

산화크롬-질코니아 촉매의 산화-환원거동

손 종 락 · 류 삼 곤*

경북대학교 공과대학 공업화학과

*국방과학 연구소

(1992년 8월 5일 접수, 1992년 10월 30일 채택)

Redox Behavior of Chromium Oxide-Zirconia Catalyst

Jong-Rack Sohn and Sam-Gon Ryu*

Dept. of Industrial Chemistry, Engineering College,

Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Agency for Defense Development, Taejon 305-600, Korea

(Received August 5, 1992, Accepted October 30, 1992)

요 약 : 분말의 $Zr(OH)_4$ 를 $(NH_4)_2CrO_4$ 수용액에 함침시킨 후 공기중에 소성하여 질코니아에 담지된 산화크롬 촉매를 제조하였다. 제조된 CrO_x/ZrO_2 촉매상에 cumene를 반응시켜 산화-환원 거동을 연구한 결과 크롬의 산화상태가 +6인 chromate 형태로 질코니아 표면에 존재할 때는 강한 산점이 생성되어 cumene의 탈알킬화 반응에 촉매활성을 나타내었다. 그러나 많은 양의 Cr^{6+} 종은 반응중에 탈수소로 생성된 H_2 에 의하여 환원되어 Cr^{3+} 종으로 변화되었으며 Cr^{3+} 종은 cumene를 탈수소화시켜 α -methyl styrene을 생성하는 반응에 활성점으로 작용하였다. 환원된 Cr^{3+} 종은 O_2 로 처리하면 다시 Cr^{6+} 종으로 되고 따라서 산화된 촉매는 cumene의 탈알킬화 반응에 활성을 나타내었다.

Abstract: Chromium oxide/zirconia catalysts were prepared by dry impregnation of $Zr(OH)_4$ powder with aqueous solution of $(NH_4)_2CrO_4$, followed by calcining in air. The redox behavior of prepared catalysts were investigated by reacting cumene as test material over catalysts. As a result it was found that Cr^{6+} species (as chromate) on the surface of catalyst was responsible for the formation of strong acid site and the catalytic activity for the dealkylation of cumene. However, much of the Cr^{6+} species was reduced to Cr^{3+} species by H_2 formed during the catalytic reaction of cumene and the reduced Cr^{3+} species was an active site for dehydrogenation of cumene to form α -methyl styrene. The reduced Cr^{3+} species was also reoxidized to a Cr^{6+} species after treatment with O_2 and consequently the reoxidized catalyst exhibited catalytic activity for the dealkylation reaction of cumene.

1. 서 론

담지된 크롬촉매는 ethylene의 중합반응, alkene의 수소화반응, 그리고 CO 및 NO분자간의 산화-환원 반응에 많이 사용되어 왔다[1-5]. 이 중에서 SiO_2 에

담지된 크롬 촉매가 가장 많이 연구되어 왔으며 특히 ethylene 중합반응의 활성점에 관한 연구가 많으며[6-10], Al_2O_3 에 담지된 크롬촉매에 관한 연구도 많다 [11-16]. 그러나 ZrO_2 에 담지된 크롬촉매에 관한 연구는 그다지 많지 않으며, Cimino 등은 ZrO_2 에 담

지된 표면크롬종의 성질을 IR, ESR, XPS 등의 분광학적 방법을 이용하여 보고한 바 있다[17, 18]. Hino 등은 질코니아(ZrO_2)에 담지된 chromia 촉매가 hexane의 dehydrocyclization 반응에 의한 benzene의 생성에 높은 선택성이 있음을 보고하였다[19].

질코니아는 특수한 열적성질과 기계적 성질로 인하여 촉매, 촉매담체 및 ceramics의 중요한 원료로서 많이 연구되고 있다[20-23]. 질코니아를 촉매로서 연구한 것으로는 일산화탄소가 메탄올이나 메탄으로 되는 수소화반응에 활성이 있음을 보고한 것[24-26]과, H_2 -CO 혼합기체가 ZrO_2 상에서 반응하여 CHO, $(CH_2O)_n$ 및 CH_3O 의 흡착종이 생성됨을 적외선 분광법으로 연구하여 보고한 것이 있다[27].

