

베릴리아-실리카 촉매의 특성과 산촉매성질

손 종 락 · 박 은 희 · 장 향 자 · 김 해 원*

경북대학교 공과대학 공업화학과, *경북산업대학교 공과대학 공업화학과
(1995년 8월 14일 접수, 1996년 1월 20일 채택)

Characterization and Acid Catalytic Properties of Beryllia-Silica Catalysts

Jong-Rack Sohn, Eun-Hee Park, Hyang-Ja Jang, and Hae-Won Kim*

Dept. of Industrial Chemistry, Engineering College, Kyungpook Nat'l Univ., Taegu 702-701, Korea

*Dept. of Industrial Chemistry, Kyungpook Sanup Univ., 33, Kyungsan-si 712-701, Korea

(Received August 14, 1995, Accepted January 20, 1996)

요 약 : 일련의 BeO-SiO₂ 촉매를 염화베릴리움과 sodium silicate 혼합 용액을 공침전법으로 제조하였다. SiO₂에 BeO를 첨가하면 표면적, 산의 양, 산세기, 산촉매활성이 증가하여 BeO 함량이 20mol%일 때 최대를 나타내었다. X-선 회절로 조사한 결과 400~500°C에서 소성된 촉매는 무정형으로 존재하였으며 Brönsted 산점과 Lewis 산점 모두를 가지고 있었다. Cumene의 dealkylation 반응에 대한 촉매활성은 촉매의 산의 양과 밀접한 관계를 가졌다.

Abstract: A series of BeO-SiO₂ catalysts were prepared by coprecipitation from the mixed solution of beryllium chloride and sodium silicate. The addition of BeO to SiO₂ caused the increase of acidity, acid strength, specific surface area, and acid catalytic activity, giving a maximum at 20 mol% of BeO. On the basis of x-ray diffraction pattern, the catalysts calcined at 400~500°C were found to be amorphous, having both Brönsted and Lewis acid sites. Catalytic activities for cumene dealkylation were closely correlated with the acidity of catalysts.

1. 서 론

고 내열성 산화물 가운데 세라믹 물질로 우수한 베릴리아는 그것의 높은 열전도성 때문에 공업적으로 많이 이용되고 있다[1]. 베릴리아는 많은 암석에 부수물로 함유되어 있지만 그 양과 농도가 적어서 채취가 쉽지 않다. 암석에 많이 함유된 베릴리아의 종류로는 Be₃Al₂Si₆O₁₈(beryllium- aluminum- meta- silicate, phenacite), Be₂SiO₄(beryllium -orthosilicate, chrysobery), BeAl₂O₄-(beryllium- metasilicate, euclase) 등이 있다[2]. Mineral beryl이 유일한 상업적 규모의 beryllia source이다. 이론적으로 약 14w%의

beryllium oxide를 함유한다[3].

베릴리아가 공업에 처음으로 도래된 1950년초에는 전자공학, 기계공학 및 우주공학에 이용되어 오다가 오늘날에는 무기에서부터 상업용 공산품 등에 이르기까지 다양하게 이용되고 있다[4]. 베릴리아의 열전도성은 온도뿐만 아니라 순도와 다공성에 크게 영향을 받는다. 또 베릴리아는 높은 전기저항성, 낮은 유전상수 및 높은 열전도성 때문에 트랜지스터, 반도체, 변압 코일 등의 전기제품에 다양하게 이용되고 있다[5]. 고온에서 견디는 베릴리아의 성질을 이용하여 로케트노즐, 열선 튜브 등에도 사용되고 있다[6, 7].

한편, 실리카는 플라스틱과 고무의 충전제[8-10],

촉매의 담체[11-13], 흡습제 등으로 이용되고 있는데 이것은 실리카 표면이 물과 수산기로 덮혀있어 이중 대부분은 온도를 높이면 떨어져 나오게 되지만, 일부 수산기는 상당히 높은 온도에서도 실리카 표면에 잔존하는 것으로 알려져 있다[14-17]. 이런 수산기를 다른 화학종들로 치환시키면 실리카의 흡착력과 촉매적 특성 등 표면성질이 변화하게 된다. 이런 실리카의 특성을 이용하여 다양한 복합 산화물 촉매연구가 활발히 수행되고 있다[18-20].

