

## M<sup>II</sup>/Cu/ZnO 계에서의 메탄올-물의 반응

李英淑 · 韓鍾洙<sup>1</sup> · 趙政壽 · 李啓水

전남대학교 자연과학대학 화학과

((1987. 3. 26 접수))

## Decomposition of Methanol-Water on M<sup>II</sup>/Cu/ZnO system

Young-Sook Lee, Chong-Soo Han<sup>1</sup>, Min-Soo Cho, and Kae-Soo Rhee

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500, Korea

(Received March 26, 1987)

요 약. 알카리토류금속-구리-산화아연계 촉매위에서 메탄올-물혼합물이 이산화탄소와 수소로가는 반응을 150°C~300°C의 온도범위에서 연구하였다. 일반적으로 구리-아연계 촉매에 알카리토류 금속이 첨가되면 촉매의 활성도는 감소하고 이산화탄소 생성에 대한 선택성은 증가했다. 마그네슘-구리-산화아연 촉매에서는 200°C부터, 바륨-구리-산화아연계 촉매에서는 250°C부터 촉매활성을 관찰할 수 있었다. 그리고 250°C에서 이산화탄소 형성에 대해 가장 높은 선택성을 나타낸 촉매는 바륨-구리-산화아연계 촉매이다. 알카리토류 금속과 산화아연이 반응성에 미치는 효과를 조사하기 위해 이들 촉매에 대해 각각 이산화탄소-승온탈착 실험과 수소-승온환원 실험을 실시하였다. 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화바륨의 순서로 이산화탄소와의 상호작용이 증가하였으며, 산화아연은 산화구리의 환원온도를 감소시키는 작용을 했다. 이들 결과들로부터 산화아연은 구리의 산화환원과 정에서 수소를 활성화시키는 역할을 하며, 알카리토류 금속은 이산화탄소를 흡착한다고 할 수 있겠다.

**ABSTRACT.** The reaction of methanol-water mixture to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on alkaline earth metal-copper-zinc oxide has been studied in the temperature range of 150~300°C. Generally the addition of the alkaline earth metal to Cu/ZnO resulted in an enhancement of selectivity for CO<sub>2</sub> formation and a reduction of catalytic activity. Measurable activities were found from 150°C, 200°C, and 250°C on Mg/Cu/ZnO, Ca/Cu/ZnO, and Ba/Cu/ZnO respectively. However, the highest selectivity for CO<sub>2</sub> formation was observed in Ba/Cu/ZnO catalyst at 250°C. The effect of alkaline earth metal or ZnO on the reactivity was investigated using temperature programmed desorption of CO<sub>2</sub> or temperature programmed reduction with H<sub>2</sub> over catalysts respectively. It was found that CO<sub>2</sub> interacts more strongly in the sequence of MgO<CaO<BaO and ZnO decreases the reduction temperature of CuO. From the results, it was suggested that ZnO activates H<sub>2</sub> in the redox process of Cu component and alkaline earth metals adsorbs CO<sub>2</sub> in the catalytic process.

### 서 론

화학공업의 주된 원료인 석유가 고갈되어감에 따라서 석유대체탄소 자원개발이 필요하게 되었다. 이에 대한 대응책으로 일찍부터 석탄에서

출발하여 일산화탄소와 수소를 거쳐, 메탄올이나 탄화수소를 얻는 공정에 필요한 촉매들이 연구발표 되었으며<sup>1~8</sup>, 이 반응의 역반응인 메탄올이 분해되어 일산화탄소로가는 반응도 많이 연구되고 되었다<sup>9~22</sup>. 이들연구에 의하면 일산화탄

소와 수소로부터 메탄올을 합성하는 촉매로써는 구리-산화아연, 구리-산화아연-크로미아, 구리-산화아연-알루미나가 현재까지 가장 좋은 것으로 알려져 있다. 그러나 유한자원인 석탄에서 보다는 더 일반적인 탄소원으로써 공기중에 풍부하게 존재하는 이산화탄소를 생각할 수 있으며, 이산화탄소로부터 간단한 유기물을 생성케 하는 촉매에 대한 연구가 필요하게 되었다<sup>23,24</sup>.