담지된 산화크롬 촉매는 크롬의 산화상태가 다양하므로 산화상태에 따라 촉매 활성점 또한 다양하다. 본 연구실에서는 최근 함침법으로 제조된 질코니아에 담지된 산화크롬 촉매의 구조, 열적성질, 특성 등을 연구하여 보고한 바 있다[28-30]. 본 연구에서는 계속적인 연구의 일환으로 질코니아에 담지된 산화크롬 촉매의 산화-환원 거동을 연구하고자 한다. 이를 위한 test 반응물로는 cumene을 선정하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

Zirconium oxychloride($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)에 충분한 증류수를 가하여 녹인 후 실온에서 암모니아 수용액을 pH가 8이 될 때까지 저어주면서 서서히 가하여 zirconium hydroxide [$Zr(OH)_4$] 침전물을 얻었다. 생성된 상기 침전물을 염소이온이 검출되지 않을 때까지 충분한 증류수로 씻고 $110^\circ C$ 에서 12시간 건조시킨 후, 100mesh 이하로 분쇄하였다. 분말의 $Zr(OH)_4$ 를, $(NH_4)_2CrO_4$ 수용액에 넣고 2-3분간 저어준 다음 $110^\circ C$ 에서 물을 증발시켰다. 건조한 분말을 전기로에 넣고 공기중에서 1.5시간 원하는 온도에서 소성하여 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조한 촉매를 A- CrO_x/ZrO_2 -B로 표시하였으며, 여기서 A는 크롬의 무게%를 나타내고 B는 소성온도를 나타낸다. 예를 들면 1- CrO_x/ZrO_2 -600은 크롬 함량이 1wt%이고 $600^\circ C$ 에서 소성한 촉매를 뜻한다.

2.2. 실험방법

제조된 촉매의 표면적은 BET방법에 따라 액체질

소 온도($-196^\circ C$)에서 질소 기체의 흡착량을 측정하여 구하였다.

촉매의 활성은 1/4인치 스테인레스 스틸관으로 제작한 펄스형의 마이크로 반응기를 사용하여 측정하였다. 반응기의 중간부분에 촉매를 충전하고 양쪽 부분에는 석영 칩(quartz chip)을 채워 반응가스가 예열이 되도록 하였으며 thermocouple을 반응기 중간부분에 설치하여 반응온도를 조절하였다. 반응생성물은 gas chromatography를 반응관과 직접 연결하고 TCD검출기를 사용하여 분석하였다. 반응 실험에 들어가기 전에 반응기에 촉매를 채운 다음 He가스 분위기에서 $100^\circ C$ 와 $200^\circ C$ 에서 각각 한 시간씩 열처리하였다. 열처리가 끝난 다음 반응온도에서 반응물 1 μ l를 마이크로 주사기로 주입시켰으며 유속은 분당 20ml이었다.

촉매의 충전량은 80mg으로 일정하게 하였으며, 운반기체는 헬륨(He)가스를 사용하였다. Cumene의 반응시 반응물과 생성물의 분석은 Bentone 34/Chromosorb W 칼럼(칼럼온도: $130^\circ C$)을 사용하여 수행되었다. 전환율은 네번째로부터 여덟번째까지의 펄스 값을 평균하여 구하였으며, 촉매활성은 촉매 g당 전환된 반응물의 마이크로 몰로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Cumene의 탈알킬화 반응과 탈수소화 반응에 대한 제조된 CrO_x/ZrO_2 촉매의 활성을 평가하고 촉매의 표면성질과 촉매활성과의 상관관계를 확인하기 위하여 cumene을 촉매상에 반응시켜 연구하였다. 1- CrO_x/ZrO_2 -600 촉매를 이용하여 펄스형 반응기에서 cumene을 $450^\circ C$ 에서 반응시킨 후 얻어진 생성물과 반응물의 mole% 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 반응생성물은 cumene의 탈수소화에 의한 2-methyl styrene과, 탈알킬화 반응에 의해 생성된 benzene과 프로필렌이었다. 즉, 탈수소화 반응과 탈알킬화 반응이 동시에 일어남을 알 수 있다. Cumene의 탈알킬화 반응은 산촉매의 특성평가를 위해 많이 이용되고 있으며 [31, 32] 또한 cumene의 탈수소화 반응에는 Cr^{3+} 가 촉매 활성점인 것으로 보고되어 있다[33].

