 각각 흡수 스펙트럼이 나타났고, 소성 후의 V(1.5%)/γ-Al₂O₃(소성 후), V(3.0%

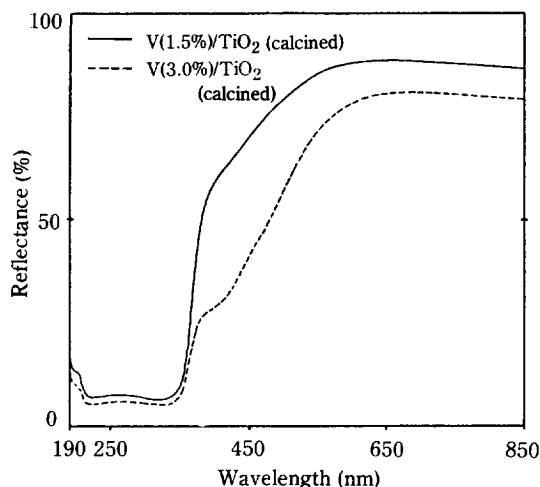


Fig. 10. UV-visible diffuse reflectance spectra of V(1.5%)/TiO₂(calcined) and V(3.0%)/TiO₂(calcined).

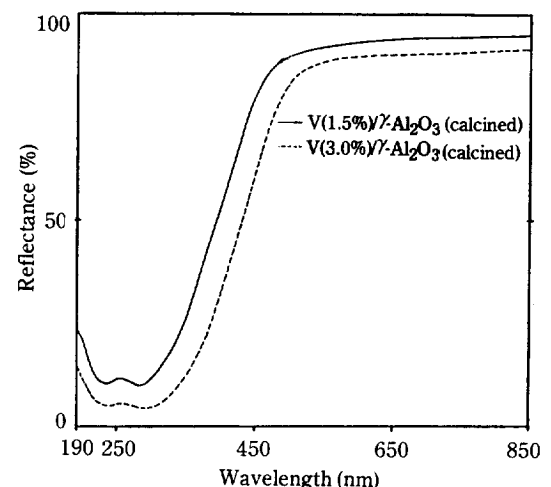


Fig. 12. UV-visible diffuse reflectance spectra of V(1.5%)/γ-Al₂O₃(calcined) and V(3.0%)/γ-Al₂O₃(calcined).

0%)/ γ - Al_2O_3 (소성 후)는 470 nm와 495 nm에서 각각 흡수 스펙트럼을 얻었다. 이는 TiO_2 지지체와는 다른 결과이며, 소성 전후에 관계없이 γ - Al_2O_3 지지체상의 바나듐 monolayer와 1-2 layer 촉매는 γ - Al_2O_3 지지체 표면에 비활성의 바나듐 산화물 생성으로 인해 500 nm-600 nm 사이의 O^{2-} 에서 V^{5+} 로의 전하이동을 나타내는 흡수 스펙트럼이 존재하지 않으며 이것은 V/ γ - Al_2O_3 multilayer 촉매와 비교하여 볼 때 γ - Al_2O_3 지지체 표면에 먼저 비활성의 바나듐 산화물이 생성되고 그 위에 활성을 갖는 바나듐 산화물이 형성됨을 추측할 수 있게 하여 주었고 이는 Inomata[19] 등의 결과와도 잘 일치하였다.

Fig. 13과 14를 보면 V/ α - Al_2O_3 (소성 전), V/ α - Al_2O_3 (소성 후)는 파장 495 nm, 570 nm에서 각각 흡수 스펙트럼이 나타났으며 이는 V/ γ - Al_2O_3 , V/ TiO_2 와 마찬가지로 소성 후에만 O^{2-} 에서 V^{5+} 로의 charge-transfer transition이 나타남을 알 수 있었다. 또한 소성 전 VMoP/ α - Al_2O_3 (소성 전), 소성 후 VMoP/ α - Al_2O_3 (소성 후)는 파장 520 nm, 550 nm에서 각각 흡수 스펙트럼을 얻어 γ - Al_2O_3 , TiO_2 지지체에서와 마찬가지로 α - Al_2O_3 지지체상에서도 물리브덴과 인이 첨가되면 소성 전후에 관계없이 500 nm-600 nm 사이에서 흡수 스펙트럼이 나타남을 확인하였다. 이는 소성시킨 촉매 VMoP/ α - Al_2O_3 (소성 후)에 있어서는 O^{2-} 에서 V^{5+} 로의 전하이동이 있음을 나타내는 것이며 소성 전의 촉매 VMoP/ α - Al_2O_3 (소성 전)에 있어서는 혼합물 상태로 담지된 ammonium-

