

## 분무 열분해법으로 제조한 비담지 Co-Mo 촉매의 티오펜 탈황반응

조일현 · 강윤찬 · 박승빈†

한국과학기술원 화학공학과  
(1996년 12월 20일 접수, 1997년 10월 7일 채택)

### Thiophene Hydrodesulfurization of Unsupported Co-Mo Catalysts Prepared by Spray-Pyrolysis Method

Ihl Hyun Cho, Yun Chan Kang and Seung Bin Park†

Dept. of Chem. Eng., KAIST, 373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea  
(Received 20 December 1996; accepted 7 October 1997)

#### 요 약

Co/Mo 몰비에 따라 분무 열분해법으로 제조한 비담지 Co-Mo 촉매에서 Mo와 Co의 역할을 조사하였다. 비담지 Co-Mo 촉매의 구조와 형태를 알아보기 위하여 BET surface area, X-Ray diffraction pattern(XRD), scanning electron microscopy (SEM)과 transmission electron microscopy(TEM) 등으로 조사하였다. 촉매 반응성은 400 °C, 상압에서 thiophene hydrodesulfurization(HDS)으로 실험하였다. 비담지 Co-Mo의 결정상은 Co/Co+Mo(=r)의 비에 따라 달라지는 것을 XRD로 확인하였다.  $r=0.20$  이하에서는  $\text{MoO}_3$ 와  $\text{CoMoO}_4$  결정이 형성되었다.  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 로 황화 후 벌크의  $\text{MoO}_2$ 와  $\text{Co}_9\text{S}_8$ 과 나노결정의  $\text{MoS}_2$ 이 생성되었다. 여기서  $\text{MoO}_2$ 는  $\text{MoO}_3$ 의 환원에 의해서,  $\text{Co}_9\text{S}_8$ 는  $\text{CoMoO}_4$ 에서 분리되어 각각 형성되었다. 이 구간에서( $r=0.10-0.20$ ) thiophene HDS 반응에 대해 전형적인 상승효과를 보였고, 반응속도가 가장 컸다. 이러한 결과는  $\text{MoO}_2$ 와  $\text{Co}_9\text{S}_8$ 가  $\text{MoS}_2$ 를 잘 분산시켜 주는 지지체 역할을 하고 있다는 것으로 설명되었다. 한편 Co의 양이 증가하면( $r>0.2$ ),  $\text{CoMoO}_4$  결정만이 생성되고,  $\text{CoMoO}_4$  결정은 황화과정에 의해 벌크의  $\text{Co}_9\text{S}_8$ 와 나노결정인  $\text{MoS}_2$ 으로 바뀌었다. 여기서 벌크의  $\text{Co}_9\text{S}_8$ 는  $\text{MoO}_2$  처럼 지지체 역할을 하여  $\text{MoS}_2$ 를 분산시켜 HDS 반응에서 상승 효과를 일으켰다.

**Abstract**—The role of Mo and Co in unsupported Co-Mo catalyst of various Co/Mo ratio prepared by spray pyrolysis method was investigated. The structure and morphology of unsupported Co-Mo were studied by BET surface area, X-Ray diffraction pattern(XRD), scanning electron microscopy(SEM), and transmission electron microscopy(TEM). The catalytic activity was tested by the thiophene hydrodesulfurization(HDS) at 400 °C and atmospheric pressure. The crystal phase of unsupported Co-Mo was changed with Co/Co+Mo(=r) ratio, as revealed by XRD. The  $\text{MoO}_3$  and  $\text{CoMoO}_4$  were formed below  $r=0.2$ . After the sulfidation with  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ , the bulk  $\text{MoO}_2$  crystals,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  crystals, and  $\text{MoS}_2$  nanocrystal were formed. The  $\text{MoO}_2$  was formed by the reduction of  $\text{MoO}_3$ , and the  $\text{Co}_9\text{S}_8$  was formed by the segregation of  $\text{CoMoO}_4$ . A typical synergistic effect and the highest catalytic activities were observed for the unsupported Co-Mo catalysts when r varies from 0.1 to 0.2 in the thiophene HDS reaction. These results indicated that both  $\text{MoO}_2$  and  $\text{Co}_9\text{S}_8$  act as a support for highly dispersed  $\text{MoS}_2$ . The further addition of Co( $r>0.2$ ) led to the formation of only  $\text{CoMoO}_4$ , which was transformed into the  $\text{Co}_9\text{S}_8$  and  $\text{MoS}_2$  after the sulfidation. The bulk Co sulfide, like  $\text{MoO}_2$ , served as a carrier for good dispersion of  $\text{MoS}_2$ . The promotional effect was also observed in HDS reaction.