본 연구에서는 목표유기물을 메탄올로 설정하고 이산화탄소에서 메탄올을 합성하는 가능한 화학반응인  $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta G(\text{cal/mole}) = -11,830 + 42.78T$ ,  $\Delta H = -11,830\text{cal/mole}$ ,  $\Delta S = -42.78\text{cal/mole}\cdot\text{deg}$ )의 역반응, 즉 메탄올 분해반응을 구리-산화아연 촉매에 염기성이 증가하리라고 생각되는 알칼리토류금속(마그네슘, 칼슘, 바륨)을 첨가시킨 알칼리토류금속-구리-산화아연촉매에서 실시하여, 촉매의 반응성과 선택성을 조사하였다.

그리고, 이들 촉매에 대해 승온환원 실험을 하여 반응에 관여하는 촉매표면종의 변화구명을 시도해 보았으며, 이산화탄소의 승온탈착실험으로 반응 생성물의 탈착과 촉매활성과의 관계를 조사하였다.

## 실 험

### 촉매의 제조

**마그네슘-구리-산화아연계 촉매.** 아연, 구리, 마그네슘의 질산화물 수용액(1M)을 각각 적당한 성분비로 취하여 혼합용액을 만들고 여기에 옥살산용액(1M)을 천천히 가하여 침전물을 얻었다. 얻은 침전물을 흡인여과기로 거르고, 세척한후 공기가 환류되는 오븐(80°C~120°C)속에서 12시간 동안 건조 시키고 나서, 450°C에서 5시간 동안 소성시켰다.

**칼슘-구리-산화아연계 촉매.** 아연과 구리의 질산화물 수용액(1M)을 각각 적당한 성분비로 취하여 혼합용액을 만들고 이 혼합용액에 옥살산용액(1M)을 가하여 침전물을 얻었다. 이 침전물을 건조시킨후 450°C에서 소성시켜 얻은 구리-산화아연계 물질을 적당한 물비가 되도록 질산칼슘용액에 넣고 저어 주면서 수분을 증발

시키고, 오븐속에서 12시간 동안 건조시킨후 650°C에서 5시간 동안 소성시켰다.

**바륨-구리-산화아연계 촉매.** 질산바륨을 900°C에서 분해시켜, 산화바륨을 얻은후 질산아연 수용액에 적당한 물비로 넣고 수분을 증발시킨다. 이물질을 오븐에서 건조시킨후 550°C에서 소성시켜, 바륨-산화아연계 물질을 얻고 여기에 질산구리용액으로 처리하여, 바륨-구리-산화아연계 촉매를 얻었다.

이들 촉매의 최종조성은 EDTA를 이용한 용량분석법으로 확인하였다. 그리고 XRD를 사용하여 구리, 아연, 알칼리토류 금속의 산화물의 존재를 확인하였다. 산화구리의 경우  $2\theta = 35.4^\circ$ ,  $38.5^\circ$  ( $d = 2.53, 2.33\text{\AA}$ )에서 두개의 주피크를 관찰할 수 있었고, 산화아연의 경우  $2\theta = 36.1^\circ$  ( $d = 2.48\text{\AA}$ ) 산화마그네슘의 경우  $2\theta = 42.7^\circ$  ( $d = 2.11\text{\AA}$ ), 산화칼슘의 경우  $2\theta = 37.3^\circ$  ( $d = 2.14\text{\AA}$ ), 산화바륨의 경우  $2\theta = 18.8^\circ, 38.6^\circ$  ( $d = 4.71\text{\AA}, 2.33\text{\AA}$ )에서 특성 피크들을 관찰할 수 있었으며, 이들 값은 X-Ray 표준회절수치(JCPDS)<sup>24</sup>들과 잘 일치한다. 그리고, 모든 촉매에서 이들 금속의 질산화물에 해당하는 특성 피크들은 관찰할 수 없었다.