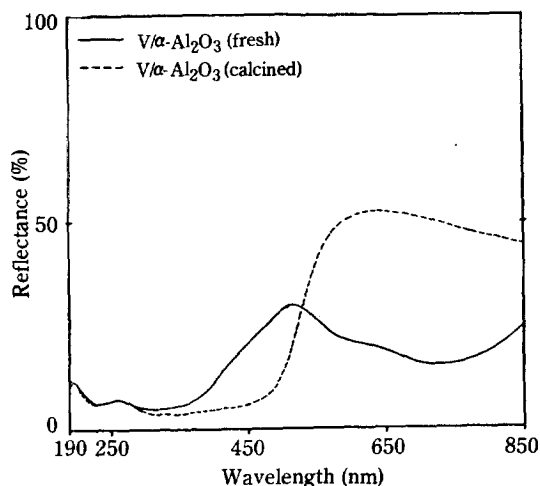


Fig. 13. UV-visible diffuse reflectance spectra of V/ α - Al_2O_3 (fresh) and V/ α - Al_2O_3 (calcined).

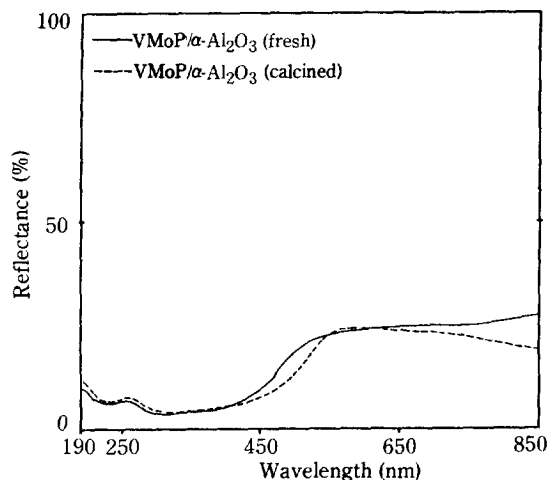


Fig. 14. UV-visible diffuse reflectance spectra of VMoP/ α - Al_2O_3 (fresh) and VMoP/ α - Al_2O_3 (calcined).

phosphomolybdate (APM)에 의해 500 nm-600 nm에서 흡수 스펙트럼이 나타난 것이다. 그리고, 600 nm-800 nm 사이의 one-electron d-d transition 영역이 없는 것으로 보아 V^{4+} 가 거의 존재하지 않음을 보여주고 있다.

각 촉매에 대한 Diffuse Reflectance Spectrum으로부터 valence band에서 conduction band로의 transition energy (E_T)를 구해 Table 3에 실었다.

Table 3에서 보는 바와 같이 실제 반응에 사용하고 있는 소성된 촉매 V/ γ - Al_2O_3 (소성 후), V/ TiO_2 (소성 후), V/ α - Al_2O_3 (소성 후), VMoP/ γ - Al_2O_3 (소성 후), VMoP/ TiO_2 (소성 후), VMoP/ α - Al_2O_3 (소성 후)들의 전이 에너지 값은 바나듐 산화물 촉매 중에서는 V/ TiO_2 (소성 후), 바나듐-물리브덴-인 혼합

Table 3. Transition energies of O^{2-} to V^{5+} for the prepared catalysts

Catalysts	E_T (fresh)		E_T (calcined)	
	nm	eV	nm	eV
V/ γ - Al_2O_3	475	2.606	570	2.171
V/ TiO_2	445	2.781	565	2.191
VMoP/ γ - Al_2O_3	540	2.292	555	2.230
VMoP/ TiO_2	525	2.358	540	2.292
V(1.5%)/ TiO_2	500	2.475	545	2.271
V(3.0%)/ TiO_2	520	2.380	580	2.134
V(1.5%)/ γ - Al_2O_3	470	2.633	470	2.633
V(3.0%)/ γ - Al_2O_3	472	2.622	495	2.500
V/ α - Al_2O_3	495	2.500	570	2.171
VMoP/ α - Al_2O_3	520	2.380	550	2.250

산화물 촉매중에서는 VMoP/TiO₂(소성 후)에 대해서 가장 크며 이러한 높은 전이 에너지는 완전 산화반응을 억제하여 부분 산화반응에 유리할 것으로 생각된다.