**Key words:** Unsupported Co-Mo Catalyst, FEAG, Spray Pyrolysis, Hydrodesulfurization

#### 1. 서 론

Co-Mo 촉매는 일반적으로 알루미늄에 담지하여 석유 정제 공정에 많이 쓰이고 있는 촉매이다. 그동안 다양한 분석방법으로 Co-Mo 촉매의 구조와 Co와 Mo의 역할에 대한 연구가 이루어져 왔다[1-9, 23, 24]. Topsøe 등[4-7]은 "Co-Mo-S" 구조를 제안하였는데, 코발트는 조촉매로서  $\text{MoS}_2$ 의 edge plane에 존재하여 상승효과를 나타낸다고

설명하였다. 그러나 코발트는 탄소(C) 지지체에 담지시켰을 때에는 주촉매로서 Mo/C 보다 큰 활성을 보인다고 알려져 있다[22]. 이것은 지지체에 따라 촉매 성분과 지지체간의 상호작용이 달라져 촉매 성분의 반응성을 변화시켰다고 볼 수 있다. 그래서 지지체의 영향이 전혀 없는 비담지 Co-Mo 촉매를 제조하여 Co와 Mo의 역할 및 상승효과에 대한 연구[6-13]가 이루어지고 있으며, Co-Mo-S[6], structural effect[7], remote control mechanism[8]에 의해 각각 상승효과를

설명하고 있다. 그러나 아직까지 벌크의  $\text{MoO}_3$  구조가 황화 후의 구조 및 그 역할에 대한 연구가 미약하였다. 이들 비담지 촉매를 제조하는 기존의 제조법으로는 homogeneous sulfide precipitation(HSP) [6, 9], 합침법[7, 9], 공침법(coprecipitation)[9-13] 등이 있는데, 최근에 강과 박[14-16]에 의해 저압 분무 열분해법으로 이러한 비담지 촉매를 제조할 수 있는 가능성을 열어 놓았다. 강 등은 filter expansion aerosol generator(FEAG)를 이용하여 수 마이크로 크기의 액적을 만들어 고온에서 열분해시킴으로써 나노미터 크기의  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  등을 만들었다고 보고하였다[15, 16].

분무 열분해법은 조성을 조절하기 쉽고, 제조 공정이 간단하여 단 시간내에 입자를 제조할 수 있으며, 나노미터 크기의 다성분계 물질을 만들 수 있는 장점을 가지고 있다[17, 18]. 그리고 조성, 온도, 농도에 따라 다양한 형태의 입자를 얻을 수 있다. 최근에 분무 열분해법으로 광촉매, 담지 촉매를 제조한 결과가 보고된 바 있다[19, 20].

본 연구에서는 이러한 분무 열분해법으로 담지체의 영향이 전혀 없는  $\text{MoO}_3$ 와 Co-Mo mixed oxide 촉매를 제조하고 Co/Mo 비에 따라서 촉매의 구조와 형태, 반응성을 알아보기 위하여 XRD, SEM, TEM, BET과 thiophene HDS 반응을 수행하였다. 이 결과는  $\text{MoO}_3$  결정이 황화과정 후 형성된 Mo phase의 역할을 이해하는데 도움을 줄 것으로 기대된다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조

촉매 입자는 filter expansion aerosol generator(FEAG) 장치[14]를 이용하여 제조하였다. 장치에 대한 설명은 참고문헌[14]에 자세히 기술되어 있다. 코발트와 몰리브덴을 전구체로서 cobalt nitrate(Aldrich, 98%)와 ammonium heptamolybdate(Aldrich, 82%  $\text{MoO}_3$ )를 사용하였다. 전구체를 용해시킨 수용액(0.3 M)을 FEAG 장치를 이용하여 액적 상태로 분무시키고 800 °C, 60 Torr 조건에서 열분해시켰다. 제조된 촉매는 Co-Mo(r)로 표시하였고, 여기서 r은 코발트와 몰리브덴 전구체를 혼합한 수용액의  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ 의 몰비이다. 분무 열분해법으로 얻어진 시료는 미세 분말상태였다.

