

CH₄, CO 및 HCHO 산화반응에 대한 알루미나 담지 백금 촉매에서의 세륨 첨가효과

박남국 · 김영철[†] · 김덕중

전남대학교 공과대학 물질화학공학과
(1997년 3월 17일 접수, 1998년 1월 20일 채택)

Effect of Cerium Addition to Alumina-Supported Platinum Catalysts for CH₄, CO and HCHO Oxidation

Nam-Cook Park, Young-Chul Kim[†] and Deuk-Joung Kim

Dept. of Material Chem. Eng., Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea
(Received 17 March 1997; accepted 20 January 1998)

요 약

백금 및 세리아의 담지량이 각각 0.02-0.04 및 0.3-7.6 wt%인 알루미나 담지 백금 및 백금-세리아 촉매를 공침법으로 제조한 촉매를 사용하여 메탄, 일산화탄소 및 포름알데히드의 산화반응에 대하여 연구하였다. 반응활성 테스트와 O₂-TPD 및 H₂-TPR 실험을 통하여 촉매의 특성을 조사했는데, 적절한 양(0.3-0.8 wt%)의 세리아가 첨가되면 촉매의 활성이 증가하였지만, 세리아의 함량이 많아도 촉매의 활성은 떨어졌다.

Abstract—Complete oxidations of methane, carbon monoxide and formaldehyde were studied using platinum and platinum-ceria catalysts supported on γ -alumina. Catalysts were prepared by coimpregnation method. Platinum and ceria loading were controlled at 0.02-0.04 wt% and 0.3-7.6 wt%, respectively. The characterization of the catalysts carried out by means of catalytic activity measurements, O₂-TPD and H₂-TPR. A small amount of added ceria enhanced the catalytic activity. However, as the amount of ceria increased the activity was decreased. Optimum loading of ceria were found 0.3-0.8 wt%.

Key words: Platinum Catalyst, Ceria, Methane, Carbon Monoxide, Formaldehyde

1. 서 론

천연가스 자동차의 배기가스 중에는 천연가스의 주성분인 메탄이 포함되어 있는데, 이는 가솔린 자동차 등의 배기가스 중 탄화수소보다 광화학적 반응 특성이 낮고, 일산화탄소 및 질소산화물의 배출량이 적기 때문에 저공해 자동차로 주목받고 있어서, 국내외에서 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나, 천연가스 자동차의 저공해성을 유지하기 위하여 필요한 촉매에 관한 연구는 가솔린 자동차용 촉매연구에 비교하면 초보적인 단계라 할 수 있다. 천연가스 자동차의 배기가스 중에는 메탄이 80% 이상 함유되어 있는데 메탄은 반응성이 낮지만 일산화탄소보다 온실효과가 매우 크기 때문에 이를 정화하여야 하며 배기가스 중에 함께 포함되어 있는 포름알데히드나 일산화탄소에 대한 정화도 필요한 실정이다.

메탄가스를 정화하기 위한 촉매는 백금, 팔라듐 및 로듐과 같은 귀금속 촉매를 중심으로 그 기본 특성을 조사한 연구가 있으며[1-4], 메탄의 산화반응에 있어서는 팔라듐 촉매가 백금보다는 효과적이라는 결과가 많이 보고되고 있으나[5-7], 메탄의 농도가 높을 때는 팔

라듐 촉매보다 백금 촉매가 더 효과적이라는 결과[8]도 있다. 백금/세리아 촉매[9]를 이용하여 일산화탄소의 산화반응에서도 세리아가 첨가됨에 따라 촉매의 성능이 향상되며, 금속산화물(비귀금속) 촉매를 이용한 포름알데히드의 산화반응[10-12] 등의 결과가 있다.