3-4. FT-IR(Fourier Transform-IR) Spectra

Fig. 15에서 보는 바와 같이 소성 전의 V/ γ -Al₂O₃(소성 전), V/TiO₂(소성 전)는 나타난 바와 같이 V₂O₅를 환원제인 옥살산에 용해시켰으므로 V₂O₅의 전형적인 V=O stretching vibration이 나타나지 않았으나 고온 소성 후 V/ γ -Al₂O₃(소성 후), V/TiO₂(소성 후)는 각각 1020 cm⁻¹에서 V⁵⁺=O stretching vibration이 나타나므로 고온 소성시 V₂O₅ 결정성장으로 V=O 결합이 생겨남을 알 수 있었고 TiO₂(anatase) 지지체상에서 더욱 강한 V⁵⁺=O stretching vibration이 나타나 V₂O₅는 비정질의 γ -Al₂O₃보다 TiO₂(anatase)와 강한 상호작용이 존재함을 추측할 수 있다. 또한 소성 전의 VMoP/ γ -Al₂O₃(소성 전), VMoP/TiO₂(소성 전) 촉매는 모두 V₂O₅를 용해시킨 후 몰리브덴과, 인이 첨가되어 V⁵⁺=O stretching vibration이 나타나지 않았고 고온 소성 후 VMoP/ γ -Al₂O₃(소성 후), VMoP/TiO₂(소성 후) 촉매는 모두 V⁵⁺=O stretching vibration에 의한 약한 흡수밴드가 1020 cm⁻¹에서 나타나 고온 소성시 V=O 결합이 생겨남을 확인할 수 있었다.

Fig. 16을 살펴보면 바나듐 monolayer V(1.5%)/

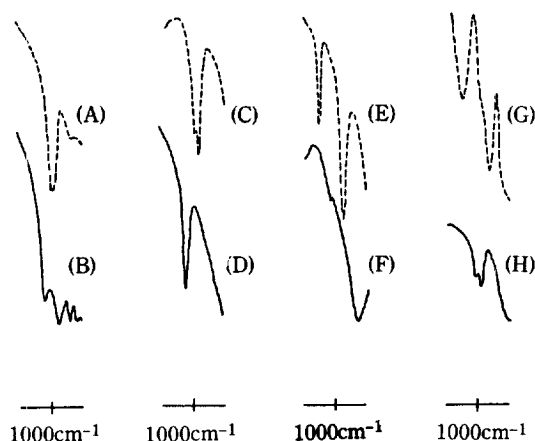


Fig. 15. FT-IR spectra of

- (A) V/ γ -Al₂O₃ (fresh) (B) V/ γ -Al₂O₃ (calcined)
- (C) V/TiO₂ (fresh) (D) V/TiO₂ (calcined)
- (E) VMoP/ γ -Al₂O₃ (fresh)
- (F) VMoP/ γ -Al₂O₃ (calcined)
- (G) VMoP/TiO₂ (fresh)
- (H) VMoP/TiO₂ (calcined).

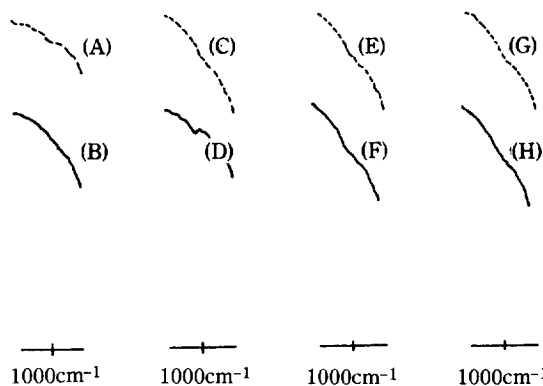


Fig. 16. FT-IR spectra of

- (A) V(1.5%)/TiO₂ (fresh)
- (B) V(1.5%)/TiO₂ (calcined)
- (C) V(3.0%)/TiO₂ (fresh)
- (D) V(3.0%)/TiO₂ (calcined)
- (E) V(1.5%)/ γ -Al₂O₃ (fresh)
- (F) V(1.5%)/ γ -Al₂O₃ (calcined)
- (G) V(3.0%)/ γ -Al₂O₃ (fresh)
- (H) V(3.0%)/ γ -Al₂O₃ (calcined).

