DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 33, No. 2, 1989
Printed in the Republic of Korea

ZSM-5 제올라이트 촉매의 산성도

安秉鎬*†·朴準勳·全學濟
한국과학기술원 화학과
*전북대학교 사범대학 화학교육과
(1987. 11. 3 접수)

Acidic Properties of ZSM-5 Zeolite Catalyst

Byoung Joon Ahn*†, Joon Ryeo Park, and Hakze Chon
Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O. Box 150 Chongyangni, Seoul 130 - 650, Korea
**Department of Chemistry Education, Chonbuk National University, Chonju 560 - 756, Korea*
(Received November 3, 1987)

요 약. ZSM-5 제올라이트 촉매의 고체산 특성을 암모니아 승온 탈착법과 적외선 분광법에 의하여 조사하였다. HZSM-5의 암모니아 승온 탈착 곡선에는 α, β, γ의 세가지 상태가 나타나는데, γ-상태의 양은 실리카/알루미나 비가 클 수록 그리고 알칼리금속의 양이온 교환에 의하여 감소됨을 알았다. ZSM-5에 흡착시킨 피리딘의 적외선 흡수스펙트럼과 톨루엔의 알킬화반응으로부터 γ-상태는 Si-OH-Al의 수산기 즉 브뢴스테드산점에 기인하며 산촉매반응의 활성점으로 작용하는 것을 알았다. 또 알칼리양이온 교환시킨 ZSM-5의 암모니아, 피리딘 등의 염기와의 상호작용의 세기는 양이온 크기가 작아질수록 증가함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Acidic properties of ZSM-5 zeolite catalysts were investigated by temperature-programmed desorption technique and ir spectroscopy. Ammonia t.p.d. pattern of HZSM-5 showed three different states, designated as α,β, and γ. The amount of γ-state decreased with increasing SiO_2/Al_2O_3 ratio, and upon cation-exchanging with alkali cations. From the ir absorption spectra of adsorbed pyridine and the reaction study of toluene alkylation, the γ-state could be explained to be due to the strong Bronsted acid sites of H-ZSM-5. Also they showed that the interaction between alkali cation-exchanged ZSM-5 and bases, *i.e.* NH_3 and pyridine, was increasing with decreasing the size of cations.

서 론

ZSM-5 제올라이트 촉매는 실리카/알루미나 비가 높고 10-산소고리의 특이한 세공구조를 갖기 때문에 내열성, 소수성, 활성저하 감소 등의 특징을 갖는다. 고체산 촉매로서 ZSM-5 제올라이트 촉매는 메탄올로부터의 가솔린의 합성, 저급 올레핀의 제조, 방향족 화합물의 선택적인 이성질화, 알킬화반응 등에 주로 이용되고 있다.

ZSM-5 제올라이트의 산성도와 촉매활성에 대해서는 주로 H-ZSM-5에 대해서 적외선 분광기, 전자스핀 공명 분광기, 마이크로 열량계, 승온 탈착법 등을 이용하여 많이 연구되어 왔다[1,2]. 또한 제올라이트에 교환된 양이온이 산성도에 미치는 영향은 Ward 등에 의해서 주로 제올라이트 X, Y를 대상으로 연구되었고, 모더나이트에 대해서도 반응 활성과 양이온 효과 등이 보고 되었다[3-5].

실리카 함량이 높은 ZSM-5 제올라이트는 X, Y 제올라이트나 모더나이트에 비해 강한 산성도를 지니고 있는 것으로 알려졌고 양이온 교환특성 및 양이온의 산성도에 미치는 효과가 상이하리라고 예상할 수 있다. 본 연구에서는 암모니아 승온 탈착법과 적외선 흡수분광법에 의하여 양이온 교환된 ZSM-5 제올라이트 촉매의 산특성을 조사했으며 실제 산촉매반응과의 관계를 알아보았다.

실 험

촉매제조. ZSM-5 제올라이트는 문헌에 보고된 방법에 따라 TPA-OH, 알루민산나트륨, 실리카졸 등을 사용하여 합성하였고[6], Diano XRD-8000 Diffractometer의 X-선 회절선에 의해 구조를 확인했으며, ETEC Autoscan의 전자현미경 사진으로 결정크기 및 모양을 결정했다(*Fig.* 1). 실험에 사용된 촉매의 반응 혼합물 조성 및 실리카/알루미나 비, 결정상태 등은 *Table* 1과 같다.

실리카/알루미나 비 43인 ZSM-5 시료가 양이온 교환에 사용되었으며, 알칼리 및 알칼리토금속 염화물을 사용하여 전통적인 방법에 따라 양이온 교환시켰다. 이온교환은 ESCA로 확인하였으며 교환 정도는 원자흡수 분광기로 결정하였다(*Fig.* 2).

실험장치 및 방법. 암모니아 승온 탈착실험은 *Fig.* 3과 같은 장치를 사용하였다. 시료 0.4g을 반응기에 넣고 823 K에서 3시간 전처리한 다음 헬륨을 운반 기체로 사용하여 293 K에서 정제된 암모니아를 30분간 흡착시켰다. 물리 흡착 및 흡착되지 않은 암모니아는 운반 기체로 기체 크로마토그래프에 암모니아가 검출되지 않을 때까지 씻어주었다. 승온속도는 분당 7~15℃로 조절하였으며 탈착된 암모니아는 직접 연결된 TCD로 검출하여 온도에 대한 함수로서 기록하였다.