### 2-2. Thiophene 수첨탈황반응

약 0.15 g의 시료를 취하여 plug-flow type의 반응기에 넣고 400 °C에서 2시간 동안, 10 vol%  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  ( $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )로 흘리면서 반응전 황화시켰다. 티오펜( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ) 탈황반응은 400 °C, 상압에서 실험하였다. 2.7 vol%  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2$ 의 혼합가스를 약  $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 로 흘리면서 반응을 하였다. 여기서 티오펜은 확산 셀(diffusion cell, Pyrex)에 채운 후 수소를 운반가스로 하여 반응기로 흘려보냈다. 반응물 및 생성물은 on-line으로 연결된 GC(Donam 6200)의 FID detector로 분석하였다. 사용한 칼럼은 chromosorb W-HP이었다. 평균 전환율은 반응 시작 후 약 1시간 정도 지난 후 1시간 동안을 평균하여 구하였다.

### 2-3. 촉매 분석

분무 열분해법으로 제조된 시료의 반응 전, 후의 비표면적의 변화를 알아보기 위하여 AccuSorb 2100E으로 질소 흡착 실험을 하였다. X-Ray diffraction(XRD) 데이터는 Rigaku, D/MAX-RB diffractometer ( $\text{Cu K}\alpha$ )를 이용하여 구하였다. Scanning electron microscope(SEM)는 Philips 535 M를, transmission electron microscopy(TEM)는 Philips CM20과 Jeol 2000EX을 이용하여 촉매의 형태, 구조를 관찰하였다. 그리고 개별입자의 Co와 Mo의 농도를 관찰하기 위해서 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDAX)로 측정하였다(EDAX). TEM 시료는 oxide 또는 sulfide 시료를 매탄올에 넣은 후, sonicator를 이용해서

Table 1. Surface areas of the oxide and sulfided Co-Mo catalysts prepared by spray pyrolysis method

Catalyst	Co/(Co+Mo)	Surface area/ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	
		Oxide	Sulfide
Co-Mo(0.0)	0.000	10	48
Co-Mo(0.10)	0.095	24	29
Co-Mo(0.18)	0.180	9	25
Co-Mo(0.30)	0.301	8	10
Co-Mo(0.36)	0.363	4	8
Co-Mo(1.0)	1.000	3	10

입자들을 분산시키고 carbon film이 코팅된 copper grid에 떨어뜨린 후 건조시켰다.

## 3. 결과 및 토의

### 3-1. BET surface area

반응전의 oxide와 반응후의 sulfide의 BET 표면적을 Table 1에 나타냈다. 산화물의 경우  $r=0.1$ 일 때 BET표면적이 가장 큰 값을 보였다. 그 이유는 다른 조성물에 비해 미세한 입자들로 구성되어 있기 때문이다. 모든 시료에 대해 반응 후에 BET 표면적이 증가하였다. 표면적이 증가한 이유는 Fig. 1의 SEM 사진을 보면 알 수 있다. Fig. 1은 순수한 molybdenum oxide의 반응 전, 후의 SEM 사진이다. 그림에서 보듯이 oxide 상태에서는 막대 모양의 입자들이 보이지만 반응 후에는 거의 분쇄된 것을 볼 수 있다. 이것은  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  가스에 의해 입

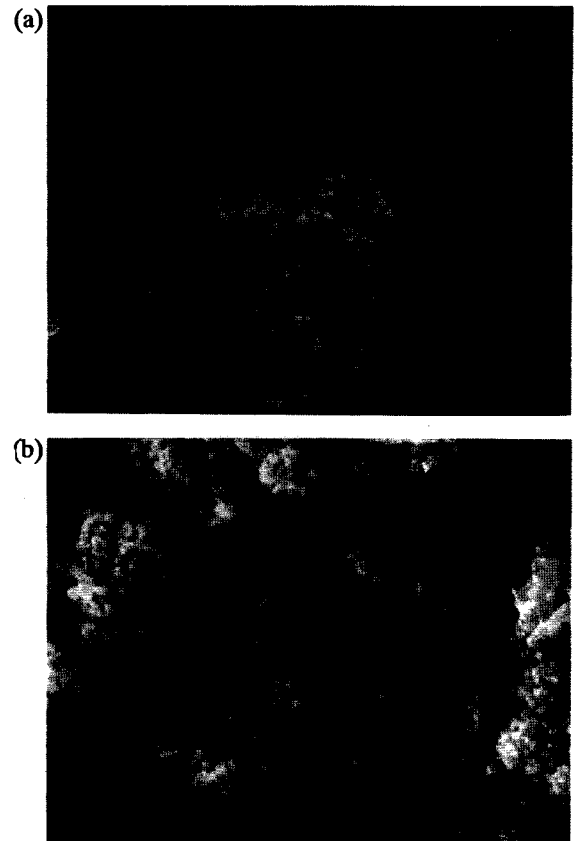


Fig. 1. SEM micrographs of pure molybdenum sample before and after thiophene HDS reaction at 400 °C.