본 연구에서는 실리카의 표면성질과 베릴리아의 특성을 이용하여 베릴리아-실리카 복합산화물 촉매를 공침법으로 제조하고 제조된 촉매의 산의 양, 산의 세기 등과 촉매활성과의 상호관계를 규명하였다. 그리고 산의 양 및 산의 세기와 산촉매활성과의 연관성을 알기위해 cumene의 dealkylation 반응을 test 반응으로 선택하였다.

2. 실험

2.1. 촉매제조

여러 농도의 범위에서 각 mole비에 따라 sodium silicate solution(Na_2SiO_3)을 증류수에 녹이고 beryllium chloride(BeCl_2)를 3N의 염산용액에 녹여서 용액을 각각 만들었다. 열음물 중탕속에서 sodium silicate 용액과 beryllium chloride 용액을 혼합시켜 이 혼합 용액들을 4시간 가량 숙성시킨뒤 60~70°C의 중탕 그릇속에서 암모니아수를 pH 8이 될 때까지 서서히 가해 주면서 공침전을 시켰다. 생성된 공침전물을 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 씻어내고, Na^+ 이온을 제거하기 위해서 5%의 뜨거운 질산 암모늄 용액으로 여러번 씻은 후 다시 뜨거운 증류수로 씻어내었다[21, 22]. 씻어낸 공침전물들을 여과하여 건조한 다음 400°C의 전기로에서 1.5시간 소성시켰다. 이렇게 제조된 고체시료를 100mesh 정도로 분쇄하여 촉매로 사용하였다. 제조된 촉매의 표기는 BeO 의 mol%로 나타내었다. 즉 10- BeO-SiO_2 는 BeO 의 함량이 10mol%인 촉매를 의미한다.

2.2. 실험방법

제조한 촉매의 표면적은 BET 방법에 따라 액체 질소온도에서 질소 기체의 흡착량을 측정하여 구하였다. 제조된 촉매의 특성을 알아 보기 위해 Mattson Galaxy-6030E FT-IR spectrometer를 사용하여 촉

매의 양이 10wt%가 되게 KBr과 섞어 tablet으로 만든뒤 4000~400 cm^{-1} 의 범위에서 적외선 스펙트럼을 얻었다. 고체산의 산 성질은 heatable gas cell 속에 촉매 wafer를 넣고 진공시킨 뒤 암모니아를 흡착하여 적외선 스펙트럼으로 알아 보았다. 베릴리아-실리카 촉매의 결정구조 변화는 Philips, X'PERT XRD 장치를 이용하여 연구하였으며, X-선 회절(XRD)은 분말법으로 30kV, 20mA에서 Cu target와 Ni filter를 사용하여 2 θ 이 10~80° 범위에서 diffractionogram을 얻었다.

제조된 촉매의 산의 양은 암모니아 화학흡착법[23]을 이용하여 측정하였으며, 촉매의 산세기는 Hammett 지시약[24]을 사용하여 정성적으로 측정하였다. beryllia-silica 산화물의 촉매활성은 Shimadzu model 4A gas chromatography와 연결된 micro-pulse reactor로 측정하였다. 반응기의 중간부분에 촉매를 충전하고 양쪽부분에는 석영칩(chip)을 채워 반응가스가 예열되도록 하였으며 thermocouple을 반응기 중간부분에 설치하여 반응온도를 조절하였다. 반응 생성물은 gas chromatography를 반응관과 직접 연결시켜 FID 검출기를 사용하여 분석하였다. cumene의 반응에 반응물과 생성물의 분석은 Bentone 34/chromosorb W 충전물을 채운 칼럼을 사용하여 수행하였다. 촉매활성은 촉매 g당 전환된 cumene의 mol 수로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 적외선 spectra

