

티타니아 담지 MCM-41 및 KIT-1 메조포러스 물질의 수열 안정성 및 흡착성질

강태구* · 김종호 · 서 곤[†] · 박흥철

*아시아자동차 기술연구소
전남대학교 공업화학과
(1997년 8월 5일 접수, 1998년 3월 23일 채택)

Hydrothermal Stabilities and Adsorption Properties of Titania Loaded on MCM-41 and KIT-1 Mesoporous Materials

Tae-Gu Kang*, Jong-Ho Kim, Gon Seo[†] and Heung-Cheul Park

*Technical Research Institute of Asia Motors, Kwang-Ju 502-250, Korea
Dept. of Chemical Technology and Research Institute for Catalysis, Chonnam Nat'l Univ.,
Kwang-Ju 500-757, Korea

(Received 5 August 1997; accepted 23 March 1998)

요 약

티타니아 담지로 인한 MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질의 수열 안정성 변화를 조사하였다. MCM-41 메조포러스 물질은 수열처리에 약하지만, 티타니아를 담지시키면 수열 안정성이 뚜렷이 향상된다. 티타니아가 담지된 KIT-1 메조포러스 물질은 85 °C와 상대습도 85 %인 조건에서 110시간 수열처리하여도 결정구조나 질소 흡착등온선에 차이가 없을 만큼 수열 안정성이 매우 우수하였다. 물의 흡착량은 티타니아 담지로 크게 줄어들었으나, 시클로헥산의 흡착량은 달라지지 않았다. 메조포러스 물질의 티타니아 담지로 인한 수열 안정성 향상은 친수 흡착점의 감소에 기인한다고 설명되었다.

Abstract—The changes in hydrothermal stabilities and adsorption properties of MCM-41 and KIT-1 mesoporous materials with titania loading were investigated. The MCM-41 mesoporous material was weak to hydrothermal treatment, but titania loading brought about the improvement of hydrothermal stability. The titania-loaded KIT-1 mesoporous material showed an excellent hydrothermal stability, so there were no remarkable differences in X-ray diffraction pattern and adsorption isotherm of nitrogen, even after hydrothermal treatment of 80 °C and 85 % of relative humidity for 110 h. The uptake of water was decreased considerably by titania loading, while that of cyclohexane was not altered. The partial loss of hydrophilic site for water adsorption on mesoporous materials gave rise to improve the hydrothermal stability.

Key words: MCM-41, KIT-1, Titania Loading, Hydrothermal Stability, Adsorption Property

1. 서 론

주형물질을 계면활성제로 사용하여 합성되는 메조포러스 물질(mesoporous material)은 제올라이트에 비해 20-100 Å 정도의 큰 세공이 규칙적으로 발달되어 있어서[1, 2], 큰 분자의 반응이나 물질전달 제한이 심한 반응에서 촉매나 촉매지지체로서 응용 가능성이 높다. 산성과 양이온 교환능이 나타나도록 골격에 알루미늄 또는 티타늄 등 전이원소를 치환시켜 촉매로 이용하려는 시도도 보고되었다[3, 4]. 그러나 대표적인 메조포러스 물질인 MCM-41 메조포러스 물질은 수열 안정성이 낮아[3, 5], 소성이나 치환 및 이온교환 과정에서 구조가 쉽게 부서져서 촉매로 이용하는데 제약이 많다. 산화반응이나 축

합반응 또는 침적 탄소를 연소시켜 재생하는 과정에서 물이 생성되기 때문에, 메조포러스 물질이 촉매로서 이용하려면 물과 열에 대한 안정성이 높아야 된다.

합성모액에 유기산염을 첨가하여 합성한 KIT-1 메조포러스 물질은 세공이 불규칙하게(disordered) 배열되어 있으며, MCM-41 메조포러스 물질에 비해 수열 안정성이 상당히 높다[6]. 그러나 KIT-1 메조포러스 물질 역시 제올라이트에 비하면 수열 안정성이 낮아, 실란으로 처리하여 수열 안정성을 높이기도 한다[7].