Fig. 4는 흡착된 피리딘의 적외선 흡수스펙트라를 얻기 위해 고안된 ir cell이다. Chromel-

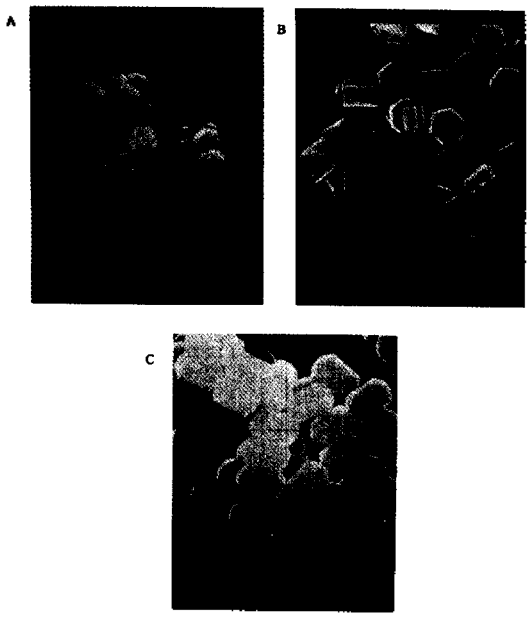

Fig. 1. Scanning electron micrographs of zeolite catalysts: (A) ZSM-$5_{(A)}$; (B) ZSM-$5_{(B)}$; (C) Silicalite.

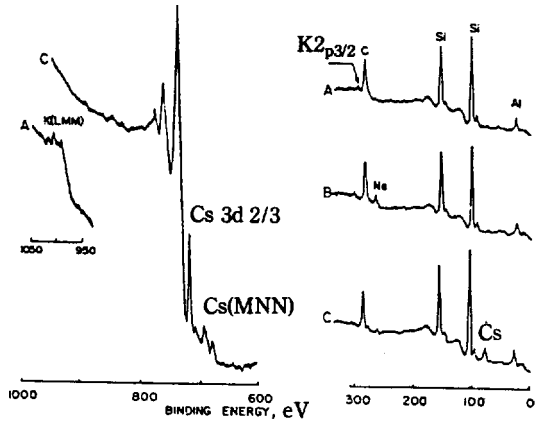

Fig. 2. X-Ray photoelectron spectra of cation exchanged ZSM-5 zeolites: (A) K-ZSM-5; (B) Na-ZSM-5; (C) Cs-ZSM-5.

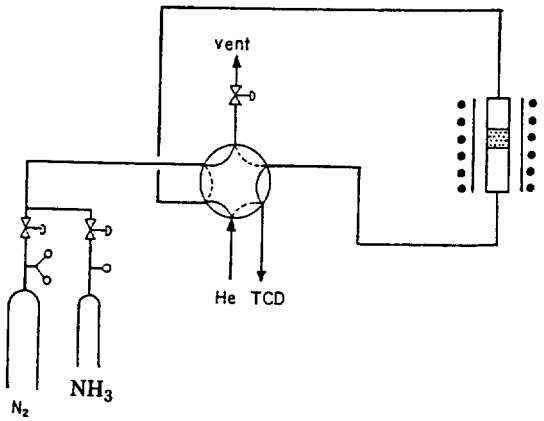

Fig. 3. Scheme of the apparatus of ammonia adsorption and temperature programmed desorption (TPD).

Table 1. Morphology of ZSM-5 obtaind from various starting compositions

Zeolites	Starting composition	SiO_2/Al_2O_3	Morphology
ZSM-5 (A)	$9(TPA)_2O$–$1.5Na_2O$–Al_2O_3–$30SiO_2$–$450H_2O$	43	1.5 μm Spheroidal aggregate
ZSM-5(B)	$7(TPA)_2O$–$1.5Na_2O$–Al_2O_3–$140SiO_2$–$5700H_2O$	150	0.9 × 0.9 × 0.5 μm hexagonal prism
Silicalite	$(TPA)_2O$–$20SiO_2$–$800H_2O$	∞	1.8 × 1.2 × 1.5 μm hexagonal prism

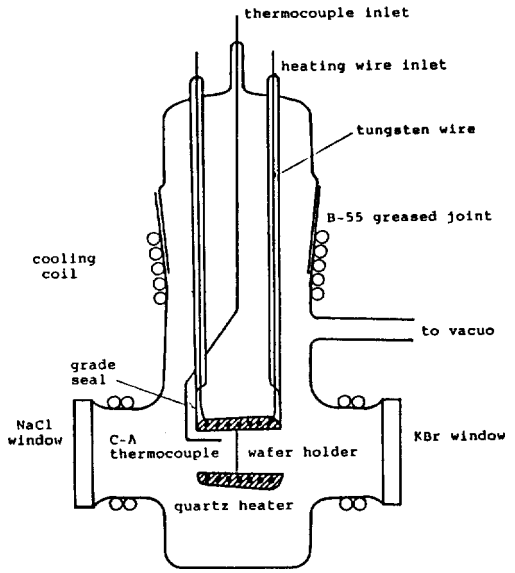

Fig. 4. Cell for transmission infrared spectroscopy by the pressed-disk method.