(a) before, and (b) after.

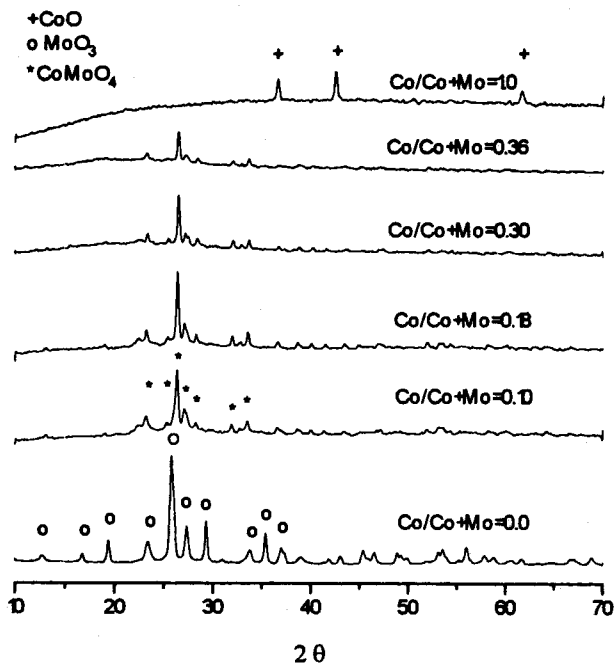


Fig. 2. XRD patterns of Co-Mo oxide particles prepared by spray pyrolysis method at 800 °C, 60 Torr and 0.3 M.

자들이 분쇄되기 때문이다. 따라서 이러한 입자 분쇄에 의해 표면적이 증가했다고 보여진다. 그 이유는 FEAG로 제조된 Co-Mo 입자들은 매우 느슨하게 연결된 1차 입자로 이루어져 있으므로 황화과정에서 1차 입자가 분리된 것으로 추측된다.

### 3-2. Oxidized Co-Mo

Fig. 2는 oxide 화합물의 XRD 패턴이다. Co 전구체( $r=1$ ) 또는 Mo 전구체( $r=0$ )를 각각 분무시켜 제조했을 때는 순수한 CoO와 MoO<sub>3</sub>가 형성되었고, Co 전구체와 Mo 전구체를 혼합한 용액을 분무시켜 제조한 시료는 CoMoO<sub>4</sub> 화합물이 얻어진 것을 알 수 있었다. CoMoO<sub>4</sub> 화합물은 분무시켜 생긴 액적이 고온에서 열분해될 때 코발트 전구체와 몰리브데넘 전구체 사이의 고상(solid-state) 반응에 의해 형성되었다고 본다.

이러한 oxide 화합물이 Co/Co+Mo( $r$ )에 따라 어떻게 형태 또는 구조가 달라지는가를 보기 위하여 TEM으로 관찰하였다. Fig. 3은 각각  $r=0.18, 0.30$ 인 화합물의 TEM 사진이다.  $r$  값에 따라 형태가 달라진 것을 볼 수 있다.  $r=0.18$ 인 화합물은 판상 모양의 입자가 보이는 등, 불균일한 입자크기 분포를 보여 주고 있다. 지금까지 결과를 종합하면, oxide 화합물에서 Co 양이 작을 때( $<20\%$ )는 MoO<sub>3</sub>와 CoMoO<sub>4</sub>가 주로 형성되고 Co를 더 첨가하면 주로 CoMoO<sub>4</sub> 화합물이 형성된다는 것이다.