본 과제에서는 상업화된 기존의 삼원계 촉매를 사용하여 메탄, 일산화탄소 및 포름알데히드 산화반응을 테스트하고, 이 촉매와 백금 담지량이 비슷한 알루미나 담지 백금촉매를 제조하여 촉매 성능을 비교 테스트하고, 여기에 세리아를 첨가시켜 제조한 촉매의 활성을 조사한 다음 이들 촉매의 특성을 파악하기 위해 O₂-TPD 및 H₂-TPR 등을 행하여 산소의 저장능을 조사하고, 메탄, 일산화탄소 및 포름알데히드 산화 반응에서 촉매 활성과의 상관성을 알아보았다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

2-1-1. 알루미나 담지 백금촉매

백금 담지 촉매는 담체로서 소정의 γ -Alumina(JRC-ALO4, 177 m²/g)에 chloroplatinic acid(H₂PtCl₆ · 6H₂O, SIGMA, GR급, 함수율 16.5%)의 일정량을 평량하여 비커에 넣고 50 ml의 증류수를 가하여

[†]E-mail: youngck@chonnam.chonnam.ac.kr

Table 1. Catalysts used in this work

Catalysts	Component(wt%)	Pt	CeO ₂	Pd	Zr	Rh	BET(m ² /g)
3-way catalyst		0.026	5.0	0.1	0.22	0.02	19.3
Pt(0.03 wt%)/Al ₂ O ₃		0.032	0	0	0	0	184.6
Pt(0.03 wt%)+Ce(0.3 wt%)/Al ₂ O ₃		0.028	0.3	0	0	0	164.3
Pt(0.03 wt%)+Ce(0.8 wt%)/Al ₂ O ₃		0.021	0.82	0	0	0	164.2
Pt(0.03 wt%)+Ce(5.0 wt%)/Al ₂ O ₃		0.030	5.0	0	0	0	142.1
Pt(0.03 wt%)+Ce(7.6 wt%)/Al ₂ O ₃		0.035	7.6	0	0	0	136.9

용해시킨 후 60 °C의 rotary vacuum evaporator에서 2시간 동안 서서히 수분을 증발시켜 분말 결정을 얻었으며, 100 °C에서 약 12시간 건조시킨 다음 500 °C에서 5시간 동안 소성시켜 제조하였다. 사용한 촉매들의 금속성분의 함량을 Inductively Coupled Plasma-Automatic Emission Spectrometer(ICP-AES)에 의하여 측정하였다. Pt함량은 0.02-0.04 wt% 범위내였고, CeO₂ 함량은 0.3-7.6 wt% 범위였다.

2-1-2. 모노리스 담지 백금촉매

모노리스에 담지된 백금촉매의 제조는 H₂PtCl₆ · 6H₂O의 일정량을 모노리스 용적만큼의 순수에 녹인 다음 여기에 자동차용으로 사용하고 있는 감마 알루미늄이 워시코트된 400 cell/in²의 모노리스를 담겨서 용액을 흡수시킨 뒤 100 °C에서 2시간 건조시키고, 700 °C에서 3시간 소성시켜서 제조했다.

사용한 촉매들은 Table 1에 나타내었는데, Pt함량은 0.021-0.035 wt%이고, CeO₂ 함량은 0.3-7.6 wt%이다.

2-1-3. 삼원계 촉매

본 연구에서 사용된 삼원계 촉매는 가솔린 자동차에 상용되고 있는 것(FAW 439, 1.6 g/l, 오텍)으로서 Table 1에 나타난 금속량 및 표면적을 가지고 있다.

2-2. 반응실험

본 반응실험은 상압고정층 유동식 반응장치를 사용하여 수행하였다. 알루미늄 담지 촉매의 경우는 길이 30 mm, 내경 10 mm인 pyrex 유리관 반응기 안에서 quartz sand 및 glass wool bed상에 0.05 g의 촉매를 충전시킨 고정층 관형 반응기 내에서 수행하였으며, 모노리스형 촉매의 경우는 길이 30 mm, 내경 17 mm인 pyrex 유리관 반응기 안에서 수행하였고, 모노리스 촉매의 외형은 직경 16 mm, 두께 10 mm이며 반응기의 중간에 촉매를 넣고 반응실험을 하였다. 촉매층 중심부에 chromel-alumel 열전대를 넣고 PID형 온도조절기를 사용하여 반응기의 온도를 일정하게 조절하였다.