Alumel 열전쌍을 wafer holder 안쪽으로 넣어 비교적 촉매 부위의 온도를 정확히 읽을 수 있도록 하였으며 진공장치에 연결시켰을 때 10^{-4}mmHg의 진공도를 유지할 수 있었다. 실험방법은 20,000 psi에서 만들어진 촉매 wafer를 진공중에서 773 K로 5시간 활성화시킨 다음 실온에서 피리딘을 흡착시켜 여러 온도에서 적외선 흡수스펙트라를 얻었다.

톨루엔과 에탄올의 반응은 이미 보고된 방법을 따랐다[7].

결과 및 고찰

제올라이트 촉매의 특성은 강한 산점과 특이한 세공구조에 기인한다. 제올라이트에서 양이온 교환은 산점의 세기 및 양 뿐 아니라 반응의 선택성에도 영향을 미칠 수 있다. 본고에서는 양이온이 산성도에 미치는 영향을 주로 다루었고 양이온의 세공크기 조절능력에 의한 형상 선택성 효과는 이미 보고된 바 있다[8].

다른 제올라이트와는 달리 ZSM-5에서 양이온 교환에 대한 이온교환 등온선은 2가 양이온의 경우 100% 이온교환이 불가능함을 보인다. *Fig.* 5는 실리카/알루미나 비가 43인 Na-ZSM-5의 Li^+, K^+, Ba^{2+}에 대한 이온교환 등온선을 나타내고 있다. 1가 양이온은 100% 이온교환이 가능하

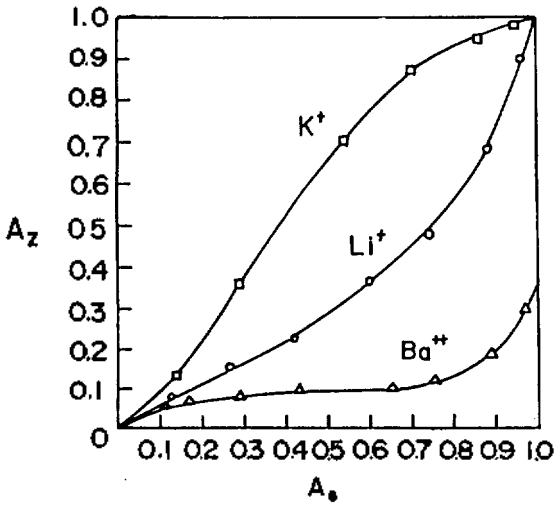

Fig. 5. Ion-exchange isotherms in ZSM-5 at 25 °C for $Na^+ \rightarrow Li^+$, $Na^+ \rightarrow K^+$, $Na^+ \rightarrow Ba^{2+}$.

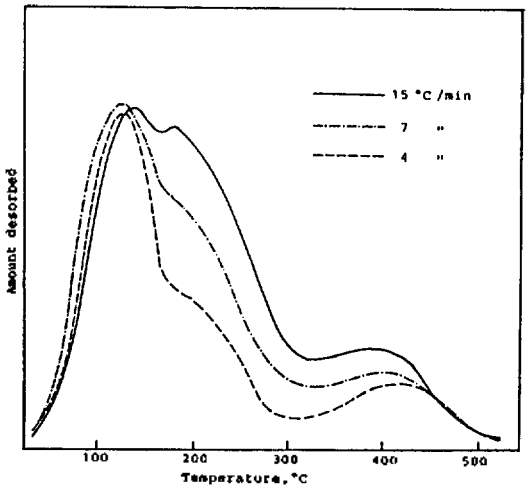

Fig. 6. T.p.d. chromatograms of ammonia from HZSM-5.

지만 Ba^{2+}과 같은 2가 양이온의 경우 30~40% 이상 교환되지 않음을 알 수 있다. ZSM-5 제올라이트는 알루미늄 함량이 매우 작기 때문에 격자 구조에서 알루미늄 자리간의 거리가 클 것으로 생각되고 2개의 알루미늄 자리를 필요로 하는 2가 양이온의 교환이 용이하지 못할 것으로 해석할 수 있다.

암모니아 승온 탈착법에 의한 산점 연구. 암모니아 승온 탈착에 의해 323~823 K의 온도범위에서 여러가지 양이온으로 교환된 ZSM-5의 산점의 세기를 조사하였다. *Fig.* 6은 승온속도에 따른 HZSM-5의 암모니아 탈착곡선으로서 승온속도에 따라 각각 세개의 봉우리만이 나타남을 알 수 있

다. 본 실험에서는 분당 15℃로 승온 탈착시켰으며 HZSM-5에서 나타나는 세개의 봉우리를 각각 α(323~393 K), β(423~473 K), γ(623~773 K) 상태라고 명명하였다. 이는 Derouane 등의 방법을 따른 것이다[2].