### 3-3. Sulfided Co-Mo

Fig. 4는 sulfided Co-Mo의 XRD pattern이다. 순수한 CoO( $r=1.0$ )는 반응 후에 벌크의 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 결정으로 바뀐 것을 볼 수 있다. 그리고 MoO<sub>3</sub>( $r=0$ )는 황화 후에 MoO<sub>2</sub>와 MoS<sub>2</sub>가 형성된 것을 알 수 있다. 여기서 MoO<sub>2</sub>의 결정 패턴은 매우 뚜렷하고 MoS<sub>2</sub>는 약 14°와 33°에서 브로드하게 나타난 것으로 보아 상당량이 벌크의 MoO<sub>2</sub>로 존재한다고 볼 수 있다. 그리고 CoMoO<sub>4</sub>, mixed oxide( $r=0.1-0.4$ ) 시료에서는 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 결정이 모두 형성된 것을 볼 수 있고,  $r$  값이 낮은 범위( $r=0.1-0.18$ )에서는 MoO<sub>2</sub>가 여전히 존재함을 알 수 있다. 여기서 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 화합물은 CoMoO<sub>4</sub> 화합물 중의 Co 성분이 선택적으로 황화되어 생긴

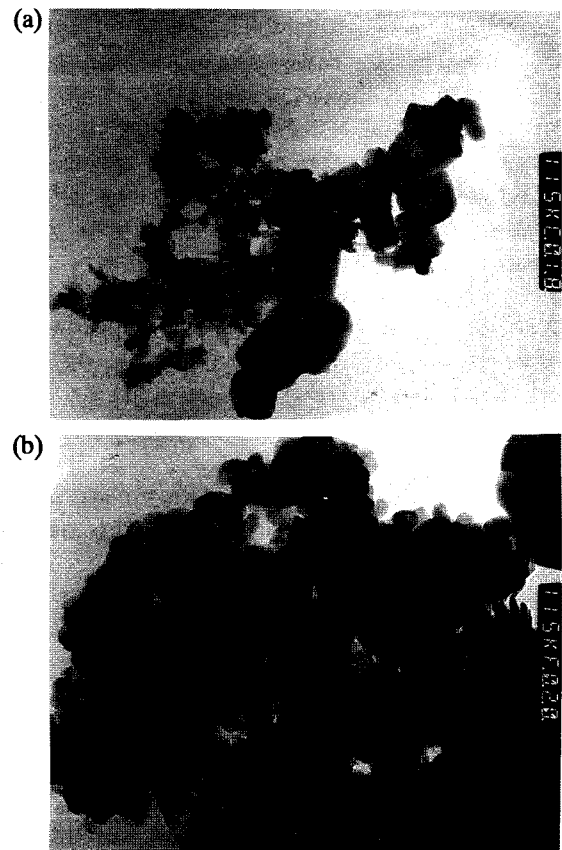


Fig. 3. TEM micrographs of Co-Mo oxide particles.

(a) Co-Mo(0.18), and (b) Co-Mo(0.30).

결과라고 본다. XRD 패턴으로부터 MoS<sub>2</sub> 결정 패턴은 관찰되지 않았지만 TEM(Fig. 5)으로부터 표면에 미세 결정의 MoS<sub>2</sub>가 형성되어 있음을 확인하였다.

Fig. 5는 Co/Co+Mo 비에 따른 sulfide 촉매의 TEM 사진이다. 모든 촉매에서 층상구조의 MoS<sub>2</sub> 결정을 볼 수 있다[7, 12, 13]. 이 결과

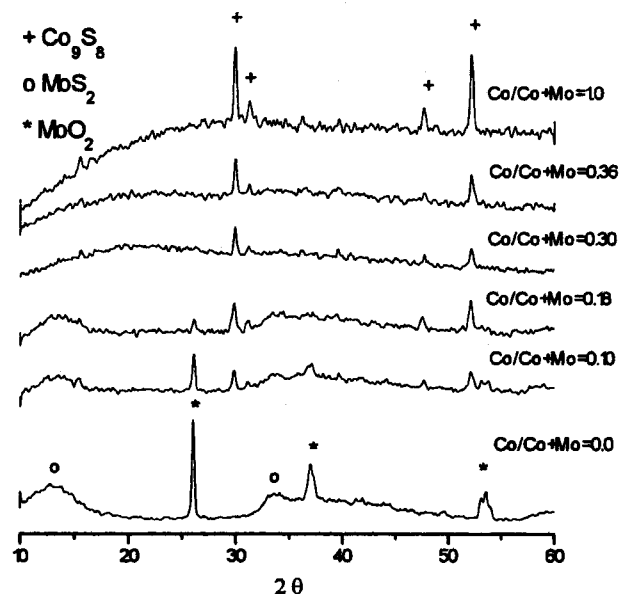


Fig. 4. XRD patterns of sulfided Co-Mo particles after thiophene HDS reaction at 400 °C and atmospheric pressure.