메조포러스 물질의 세공은 규칙적이지만, 세공벽을 이루는 실리카의 결합 규칙성은 그다지 높지 않다[8]. 실리카만으로 이루어진 메조포러스 물질에는 물의 흡착점 개수가 적어 압력이 낮은 영역에서는 물의 흡착량이 적으나, 물의 압력이 높아지면 세공내 응축이 일어날 만큼 물의 흡착량이 많아진다. 메조포러스 물질의 표면 결합이 부정

[†]E-mail: gseo@orion.chonnam.ac.kr

형 상태여서 온도가 높아지면 물과 쉽게 반응하여 가수분해되므로, 수열 안정성이 낮다고 유추되고 있다[9]. 따라서 표면 수산기나 구조 결함과 쉽게 반응하는 실란이나 금속 알콕사이드를 메조포러스 물질과 반응시켜 소성하는 방법으로 실리카나 금속산화물을 세공벽에 담지시키면 표면의 친수 흡착점이 차폐되어 메조포러스 물질의 수열 안정성이 향상되리라 예상된다.

이 연구에서는 세공벽의 친수적인 흡착점을 차폐시켜 메조포러스 물질의 수열 안정성을 증진시키기 위하여, MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질을 부록시 티탄(titanium butoxide)과 반응시켜 소성함으로써 세공벽에 티타니아를 담지시켰다. 수열 안정성 및 극성 물질인 물과 비극성 물질인 시클로헥산의 흡착성질 변화로부터 티타니아 담지 효과를 검토하였다.

2. 실험

2-1. MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질의 합성

MCM-41 메조포러스 물질은 수산화나트륨(석산, 93%), 콜로이드알 실리카(Ludox HS40; DuPont, 39.5 % SiO_2 , 0.4 % Na_2O , 0.1 % H_2O), hexadecyltrimethylammoniumchloride(HTACl; Aldrich, 25 %) $6\text{SiO}_2 : 1\text{HTACl} : 1.5\text{Na}_2\text{O} : 0.15(\text{NH}_4)_2\text{O} : 250\text{H}_2\text{O}$ 조성의 겔을 준비하여 문헌 [10]에 제시된 방법에 따라 합성하였다. 98 °C에서 하루동안 결정화시킨 후 식혀서 30 wt% 초산용액을 천천히 가하여 pH를 11.0으로 조절하였다. 98 °C에서 하루동안 더 결정화한 후 여과 세척하였다. 100 °C에서 건조한 후, 질소기류 중에서 550 °C까지 10시간에 걸쳐 승온하고, 이후 산소기류로 바꾸어 4시간 동안 소성하였다. KIT-1 메조포러스 물질은 ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt(Na_2EDTA ; 석산, 99.5 %)를 첨가하여 만든 $6\text{SiO}_2 : 1\text{HTACl} : 4\text{Na}_2\text{EDTA} : 3\text{Na}_2\text{O} : 0.15(\text{NH}_4)_2\text{O} : 350\text{H}_2\text{O}$ 조성의 겔을 문헌[6]의 방법으로 합성하였다. 하루 결정화시킨 후 용액의 pH를 10.2로 조절하였다.

2-2. 부록시 티탄 처리

소성한 MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질을 5×10^{-4} Torr에서 300 °C로 2시간 탈수처리한 후, 공기에 노출시키지 않고 건조한 질소 분위기의 장갑상자(glove box)로 옮겼다. 메조포러스 물질 2.5 g에 부록시 티탄(DuPont, 99 %) 30 ml를 가하여 10분 동안 반응시켰다. 반응하지 않은 부록시 티탄을 제거하기 위해 이소프로필 알콜(Junsei Chemicals, 95 %)로 충분히 세척하였다. 100 °C에서 건조한 후 산소기류 중에서 550 °C로 4시간 소성하였다. 소성 중 유기물이 제거되어 부록시 티탄이 티타니아 상태로 담지되므로, 티타니아 담지 메조포러스 물질을 Ti/MCM-41과 Ti/KIT-1 메조포러스 물질로 표기하였다.