Fig. 7은 실리카/알루미나 비에 따른 HZSM-5의 암모니아 승온 탈착곡선을 나타낸 것이다. 알루미늄 함량이 감소할수록 γ 상태의 양도 감소하였으며 알루미늄이 거의 없는 실리카 라이트에서는 γ 상태도 거의 없어졌다. 실리카/알루미나 비가 클수록 제올라이트의 총괄 산점의 수는 감소하므로 γ 상태를 ZSM-5의 강한 Bronsted 혹은 Lewis 산점에 흡착된 암모니아에 의한 것으로 생각할 수 있다. Derouane 등도 HZSM-5의 γ 상태에 흡착된 암모니아 몰수와 미소열량계법으로 얻어진 강산점의 수가 일치한다고 보고하였다[2].

β 및 α 상태도 실리카/알루미나 비가 43인 경우와 100 이상인 경우 큰 차이를 나타내는데 이는 제올라이트내의 알루미나 몰수 변화 뿐만 아니라, *Fig.* 1의 전자현미경 사진에서 보는 것처럼 결정크기 및 결정상태의 영향을 고려할 수 있다. 실리카/알루미나 비가 43인 경우는 구형의 미세 결정들이 무수히 들러 붙은 구형 집합체를 이루고 있고 다른 것은 1~2 μ 정도의 균일한 크기의 육각 프리즘으로 깨끗한 단결정들이다. 따라서 43의 경우 α 및 β 상태의 양이 큰 것은 결정의 크기 및 결정상태에 따른 효과도 기여하는 것으로 볼 수 있다. 즉 작은 결정에 의한 외부 표면적 증가는 말단의 실라놀기를 증가시키고 이는 보다 약한 암모니아 탈착 봉우리의 양을 증가시키는 것으로 볼 수 있다.

알칼리금속으로 이온교환된 ZSM-5의 암모니아 승온 탈착곡선은 *Fig.* 8에 보이는 것처럼 HZSM-5와는 매우 다른 모양을 나타낸다. Li^+이나 Na^+으로 이온교환된 경우에는 β, γ 상태를 모두 가지고 있지만, K^+, Rb^+, Cs^+으로 이온교환된 경우에는 β, γ 상태가 거의 완전히 없어졌다. 1가 양이온에 의해서는 거의 100% 이온교환이 가능하므로 HZSM-5의 강한 브뢴스테드산점은 모두 없어진다고 볼 수 있다. Li- 또는 Na-ZSM-5에서 나타나는 β나 γ 상태는 브뢴스테드 또는 루이스산점에 의한 것이라기 보다는 양이온 자신이 암모니아의 흡착자리로 작용한 것으로 볼 수 있다. 이는 흡착된 피리딘의 적외선 흡수스펙트라 결과로부터

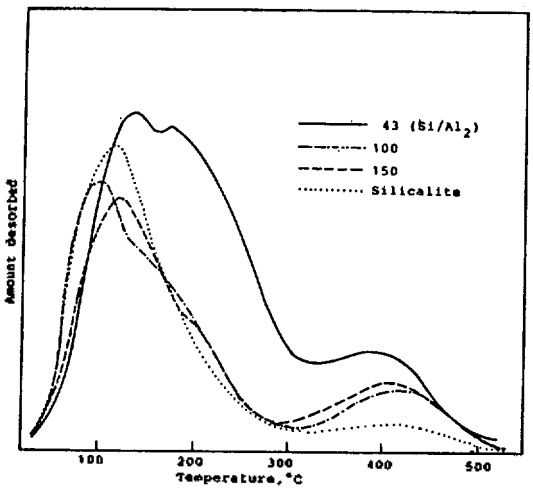

Fig. 7. T.p.d. chromatograms of ammonia from various Si/Al ratio's HZSM-5 zeolites.

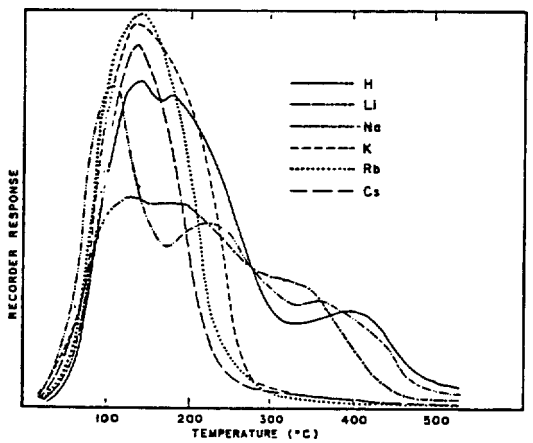

Fig. 8. T.p.d. chromatograms of ammonia from alkali-metal ion-exchanged ZSM-5 zeolites.

유추될 수 있다. 즉 Li^+, Na^+ 등의 크기가 작은 양이온일수록 암모니아와의 상호작용이 강하며 K^+, Rb^+, Cs^+ 등의 크기가 큰 양이온일수록 그 정도가 약할 것이다. 따라서 K^+에서 Rb^+, Cs^+쪽으로 갈수록 α 상태도 낮은 온도쪽으로 치우치는 것을 볼 수 있다.

Fig. 9에서는 HZSM-5의 K^+ 이온교환도가 커짐에 따라 점차 γ, β 상태의 양이 감소하면서 낮은 온도쪽으로 이동하여 90% 이상 교환되면, γ와 β 상태가 완전히 없어지는 것을 볼 수 있다. 이는 K^+ 이온교환도가 증가할 수록 제올라이트의 강산점의 수가 감소하기 때문이다.