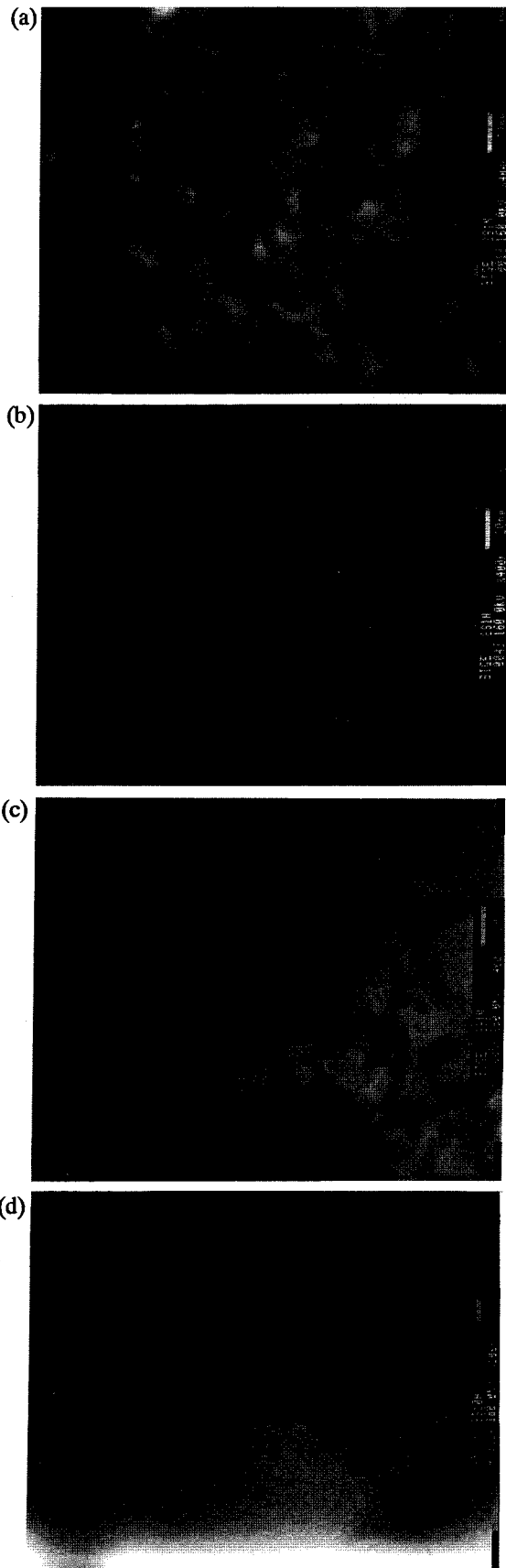


Fig. 5. TEM micrographs of sulfided Co-Mo particles after thiophene HDS reaction.  
(a) Co-Mo(0.0), (b) Co-Mo(0.10), (c) Co-Mo(0.18), and (d) Co-Mo(0.30).

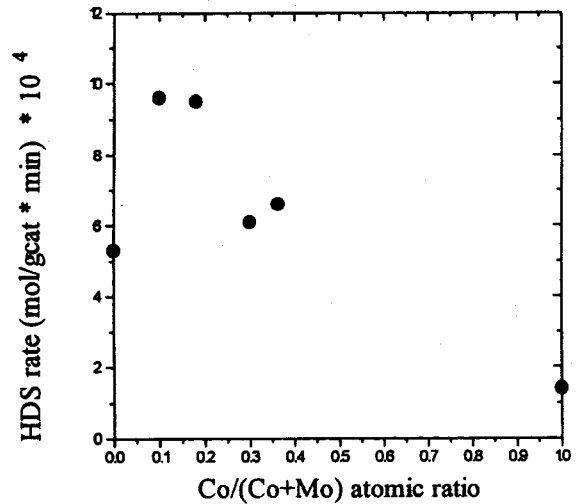


Fig. 6. Thiophene HDS reaction rate of unsupported Co-Mo catalysts prepared by spray pyrolysis method.

는 분무 열분해법에 의해 미세한 나노미터 크기의  $\text{MoS}_2$  결정이 형성됨을 의미한다.