티타니아 담지량은 주사전자현미경(JEOL 5400)의 EDS(NORAN Z-Max 300 series)를 이용하여 결정하였다. 다섯 곳을 측정하여 평균값으로 티타니아 담지량을 나타내었다. 질량 기준으로 티타니아 담지량은 Ti/MCM-41 메조포러스 물질에서 17 %, Ti/KIT-1 메조포러스 물질에서 16 %였다.

2-3. 특성 조사

메조포러스 물질의 X-선 회절패턴은 $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 20 mA 조건에서 X-선 회절분석기(X-ray powder diffractometer, Rigaku D/MAX-1200)로 그렸다. 적외선 흡수 스펙트럼은 FT-IR spectrometer(Mattson ATI)로 분해능이 4 cm^{-1} 인 조건에서 $4,000\text{--}2,400 \text{ cm}^{-1}$ 범위를 그렸다. 시료 15 mg으로 박막을 만들어 가열 배기가 가능한 진공 셀에 넣은 후 2×10^{-4} Torr로 배기하면서 스펙트럼을 조사하였다. 라만 스펙트럼은 라만 분광기(Perkin Elmer 2000)로 $1,000\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ 범위를 그렸다. 여기를 위한 광원으로는 0.7 W의 1,064 nm Nd:YAC 레이저를

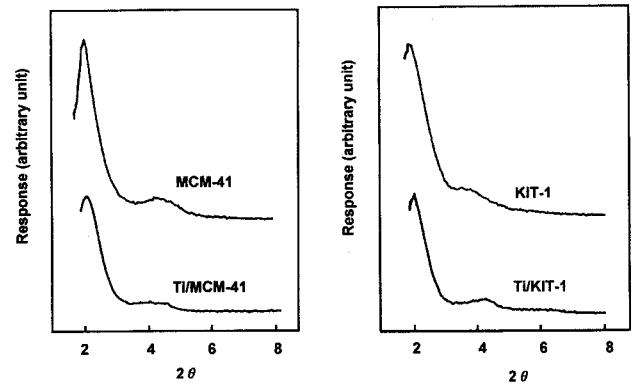


Fig. 1. XRD patterns of MCM-41, Ti/MCM-41, KIT-1 and Ti/KIT-1 mesoporous materials.

사용하였다. 질소 흡착등온선은 부피 흡착량 측정장치로 300 °C에서 메조포러스 물질을 2시간 배기한 후 액체질소 온도에서 측정하였다. 물과 시클로헥산의 흡착등온선은 석영 스포링 저울이 설치된 중량식 흡착장치로 측정하였다. 300 °C에서 2시간 배기한 후 25 °C에서 흡착에 따른 질량 증가로부터 흡착등온선을 얻었다.

수열 안정성 비교를 위하여 메조포러스 물질을 80 °C와 상대습도 85 % 조건으로 유지되는 항온 항습기에 넣어 110시간 수열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질의 부록시 티탄 처리

MCM-41 및 KIT-1 메조포러스 물질과 티타니아 담지 Ti/MCM-41과 Ti/KIT-1 메조포러스 물질의 X-선 회절패턴을 Fig. 1에 보였다. MCM-41 메조포러스 물질에서는 2θ 가 2.2°인 위치에서, KIT-1 메조포러스 물질에서는 2θ 가 2.0°인 위치에서 (100)면 회절피크가 나타난다. 티타니아가 담지되어도 X-선 회절패턴에는 담지 전과 의미 있는 차이가 없었으며, 2θ 가 25°와 27°인 위치에서 나타나는 anatase와 rutile 상태 티타니아의 회절피크는 관찰되지 않았다. 담지된 티타니아가 X-선 회절피크로 관찰되지 않아 무정형 상태로 표면에 분산되어 있다고 유추된다.