반응가스인 질소, 산소, 메탄, 일산화탄소 등은 임의의 농도로 고압 가스 용기로부터 공급하였으며, 포름알데히드의 공급은 고체형태의 파라포름알데히드(Yakuri Pure Chemicals Co./Japan, 95%)를 일정 온도로 유지된 항온조내에 설치된 증발관에 채우고, 승화된 포름알데히드 증기를 동반기체인 공기에 의해 반응기에 공급하였다. 포름알데히드의 조성은 증발관의 온도를 변화시키면서 조절하였다. 메탄의 반응 조건은 공연비(A/F)=95 및 접촉시간(W/F)=1.6 × 10⁻³ g-min/ml, 일산화탄소의 경우는 A/F=3 및 W/F=4.4 × 10⁻⁴ g-min/ml이며, 포름알데히드는 A/F=22, W/F=8.3 × 10⁻⁴ g-min/ml인 조건에서 반응하였다.

2-3. TPD/TPR 실험

2-3-1. O₂-TPD

촉매에 대한 산소 흡착특성과 활성의 관계성을 알아보기 위해 산소에 의한 승온탈착법(O₂-TPD)을 행하였다. 관형 석영반응기(ID 6 mm)안에 촉매 0.1 g을 충전시키고 상부와 하부는 quartz wool로 촉매층을 고정시켰다. 100 °C에서 1시간 동안 60 cc/min로 산소를 흡착

시킨 뒤 반응기내에 남아있는 O₂나 물리 흡착분을 제거하기 위해 30분 동안 같은 온도에서 He으로 배기시켰으며, He 분위기하에서 실온(30 °C)까지 냉각시킨 후 80-830 °C까지 13 °C/min로 승온시키면서 TPD profile을 얻었다.

2-3-2. H₂-TPR

흡착된 산소의 환원 특성을 살펴보기 위해 수소에 의한 승온환원법(H₂-TPR)을 행하였다. 관형 석영반응기(ID 6 mm)안에 촉매 0.1 g을 충전시키고 상부와 하부는 quartz wool로 촉매층을 고정시켰다. 300 °C에서 1 hr동안 H₂로 환원한 후 30분 동안 He으로 배기시킨 다음에 같은 300 °C에서 1 hr동안 산소로 산화시킨 후 He분위기하에서 30 °C로 냉각시키고 30-830 °C까지 16 °C/min로 승온시키면서 10% H₂/Ar 가스를 흘려보내면서 TPR profile을 얻었다. 이때 H₂환원에 의해 생성된 물은 dry ice가 채워진 냉각 트랩을 사용하여 제거하였다.

2-3-3. 수소 소모량(H₂-uptake)

세리아에 흡착된 산소량을 조사하기 위하여 BET실험을 통하여 수소소모량을 측정하였다. 촉매를 400 °C에서 수소로 1시간 전처리 후 대기 중에 방치하여 표면에 산소를 흡착시키고, 100 °C에서 수소를 보내 소모된 수소의 양을 구하였다.

2-4. 반응물 및 생성물 분석

반응물과 생성물의 분석은 Mass Spectrometer(Quadrupole, VG-GAS /England) 및 Gas Chromatograph(TCD, GC-8A, Shimadzu/Japan)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 백금 담지 촉매의 활성

Fig. 1에는 삼원계 촉매의 메탄 산화반응에 대한 활성을 온도와 공간속도 변화에 따른 메탄의 전환율로 나타내었다. 공기 2v%, 메탄 1,000 ppm에서 메탄은 300 °C부터 반응이 시작되어 600 °C에서 70%의 전환율을 나타내었으며 전반응온도 범위에서 100%의 이산화탄소 선택도를 보였다. 또 400 °C이하의 저온 영역에서 공간속도에 따른 메탄의 전환율에 크게 차이를 보이지 않았다.

포름알데히드에 대한 알루미늄에 담지된 백금촉매와 삼원계 촉매의 반응온도에 따른 활성을 Fig. 2에 나타내었는데 백금이 담지된 삼원계 촉매보다 알루미늄에 백금만 담지된 촉매가 저온에서 더 좋은 전환율을 보였다. 즉, Pt/Al₂O₃ 촉매를 사용한 경우 100 °C에서 시작되어 140 °C에서 80%의 전환율을 나타내었고, 반응 생성물은 이산화탄소 뿐이었으며, 삼원계 촉매를 사용한 경우는 포름알데히드가 150 °C에서부터 반응이 시작되어 170 °C까지 낮은 전환율을 나타내다가 170-180 °C사이에서 완전히 전환되었으며, 전환율이 낮을 때 반응생성물은 일산화탄소가 많았으며, 반응온도가 증가함에 따라 일산화탄소의 선택도는 점점 감소하게 되는 반면, 이산화탄소의 선택도는 점점 증가하다가 175 °C 이상에서 100%에 도달하였다. 이는 Table 1에서 보듯이 Pt/Al₂O₃의 비표면적이 삼원계 촉매의 비표면적