제조된 촉매의 특성을 적외선 분광법을 이용하여 알아 보았다. Fig. 1은 베릴리아의 함량에 따른 베릴리아-실리카 복합산화물의 IR spectra를 나타낸다. 베릴리아 함량이 비교적 적은 1~33%일 경우에는 실리카의 특성 peak인 1200, 1087, 969 및 810 cm^{-1} 에 실리카의 Si-O stretching vibration의 흡수띠와 460 cm^{-1} 실리카의 Si-O bending vibration에 의한 흡수띠가 나타났다[25]. 베릴리아 함량이 많은 75mole% 부터는 실리카의 특성 peak가 많이 감소하고 베릴리아의 특성이 나타나기 시작하여 90mole%에서는 실리카의 특성은 거의 없었으며 베릴리아의 특성만이 나타났다. 1630 cm^{-1} 에 나타난 peak가 흡착된 물의 OH bending vibration에 의한 것이다.

Fig. 2에 500°C에서 진공시킨 SiO_2 , 1- BeO-SiO_2

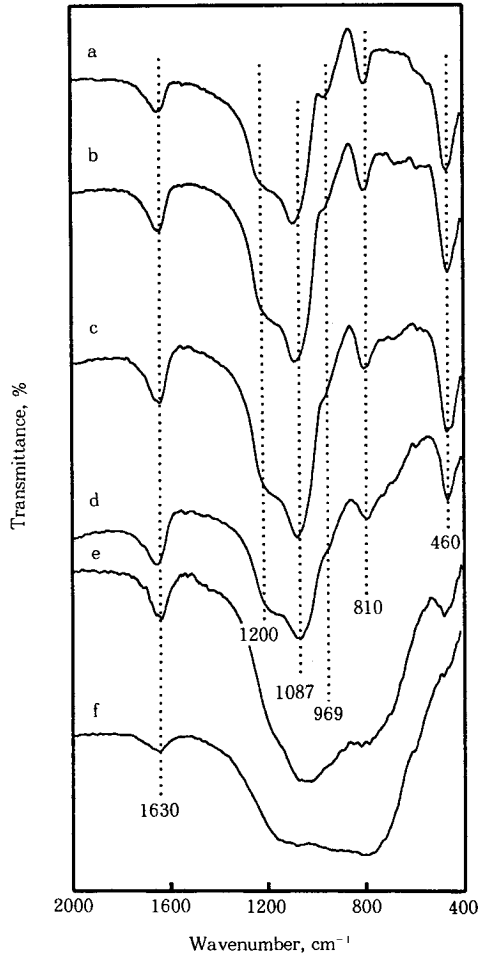


Fig. 1. Infrared spectra of BeO-SiO₂ series of catalysts calcined at 400°C; (a) 1-BeO-SiO₂, (b) 10-BeO-SiO₂, (c) 20-BeO-SiO₂, (d) 33-BeO-SiO₂, (e) 75-BeO-SiO₂, (f) 90-BeO-SiO₂.

및 20-BeO-SiO₂의 O-H 신축진동영역에서의 IR spectra를 나타내었다. 순수한 SiO₂의 경우에는 O-H 신축진동 band가 3745cm⁻¹에 나타났다. 1-BeO-SiO₂ 경우에는 3740cm⁻¹에 순수한 SiO₂보다 5cm⁻¹ 저파수 쪽으로 shift되어 나타났다. 20-BeO-SiO₂ 경우에는 9cm⁻¹나 shift되어 O-H 신축진동 band가 3736cm⁻¹에 나타났다. 이와 같이 SiO₂에 BeO를 첨가할 때 silanol group의 O-H 신축진동 band가 shift되어 나타나는 것은 SiO₂와 BeO와의 상호작용으로 silanol