TiO₂(소성 전), V(1.5%)/TiO₂(소성 후) 촉매에서는 소성 전후에 관계없이 1020 cm⁻¹에서의 V⁵⁺=O 흡수밴드를 확인할 수 없었으나, 바나듐 1-2 layer 촉매에서는 V(3.0%)/TiO₂(소성 전)를 고온 소성한 V(3.0%)/TiO₂(소성 후)에 대해 V⁵⁺=O stretching vibration에 의한 약한 흡수밴드가 1020 cm⁻¹에서 나타남을 알 수 있었다. 그러나 γ -Al₂O₃를 지지체로 사용한 바나듐 monolayer V(1.5%)/ γ -Al₂O₃(소성 전), V(1.5%)/ γ -Al₂O₃(소성 후) 바나듐 1-2 layer V(3.0%)/ γ -Al₂O₃(소성 전), V(3.0%)/ γ -Al₂O₃(소성 후)에 대해서는 V⁵⁺=O 흡수밴드를 확인할 수 없었다. 그러므로 지지체 표면에 담지되는 초기 바나듐 산화물은 TiO₂(anatase) 지지체와 강한 상호작용이 존재함을 알 수 있다.

끝으로 Fig. 17을 보면 소성 전 V/ α -Al₂O₃(소성 전) 촉매에서도 역시 1020 cm⁻¹에서의 V⁵⁺=O stretching vibration을 확인할 수 없었으나 고온 소성한 V/ α -Al₂O₃(소성 후) 촉매는 V/TiO₂(소성 후)와 비슷한 형태의 V⁵⁺=O 흡수밴드를 확인할 수 있었다. 또 VMoP/ α -Al₂O₃(소성 전)도 고온으로 소성하여야만 V⁵⁺=O 흡수밴드를 갖는 VMoP/ α -Al₂O₃(소성 후)로 변화됨을 알 수 있었다.

3-5. ESR(Electron Spin Resonance) Spectra

소성된 촉매 V/ γ -Al₂O₃(소성 후)에 대해서는 Fig.

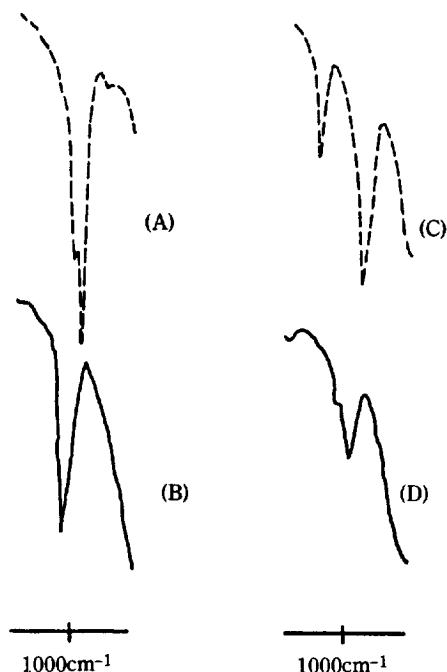
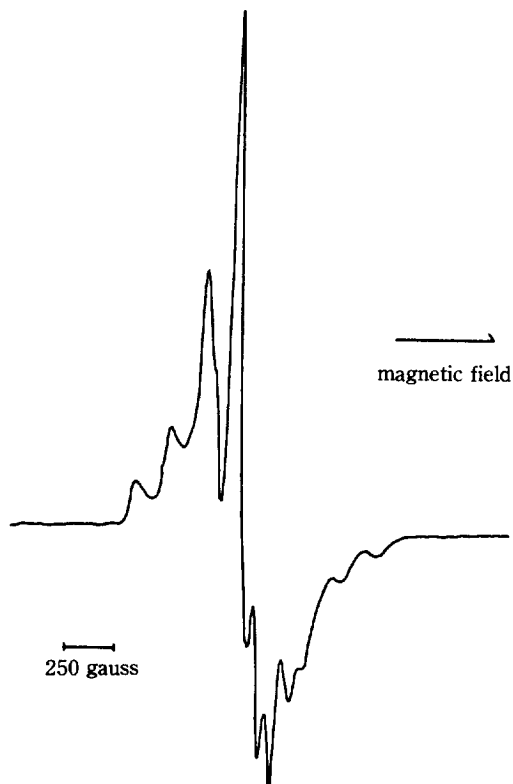