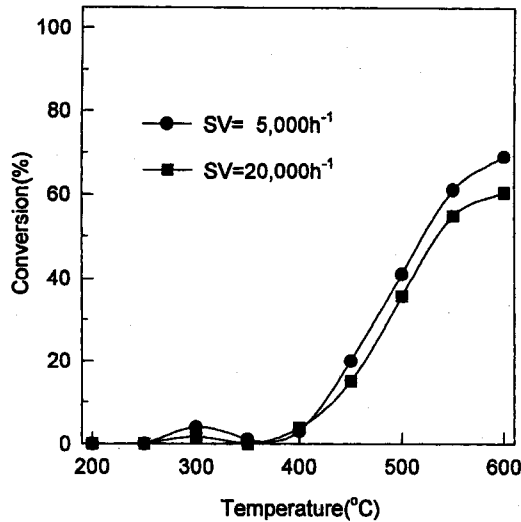


Fig. 1. Effect of reaction temperature on methane conversion for 3-way catalyst.

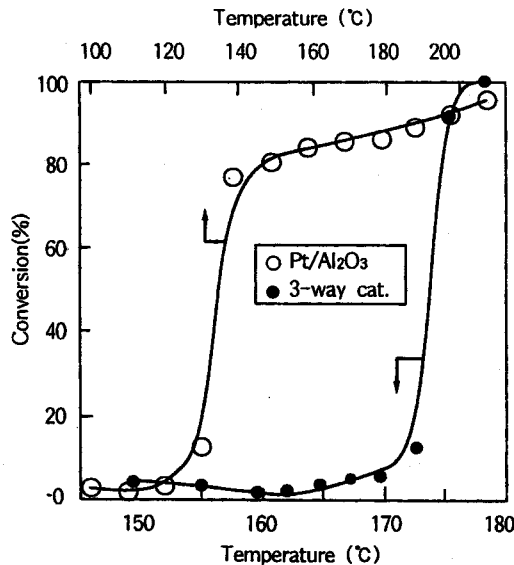


Fig. 2. Effect of reaction temperature on formaldehyde conversion for 3-way catalyst and alumina supported Pt catalyst.

보다 약 10배 가량 크기 때문에 백금의 분산이 더 좋기 때문인 것으로 생각되며 비표면적이 상대적으로 낮은 삼원계 촉매는 저온에서 일산화탄소가 주로 생성되었지만 비표면적이 큰 Pt/Al₂O₃에서는 일산화탄소가 생성되지 않았다.

3-2. Ceria의 첨가효과

알루미나 담지 백금촉매를 사용한 포름알데히드, 일산화탄소 및 메탄가스의 산화반응에 대한 세리아 첨가 효과를 Fig. 3에 비교하였는데, 세리아를 소량 첨가한 촉매의 활성은 일산화탄소와 메탄의 반응에서는 그다지 큰 활성변화가 없었으나 포름알데히드의 산화반응에 있어서는 촉매의 활성이 크게 증가하였다. 즉, 포름알데히드의 산화반응의 경우는 세리아가 0.3-0.8 wt% 첨가되는 경우 촉매 활성은 크게 증가하였지만 그 이상의 세리아의 첨가에 의하여 반응활성은 다시 감소하였다.

Pt+Ce/Al₂O₃ 촉매에 세리아의 담지량을 달리한 촉매를 조제하여 반응온도 80-180 °C의 범위에서 세리아 함량에 따른 포름알데히드

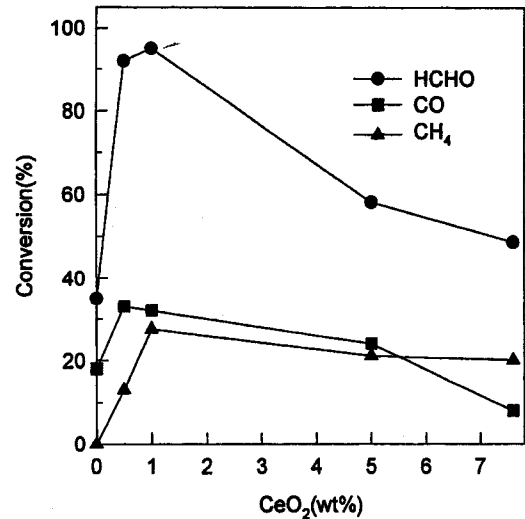


Fig. 3. Effect of CeO₂ loadings on formaldehyde, carbon monoxide and methane conversion for Pt/Al₂O₃ catalyst.