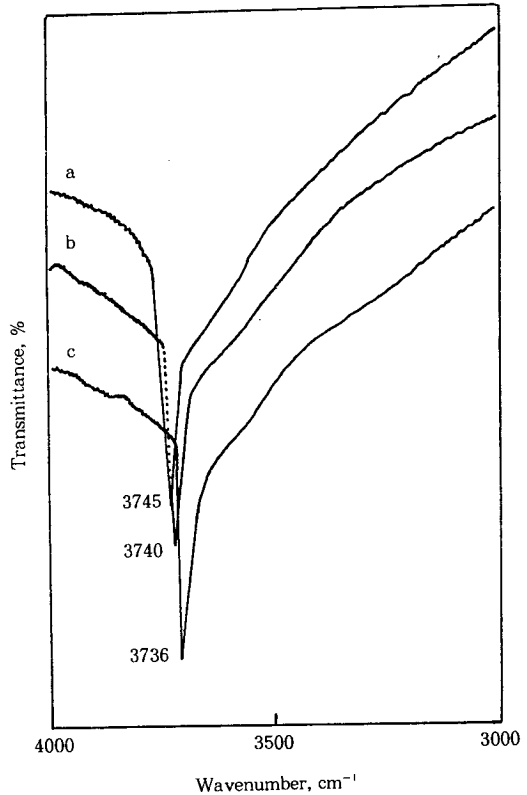


Fig. 2. Infrared spectra in the O-H stretching region of (a) SiO₂, (b) 1-BeO-SiO₂, and (c) 20-BeO-SiO₂.

group의 O-H bond가 약화되기 때문이다. 이와 비슷한 결과가 TiO₂와 SiO₂ 복합산화물촉매에서도 나타났다[20].

3.2. X-선 회절

제조된 촉매의 결정구조를 알아 보기 위하여 X-선 회절 pattern을 얻어 조사하여 보았다. 400°C에서 700°C까지 소성된 촉매는 BeO의 함량에 관계없이 무정형으로 존재하였다. 그러나 900°C에서 소성된 촉매는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 BeO 함량이 33mol% 및 그 이상의 촉매에서는 hexagonal 구조를 가진 BeO의 결정에 의한 X-선 회절 peak가 2θ 값 38.5°, 41.2°, 43.9°, 57.6° 및 69.6°에서 나타났다. 그러나 BeO의 함량이 적은 20-BeO-SiO₂ 및 1-BeO-SiO₂에서는 촉매는 무정형으로 존재하였다. 따라서 본 연구에서 촉매로 사용된 시료는 400~500°C

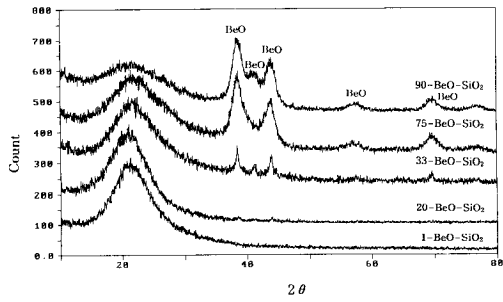


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of BeO-SiO₂ series of catalyst calcined at 900°C.

소성된 것이므로 모두 무정형으로 존재하고 있음을 알 수 있다.

3.3. 표면 성질

표면적, 산의 양, 산의 세기와 같은 표면 성질은 촉매활성에 많은 영향을 미친다. BET 방법으로 측정된 조성이 다른 여러 가지 촉매의 비표면적을 Table 1에 수록하였다. SiO₂에 BeO를 첨가하면 표면적이 증가하여 BeO 함량이 20mol%일 때 최대의 표면적을 보여 주었으며 그 후로는 BeO 함량이 증가할수록 점차 감소하였다. 20-BeO-SiO₂의 소성온도에 따른 표면적을 Table 2에 수록하였다. 소성온도가 증가할수록 표면적이 증가하여 500°C의 소성온도에서 최대의 값을 나타내었다. 이와 같이 500°C에서 표면적이 가장 큰 이유는 500°C의 소성온도에서 공동 및 표면에 흡착되어 있는 물 및 hydroxyl기(OH기)들이 대부분 탈착되어 흡착자리를 많이 만들기 때문이라고 생각된다. 그러나 더 높은 소성온도에서는 촉매의 소결로 말미암아 소성온도가 높을수록 표면적이 감소하였다.

한편 제조한 베릴리아-실리카 촉매의 산의 양을 암모니아 화학흡착법[23, 26]에 의해서 알아 보았다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 베릴리아 함량이 20mole%일 때 산의 양이 최대를 나타냈다. 이것은 앞의 20-BeO-SiO₂의 표면적이 가장 큰 것과 관계가 있으며 다른 촉매의 산의 양도 표면적과 비례하여 나타났다.