Fig. 10은 알칼리토금속으로 이온교환된 H-

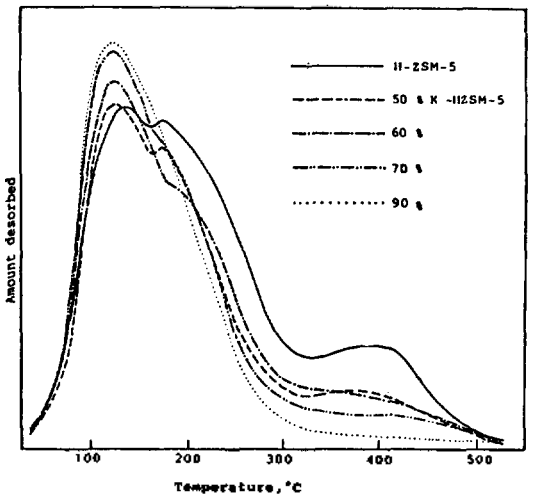

Fig. 9. T.p.d. chromatograms of ammonia from K-HZSM-5 with various degrees of K^+ ion-exchange.

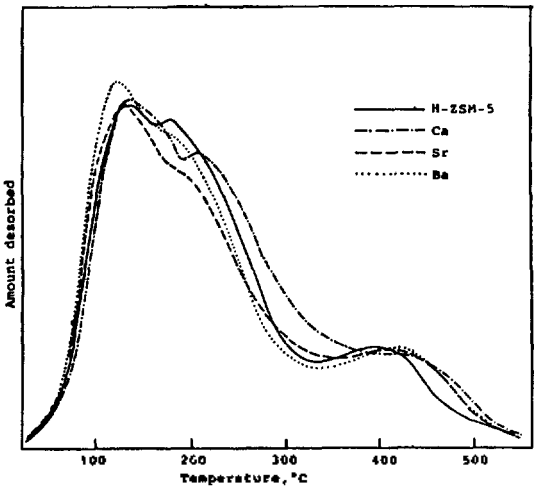

Fig. 10. T.p.d. chromatograms of ammoia from alkaline-earth metal ion exchanged HZSM 5 zeolites.

ZSM-5의 암모니아 승온 탈착곡선을 나타낸다. 1가 양이온 경우와는 달리 γ 및 β 상태를 모두 가지며, H-ZSM-5와 거의 비슷한 모양을 하고 있다. 그 이유로는 2가 양이온이 30~40% 이상 교환되기 어렵기 때문에 제올라이트 내부에 상당한 산점이 남아 있을 것이며, 또 2가 양이온의 강한 정전기장에 의한 물분자의 이온화가 다른 제올라이트 경우보다 쉽게 일어나기 때문으로 생각된다. 마찬가지 이유로 희토류금속으로 이온교환된 경우에도 H-ZSM-5와 비슷한 산점분포를 보여준다 (*Fig.* 11).

이상에서 ZSM-5 제올라이트 촉매의 강한 산점은 암모니아 승온 탈착곡선의 γ-상태에 해당되는

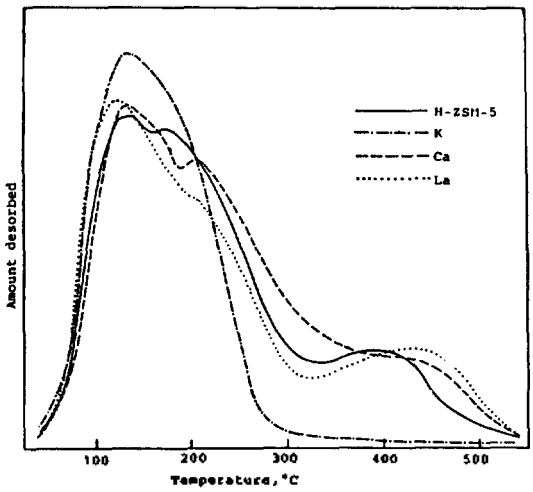

Fig. 11. T.p.d. chromatograms of ammonia of polyvalent metal ion-exchanged HZSM-5 zeolites.

것으로 생각되며, 이것은 알칼리금속 이온교환에 의해 감소시킬 수 있지만 알칼리토금속이나 희토류금속에 의해서는 큰 영향이 없음을 알 수 있다.

적외선 흡수분광법에 의한 산점 연구. 제올라이트의 산성도 연구에서 적외선 분광법은 수산기의 성질 및 염기와 산점과의 상호작용을 설명할 수 있는 유용한 방법으로서 제올라이트 X, Y 및 모더나이트에 대해서 많이 연구되었다[3~5].