Reaction temperature: CH₄(600 °C), CO(360 °C), HCHO(100 °C).

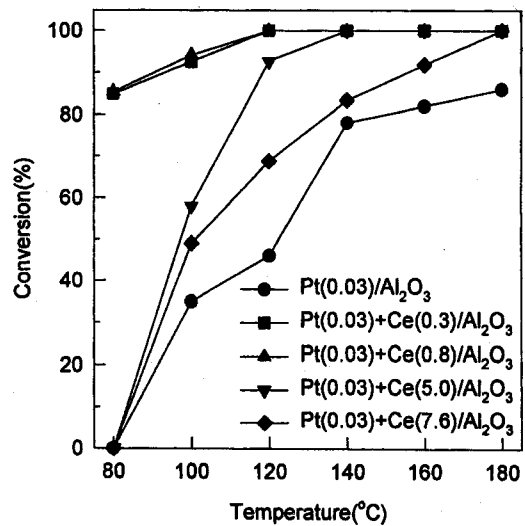


Fig. 4. Effect of reaction temperature on formaldehyde conversion for Pt+Ce/Al₂O₃ catalysts.

전환율을 Fig. 4에 나타내었다. 세리아를 첨가하지 않은 경우 80 °C에서는 거의 활성을 보이지 않지만 세리아의 함량이 0.8 wt%미만일 경우 포름알데히드 전환율이 85%로 현격히 증가하였다. 그러나 세리아의 함량이 5%이상 증가할 때 낮은 온도에서의 전환율이 크게 감소하여 세리아의 최적 함량은 1 wt%미만일 때임을 알 수 있다.

일산화탄소의 산화반응에 있어서는 Fig. 5에서 보듯이 세리아의 첨가 효과가 그다지 크지 않았다. 세리아를 0.8 wt%첨가했을 때는 세리아를 첨가하지 않았을 때보다 약간 더 높은 전환율을 나타냈으나, 세리아를 많이(7.6 wt%) 첨가했을 때는 오히려 높은 온도에서 촉매의 활성이 떨어지는 기현상을 보였다. 이상과 같은 결과는 세리아가 산소의 저장능력이 우수하여 산화반응에 첨가제로 많이 사용되고 있는데[13] 어느 정도의 세리아의 첨가는 산소의 저장 능력 때문에 촉매 표면 또는 격자 산소의 공급을 원활하게 하며 촉매의 활성을 증진시키나 적당량 이상의 세리아가 첨가되면 활성이 감소하게 되는 요인 중의 하나는 주요 활성이 발생하는 촉매표면의 미세세공을 세리아가 막아버리는 이른바 미세세공막힘(micro pore plugging)현

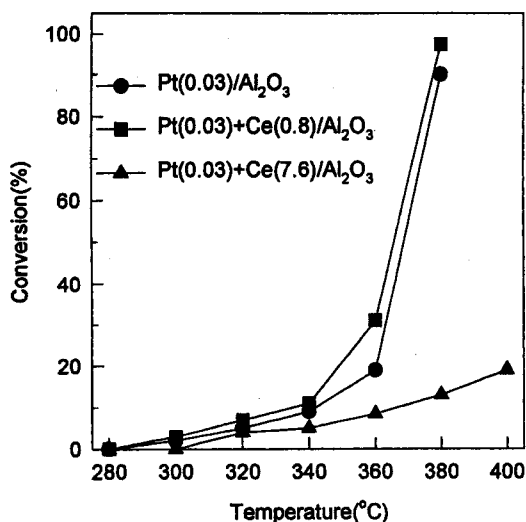


Fig. 5. Effect of reaction temperature on carbon monoxide conversion for Pt+Ce/Al₂O₃ catalysts.