### 실험장치 및 실험방법

촉매를 넣을 수 있는 U자형 반응기를 유속조절기와 PorapakQ로 충전된 관사이에 위치하도록 하여 반응물질이 촉매위를 통과할 때 분해되어 나오는 생성물의 성분을 기체크로마토그래피로 분석하였다. 반응실험을 시작하기전에 촉매의 전처리로써 400°C에서 촉매(0.05g)을 2~3시간 동안 가열한후 350°C에서 30분간 수소-아르곤(4.40% 수소) 기체로 환원시켰다. 반응실험은 각 촉매에 대해 150°C, 200°C, 250°C, 300°C에서 메탄올과 물의 물비가 1:2로 혼합된 반응물 0.6μl씩을 주사하여 반응을 진행시키고 반응 생성물을 분석하였다. 이때 관찰된 반응생성물들은 이산화탄소, 일산화탄소, 수소였다. 승온환원실험(TPR)은 이미 보고된 장치<sup>25</sup>를 사용했으며, 이때 사용한 기체는 수소(4.40%) - 아르곤 기체이며 전처리된 촉매의 온도를 5°C/min으로 실온에서 400°C까지 올리면서 소모된 수소의 양

을 측정하였다.

승온환원실험의 전처리로서는 촉매를 400°C에서 가열하여 촉매에 함유된 수분을 제거시킨 후 실온에서 수소-아르곤기체를 1시간 동안 흘려주었다. 승온탈착실험은 150°C에서 2시간 동안 이산화탄소를 통과시켜 흡착시키고 난후 1시간 정도 헬륨기체(99.99%)를 흘려주어 물리흡착된 것을 제거시키고 산화마그네슘과 산화칼슘은 450°C까지, 산화바륨은 500°C까지 분당 8°C/min씩 온도를 올리면서 이산화탄소의 탈착량을 측정하였다.

본 실험에서 사용한 기체들은 한국표준 연구소에서 구입하였다.

### 결과 및 고찰

반응실험이 진행되는 동안 유출되는 기체를 분석하여 각 촉매들의 활성도(반응물에 대한 생성물의 비)와 이산화탄소 생성에 대한 선택성(전환된 생성물에 대한 이산화탄소의 비)을 Fig. 1부터 Fig. 6에 나타내었다. 산화구리에 산화아연이 첨가되었을 때, 촉매의 활성도에는 큰 변화가 없었으며, 이산화탄소의 생성에 대한 선택성은 증가하였다. 구리-산화아연계에 마그네슘이 첨가되면, Fig. 1에서와 같이 촉매의 활성도는 감소하고 이산화탄소 생성에 대한 선택성은 그림 2에서와 같이 증가함이 관찰되었다. 이때, 촉매의 반응성은 150°C에서부터 관찰가능하였으며, 온도가 올라감에 따라서 증가되었다. 또한, 이산화탄소 형성에 대한 선택성은 150°C에서 거의 1에 가깝다가 온도가 상승함에 따라서 감소한다. 마그네슘이 첨가된 촉매들 중에서 이산화탄소 생성에 대해 최대선택성을 나타내는 촉매는 마그네슘-구리-산화아연의 비가 20 : 20 : 60인 것으로 관찰되었다.

칼슘-구리-산화아연계 촉매에서의 메탄올-물 분해에 대한 촉매 활성도와 이산화탄소 생성에 대한 선택성을 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 이들 촉매에서의 반응성은 200°C부터 관찰가능하였으며, 이온도에서 이산화탄소 생성에 대한 선택성은 1에 가깝게 나타났다, 구리-산화아연계와 비교해 볼때 칼슘-구리-산화아연계

에서 촉매의 활성도는 현저히 감소했지만 이산화탄소 생성에 대한 선택성은 증가했음을 알 수 있다. 반응온도가 높아지면 촉매의 활성도는 높아지는 반면, 이산화탄소 생성에 대한 선택성은 낮아진다.