Fig. 1에서 탈알킬화 반응 생성물이 첫번째 펄스에서 37%인 반면 두번째 펄스 이후 급격하게 줄어들어서 10%미만이 되어 거의 일정하게 되는 것을 알 수 있다. 이것은 촉매표면 크롬의 산화상태와 밀접한 관

제를 가지고 있다. 즉, 뒤에 논의되는 바와 같이 촉매를 소성한 상태에서는 촉매표면의 Cr⁶⁺종에 의한 강산점과 중간정도의 산점이 상당히 많이 존재하지만 탈수소화반응 생성물인 H₂에 의해서 Cr⁶⁺종이 환원되어 Cr³⁺의 산화상태로 되면서 강산점의 수가 감소하기 때문에 생각된다.

한편 Fig. 1에서 cumene의 탈수소화반응 생성물인 α -methyl styrene의 생성량이 첫번째 펄스에서 49%인 반면 두번째 펄스 이후는 급격하게 증가하여 70% 정도로 유지되는 것은 탈수소화 반응과정중 생성되는 수소에 의해서 촉매표면의 Cr⁶⁺종이 쉽게 환원되기 때문이다. 즉, 지금까지 보고된 실리카나 알루미늄을 지지체로 하여 제조한 CrO_x촉매의 산화-환원 특성[33-36]과 이미 보고한 XPS 연구결과[29, 30]를 종합하여 볼 때 위의 결과는 표면의 크롬산화물이 cumene의 탈수소화로 생성된 H₂에 의해 Cr⁶⁺종이 Cr³⁺종으로 환원되기 때문이다. 크롬산화물은 알콜이나 olefin에 의하여 환원이 쉽게 될 수 있음이 보고 되어 있다[36, 37]. 첫번째 펄스에서 탈알킬화

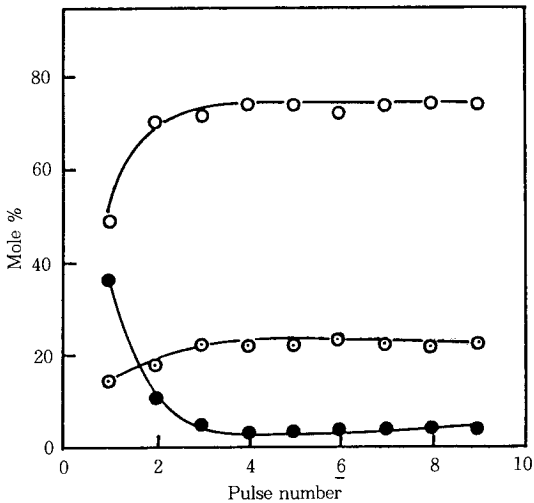
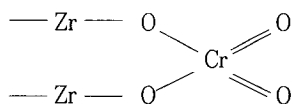


Fig. 1. Variations of mole% of products and reactant after the reaction of n-hexane over 1-CrO_x/ZrO₂-600 with pulse number.

○: α -methyl styrene, ●: benzene, ○: cumene.