부록시 티탄과 반응시킨 메조포러스 물질에서 소성 전에는 유기물의 적외선 흡수밴드가 관찰되었으나, 소성 후에는 유기물의 흡수밴드가 나타나지 않아 티타니아 상태로 담지되었다고 생각된다. 티타니아 담지 메조포러스 물질을 500 °C에서 배기하면 티타니아가 담지되지 않은 메조포러스 물질과 같이 히드록실기 흡수밴드가 $3,740 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된다. 모양은 비슷하나 Fig. 2에서 보듯이 흡수밴드의

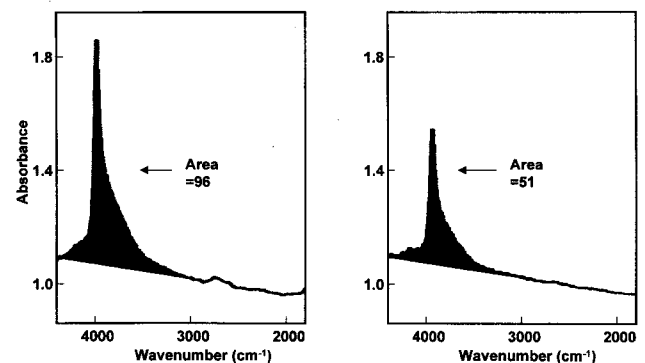


Fig. 2. FT-IR spectra of KIT-1 and Ti/KIT-1 mesoporous materials.

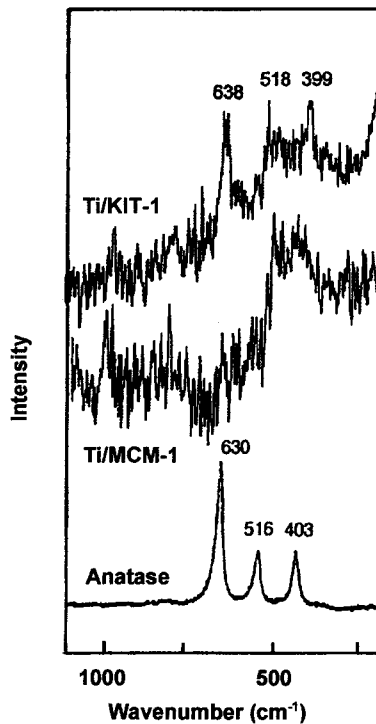


Fig. 3. Raman spectra of Ti/MCM-41 and Ti/KIT-1 mesoporous materials.

면적은 티타니아 담지로 상당히 줄었다. 상대적인 값이긴 하지만, 흡수밴드 면적은 96에서 51로 크게 줄었다. 적외선 흡수밴드로부터 정량화하는데는 한계가 있으나 시료 질량은 같은데도 흡수밴드가 거의 반이라는 점은, 티타니아 담지로 히드록실기가 크게 줄어들었음을 의미한다. 부특시 티탄과 terminal OH가 반응하여 소성 후 티타니아로 담지되면서 히드록실기 일부가 없어서 $3,740\text{ cm}^{-1}$ 흡수밴드가 줄어든 것으로 생각된다.

Fig. 3에는 Ti/MCM-41과 Ti/KIT-1 메조포러스 물질의 라만 스펙트럼을 보였다. 정량적인 평가가 불가능할 정도로 감도를 높여도 Ti/MCM-41 메조포러스 물질에서는 티타니아 담지로 인한 흡수밴드가 나타나지 않았고, Ti/KIT-1 메조포러스 물질에서는 anatase에 대응하는 흡수밴드가 흔적 정도로 약하게 관찰되었다. 골격을 이룬 티타늄-산소 결합에서 나타나는 $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 범위의 라만 흡수밴드[11]도 관찰되지 않아, 티타니아는 메조포러스 물질의 골격보다는 표면에 분산 담지되었을 가능성이 높다.