Table 2. H₂-uptake at 100 °C

Catalysts composition (wt%)	Pt(%)	H ₂ -uptake (μ-mol/g)	H ₂ -Uptake (μ-mol H ₂ /μ-mol CeO ₂)
Pt(0.03)/Al ₂ O ₃	0.042	58	—
Pt(0.03)+CeO ₂ (0.8)/Al ₂ O ₃	0.021	67	8.30×10^{-2}
Pt(0.03)+CeO ₂ (7.6)/Al ₂ O ₃	0.035	75	1.08×10^{-2}

상에 기인한 것으로 생각되며, 이는 세리아 첨가량이 증가할수록 비표면적이 작아지는 현상(Table 2)과도 부합된다.

3-3. H₂-TPR(Temperature Programmed Reduction)

흡착된 산소의 환원특성을 나타낸 Fig. 6은 γ-Alumina와 세리아만의 H₂-TPR 곡선이다. γ-Alumina에서는 270 °C, 450 °C 및 750 °C에서 각각 3개의 피크가 관찰되었는데 270 °C의 피크는 비결정 상태의 알루미늄에 약하게 흡착하고 있는 산소를 의미하며, 두 번째 피크는 표면산소의 환원에 의한 수소 소모량을 나타내며, 세 번째 피크는

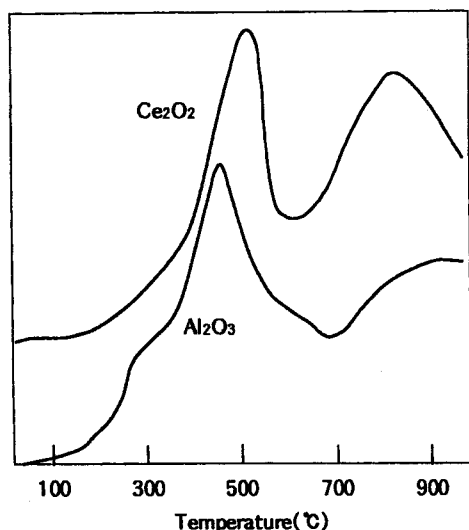


Fig. 6. Temperature programmed reduction profile over γ-Al₂O₃ and CeO₂.

Pretreatment : H₂(330 °C, 1 hr), Heating rate : 16 °C/min.

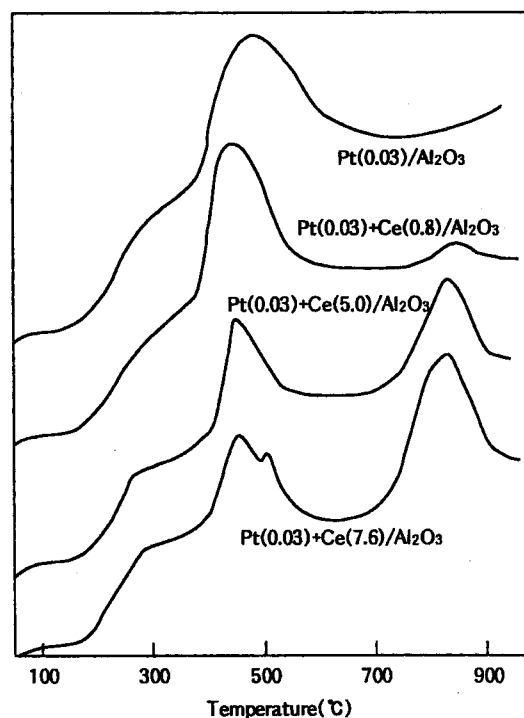


Fig. 7. Temperature programmed reduction profile over Pt+Ce/Al₂O₃ catalysts.

Pretreatment : H₂(330 °C, 1 hr), Heating rate : 16 °C/min.

격자산소를 나타내는 피크로 환원에 의한 수소소모를 나타내는 것으로 생각된다. 세리아의 경우는 첫 번째 피크는 관찰되지 않았고 다만 두 번째 피크가 510 °C로 나타나 표면산소의 탈착이 알루미늄보다 더 어려움을 나타냈다.