바륨-구리-산화아연계에서 촉매의 활성도는 250°C부터 측정가능했다. (Fig. 5) 반응온도가 높아짐에 따라 촉매활성도는 높게 나타났다. 구리-산화아연에 첨가된 바륨 역시 다른 알칼리토류 금속과 마찬가지로 촉매의 활성을 감소시키는 반면, 이산화탄소 생성에 대한 선택성을 높여주는 작용을 하였다.

반응 실험결과들을 종합해보면 먼저 산화구리에 산화아연을 첨가하면 이산화탄소 생성에 대한 선택성이 높아진다. 따라서 산화아연이나 산화구리가 단독으로 존재할때보다는 두 성분이 적당량 존재할때 이산화탄소 형성에 유리하게 작용함을 알 수 있다. 세 성분중 산화아연의 함량이 20%인 촉매들에서 높은 활성도가 관찰되었으며 이산화탄소 생성에 대한 선택성이 높게 나타난 촉매들은 알칼리토류 금속의 함량비가 20%인 점들에 위치함을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 구리-산화아연계에 알칼리토류 금속이 첨가되었을 때 촉매의 활성도는 감소하지만 선택성은 증가했다. 반응온도가 증가하면 선택도는 낮아지고 활성도는 높게 나타났다. 그리고 첨가된 알칼리토류 금속의 원자번호가 증가함에 따라서 관찰 가능한 촉매활성이 나타나는 반응온도가 높아졌다. 즉, 마그네슘이 첨가된 마그네슘-구리-산화아연계에서는 150°C에서부터 칼슘이 첨가된 칼슘-구리-산화아연계에서는 200°C에서부터 바륨이 첨가된 바륨-구리-산화아연계에서는 250°C에서부터 반응성을 관찰할 수 있었다. 250°C에서 이들 촉매의 이산화탄소 생성에 대한 선택성을 비교해보면 다소 예외가 존재하기는 하지만, 첨가된 알칼리토류금속의 원자번호가 증가하는 순서, 즉, 마그네슘-구리-산화아연, 칼슘-구리-산화아연, 바륨-구리-산화아연계 촉매의 순서로 선택성이 높아지는 일반성을 보인다.

촉매반응이 일어나기 위해서는 먼저 적어도 한

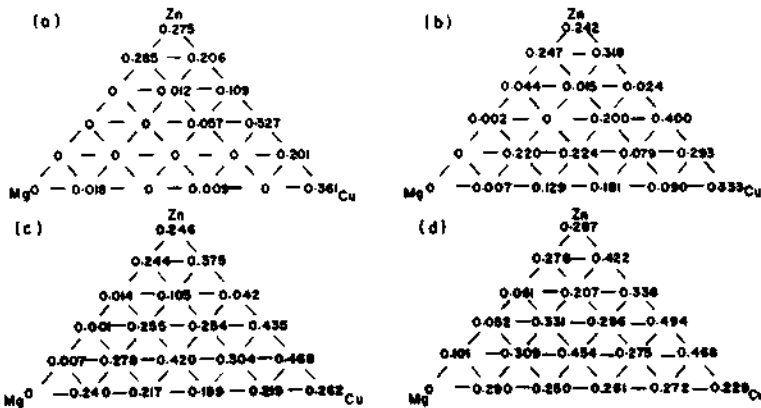


Fig. 1. The catalytic activity for reaction of  $\text{CH}_3\text{OH}+2\text{H}_2\text{O}$  on Mg/Cu/ZnO at (a) 150°C, (b) 200°C, (c) 250°C, and (d) 300°C.