티타니아 담지 전, 후 메조포러스 물질의 질소 흡착등온선을 Fig. 4에 보였다. MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질의 질소 흡착등온선은 거의 비슷하다. 이에 비해 Ti/MCM-41과 Ti/KIT-1 메조포러스 물질의 질소 흡착량은 티타니아 담지량을 보정하여 그린 결과인데도 상당히 줄어들었다. MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질에서 중간크기 세공(mesopore)의 세공응축에 의한 흡착량 증가가 $P/P_0=0.35$ 와 $P/P_0=0.38$ 에서 나타나지만 티타니아가 담지된 Ti/MCM-41과 Ti/KIT-1 메조포러스 물질에서는 $P/P_0=0.30$ 과 $P/P_0=0.31$ 로 낮아졌다. $P/P_0=0.8$ 에서 비교한 질소 흡착량도 MCM-41 메조포러스 물질에서는 $620\text{ cm}^3/\text{g}$ 이었으나, Ti/MCM-41에서는 $490\text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 적다. KIT-1 메조포러스 물질에서도 $P/P_0=0.8$ 에서 흡착량이 $610\text{ cm}^3/\text{g}$ 이나, 티타니아가 담지되면 $460\text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 적다. MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질에 티타니아가 담지되므로 중간크기 세공에서 응축을 나타내는 압력이 낮아지고 흡착량도 줄어들어서, 티타니아 담지로 세공크기와 세공용적이 줄어들었음을 보여준다.

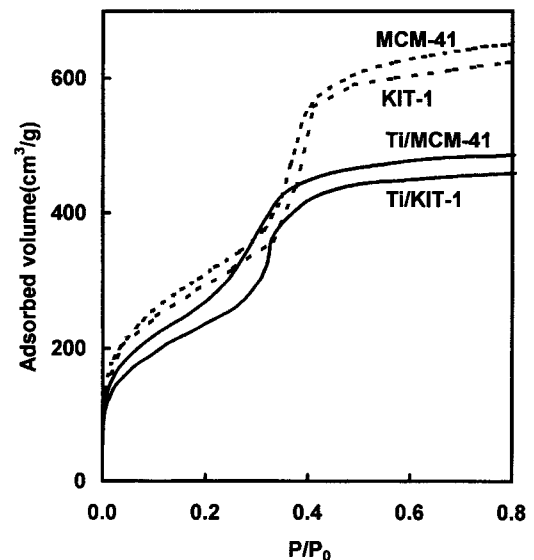


Fig. 4. Nitrogen adsorption isotherms of MCM-41, Ti/MCM-41, KIT-1 and Ti/KIT-1 mesoporous materials.

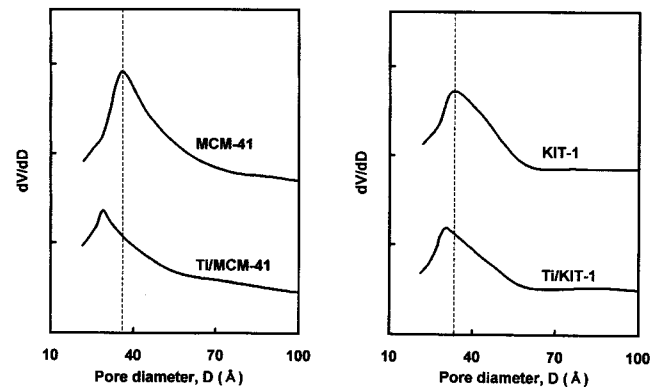


Fig. 5. Pore size distribution of MCM-41, Ti/MCM-41, KIT-1 and Ti/KIT-1 mesoporous materials.

티타니아 담지로 인한 세공크기 감소는 질소 흡착등온선에서 구한 [12] 세공크기 분포에서 확인할 수 있다. Fig. 5에 보인 세공크기 분포 곡선에서 최대점에 보이는 세공직경이 MCM-41 메조포러스 물질에서는 37 Å 이나, 티타니아가 담지되면 29 Å 으로 줄어든다. KIT-1 메조포러스 물질에서도 36 Å 에서 32 Å 으로 티타니아 담지로 세공크기가 줄어들었다. 티타니아가 세공벽에 분산 담지되므로, 세공크기가 줄어들었다.