Fig. 7은 세리아의 함량에 따른 H₂-TPR profile로서 세리아의 함량이 증가할수록 500 °C 부근의 표면흡착 산소에 의하여 생성된 피크의 온도가 고온쪽으로 이동하여 표면산소의 환원이 더욱 어려워지는 것으로 나타났으며, 피크의 면적도 세리아의 첨가량이 증가할수록 감소하여 그 결과 일산화탄소와 메탄의 경우 반응 활성이 떨어지는 것으로 생각된다. 그리고 5 wt% 및 7.6 wt% 세리아가 첨가된 촉매에서 800 °C 부근에서 격자산소를 나타내는 피크가 비교적 크게 나타나지만 반응의 활성이 떨어지는 것은 세리아 첨가에 의하여 산소의 흡착량이 증가하지만(Table 2) 이는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 세리아의 특성에 기인한 것으로 반응의 활성에는 영향을 없는 것으로 생각된다[13-15].

100 °C에서 수소 소모량을 BET장치에 의한 H₂-uptake 측정 결과를 Table 2에 나타내었는데, 세리아가 첨가되거나 함량이 증가할수록 H₂소모량이 증가함을 나타내어 세리아가 산소의 저장능이 있음을 보여주고 있다.

3-4. O₂-TPD(Temperature Programmed Desorption)

촉매에 흡착된 산소의 흡탈착이 반응활성에 미치는 영향을 알아보기 위해 O₂-TPD를 행하였다. Fig. 8 및 9는 Al₂O₃, CeO₂, Pt(0.03 wt%)/Al₂O₃, Pt+Ce(0.8 wt%)/Al₂O₃와 Pt+Ce(7.6 wt%)/Al₂O₃ 촉매에 대해 330 °C와 80 °C에서 산소를 흡착시킨 후 승온탈착시킨 결과이다. 100 °C, 450 °C 및 650 °C 부근에서 3개의 피크가 관찰되었다. Fig. 8에서 첫번째 피크는 비결정 상태의 알루미늄에 약하게 흡착한 산소이고, 두 번째 피크와 세 번째 피크는 H₂-TPR(Fig. 7)에서 480 °C 및 800 °C에서 나타난 표면산소와 격자산소의 탈착피크로 생각된다. 그

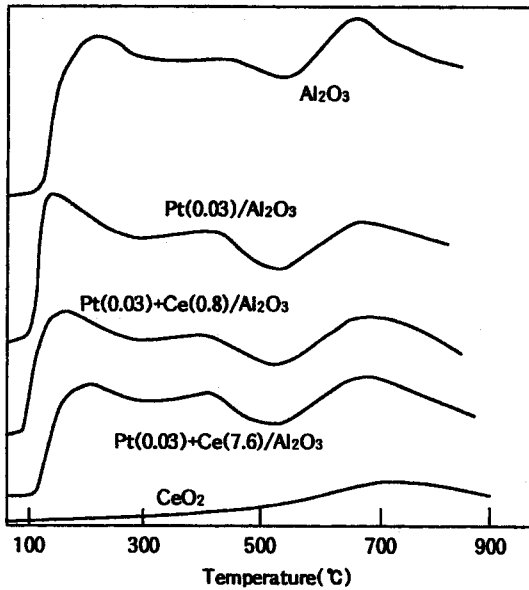


Fig. 8. Temperature programmed desorption profile over Pt+Ce/Al₂O₃ catalysts.

O₂ adsorption : 330 °C, Heating rate : 13 °C/min.

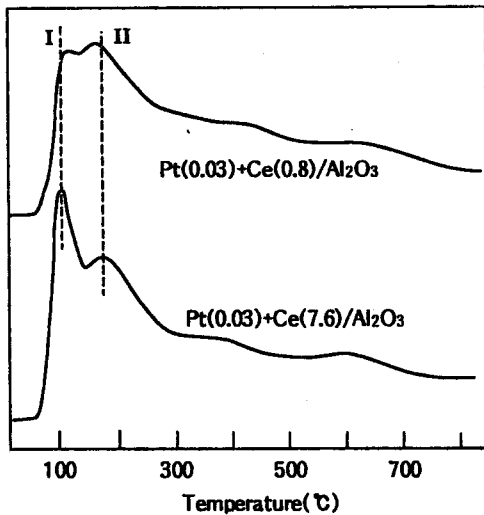


Fig. 9. Temperature programmed desorption profile over Pt+Ce/Al₂O₃ catalysts.