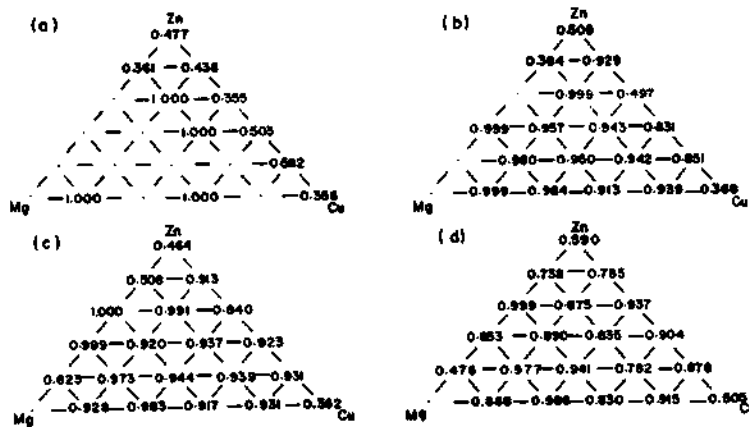


Fig. 2. The selectivity for formation of  $\text{CO}_2$  from  $\text{CH}_3\text{OH}+2\text{H}_2\text{O}$  on Mg/Cu/ZnO at (a) 150°C, (b) 200°C, (c) 250°C, and (d) 300°C.

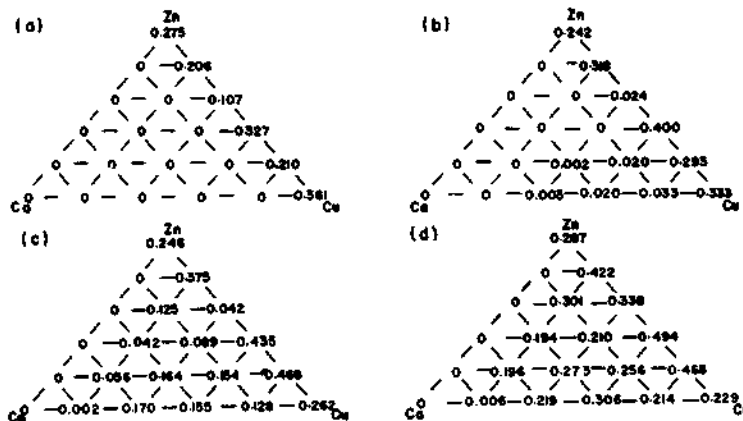


Fig. 3. The catalytic activity for reaction of  $\text{CH}_3\text{OH}+2\text{H}_2\text{O}$  on Ca/Cu/ZnO at (a) 150°C, (b) 200°C, (c) 250°C, and (d) 300°C.



개 이상의 반응 물질이 고체 촉매 표면에 흡착되어야 하고, 흡착된 분자종 사이, 또는 기상의 분자와 흡착종간의 반응에 유리한 상호작용이 존재해야 하며, 이러한 상호작용에 의해서 생성된 반응 생성물이 표면으로부터 탈착되기 쉬워야 할 것이다. 곧 촉매 활성에 관여하는 요인으로서 흡착, 표면 반응, 탈착을 생각할 수 있다. 반응 물질이 표면에 잘 흡착되고 표면 반응이 잘 일어난다고 가정하면, 촉매 활성에 영향을 미치는 요인으로는 표면으로부터의 생성물 탈착을 생각할 수 있기 때문에 본 실험에서 메탄올-물 분해의 목표 생성물인 이산화탄소의 탈착과 촉매 활성도와의 관계를 알아보기 위해 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화바륨에서 이산화탄소 승온탈착 실험을 하였다. 산화마그네슘에서는 250°C에서 탈착피크의 최대값을 보여 주었으며, 산화칼슘에서는 370°C에서, 산화바륨의 경우는 450°C에서 탈착피크의 최대값을 보여주었다. 즉 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화바륨의 순서로 이산화탄소가 탈착되는 온도가 증가되었으며, 이는 산화마그네슘 표면에서보다는 산화바륨 표면에서 이산화탄소가 탈착되기 어렵다는 것을 시사한다. 이렇게 산화마그네슘에서 산화바륨으로 갈수록 이산화탄소 탈착이 어려운 이유는 이산화탄소를 흡착하는 산화물의 염기성질이 증가하기 때문이다. 이산화탄소는 일반적으로 hard-acid 분류되고 있으며 알카리토류 금속산화물에서 이산화탄소의 탄소 흡착할 수 있는 자리는 염기성질을 나타내는 O<sup>2-</sup>라고 생각된다. 금속산화물에서는 금속의 전기음성도가 감소하면 이웃하는 산소의 부분적 음전하가 증가하여 산소의 염기성이 증가한다. 그러므로 마그네슘, 칼슘, 바륨의 순서로 금속의 전기음성도가 감소함에 따라 이웃하는 산소의 염기성질은 증가하여 이산화탄소를 세계 흡착하게 되고 결과적으로 이산화탄소의 탈착이 어려워지는 것으로 생각된다. 또 세 종류의 촉매 모두에서 이산화탄소 생성에 대한 선택성은 촉매의 활성이 관찰되기 시작하는 온도에서 거의 1에 가깝다가 온도가 증가함에 따라서 낮아짐을 관찰할 수 있었는데, 이에 대한 원인은 확실치 않지만 활성이 나타나기 시작하는 온도영역에서