부특시 티탄을 메조포러스 물질과 반응시켜 소성하면 티탄은 티타니아 상태로 메조포러스 물질에 담지된다. 그러나 메조포러스 물질의 구조변환이 진행되기에는 매우 낮은 온도인 상온에서 부특시 티탄을 반응시켰으므로, 티타니아가 골격 전체에 치환될 가능성은 희박하며, 이는 골격에 치환된 티타늄에서 나타나는 라만 흡수밴드가 관찰되지 않는다는 점에서 확인된다. 반면 티타니아 담지량은 16-17%로 상당히 많은데도 결정성 티타니아의 X-선 회절피크나 라만 흡수밴드가 관찰되지 않아서, 티타니아가 입자 외표면이나 세공벽에 덩어리로 담지되어 있지 않음을 알 수 있다. 더욱이 티타니아 담지로 세공크기가 줄어들어, 티타니아는 메조포러스 물질의 세공벽에 무정형 상태로 분산되어 담지되었다고 유추할 수 있다.

3-2. Ti/MCM-41과 Ti/KIT-1 메조포러스 물질의 수열 안정성

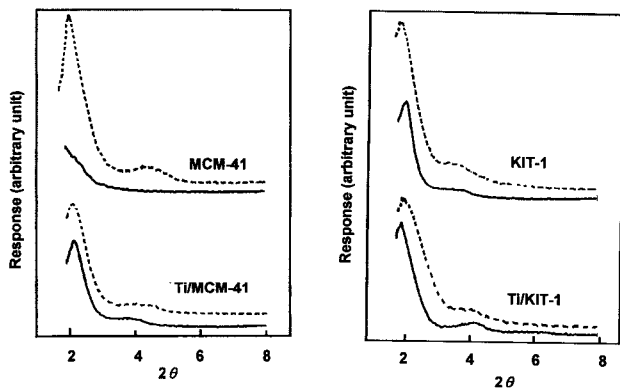


Fig. 6. XRD patterns of MCM-41, Ti/MCM-41, KIT-1 and Ti/KIT-1 mesoporous materials after hydrothermal treatment of 80 °C and 85 % of relative humidity for 110 h. (dot); non-treated and (line); hydrothermally treated.

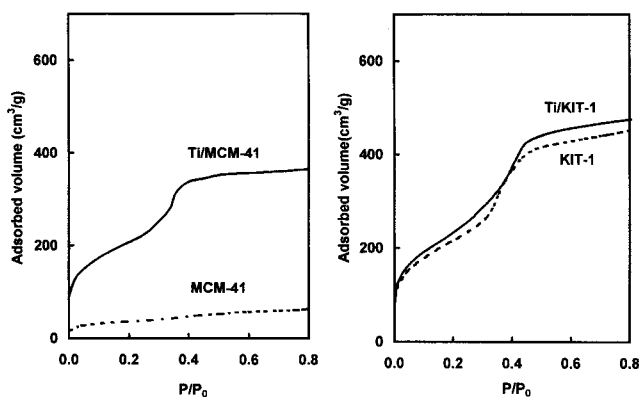


Fig. 7. Nitrogen adsorption isotherms of MCM-41, Ti/MCM-41, KIT-1 and Ti/KIT-1 mesoporous materials after hydrothermal treatment of 80 °C and 85 % of relative humidity for 110 h.

메조포러스 물질을 수열처리한 후 측정된 X-선 회절패턴을 Fig. 6에 보였다. MCM-41 메조포러스 물질을 수열처리하면, (100)면 회절 피크가 나타나지 않을만큼 구조가 부서졌다. 반면 Ti/MCM-41 메조포러스 물질에서는 수열처리 후에도 (100)면 회절 피크가 남아 있다. MCM-41 메조포러스 물질은 수열처리로 구조가 거의 부서졌으나, 티타니아가 담지된 Ti/MCM-41 메조포러스 물질은 수열 안정성이 향상되어 수열처리 후에도 구조가 유지되었다. 회절 피크 높이에서 추정된 수열처리로 인한 결정도 감소는 15 % 정도에 불과하여, 티타니아 담지로 MCM-41 메조포러스 물질의 수열 안정성은 현저히 증진되었다.