반응 생성물이 많이 생기는 것은 600°C로 소성한 촉매가 다음과 같이 CrO₄²⁻(Cr⁶⁺)의 chromate형으로 질코니아 표면에 결합되어 강한 산점을 만들기 때문이며[28-30], 두번째 펄스에서 탈알킬화 반응 생성물이 급격하게 줄어든 것으로 보아 많은 부분의 Cr⁶⁺종이 Cr³⁺종으로 환원이 되어 강산점의 수가 감소하기 때문인 것으로 생각된다. Hammett 지시약[38]으로 산의 세기를 측정하여 본 결과 순수한 ZrO₂는 H₀ ≤ -14.5, 500°C에서 CO로 환원된 0.1-CrO_x/ZrO₂는 H₀ ≤ -8.2로 각각 나타났다. 즉, 환원된 촉매가 공기중에서 소성된 촉매보다 산의 세기가 약하다는 것을 알 수 있다. Fig. 1의 첫번째 펄스에서 탈수소화반응이 어느 정도 일어나는 것은 XPS분석 결과[29, 30]에서 600°C에서 소성한 3-CrO_x/ZrO₂의 경우 Cr³⁺가 상당량 존재하는 것으로부터 충분히 예측할 수 있다. 또한 두번째 펄스에서부터 α -methyl styrene의 생성이 많아지는 것과 cumene반응 후의 시료를 XPS 분석한 결과 대부분의 표면 크롬이 Cr³⁺상태로 존재하는 것으로부터 Cr³⁺가 cumene의 탈수소화반응의 촉매 활성점인 것으로 생각되며, 이는 다른 저자들의 보고[33]와 일치한다. 두번째 펄스 이후에는 반응 생성물이 거의 변화하지 않고 일정하게 유지되는 것으로 보아 한 번 환원된 Cr³⁺종은 질코니아 표면에서 안정화되어 다른 산화상태의 크롬종으로 쉽게 변화되지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 1에서 본 바와 같이 CrO_x/ZrO₂ 촉매가 cumene의 탈수소화반응에 촉매활성이 크다는 것을 알 수 있었다. 따라서 최적반응조건을 찾아보기 위하여 반응온도에 따른 활성, 촉매 제조시의 소성온도에 따른 활성 그리고 촉매중에 포함된 크롬의 함량에 따른 활성을 측정하였다.

Fig. 2에서 600°C에서 소성한 크롬 함량 1%인 촉매에 대하여 반응온도에 따른 촉매의 탈수소화 활성을 나타내었다. 350°C 이하의 온도에서는 거의 활성이 없었으며 400°C에서 크게 나타났으며 450°C에서 최대의 활성을 보여주었다. 반응온도 450°C에서 소성온도에 따른 촉매활성을 측정한 결과 소성온도 500°C에서 800°C까지는 비슷한 활성을 보였으나 900°C에서 소성한 촉매는 활성이 떨어지는 것을 확인하였다.

Fig. 3에 600°C에서 소성한 촉매의 크롬 함량에 따른 cumene의 탈수소화에 대한 촉매활성을 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 크롬이 없는 순수한

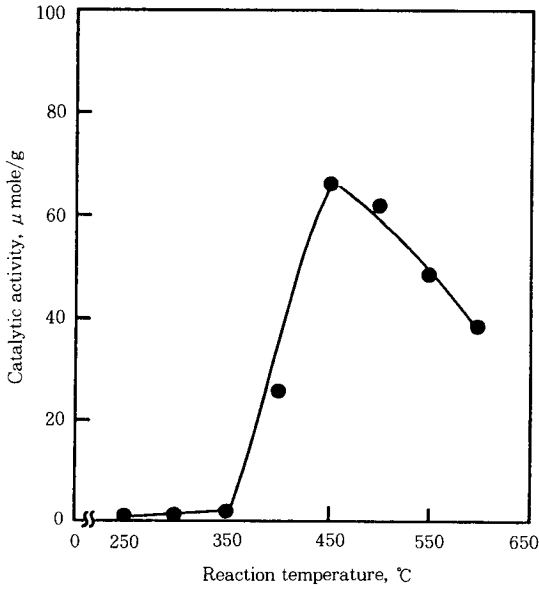


Fig. 2. Catalytic activity of 1-CrO_x/ZrO₂-600 for cumene dehydrogenation reaction as a function of reaction temperature.