Fig. 12는 HY, H-모더나이트 및 HZSM-5 제올라이트 촉매의 3300~3800 cm^{-1} 영역의 수산기에 의한 적외선 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. HY 제올라이트에서는 3640 cm^{-1}와 3540 cm^{-1}의 두개의 흡수피이크가 나타나는데 3640 cm^{-1}의 피이크는 SII, SIII 자리의 수산기에 의한 것으로서 산촉매반응의 주활성점으로 알려져 왔다[3,9]. HZSM-5는 H-모더나이트와 거의 비슷한 3720 cm^{-1}와 3605 cm^{-1}에서 흡수피이크가 나타났다. 3720 cm^{-1}의 피이크는 제올라이트 구조의 말단 실라놀(Si-OH)기에 의한 것이고, 3605 cm^{-1}는 브뢴스테스산점에 의한 것으로 보고되었다[2,10]. HZSM-5는 실리카/알루미나 비가 높기 때문에 알루미늄 함량이 큰 X, Y 제올라이트보다는 상당히 강한 브뢴스테드산점을 가지며, 모더나이트보다도 강한 산점을 갖는다. X, Y 및 모더나이트에서도 알루미늄을 추출하여 Si/Al비를 높히면 브뢴스테드산점의 수는 감소하지만 산점의 세기는 강해진다[11].

Fig. 13은 실온에서 HZSM-5에 피리딘을 흡착

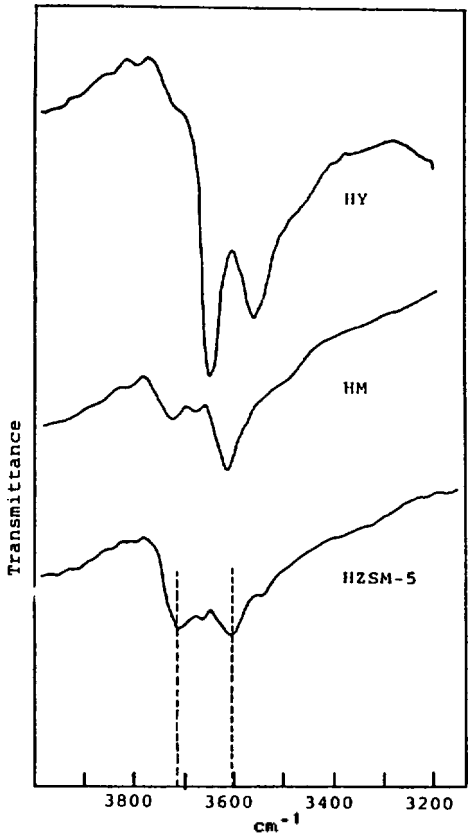

Fig. 12. Ir spectra of the structural hydroxyl groups in HY, H-mordenite, and HZSM-5 zeolites.

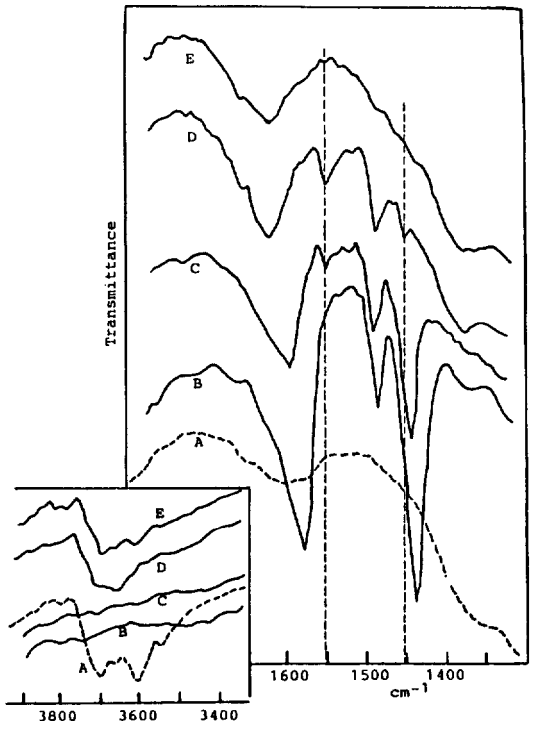

Fig. 13. Ir spectra of pyridine on HZSM-5 after various treatments; (A) before adsorption of pyridine; (B) excessive pyridine adsorbed; (C) evacuation at r.t.; (D) evacuation at 200 °C; (E) evacuation at 300 °C.

시킨 뒤 탈착온도에 따른 스펙트럼의 변화를 보인 것이다. 온도를 473 K까지 올리면 물리 흡착된 피리딘은 거의 제거되고 화학 흡착된 피리딘만 남게 된다. 1555 cm^{-1}의 피이크는 피리딘이 브뢴스테드 산점에 흡착된 피리디니움 이온의 C-C stretching에 의한 것이고 1455 cm^{-1}의 피이크는 루이스산점에 배위결합된 피리딘에 의한 것으로 알려졌다. HZSM-5에서의 브뢴스테드산점과 피리딘의 상호작용은 HY의 1545 cm^{-1}보다 큰 것으로 나타났는데, 이는 HZSM-5의 산점의 세기가 HY보다 강하기 때문인 것으로 설명된다.

한편, 3605 cm^{-1}의 수산기에 의한 적외선 흡수피이크는 피리딘 흡착에 의해 완전히 없어졌다가 573 K 이상에서 피리딘을 완전히 탈착시키면 다시 나타나는 것을 볼 수 있다(*Fig.* 13D). 그러나 피리딘 흡착전에 비해 피이크의 세기가 많이 감소하는데 이는 아마도 피리딘의 강한 염기성 때문에 수산기 이탈(dehydroxylation)이 용이하게 일어나서 일부의 브뢴스테드산점이 루이스산점으로 바뀐 것 때문으로 생각된다[2].