KIT-1 메조포러스 물질은 MCM-41에 비해 수열 안정성이 우수하다[6]. 따라서 수열처리 후에도 결정도는 20 % 정도밖에 줄지 않았다. 그러나 티타니아가 담지되면 수열 안정성은 더욱 향상되어, Ti/KIT-1 메조포러스 물질의 X-선 회절패턴은 이 실험의 수열처리로는 거의 달라지지 않았다. Fig. 7에 보인 수열처리 후 질소 흡착등온선에서도 티타니아 담지로 인한 메조포러스 물질의 수열 안정성 향상을 볼 수 있다. 수열처리로 구조가 부서진 MCM-41 메조포러스 물질에서는 흡착량이 아주 적고, 중간크기 세공에서 일어나는 세공용축 현상이 전혀 관찰되지 않았다. 반면 티타니아가 담지된 Ti/MCM-41 메조포러스 물질에서는 수열처리 후 흡착량이 35 % 정도 줄어든 것임은, $P/P_0=0.4$ 에서 세공용축이 관찰될 정도로 결정구조가 상당히 남아 있다. 수열처리 후 KIT-1 메조포러스 물질의 질소 흡착량

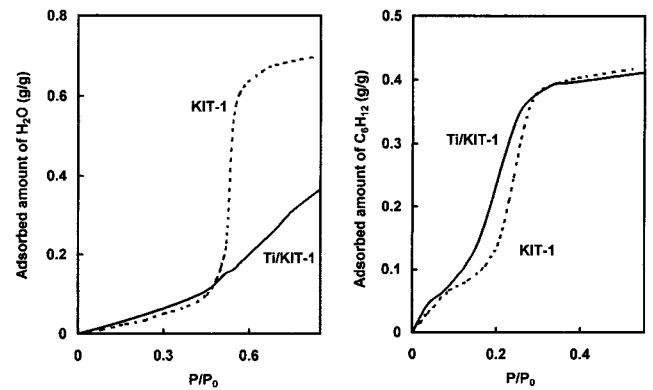


Fig. 8. Water and cyclohexane adsorption isotherms of KIT-1 and Ti/KIT-1 mesoporous materials.

은 30 % 정도 줄어들었으나, 티타니아가 담지된 Ti/KIT-1 메조포러스 물질에서는 흡착등온선이 Fig. 4에 보인 수열처리 전 결과와 거의 일치하여, 티타니아 담지로 수열 안정성이 매우 높아졌다.

3-3. Ti/KIT-1 메조포러스 물질의 흡착성질

수열 안정성이 높은 KIT-1 메조포러스 물질에서 티타니아 담지로 인한 흡착 성질의 변화를 조사하였다. Fig. 8에 보인 물의 흡착등온선은 티타니아 담지 여부에 따라 크게 다르다. KIT-1 메조포러스 물질에서는 물의 흡착등온선에서 세공용축이 $P/P_0=0.55$ 에서 나타난다. 이 결과는 Llewellyn 등[13]이 보고한 알루미늄이 치환된 MCM-41 메조포러스 물질의 물 흡착등온선과 비슷하다. 그러나 티타니아가 담지된 Ti/KIT-1 메조포러스 물질에서는 이러한 세공용축 현상이 관찰되지 않으며, 티타니아 담지량을 보정한 결과인데도 물의 흡착량은 현저히 줄어들었다. 이와 달리 시클로헥산의 흡착등온선은 티타니아가 담지되어도 흡착량이 아주 조금 줄어든 점을 제외하면 거의 달라지지 않았다. 티타니아가 담지된 Ti/KIT-1 메조포러스 물질에서도 세공용축을 나타내는 흡착량 증가 부분이 그대로 관찰된다. 티타니아 담지로 극성 물질인 물의 세공용축이 일어나지 않을 정도로 표면성질이 달라졌으나, 비극성 물질인 시클로헥산의 흡착에는 거의 영향이 없다.