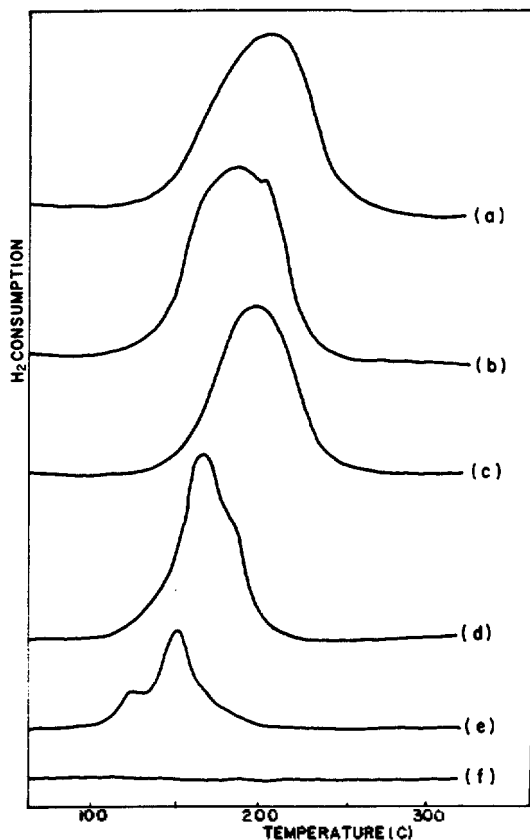


Fig. 7. H<sub>2</sub>-TPR chromatograms of Cu/ZnO. The compositions of catalysts were: (a) 100/0, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 40/60, (e) 20/80, and (f) 0/100. Temperature programming rate was 5°C/min.

촉매표면과 흡착종 사이의 상호작용이 이산화탄소 형성에 가장 유리하게 존재하기 때문으로 생각한다.

구리-산화아연계 촉매에서 산화아연의 역할을 알아보기 위해 구리-산화아연촉매에 관해 승온환원 실험을 하였다 (Fig. 7). 순수한 산화아연에서는 환원피크가 관찰되지 않았으며 (Fig. 7f), 구리-산화아연=20:80인 촉매에서는 140°C와 150°C에서 환원피크의 최대값을 보여 주었다 (Fig. 7e). 구리-산화아연=40:60인 촉매에서는 180°C (Fig. 7d), 구리-산화아연=60:40인 촉매에서는 220°C (Fig. 7c)에서, 구리-산화아연=80:20인 촉매에서는 200°C와 220°C에서