Fig. 14는 알칼리금속으로 양이온 교환된 ZSM-5에서 흡착된 피리딘의 적외선 흡수스펙트럼이다. 1가 양이온이 교환된 ZSM-5는 3605 cm^{-1}의 수산기에 의한 흡수피이크를 나타내지 않았으며, 흡착된 피리딘의 적외선 흡수스펙트럼에서도 1555 cm^{-1}의 피리디니움 이온의 흡수피이크가 나타나지 않았다. 이는 1가 양이온에 의해 브뢴스테드산점이 모두 없어진 것을 나타내며, 암모니아 승온 탈착곡선에서 γ 상태가 없어진 것과 관련지을 수 있다. 1450 cm^{-1} 부근의 피이크는 양이온의 종류에 따라서 피이크 위치가 조금씩 달라졌다. 이 피이크는 루이스산점에 의한 것이라기 보다는 피리딘이 양이온에 배위적으로 결합된 데 기인하는 것으로 보는 것이 타당하다. Li^+, Na^+, K^+, Cs^+쪽으로 갈수록 흡수피이크가 낮은 진동수쪽으로 이동하여 나타나는데 암모니아 승온 탈착곡선에서와 마찬가지로 양이온의 크기에 따른 영향으

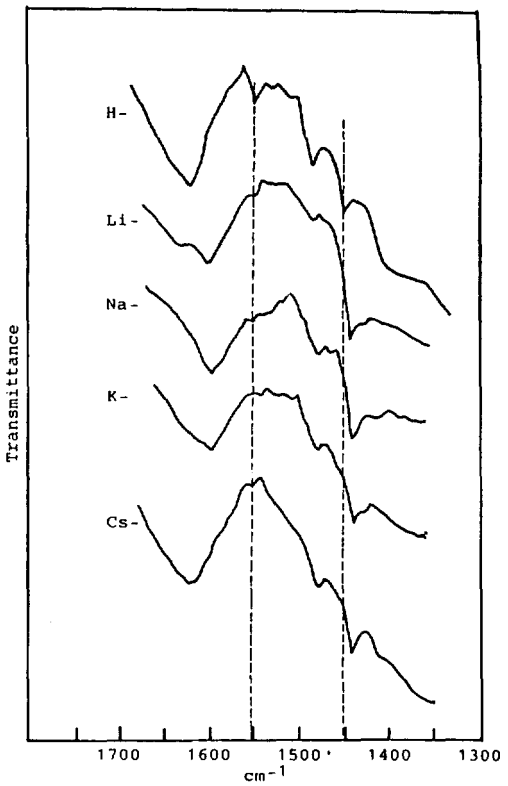

Fig. 14. Ir spectra of pyridine on alkali-metal cation-exchanged ZSM-5 zeolites.

로 생각된다.

Fig. 15는 알칼리토금속으로 교환된 ZSM-5의 흡착된 피리딘에 의한 적외선 흡수스펙트럼이다. 1가 양이온의 경우와는 달리 1555 cm^{-1}의 피리디니움 이온에 의한 흡수피이크가 나타나는데 이는 암모니아 승온 탈착곡선에서 γ 상태가 없어지지 않고 나타난 것처럼 2가 양이온 교환이 브뢴스테드산점을 완전히 제거할 수 없기 때문에 나타난 것으로 해석된다.

알칼리 및 알칼리토금속 이온으로 교환된 ZSM-5의 흡착된 피리딘에 의한 1450 cm^{-1} 부근의 적외선 흡수피이크 위치는 양이온의 크기 또는 정전기장의 세기에 따라 *Table* 2와 같이 일정한 경향성을 보인다. 여기서 정전기장의 세기는 Ward의 제올라이트 Y에서의 계산값을 인용한 것이다[12]. 즉 양이온의 크기가 작을수록 정전기장의 세기가 커지고 정전기장의 세기가 커질수록 피리딘과의 상호작용이 강해져 피리딘의 C-C stretching은 높은 진동수쪽으로 이동하는 것으로 설명할 수 있다.

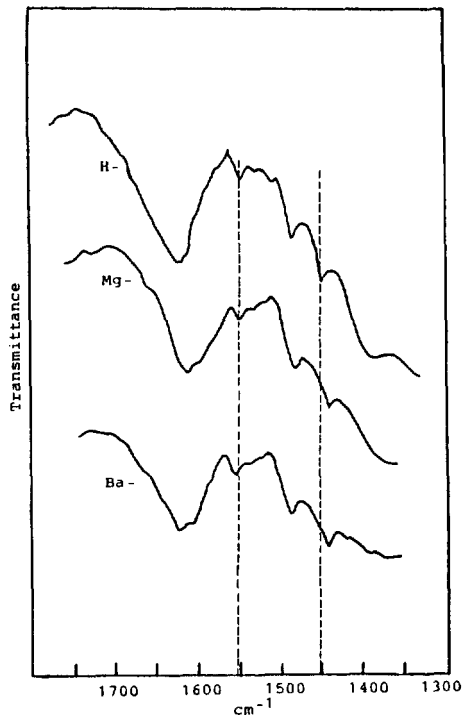

Fig. 15. Ir spectra of pyridine on alkaline-earth metal cation-exchanged HZSM-5 zeolites.