#### 3-4. Thiophene 수첨 탈황반응속도

Fig. 6은  $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo}$  비에 따른 thiophene HDS의 반응속도이다. 전형적인 상승효과가 나타났으며  $r=0.10-0.20$ 에서 최고의 활성을 보였다. 여기서  $r=0.10, 0.18$ 인 촉매에서 최고의 반응성을 보이며  $r=0.30, 0.36$ 인 촉매에서 반응성이 낮은 이유는 Fig. 7과 같은 모델로서 설명이 가능하다.

먼저, Fig. 7a에서 보듯이 Co의 양이 작은 촉매, 즉  $r=0.10, 0.18$ 인 촉매는 oxide 상태에서는  $\text{MoO}_3$ 와  $\text{CoMoO}_4$ 가 형성되었다. 이 결정은 황화(sulfidation)와 티오펜 탈황반응을 거치면서  $\text{MoO}_3$ 는 벌크의  $\text{MoO}_2$ 와 미세 결정인  $\text{MoS}_2$ 로 변하고,  $\text{CoMoO}_4$ 도 마찬가지로 벌크의  $\text{Co}_9\text{S}_8$ 과  $\text{MoS}_2$ 로 바뀐다. 여기서  $\text{MoO}_2$ 와  $\text{Co}_9\text{S}_8$ 은 지지체 역할을 하여  $\text{MoS}_2$ 를 잘 분산시킬 수 있도록 하여 반응물이 노출되는 양이 많아져 반응속도를 증가시킨다고 볼 수 있다. 이러한 structural effect에 의해 반응속도가 증가하는 것은 Inamura와 Prins 그룹[7]에서 제시한 것과 비슷하다. 그들은  $\text{MoS}_2$ 에 Co nitrate를 함침하여 Co-Mo 촉매를 제조하여 X-ray diffraction pattern(XRD)와 high resolution transmission electron microscopy(HREM) 등을 이용하여 Co-Mo를  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  몰비에 따라 특성을 관찰하였다. 그들은  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  비가 0.08

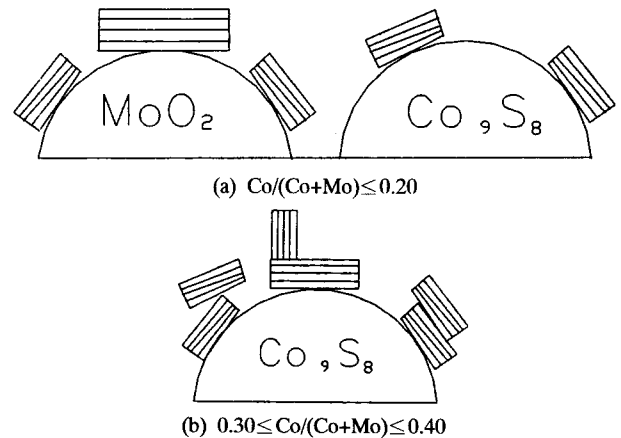


Fig. 7. Schematic models for the  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{MoO}_2$  and the  $\text{MoS}_2$  crystallite phases.

이하에서는 Co가 MoS<sub>2</sub>의 edge plane에 존재하여 반응속도를 증가시키며, 코발트를 더 첨가하면 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>으로 분리되고, 이것은 MoS<sub>2</sub>를 잘 분산시킬 수 있는 지지체 역할을 하여, 그 결과 Co-MoS<sub>2</sub>가 쉽게 접근할 수 있고 반응성을 증가시킨다고 보고하였다.

그런데 Co의 양이 많은 촉매, 즉 r=0.30, 0.36인 촉매에서는 Fig. 7b에서처럼, oxide 상태에서 형성된 CoMoO<sub>4</sub>가 황화과정에 의해 벌크의 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>과 미세 결정인 MoS<sub>2</sub>로 바뀌게 된다. 여기서 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>은 지지체 역할을 하여 MoS<sub>2</sub>를 분산시켜 주는 역할을 하여 반응속도를 증가시키는 요인으로 작용한다.