ZrO₂의 경우는 탈수소화 활성이 거의 없으며 크롬 함량이 1%가 될 때까지는 급격하게 활성이 증가하다가 그 이상의 함량에서는 거의 일정하다는 것을 알 수 있다. Fig. 4에 600°C에서 소성한 촉매의 경우 크롬 함량에 따른 표면적당 촉매활성을 나타내었다. 그 결과 크롬 1% 촉매에서 최대치를 나타내었으며 그 이후는 크롬 함량이 증가할수록 촉매활성은 감소하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 크롬함량에 따른 표면적은 크롬 함량이 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 이것은 ZrO₂ 표면상에서의 산화크롬의 분산과 관계 있으며 1-CrO_x/ZrO₂에서 산화크롬이 가장 잘 분산되어 있음을 추측할 수 있다.

반응 전후 시료의 XPS분석 결과[28]와 Fig. 1의 탈알킬화반응 생성물 및 탈수소화반응 생성물의 생성 분율을 비교 검토함으로써 촉매표면의 크롬이 반응중에 생성된 H₂에 의해 산화상태가 +6에서 +3으로 환원이 된다는 것을 알 수 있었다. 또한 수소나 일산화탄소에 의해 환원된 촉매의 표면을 산소로 처리하면 Cr³⁺종이 재산화되어, 다시 Cr⁶⁺상태의 chromate 구조로 된다는 것을 XPS와 IR 연구를 통하여 이미 확인하였다[29]. 그러므로 반응중에 H₂에 의해 환원된 촉매를 다시 산소처리할 경우 촉매표면의 크롬이

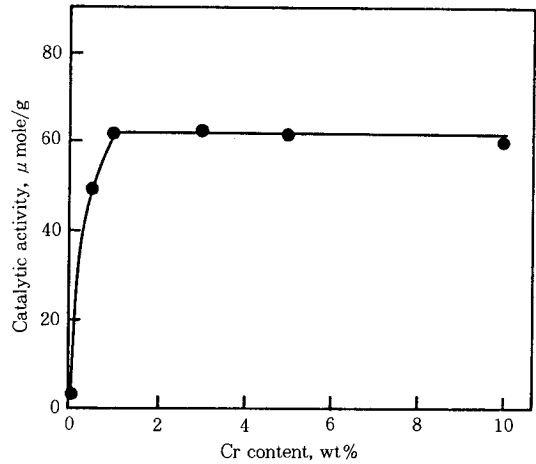


Fig. 3. Catalytic activity for cumene dehydrogenation reaction as a function of chromium content.

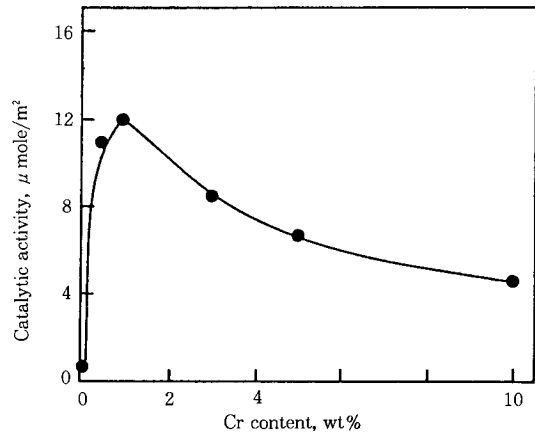


Fig. 4. Catalytic activity of CrO_x/ZrO₂-600 per surface area for cumene dehydrogenation reaction as a function of chromium content.