촉매의 산세기를 Hammett 지시약[24]을 사용하여 측정하여 그 결과를 Table 3에 수록하였다. 순수한 silica는 H₀ ≤ +3.3로 아주 약한 산의 세기를 나타내었으나 SiO₂에 BeO를 첨가하여 만든 20-BeO-SiO₂ 및 75-BeO-SiO₂는 H₀ ≤ -8.2로 산의 세기가 많이 증가되었음을 알 수 있다.

Table 1. Specific Surface Area of BeO-SiO₂ Series of Catalysts Calcined at 400°C

Catalysts	Surface area(m ² /g)
1-BeO-SiO ₂	206.4
10-BeO-SiO ₂	321.0
20-BeO-SiO ₂	332.4
33-BeO-SiO ₂	329.4
50-BeO-SiO ₂	292.5
60-BeO-SiO ₂	237.5
75-BeO-SiO ₂	227.1
90-BeO-SiO ₂	163.0
pure-BeO ₂	142.17

Table 2. Specific Surface Area of 20-BeO-SiO₂ Calcined at Different Temperatures

Calcination Temperature(°C)	Surface area(m ² /g)
300	294.8
400	332.4
500	472.4
600	460.2
700	430.0
800	376.5
900	300.8

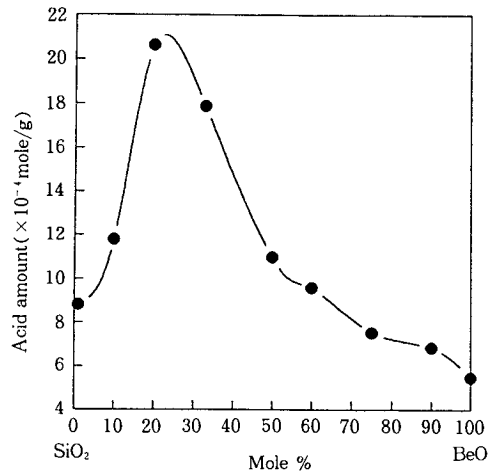


Fig. 4. Variation of acidity with BeO content.

단독 산화물에는 산성질이 크게 나타나지 않지만 두 가지의 다른 산화물을 혼합하여 제조된 복합산화물은 단독산화물에는 없는 새로운 산점이 생성된다는 보고가 있으며 산 생성의 model을 제시하였다[27,

Table 3. Acid Strength of Beryllia-Silica Catalysts

Indicators	pKa	SiO ₂	20-BeO-SiO ₂	75-BeO-SiO ₂
Dimethylacetone	+3.3	+	+	+
Dicinnamalacetone	-3.0	-	+	+
Benzalacetophenone	-5.6	-	+	+
Antraquinone	-8.2	-	+	+
p-Nitrotoluene	-11.35	-	-	-

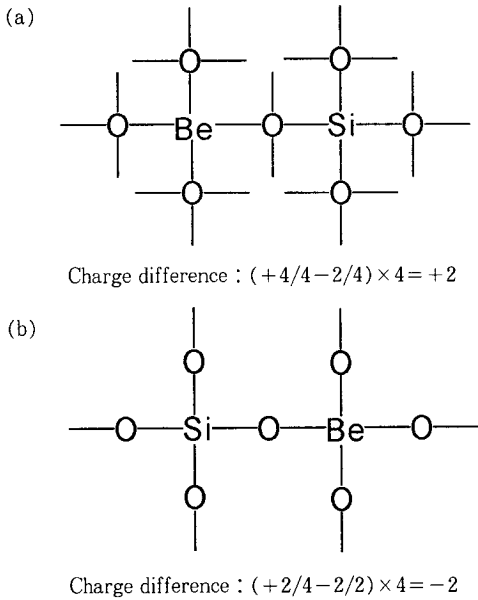


Fig. 5. Model structures of BeO-SiO₂ pictured according to Tanabe's postulates (a) when BeO is major oxide ; (b) when SiO₂ is major oxide.