Fig. 17. FT-IR spectra of
 (A) $V/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fresh)
 (B) $V/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcined)
 (C) $\text{VMoP}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fresh)
 (D) $\text{VMoP}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcined).

7의 DRS로부터 V^{4+} 의 존재를 확인할 수 있었다. 즉 V^{4+} 는 $(Ar)4s3d$ 의 전자배치에서 d-궤도에 전자 1개가 남은 상태이므로 이 전자에 의해 one-electron d-d transition 영역의 600 nm-800 nm에서 에너지 흡수가 있었다. 이러한 V^{4+} 는 쌍을 이루지 못한 짝없는 전자(unpaired electron)가 있어 상자성(paramagnetic)을 띠게 되므로 ESR에 의해 감지할 수 있으나 V^{5+} , Mo^{6+} 와 Mo^{4+} [Mo의 전자배치; $(Kr)5s4d$] 등은 짝없는 전자가 없으므로 반자성을 갖게 되어 ESR에 의해 감지되지 않는다. Fig. 18은 촉매 $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (소성 후)의 ESR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 즉 이 결과는 상자성 공명 대상의 전자가 핵스핀과 상호작용을 하므로써 생긴 초미세 구조(hyperfine structure)에 의한 스펙트럼으로 VO_2 의 ESR 스펙트럼과 유사하며 V^{4+} 의 존재를 나타내는 것이다. 이러한 hyperfine ESR structure의 V^{4+} 는 산소에 의해 쉽게 산화되지 않는데 이는 작은 pore가 많은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 지지체 내에서 열전달과 물질전달의 영향으로 산소의 diffusion이 어렵기 때문일 것으로 추측된다.

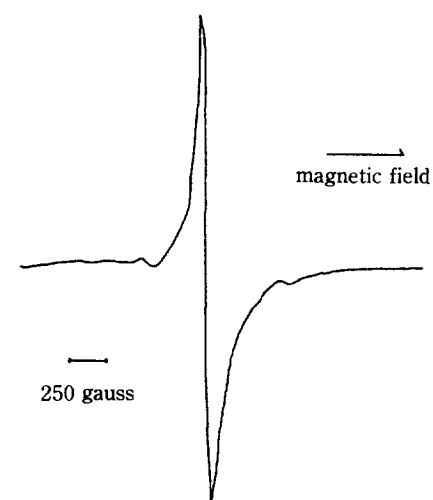
Fig. 19는 V/TiO_2 (소성 후)의 ESR 스펙트럼으로



Scan Range	10 KG
Field Set	5 KG
Modulation Amp.	$1.25 \times 10G$
Modulation Freq.	100 KHz
Receiver Gain	1.6×10
Microwave Power	12 dB (12.7mV)
Microwave Freq.	9.512 GHz

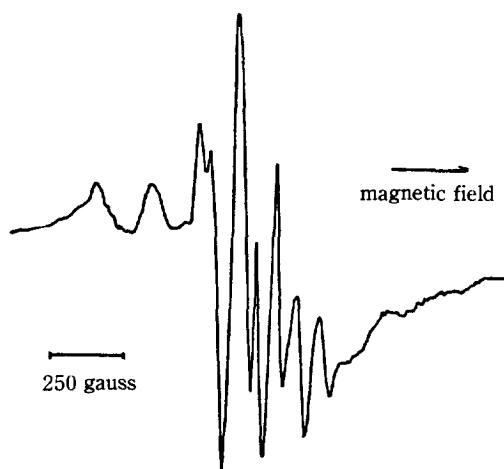
Fig. 18. ESR spectra and conditions for $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcined).