O₂ adsorption : 80 °C, Heating rate : 13 °C/min.

러나 100 °C 부근에서 나타난 피크는 H₂-TPR에서 나타나지 않았던 피크로 보아 분자상으로 약하게 흡착된 산소의 탈착피크로 생각된다. Fig. 9에서 100 °C 부근의 피크 1은 330 °C에서 흡착시킨 결과 (Fig. 8)에서는 볼 수 없는 피크로서 촉매상에 약하게 흡착된 분자산소로 생각되며, 반응에는 관여하지 않는 것으로 생각된다. 피크II의 크기는 세리아 함량이 많은 촉매(7.6 wt%)가 세리아 함량이 적은 촉매(0.8 wt%) 보다 약간 작아 보인다. 이것은 산소의 저장능과 Fig. 4에서 보인 반응활성과 일치하는 것으로서 세리아가 어느 정도(0.8-1 wt%) 첨가되면 산소의 탈착이 용이하거나 산소 저장 능력이 향상되어 산화반응의 촉매활성을 증가시키지만, 더 많은 양의 세리아를 첨

가해도 산소의 저장능은 크게 증가되지 않고 표면적의 감소를 가져오므로 주활성 성분인 백금 입자의 표면 농도를 감소시켜 촉매활성이 감소된다고 생각된다.

4. 결 론

삼원계 촉매를 사용한 메탄의 산화반응에서 공간속도에 따른 전환율은 그다지 크지 않았으며, 포름알데히드의 반응에서는 백금 담지량이 비슷한 삼원계 촉매와 알루미늄에 담지된 백금촉매 중 비표면적이 큰 후자가 활성이 높았고, 세리아가 첨가되면 메탄이나 일산화탄소보다 반응이 쉬운 포름알데히드의 산화반응이 더 크게 영향을 받았다. 세리아의 첨가에 의하여 촉매표면에 약하게 흡착된 산소량이 증가하였으며, 이 때문에 세리아의 함량이 1 wt%이하일 때 촉매의 활성이 높았으나, 그 이상의 세리아가 첨가되면 산소의 저장능력은 증가하지만 촉매활성은 감소하였다. 그것은 세리아의 함량이 1 wt%이상일 경우 표면산소가 환원되는 온도가 높아지는 것과 미세세공막힘(micropore plugging)현상에 의해서 비표면적이 감소하고 이에 따라 반응 활성점인 백금원자수가 감소하는 두 가지 이유로 촉매활성이 저하되는 것으로 설명된다.

감 사

본 연구는 전남대학교 학술연구비(신진연구)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- White, J.J., Carroll, J.N., Liss, W.E., Brady, M.J., Burkmyre, W.M. and Church, M.: SAE Paper No. 930222.
- Subramanian, S., Kudla, R.J. and Chattha, M.S.: SAE Paper No. 930223.
- Sakai, T., Choi, B.C., Osuga, R., Ko, Y. and Kim, E.: SAE Paper No. 920596.
- Choi, B.C. and Sakai, T.: SAE Paper No. 942008.
- Cullis, C.F. and Willant, B.M.: *J. Catal.*, **83**, 267(1983).
- Farranto, R.J., Hobson, M.C., Kennelly, T.K. and Waterman, E.M.: *Appl. Catal. A: General*, **81**, 227(1992).
- Bettman, M., Chase, B.E., Otto, K. and Weber, W.H.: *J. Catal.*, **117**, 447(1989).
- Burch, R. and Loader, P.K.: *Appl. Catal., B: Environmental*, **5**, 149(1994).
- Hardacre, C., Rayment, T. and Lambert, R.M.: *J. Catal.*, **158**, 102 (1996).
- Foster, J.J. and Masel, R.I.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 563(1986).
- Ozkan, U.S., Kueller, R.F. and Motezuma, E.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **29**, 1136(1990).
- McCabe, R.W. and Mitchell, P.J.: *Appl. Catal.*, **27**, 83(1986).
- Yao, H.C. and Yu Yao, Y.F.: *J. Catal.*, **86**, 254(1984).
- Yu Yao, Y.F.: *J. Catal.*, **87**, 152(1984).
- McCabe, R.W., Wong, C. and Woo, H.S.: *J. Catal.*, **114**, 354 (1988).