28]. Tanabe는 다음의 두 가지 가정을 하여 산 생성의 model을 제시하였다[27]. 첫번째 가정은 “금속산화물의 양이온 원소의 배위수는 복합화물일 때도 그대로 유지된다”이고 두번째 가정은 “주성분 금속산화물의 산소원소의 배위수가 복합산화물의 모든 산소에 그대로 적용된다”이다. 이 가정에 의하여 주성분이 BeO일 때와 SiO₂일 때의 복합산화물 BeO-SiO₂의 산생성 model을 Fig. 5에 나타내었다. BeO가 주성분일 때는 하전의 차이를 계산하면 +2가 되므로 Lewis 산이 생성되며(Fig. 5(a)), SiO₂가 주성분일 때는(Fig. 5(b))하전의 차이가 -2가 되므로 전기적으로 중성이 되기 위하여 2H⁺가 필요하게 된다. 따라

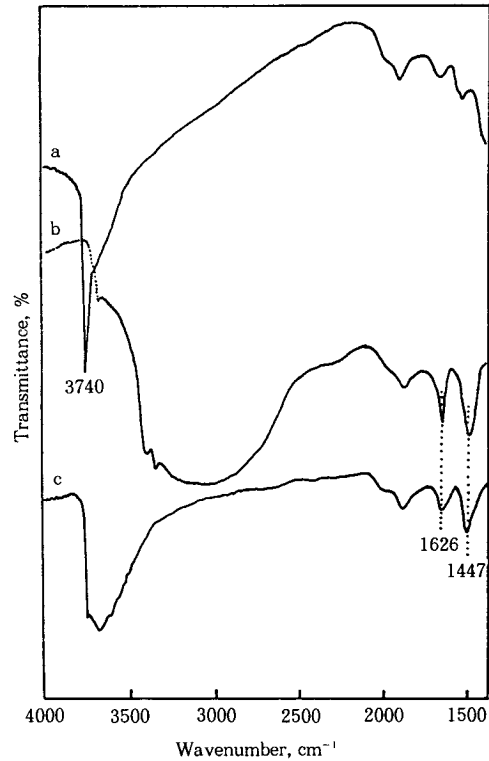


Fig. 6. Infrared spectra of NH₃ adsorbed on 20-BeO-SiO₂ (a) background of 20-BeO-SiO₂ evacuated at 400°C ; (b) NH₃ adsorbed on (a) ; (c) after evacuation of (b) sample at 230°C.

서 이 경우에는 Brønsted산이 생성이 된다. 상기에서 논의된 Tanabe model에 따르면 BeO-SiO₂ 촉매는 Lewis산과 Brønsted산을 가지게 된다. 이것을 확인하기 위하여 20-BeO-SiO₂에 흡착된 NH₃의 IR spectra를 얻어 Fig. 6에 나타내었다. 400°C에서 진공된 촉매상에 NH₃ 8 torr를 흡착시킨 후 IR spectra를 관찰하여 보면 NH₃의 흡착으로 말미암아 3740cm⁻¹에 있는 silanol group의 O-H stretching band가 거의 없어지고 대신 3500cm⁻¹ 이하의 아주 넓은 band가 나타났다(Fig. 6(b)). 이는 silanol group에 NH₃가 $\geq\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{NH}_3$ 와 같이 흡착함으로써 수소결합된 O-H band와 흡착된 NH₃의 신축진동에 의한 band가 중복되어 나타나는 것이다[29]. 그리고 1626cm⁻¹와 1447cm⁻¹에 배위결합된 NH₃와 H⁺에 결합된 NH₄⁺ 형태의 band들이 각각 나타났다. 물리적으로 흡착된 NH₃를 제거하기 위하여 230°C에서 1시

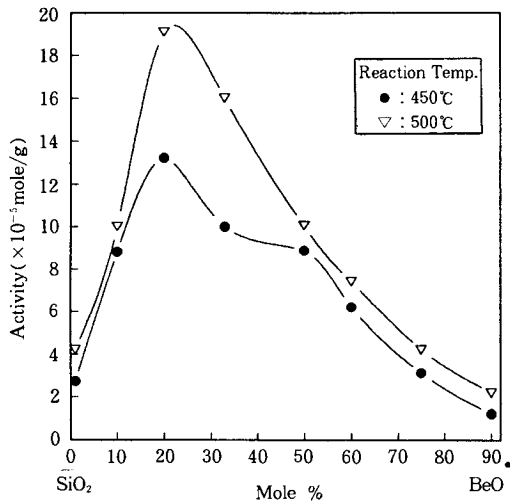


Fig. 7. Variations of catalytic activity for cumene dealkylation with BeO content.