실리카로만 이루어진 메조포러스 물질은 물의 분압이 낮으면 친수성 흡착자리가 적어 소수성을 보이나, 분압이 높아지면 세공용축이 일어날 만큼 물이 많이 흡착된다. 이로 인해 상온 상압에서 종류에 따라 차이는 있지만, 물의 흡착량은 40 % 정도로 매우 많다. 티타니아가 담지된 메조포러스 물질에서도 히드록실기가 일부 남아 있어 물이 조금은 흡착되지만, 티타니아 담지로 히드록실기가 크게 줄었기 때문에 물의 세공용축이 일어나지 않는다. 표면의 강한 친수적 흡착자리가 물과 강하게 반응하여 가수분해되므로 수열 안정성을 저하시킨다. 메조포러스 물질의 구조 변화를 초래할 수 있는 강한 친수적 흡착자리가 부족시 티탄과 반응하므로, 물이 강하게 흡착되는 흡착자리가 줄어들어 물의 흡착량은 줄어들고 메조포러스 물질의 수열 안정성은 증진된다고 설명할 수 있다.

4. 결 론

메조포러스 물질을 부득시 티탄으로 처리하여 소성하므로, 티타니아를 세공벽에 분산 담지시킬 수 있었다. MCM-41 메조포러스 물질의 수열 안정성은 티타니아 담지로 현저히 향상되었으며, KIT-1 메조포러스 물질에서는 티타니아를 담지시키면 80 °C, 상대습도 85 %인 조건에서 110시간 수열처리하여도 구조가 거의 유지될 정도로

수열 안정성이 증가되었다. 티타니아가 담지되어도 사클로헥산의 흡착등온선은 별로 달라지지 않았으나, 물의 흡착등온선에서 세공응축은 관찰되지 않았다. 티타니아 담지로 세공벽의 친수 흡착점이 크게 줄어들어 물과 반응성이 저하되어 메조포러스 물질의 수열 안정성이 크게 향상되었다.

감 사

이 연구는 포항공과대학교 촉매기술연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원에 의한 것입니다. KIT-1 메조포러스 물질의 합성에 도움을 준 KAIST의 유룡 박사와 라만 스펙트럼을 그려준 KIST의 김선진 박사께 감사드립니다.

참고문헌

1. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S.: *Nature*, **359**, 710(1992).
2. Kim, C.-H. and Woo, S. I.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 135(1997).
3. Kim, J. M., Kwak, J. H., Jun, S. and Ryoo, R.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 16742(1995).
4. Blasco, T., Corma, A., Navarro, M. T. and Perez Pariente, J.: *J. Catal.*, **156**, 65(1995).
5. Luan, Z., Cheng, C. F., He, H. and Klinowski, J.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 10590(1995).
6. Ryoo, R., Kim, J. M., Ko, C. H. and Shin, C. H.: *J. Phys. Chem.*, **100**, 17718(1996).
7. Jung, K.-H., Kim, J.-H. and Seo, G.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 895(1997).
8. Coustel, N., Renzo, F. D. and Fajula, F.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 967.
9. Chen, C., Burkeh, S. L., Li, H. and Davis, M. E.: *Micro. Mater.*, **2**, 27(1993).
10. Kim, J. M., Kwak, J. H., Jun, S. and Ryoo, R.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 16742(1995).
11. Hong, S. B., Kim, S. J. and Uh, Y. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 419(1996).
12. Thomas, J. M. and Thomas, W. J.: "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", **289**(1996).
13. Llewellyn, P. L., Schuth, F., Grillet, Y., Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Unger, K. K.: *Langmuir*, **11**, 574(1995).