재산화될 수 있을 것으로 예측할 수 있다. 이러한 반응중에 촉매의 산화-환원 성질을 확인하기 위하여 펄스형 촉매반응기를 이용한 촉매반응 실험 도중 산소로 산화처리한 후 다시 반응시킨 실험결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 실험에 사용한 촉매는 1-CrO_x/ZrO₂-600 촉매이고 촉매반응기 각각 다섯번째 펄스이후 550°C에서 산소 20ml로 산화처리한 후 다시 촉매활성을 측정하였다. 그리고 수소처리에 의한

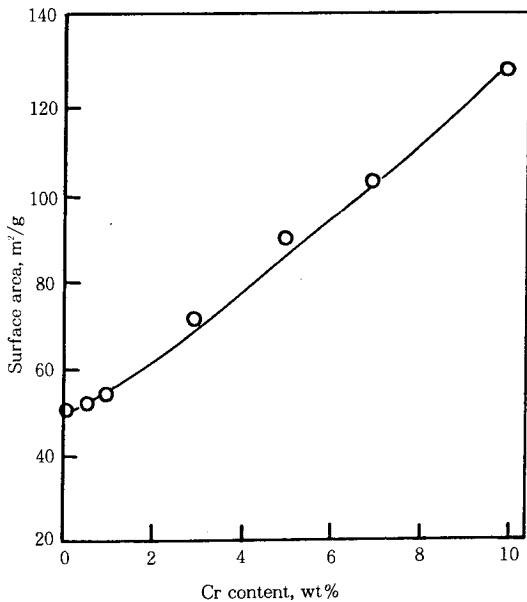


Fig. 5. Variation of surface area of CrO₂-600 with chromium content.

효과를 확인하기 위해서 450°C에서 수소 20ml로 미리 처리한 후의 촉매활성도 측정하였다.

Fig. 6에서 수소로 처리한 경우 탈알킬화 촉매활성은 첫번째 펄스에서 부터 5 μmole/g 이하의 활성을 나타내었다. 그러나, 환원처리하지 않은 촉매의 경우는 첫번째 펄스에서 41 μmole/g의 높은 활성을 보였으나 두번째 펄스에서는 5 μmole/g의 낮은 활성을 보였고 일곱번째 펄스까지 5 μmole/g 이하로 거의 비슷한 활성을 나타내었다. 이 결과는 Fig. 1의 결과와 동일하며 수소처리한 경우 첫번째 펄스에서부터 활성이 감소한 것은 XPS분석 결과로부터 알 수 있었듯이 [28], 표면의 Cr⁶⁺종이 수소에 의해 환원되어 Cr³⁺종으로 되면서 chromate 구조에 의한 강산점의 수가 감소하였기 때문으로 생각된다. 또한 수소처리하지 않은 촉매의 경우도 두번째 펄스에서 활성이 급격히 떨어지는 것은 이미 앞에서 언급했듯이 Cr⁶⁺가 cumene의 탈수소화로 생성된 H₂에 의하여 환원됨으로 강산점의 수가 감소하기 때문으로 생각된다. 그러나 산소로 처리한 후의 탈알킬화 활성은 여섯번째 펄스에서 알 수 있듯이 급격하게 증가하였고 일곱번째 펄스에서는 다시 감소하였다. 이런 과정을 반복하여 다시 산소로 처리한 후의 열한번째와 열여섯번째의

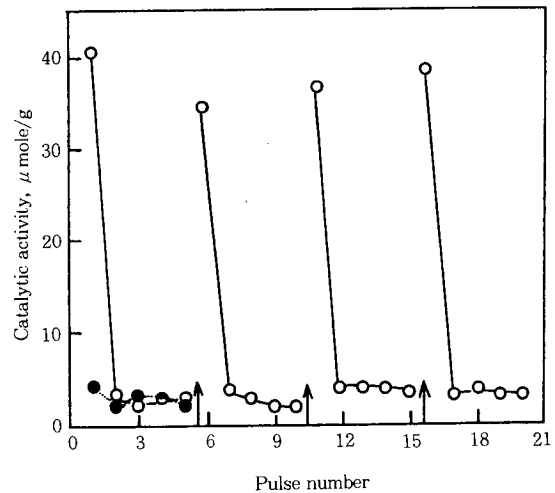


Fig. 6. Cyclic behavior of catalytic property of 1-CrO_x/ZrO₂-600 for cumene dehydrogenation reaction, where arrow(↑) indicates the interval of 20ml O₂ injection and black circle (●) indicates catalytic activity after reduction with 20ml H₂ at 450°C.