Fig. 18과는 달리 singlet의 signal을 얻었다. 이것은 TiO_2 지지체상에서 DRS로도 감지할 수 없었던 V^{4+} 의 존재를 확인한 것으로 고온 소성된 촉매에도 V^{4+} 가 미량 남아있음을 보여주는 것이다. Singlet의 V^{4+} 는 h. f. s.의 V^{4+} 와는 달리 산소에 의해 쉽게 산화되는데 이상의 결과는 Tarama 등[11]과 Echigoya 등[16]의 결과와 잘 일치하였다. Fig. 20은 촉매 $\text{VMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (소성 후)의 ESR 스펙트럼으로 $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (소성 후)의 스펙트럼보다 h. f. s. splitting이 더욱 분명하게 나타났는데 이는 고온 소성 후에도 상자성의 V^{4+} , Mo^{6+} , Mo^{3+} 가 존재함을 시사하는 것이었다. 즉 촉



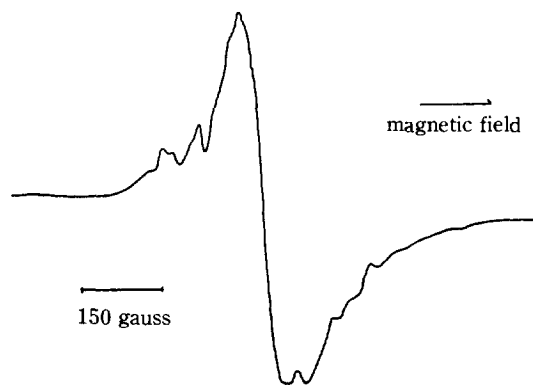
Scan Range	10 KG
Field Set	5 KG
Modulation Amp.	1.25 × 1G
Modulation Freq.	100 KHz
Receiver Gain	8.0 × 10
Microwave Power	12 dB(12.7 mW)
Microwave Freq.	9.512 GHz

Fig. 19. ESR spectra and conditions for V/TiO₂ (calcined).



Scan Range	5 KG
Field Set	3500 KG
Modulation Amp.	2.5 × 1
Modulation Freq.	100 KHz
Receiver Gain	6.3 × 10
Microwave Power	12 dB(12.7 mW)
Microwaver Freq.	9.512 GHz

Fig. 20. ESR spectra and conditions for VMoP/γ-Al₂O₃ (calcined).



Scan Range	5 KG
Field Set	3500 KG
Modulation Amp.	2.5 × 1G
Modulation Freq.	100 KHz
Receiver Gain	4 × 10
Microwave Power	12 dB(12.7mW)
Microwave Freq.	9.512 GHz

Fig. 21. ESR spectra and conditions for VMoP/TiO₂ (calcined).

매를 소성시킴에 따라 ammoniumphosphomolybdate(APM)에서 MoO₃ 생성시 격자결함으로 Mo⁶⁺, Mo³⁺가 어느 정도 존재하며 V₂O₅의 산화물이 V₂O₅ 결정을 이루는 과정에서 생긴 V⁴⁺와 함께 더욱 복잡한 ESR signal 이 감지된 것으로 생각된다.

Fig. 21은 VMoP/TiO₂(소성 후)의 ESR 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 V/TiO₂(소성 후)의 singlet 스펙트럼과는 달리 어느 정도 h.f.s. 스펙트럼과 유사한 형태이고 아마도 Mo⁵⁺와 Mo³⁺의 존재로 singlet 스펙트럼이 변화된 것으로 추측되었다.

4. 결 론

1. 촉매를 고온 소성(450°C, 20hr 공기분위기)시킴에 따라 지지체에 V₂O₅의 형태로 담지된 바나듐 산화물은 V₂O₅ orthorhombic 결정구조를 갖게 되며 혼합물 상태로 담지된 ammoniumphosphomolybdate(APM)는 MoO₃로 분해됨을 알 수 있었다.
2. 지지체로 TiO₂(anatase)를 사용한 촉매에 대해서 morphological factor 값이 작아지므로 TiO₂(anatase) 지지체는 부분 산화반응에 유리한 V₂O₅의 (010)평면을 선택적으로 노출시킴을 확인할 수 있었다.
3. γ-Al₂O₃ 지지체상에서 V₂O₅는 먼저 표면에 비

활성의 바나듐 산화물을 형성하고 그 위에 활성을 갖는 바나듐 산화물이 생성됨을 알 수 있었다.