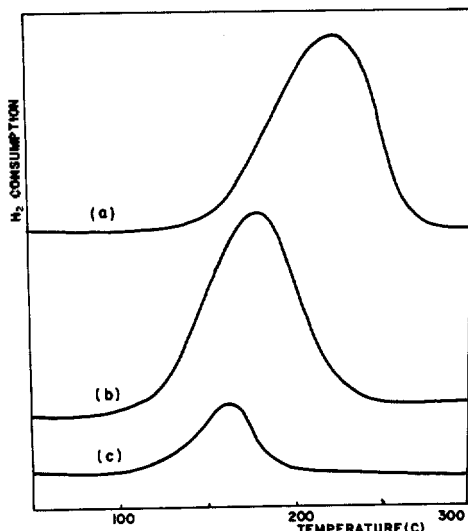


Fig. 8.  $H_2$ -TPR chromatograms of (a) CuO, (b) CuO after reaction of  $CH_3OH+2H_2O$ , and (c) CuO after reduction and reaction of  $CH_3OH+2H_2O$ . Temperature programming rate was  $5^\circ C/min$ .

(Fig. 7b), 산화구리에서는  $230^\circ C$ 에서 환원피크의 최대값이 관찰되었다(Fig. 7a). 따라서 산화구리에 산화아연이 첨가되었을 때 환원피크가 낮은 온도로 이동함을 알 수 있다. 일반적으로 실온에서 산화아연은 수소의 해리흡착에 대한 자리를 제공한다고 보고되어 있다<sup>9, 21, 22</sup>. 따라서 환원 온도가 낮은 쪽으로 이동하는 현상은 첨가된 산화아연이 수소의 해리흡착에 대한 자리를 제공하여 구리가 쉽게 환원될 수 있도록 도와 주기 때문이라고 생각된다.

메탄올-물분해에 관여하는 촉매표면의 금속상태의 변화를 알아보기 위하여 산화된 촉매와 환원된 촉매에서 각각 물과 메탄올 혼합물 0.6ml씩을 3회 주사하여 반응을 진행시킨 후 이들 촉매에서 승온환원실험을 하였으며, 여기에서 얻은 결과들을 Fig. 8에 나타내었다. 산화구리에서 반응실험을 한 후에 승온환원 실험을 실시하여 얻은 결과 (Fig. 8b)는 산화구리에서 반응실험을 하지 않고 승온환원 실험을 실시하여 얻은 환원피크 (Fig. 8a)보다 더 낮은 온도로 이동함을 보여준다. 이 사실은 반응이 진행됨에 따라서  $Cu^{2+}$ 보다 더 낮은 산화상태의 구리종으로 변화되

어 표면에 존재하게 됨을 시사한다. 또 완전히 환원된 시료에서 반응실험을 한 후에 실시한 승온환원 실험으로부터 얻은 크로마토그램 (Fig. 8c)은  $Cu^{2+}$  종의 환원피크보다 더 낮은 온도에서 환원피크가 나타남을 보여준다. 이 결과는 환원된 시료에서 반응이 진행되는 동안 표면의 구리종의  $Cu^0$ 보다 높은 산화상태로 변화한다는 사실을 나타낸다. 일산화탄소와 수소로부터 메탄올을 합성하는 촉매들중 아연에 구리가 첨가된 촉매에서 표면반응에 관여하는 종은  $Cu^+$ 라는 사실들이 보고되어 있다<sup>1, 8, 10</sup>. 이들 결과들을 종합하면 메탄올-물분해는 표면에서의 산화환원과정을 수반한다는 것을 알 수 있으며, 표면의 구리종이 산화환원을 계속하기 때문에 반응중에는 주로  $Cu^+$ 로 존재할 것으로 생각된다.