지금까지의 결과를 종합하면 MoO<sub>3</sub>는 지지체 역할을 하여 주촉매인 MoS<sub>2</sub> 미세결정을 잘 분산시키도록 하며 반응속도를 증가시켰다고 할 수 있다. Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>도 마찬가지로 MoS<sub>2</sub>를 분산시키는 지지체 역할을 하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 분무 열분해법으로 Co/Mo 비를 조절하면서 비담지 Co-Mo 촉매를 제조하고 Co/(Co+Mo) 비에 따라 촉매의 구조, 반응성이 어떻게 변하는가를 알아보았다. 분무 열분해법에 의해 제조된 Co-Mo 촉매는 Co/Mo 비에 따라 다른 phase가 형성되었는데, Co의 양이 작을 때에는 주로 MoO<sub>3</sub>와 CoMoO<sub>4</sub>가 형성되고 황화과정에 의해 MoO<sub>3</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>로 변화되어 MoS<sub>2</sub> nanocrystallite를 잘 분산되도록 만드는 지지체 역할을 하여 반응속도의 증가를 가져왔다.

#### 감 사

본 연구의 연구비를 지원해준 포항공대 촉매기술연구센터(RCCT)에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Prins, R., de Beer, V. H. J. and Somorjai, G. A.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **31**, 1(1989).
- Bouwens, S. M. A. M., Prins, R., de Beer, V. H. J. and Koningsberger, D. C.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 3711(1990).
- Bouwens, S. M. A. M., van Veen, J. A. R., Koningsberger, D. C., de Beer, V. H. J. and Prins, R.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 123(1991).
- Topsøe, H. and Clausen, B. S.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **26**, 395(1984).
- Topsøe, N.-Y. and Topsøe, H.: *J. Catal.*, **84**, 386(1983).
- Candia, R., Clausen, B. S. and Topsøe, H.: *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90**, 1225(1981).
- Inamura, K. and Prins, R.: *J. Catal.*, **147**, 515(1994).
- Karroua, M., Matralis, H., Sham, E., Grange, P. and Delmon, B.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 107(1995).
- Diaz, G., Pedraza, F., Rojas, H., Cruz, J., Avalos, M., Cota, L. and Fuentes, S. in Occelli M. L. and Anthony, R. G.(Editors): "Hydrotreating Catalysts", Proc. of the Annual International AIChE Meeting, Washinton, DC, 1988(Studies in Surface Science and Catalysis, 50), Elsevier, Amsterdam, 91(1989).
- Koráyi, T. I., Manninger, I., Paál, Z., Marks, O. and Günter, J. R.: *J. Catal.*, **116**, 422(1989).
- Halawy, S. A., Mohamed, M. A. and Bond, G. C.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **58**, 237(1993).
- Pratt, K. C., Sanders J. V. and Tamp, N.: *J. Catal.*, **66**, 82(1980).
- Sanders, J. V. and Pratt, K. C.: *J. Catal.*, **67**, 331(1981).
- Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Aerosol Sci.*, **26**, 1131(1995).
- Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Mater. Sci.*, **31**, 2409(1996).
- Kang, Y. C. and Park, S. B. and Kang, Y. W.: *Nanostructured Mater.*, **5**, 777(1995).
- Roger, C., Corbitt, T., Xu, C., Zeng, D., Powell, Q., Chandler, C. D., Nyman, M., Hampden-Smith, M. J. and Kodas, T. T.: *Nanostructured Mater.*, **4**, 529(1994).
- Lyons, S. W., Ortega, J., Wang, L. M., Kodas, T. T. in Hampden-Smith, M. J., Klemperer, W. G. and Brinker, C. J.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. on Better Ceramics through Chemistry Five*, Materials Research Society, Pennsylvania, **271**, 907(1992).
- Uematsu, T., Fukuzawa, M. and Shimazu, S. in Yoshida, S., Takezawa, N. and Ono, T.(Editors): *Proc. 1st Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology*, Tokyo, 1990, Kondansha, Tokyo, **1**, 523(1991).
- Wold, A., Miller, D., Kershaw, R. and Dwight, K.: *Symposium on Advanced Techniques in Catalyst Preparation Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. 209th National Meeting*, American Chemical Society, Anaheim, CA, 37(1995).
- Eijsbouts, S. and Heinerman, J. J. L.: *Appl. Catal.*, **105**, 53(1993).
- De Beer, V. H. J., Duchet, J. C. and Prins, R.: *J. Catal.*, **72**, 369(1981).
- Choi, J. W., Choi, W. S., Lee, K. H. and Ha, B. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 708(1994).
- Kim, Y., Cho, I. H., Park, S. B. and Ihm, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 844(1994).