4. Morphological factor $f(f=I_{101}/I_{010})$ 와 valence band에서 conduction band로의 전이 에너지 값 데이터로부터 바나듐 산화물 촉매중에서는 V/TiO₂ (소성 후), 그리고 바나듐-몰리브덴-인 혼합산화물 촉매중에서는 VMoP/TiO₂ (소성 후)가 부분 산화반응에 유리할 것으로 예측되었다.

5. γ -Al₂O₃를 지지체로 사용한 바나듐 1-2 layer V (3.0%)/ γ -Al₂O₃ (소성 후)와는 달리 TiO₂ 지지체의 바나듐 1-2 layer V (3.0%)/TiO₂ (소성 후) 촉매에서 약한 V⁵⁺=O stretching vibration (1020 cm⁻¹)이 감지되어 V₂O₅와 TiO₂ (anatase) 지지체간에 강한 상호작용이 존재함을 보여주었다.

6. V/ γ -Al₂O₃ (소성 후), V/TiO₂ (소성 후), VMoP/ γ -Al₂O₃ (소성 후), VMoP/TiO₂ (소성 후)의 ESR 스펙트럼으로부터 고온 소성시킨 촉매상에 존재하는 미량의 V⁴⁺를 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 1987년도 한국학술진흥재단의 첨단과학 기초연구지원사업연구비에 의하여 이루어진 결과의 일부분입니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Mars, P. and Van Krevelen, D.W.: *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, **3**, 41 (1954).
- Nagemeguri, N. and Matsumoto, M.: *Jap. Pat.*, **5**, 710, 655 (1957) ref. in C.A., **52**, 17116 (1958).
- Kernos, Yu. D., Moldavskii, B.L., and Kionakaya, E.A.: *Kinet. Katal.*, **3**, 271 (1962) ref. in C.A., **58**, 55 (1963).
- Yamamoto, H., Amemiya, F., Kondo, T., Kobayashi, K., and Ikawa, T.: *Sekita Gakkai Shi.*, **15**(11), 932 (1972) ref. in C.A., **78**, 71523.
- Kol'tsov, S.I. and Smirnov, V.M.: *Kinet. Katal.*, **21**(2), 550 (1980) ref. in C.A., **98**, 132038.
- Ramon, A.M. (monsanto co.): U.S. Pat., **4**, 092, 269 (1978).
- Fujiki, T.: *Jap. Pat.*, **7**, 321, 093.
- Honicke, D. and Griesbaum, K.: *Appl. Catal.*, **2**, 177 (1982).
- Dziluma, E., Giller, S., Slavinska, V., Evgrashin, D., Kreile, Strautina, A., and Milman, I.: *Prep. Catal. Proc. Int. Symp.*, p. 187 (1975).
- Donald, M., Hausen, and Frederickson, L.D.: *Anal. Chem.*, **35**, 818 (1963).
- Tarama, K., Yoshida, S., Ishida, S., and Kakioaka, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2840 (1968).
- Nakamura, M., Kawai, K., and Ujiwara, Y.: *J. Catal.*, **34**, 345 (1974).
- Hodnett, B.K. and Delmon, B.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 465 (1984).
- Giordano, N., Bart, J.C.J., Vaghi, A., Castellan, A., and Martinotti, M.: *J. Catal.*, **36**, 81 (1975).
- Rivasseau, J., Canesson, P., and Blanchard, M.: *J. Phys. Chem.*, **84**, 2791 (1980).
- Akimoto, M., Usami, M., and Echigoya, E.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**(8), 2195 (1978).
- Bond, C.J. and Sarkany, A.J.: *J. Catal.*, **57**, 476 (1979).
- Israel, E., Saleh, R.Y., Chan, S.S., and Chersich, C.C.: *Appl. Catal.*, **15**, 339 (1985).
- Inomata, M., Mori, K., Miyamoto, A., Ul, T., and Murakami, Y.: *J. Phys. Chem.*, **87**, 754 (1983).
- Vejux, A. and Courtine, P.: *Solid State Chem.*, **23**, 93 (1978).
- Hodnett, B.K. and Delmon, B.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 465 (1984).
- Gasior, M. and Machej, T.: *J. Catal.*, **83**, 472 (1983).
- 이인화, 태범석, 홍석인: 화학공학 **26**(6), 562 (1988).