Table 2. Pyridine frequency and physical parameters for various cation-exchanged ZSM-5 zeolites

Zeolites	Frequency (cm^{-1})	Ionic radius (A)	Electrostatic field, ($V/Å$)	Electrostatic potential e/r ($Å^{-1}$)
HZSM-5	1455	—	—	—
Li-ZSM-5	1448	0.6	2.1	1.67
Na-ZSM-5	1446	0.95	1.3	1.05
K-ZSM-5	1444	1.33	1.0	0.75
Cs-ZSM-5	1443	1.69	0.6	0.57
Mg-ZSM-5	1446	0.65	4.9	3.16
Ba-ZSM-5	1446	1.35	3.8	2.01

ZSM-5 촉매의 산성도와 반응활성. 파라핀의 분해반응, 크실렌의 이성화반응, 톨루엔의 알킬화반응 등은 대표적인 제올라이트의 산촉매반응으로 알려져 있다.

여기서는 촉매의 산성도와 반응활성을 비교하기 위하여 톨루엔의 알킬화반응을 조사하였다. 에탄올에 의한 톨루엔의 알킬화반응에서는 에틸톨루엔의 생성 뿐 아니라 톨루엔의 동종간 주고 받기 반응에 의한 크실렌 이성체의 생성이 수반된다.

Table 3. Alkylation of toluene with ethanol over modified HZSM-5 zeolites

	H-	K-	Cs-	Mg-
Conversion (%) Toluene	21.8	3.3	1.1	12.3
Products (wt. %)				
C_6^-	5.3	8.1	8.7	6.8
Benzene	3.7	0.2	0.1	2.0
Toluene	71.8	88.1	90.0	80.0
Ethylbenzene	1.1	0.1	0.0	1.0
Xylenes	8.4	0.5	0.2	5.1
Ethyltoluenes	8.6	2.5	0.7	4.7
Other aromatics	1.2	0.5	0.3	0.4
Xylenes (%)				
para-	29.4	59.0	51.5	94.7
meta-	50.7	23.2	27.4	4.2
ortho-	19.9	17.8	21.1	1.1
Ethyltoluenes (%)				
para-	29.4	63.7	70.1	94.8
meta-	64.4	36.3	27.6	5.2
ortho-	6.2	—	2.3	-

Toluene/ethanol: 5/1, LHSV: 0.75 h^{-1}, Reaction temperature: 673K.

Table 3은 여러가지 양이온으로 교환된 ZSM-5 촉매에서의 톨루엔의 알킬화반응 결과를 요약한 것이다. H-형에서는 톨루엔의 전환율이 좋았으나 K^+, Cs^+ 이온교환에 의해 활성이 뚜렷이 감소함을 볼 수 있다. 알킬화반응과 동종간 주고 받기 반응의 주활성점은 암모니아 승온 탈착곡선의 γ 상태의 강산점인 것으로 생각된다. 양이온 교환에 의한 γ 상태의 강산점의 감소에 대하여 동종간 주고 받기 반응이 알킬화반응보다 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 그러나 이 결과는 양이온에 의한 세공크기 조절효과가 동시에 수반되기 때문에 동종간 주고 받기 반응이 알킬화반응보다 반드시 강산점을 필요로 한다고 단정지을 수는 없다.

결론적으로 HZSM-5의 암모니아 승온 탈착곡선에서 γ 상태는 피리딘의 적외선 흡수스펙트럼과 톨루엔의 알킬화반응으로부터 제올라이트의 강한 브뢴스테드산점에 기인한 것임을 알 수 있었다. γ 상태의 산점은 실리카/알루미나 비가 커질수록 양이 감소하고 K^+, Rb^+, Cs^+ 등의 알칼리금속 이온의 교환에 의하여 완전히 없어졌다. 또 양이온의 크기가 작아질수록 염기와 상호작용의 세기가 증가함을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. J. C. Védrine, A. Auroux, V. Bolis, P. Dejaifve, C. Naccache, and P. Wierzchowski, *J. Catal.*, **59**, 248 (1979).
2. N. Yu, Topsøe, K. Pedersen, and E. G. Derouane, *J. Catal.*, **70**, 41 (1981).
3. J. W. Ward and R. C. Hansford, *J. Catal.*, **13**, 364 (1969).
4. J. W. Ward, *J. Catal.*, **17**, 355 (1970).
5. B. H. Ha and D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **75**, 2366 (1976).
6. R. J. Argauer and G. R. Landolt, *U.S. Pat.*, 3,707, 866 (1972).
7. H. Chon, B. J. Ahn, and S. E. Park, Proceedings, 8th ICC Vol. IV, **555** (1984).
8. B. J. Ahn, B. W. Hwang, and H. Chon, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 62 (1984).
9. P. A. Jacobs, H. E. Leeman, and J. B. Uytterhoeven, *J. Catal.*, **33**, 17 (1974).
10. A. Auroux, B. Bolis, P. Wierzchowski, P. C. Gravelle, and V. C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* I, 2544 (1979).
11. R. Beaumont and D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **26**, 218 (1972).
12. J. W. Ward, *J. Catal.*, **10**, 34 (1968).