간 진공후의 IR spectra(Fig. 6(c))를 관찰하여 보면 NH_3 가 탈착됨으로 3742cm^{-1} 의 silanol band가 강도가 많이 회복되었음을 알 수 있다. 그리고 1626cm^{-1} 에 Lewis산이 흡착된 NH_3 의 band와 1447cm^{-1} 에 Brönsted산에 흡착된 NH_3 의 band를 볼 수 있다. 이 결과는 BeO-SiO₂ 촉매는 Lewis 산과 Brönsted 산을 모두 가지고 있음을 말하여 주며 또한 앞서 논의된 Tanabe model의 결과와도 일치된다.

3.4. 촉매활성

산성질이 거의 없는 SiO₂에 BeO를 첨가하면 단독 산화물에는 없는 새로운 산점이 생성됨을 지금까지 살펴 보았다. 공침전법으로 제조된 BeO-SiO₂ 복합산화물이 산촉매로써 활성이 있는가를 cumene dealkylation 반응을 test 반응으로 택하여 조사하였다. cumene의 dealkylation 반응은 어느 정도 강한 산세기의 산점에서 일어난다고 보고되어 있다[30]. 약한 산의 세기를 가진 SiO₂에 BeO를 첨가하면 BeO-SiO₂ 촉매의 산의 세기는 $H_0 \leq -8.2$ 로 꽤 강하다는 것이 앞에서 언급되었다. 400°C에서 소성된 촉매의 활성을 BeO 함량의 함수로 Fig. 7에 나타내었다. 촉매활성이 미약한 SiO₂에 BeO를 첨가하면 촉매 활성이 증가하여 20mol%에서 최대활성을 보여주다가 그후는 BeO 함량이 증가할수록 점차 감소하였다. 함량이

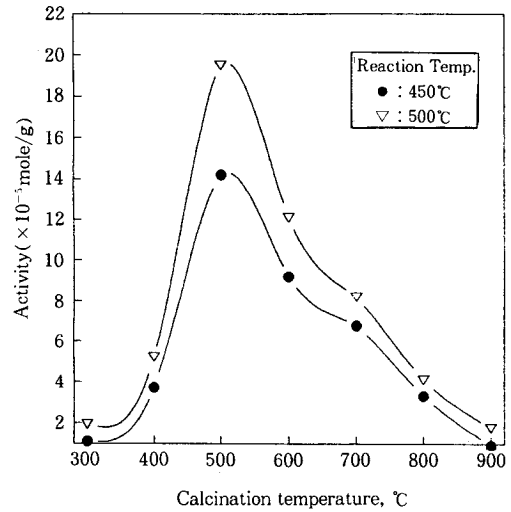


Fig. 8. Variations of catalytic activity for cumene dealkylation with calcination temperature.

20mol%에서 최대 촉매활성이 나타나는 것을 Table 1과 Fig. 4를 참고하여 보면 20mol%에서 표면적과 산의 양이 최대이기 때문이다. 즉, 촉매활성은 제조된 촉매의 산의 양과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

20-BeO-SiO₂ 촉매의 촉매활성을 소성온도의 함수로 Fig. 8에 나타내었다. 300°C에서 소성된 촉매는 거의 촉매활성이 없으나 400°C의 소성온도에서부터 촉매활성이 나타나 500°C의 소성온도에서 최대의 촉매활성을 보여 주었다. Table 2의 표면적의 자료와 비교하여 보면 500°C에서 소성된 촉매가 가장 큰 표면적을 가지고 있음을 알 수 있고 따라서 산의 양이 가장 많기 때문에 생각된다. 그러나 더 높은 온도에서는 소결현상으로 소성온도가 증가할수록 표면적 및 산의 양이 감소하기 때문에 촉매활성도 점차 감소를 알 수 있다. 결론적으로 cumene의 dealkylation 반응의 촉매활성은 산의 양과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

일련의 BeO-SiO₂ 복합 산화물 촉매를 공침전법으로 제조하여 그 특성과 산 촉매활성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $H_0 \leq +3.3$ 정도의 약한 산세기를 가진 SiO₂에

BeO를 첨가함으로 $H_0 \leq -8.2$ 의 꽤 강한 산점을 가진 BeO-SiO₂ 촉매가 만들어졌다.