## 결론

구리-산화아연 촉매에 열기성이 증가되리라고 기대되는 알카리토류 금속을 첨가시켜, 메탄올-물분해에 대한 촉매의 활성도와 이산화탄소 생성에 대한 선택성을 조사하였다. 알카리토류 금속이 첨가되어짐으로써 촉매의 활성도는 감소하는 현상을 보였으며, 이산화탄소 생성에 대한 선택성은 증가하였다. 촉매활성이 감소하는 이유는 표면에 생성된 반응생성물의 탈착이 어렵기 때문이다. 이산화탄소 형성에 대한 촉매의 선택성 증가는 알카리토류 금속이 첨가됨으로써 그 금속과 결합된 산소이온의 Lewis base 성격이 커져서, Lewis acid 성격을 지니는 이산화탄소의 탄소원자와의 친화력이 증가하여 이산화탄소 형성이 유리하도록 도와주기 때문이며, 열기성이 증가하는 바륨이 첨가된 촉매에서 이산화탄소 형성에 대한 선택성이 큰 이유도 동일하다고 생각된다. 메탄올-물분해는 표면에서의 산화-환원과정을 수반하여 진행되며, 이들 촉매에서 산화아연의 역할은 수소를 활성화시키는 데 있다.

감사의 말씀. 본 연구는 문교부 가기초과학 육성 연구비의 지원에 의한 것입니다.

## 인용문헌

1. R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmon, B.

- P. Finn, and J. B. Bulko, *J. Catal.*, **56**, 407 (1979).
2. K. Shimomura, K. Ogawa, M. Oba, and Y. Kotera, *J. Catal.*, **52**, 191 (1978).
3. J. F. Edwards and G. L. Schrader, *J. Catal.*, **94**, 175 (1985).
4. G. Sankar, S. Vasudevan, and C. N. R. Rao, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2291 (1986).
5. R. C. Baetzold, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4150 (1985).
6. J. B. Friedrich, M. S. Wainwright, and D. J. Young, *J. Catal.*, **80**, 1 (1983).
7. J. R. Monnier, G. Apai, and M. J. Hanrahan, *J. Catal.*, **88**, 523 (1984).
8. J. R. Monnier, M. J. Hanrahan, and G. Apai, *J. Catal.*, **92**, 119 (1985).
9. D. L. Roberts and G. L. Griffin, *J. Catal.*, **101**, 201 (1986).
10. K. M. Tawarch and R. S. Hansen, *J. Catal.*, **87**, 305 (1984).
11. D. Fuderer-Luetic and I. Sviben, *J. Catal.*, **4**, 109 (1969).
12. S. Akhter, W. H. Cheng, K. Lui, and H. H. Kung, *J. Catal.*, **85**, 437 (1984).
13. W. H. Cheng, S. Akhter, and H. H. Kung, *J. Catal.*, **82**, 341 (1983).
14. D. L. Roberts and G. L. Griffin, *J. Catal.*, **95**, 617 (1985).
15. F. Morelli, M. Giorgini and R. Tartarelli, *J. Catal.*, **26**, 106 (1972).
16. P. H. Mcbreen, W. Erley, and H. Ibach, *Surface Sci.*, **133**, L469 (1983).
17. S. Tsuchiya and T. Shiba, *J. Catal.*, **6**, 270 (1966).
18. F. L. Baudais, A. J. Borschke, J. D. Fedyk, and M. J. Dignam, *Surface Sci.*, **100**, 210 (1980).
19. G. Liu, D. Willcox, M. Garland, and H. H. Kung, *J. Catal.*, **90**, 139 (1984).
20. W. C. Conner, Jr., and R. J. Kokes, *J. Catal.*, **36**, 199 (1975).
21. G. L. Griffin, and J. T. Yates, Jr., *J. Catal.*, **73**, 396 (1982).
22. T. Tagawa, G. Pleizier and Y. Amenoniy, *Appl. Catal.*, **18**, 285 (1985).
23. H. Baussart, R. Delobel, M. Le Bras, D. Le Maguer, and J.-M. Leroy, *Appl. Catal.*, **14**, 381 (1985).
24. "Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys", S. M. Weissmann, Ed., JCPDS-International center for diffraction data, Pennsylvania, U. S. A., 1978.
25. H.-G. Lee, C.-S. Han, M.-S. Cho, K.-S. Rhee, and H. Chon, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 415 (1986).