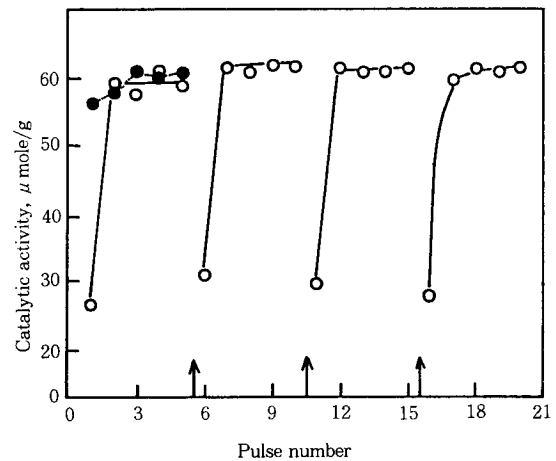


Fig. 7. Cyclic behavior of catalytic property of 1-CrO_x/ZrO₂-600 for cumene dehydrogenation reaction, where arrow(↑) indicates the interval of 20ml O₂ injection and black circle (●) indicates catalytic activity after reduction with 20ml H₂ at 450°C.

펠스에서도 탈알킬화 활성은 크게 나타났다. 즉, 크롬의 산화상태는 cumene의 반응, H₂ 그리고 O₂의 처리에 의하여 가역적으로 환원 혹은 산화되면서 변화되었다.

또한 Fig. 7의 탈수소화에 의한 α -methyl styrene 생성의 경우에도 탈알킬화반응에서처럼 주기적인 산화-환원 특성이 나타났다. 즉, H₂ 처리후의 촉매활성은 거의 변화하지 않는 반면에 H₂ 처리하지 않은 경우에는 첫번째 펄스에서는 30 μ mole/g 이하의 활성을 나타내었으며, 그 이후는 60 μ mole/g 정도로 현저하게 증가하였다. 이는 cumene의 반응에 의하여 Cr⁶⁺종이 탈수소화반응의 활성종인 Cr³⁺종으로 환원되었기 때문이다. 또한 산소처리후의 여섯번째와 열한번째 그리고 열여섯번째 펄스에서는 산소처리에 의하여 Cr³⁺종이 Cr⁶⁺종으로 산화되므로 촉매활성이 현저하게 감소됨을 관찰할 수 있다.

이상 두 반응활성의 주기적인 특성으로부터 cumene의 반응에 의해서 환원된 크롬종은 산소에 의해 다시 재산화가 일어나며 재산화된 크롬종은 원래의 Cr⁶⁺와 동일하게 강산점의 원인으로 작용한다는 것과 다시 cumene의 반응에 의해 환원이 일어난다는 것을 알 수 있다. 즉, 촉매표면의 크롬종은 cumene의 탈수소화로 생성된 H₂에 의해 Cr⁶⁺종에서 Cr³⁺종으로 쉽게 환원되고, 환원된 Cr³⁺종은 다시 산소에 의해 Cr⁶⁺종으로 산화되는 과정을 반복하는 주기적인 산화-환원 특성을 가지고 있다.

4. 결 론

분말 Zr(OH)₄를 (NH₄)₂CrO₄수용액에 함침시킨 후 공기중에 소성하여 얻은 산화크롬-질코니아 촉매상에 cumene을 반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 크롬의 산화상태가 높은 Cr⁶⁺종은 질코니아 표면에 강한 산점을 생성하게 하여 cumene의 탈알킬화 촉매반응을 일으켰다. 그러나 Cr⁶⁺종은 cumene의 반응이나 H₂에 의하여 Cr³⁺종으로 쉽게 환원되었으며 Cr³⁺종은 cumene을 탈수소화시켜 α -methyl styrene을 생성하는 활성점으로 작용하였다. 환원된 Cr³⁺종은 산소에 의하여 다시 Cr⁶⁺종으로 산화되었으며 산화된 촉매는 탈알킬화반응에 높은 활성을 나타내었다. 그리고 CrO_x/ZrO₂의 산화-환원 성질은 가역적이었다.