2. 제조된 BeO-SiO₂ 촉매는 Tanabe가 제안한 산점 model을 따랐으며 Lewis산과 Brönsted산을 모두 가지고 있었다.

3. BeO 함량이 20mol%일 때 가장 높은 산 촉매 활성을 나타내었으며 촉매 활성은 산의 양과 밀접한 관계를 가지고 있었다.

4. X-선 회절로 연구한 결과 400~500°C에서 소성된 촉매는 촉매의 조성에 관계없이 무정형으로 존재하였다.

감 사

이 논문은 촉매기술연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- Eugene Ryskewitch and David W. Richerson, "Oxide Ceramics", 318-349, Academic Press, Orlando(1985).
- L. G. Bliss, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 159-160 (1940).
- A. A. Beus and S. N. Fedorchuk, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 104, 108-111(1955).
- W. D. Manly, *J. Nucl. Mat.*, 14, 3-18(1964).
- J. E. Cumeforo, *The Elect. Eng.*, 26, 82-87 (1967).
- H. M. McCullough, "Moderator Materials and Their Fabrication", *Materials for Nuclear Reactors*, Ed. B. Kopelman, 367-382, McGraw-Hill, New York(1959).
- B. M. Ma, *Nuclear Reactor Materials, and Applications*, (New York : Van Nostrand Reinhold Co., 1983) Chpt. 11.
- M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, 47, 697 (1974).
- E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, 48, 410(1975).
- A. N. Gent, and E. C. Hsu, *Macromolecules*, 1, 933(1974).
- Y. Kamitori, M. Hojo, R. Mosuda, T. Izumi, and T. Inoue, *Synthesis*, 387(1983).
- R. L. Augustine and L. Jiwan, *J. Mol. Catal.*, 37, 189(1986).
- M. Berry, R. K. Champaneria, and J. A. S. Howell, *J. Mol. Catal.*, 37, 243(1986).
- J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 70, 2937(1966).
- A. J. Van Roosmalen, and J. C. Mol., *J. Phys. Chem.*, 82, 2748(1978).
- M. L. Hair and W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, 73, 2372(1968).
- S. Kondo, T. Ishikawa, N. Yamagami, K. Yoshioka, and Y. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 95(1987).
- J. R. Sohn and H. J. Kim, *J. Catal.*, 101, 428 (1986).
- J. R. Sohn and Hyang Ja Jang, *J. Catal.*, 136, 267(1992).
- J. R. Sohn, Hyang Ja Jang, Man Young Park, Eun Hee Park, and Sang Eun Park, *J. Mol. Catal.*, 93, 149(1994).
- M. Sittig, "Handbook of catalyst Manufacture", Noyes data Co., New Jersey(1978).
- 尾崎幸, "觸媒製調製化學", 講談社(1970).
- M. Ai, *J. Catal.*, 49, 305(1977).
- K. Tanabe, in *catalysis : Science and Technology*(eds. J. R. Anderson and M. Boudart) Springer-verlay, Berlin, 1981, Vol. 2, Chapt. 5.
- V. C. Farmer and J. D. Russel, *Spectro. Chem. Acta*, 20, 1149(1964).
- J. R. Sohn and A. Ozaki, *J. Catal.*, 61, 29 (1980).
- K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, and J. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 106(1974).
- C. L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2564(1949).
- M. R. Basila and T. R. Kantnerr, *J. Phys. Chem.*, 71, 467(1967).
- J. R. Sohn and H. J. Jang, *J. Mol. Catal.*, 64, 349 (1991).