감 사

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. J. P. Hogan, *J. Polymer. Sci.*, **8**, 2637(1970).
2. V. C. F. Holm and A. Clark, *J. Catal.*, **11**, 305 (1968).
3. A. Clark, *Catal. Rev.*, **3**, 145(1969).
4. M. D. McDaniel, *Adv. Catal.*, **33**, 47(1985).
5. M. Shelef, K. Otto, and H. Gandhi, *J. Catal.*, **12**, 361(1968).
6. V. B. Kazansky and G. K. Boreskov, *Kinet. Catal.*, **5**, 434(1964).
7. D. L. Myers and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **99**, 140(1986).
8. J. R. Sohn and Y. H. Han, *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **26**, 445(1988).
9. D. D. Beck and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **68**, 121 (1981).
10. D. D. Eley, C. H. Rochester, and M. S. Scurrill, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **69**, 660(1973).
11. Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **30**, 868 (1957).
12. J. Rasko and F. Solymosi, *J. Mol. Catal.*, **3**, 305 (1977).
13. Y. Iwasawa, T. Chiba, and N. Ito, *J. Catal.*, **99**, 95(1986).
14. D. Damyanov and L. Vlaev, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1841(1983).
15. J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **78**, 588(1974).
16. P. Jr. Poole, W. L. Kehl, and D. S. Mac I ver, *J. Catal.*, **1**, 407(1962).
17. A. Cimino, D. Cordisch, S. Febbraro, D. Gazzoli, V. Indovina, D. Occhiuzzi, V. Indovina, M. Occhiuzzi, and M. Valigi, *J. Mol. Catal.*, **55**, 23 (1989).
18. G. Ghiotti, A. Chiorino, and F. Boccuzzi, *Surf. Sci.*, **251/252**, 1110(1991).
19. M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem.*

- Commun.*, 1356(1987).
20. J. Livage, K. Doi, and C. Mazieres, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 349(1968).
 21. B. Y. Lee, Y. Inoue, and I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 13(1981).
 22. W. Hertl, *Langmuir*, **5**, 96(1989).
 23. S. C. Tseng, N. J. Jackson, and J. G. Ekerdt, *J. Catal.*, **109**, 284(1988).
 24. H. Abe, K. Maruya, K. Domen, and T. Onishi, *Chem. Lett.*, 1875(1984).
 25. M. Y. He and J. G. Ekerdt, *J. Catal.*, **90**, 17 (1984).
 26. N. B. Jackson and H. G. Ekerdt, *J. Catal.*, **101**, 90(1986).
 27. T. Onishi, H. Abe, K. Maruya, and K. Domen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 617(1985).
 28. J. R. Sohn, S. G. Ryu, M. Y. Park, and Y. I. Pae, *Bull. Korean Chem. Soc.* In press(1992).
 29. J. R. Sohn and S. G. Ryu, *Langmuir*, submitted for publication(1992).
 30. J. R. Sohn, S. G. Ryu, and Y. I. Pae, *J. Korean Inst. Chem. Eng.* in press(1992).
 31. S. J. Decanio, J. R. Sohn, P. P. Fritz, and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **101**, 132(1986).
 32. J. R. Sohn, S. J. Decanio, P. O. Fritz, and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **90** 4847(1986).
 33. W. Grunert, W. Saffert, R. Feldhaus, and K. Anders, *J. Catal.*, **99**, 149(1986).
 34. M. Merryfield, M. McDaniel, and G. Parks, *J. Catal.*, **77**, 348(1982).
 35. M. B. Welch and M. P. McDaniel, *J. Catal.*, **82**, 110(1983).
 36. W. Hill and G. Ohimann, *J. Catal.*, **123**, 147 (1990).
 37. M. B. Leonard and W. L. Carrick, *J. Org. Chem.*, **33**, 616(1968).
 38. W. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721(1932).