

## TPR/TPO 실험기법을 이용한 전이금속산화물의 산화-환원 특성 연구

김 영 호\* · 이 호 인†

서울대학교 응용화학부, \*군산대학교 화학공학과  
(1999년 8월 4일 접수, 1999년 11월 27일 채택)

### Redox Property of Transition Metal Oxides in Catalytic Oxidation

Young-Ho Kim\* and Ho-In Lee†

School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

(Received August 4, 1999; accepted November 27, 1999)

요 약: 3주기 전이금속(Cr~Zn)의 산화물 및 V, Mo, W의 산화물에 대하여 temperature-programmed reduction/temperature-programmed oxidation (TPR/TPO) 실험을 통하여 그 산화-환원 특성을 조사하였다. TPO 곡선의 산화피크는 TPR 곡선의 환원피크와 비슷하거나 약간 낮은 온도에서 나타났으며, 환원피크에 비하여 온도 폭이 넓었다. 3주기 전이금속산화물의 산화 및 환원 과정의 활성화에너지는 33~149 kJ/mol 범위에 있는 반면, V, Mo, W 산화물에서는 더 컸다. 금속산화물의 산화 및 환원 과정의 활성화에너지 변화는 금속-산소 결합세기에 비례하였다. 환원(TPR) 및 산화(TPO) 과정에 대한 활성화에너지 차이( $\Delta E_a$ )가 작을수록 o-자일렌 산화반응에서 금속산화물 촉매의 활성화에너지도 작았다. 금속산화물 촉매에서 o-자일렌 산화반응은 금속산화물 표면의 산화-환원 과정을 반복하는 Mars-van Krevelen 반응 메커니즘으로 설명될 수 있음을 확인하였다.

**Abstract:** The redox property of oxide materials of the 3rd period transition metals(Cr~Zn), V, Mo, and W was studied with temperature-programmed reduction/temperature-programmed oxidation(TPR/TPO) experiment. The peak temperatures of TPO spectra were equal to or lower than those of TPR spectra. And the peak shapes of TPO spectra were broader than those of TPR ones. The activation energies of TPR/TPO for the oxides of the 3rd period transition metals showed in the range of 33~149 kJ/mol, while for the oxides of V, Mo, and W, they showed relatively higher values. The change of activation energies of TPR/TPO with various metal oxides showed a similar trend to the change of their metal-oxygen bond strengths. The change of activation energies of o-xylene oxidation for various metal oxides was proportional to the difference ( $\Delta E_a$ ) between the activation energy of TPR and that of TPO. From these results, we concluded that the oxidation of o-xylene over various metal oxide catalysts follows the Mars-van Krevelen mechanism including the surface reduction-oxidation of the metal oxide itself.

**Keywords:** temperature-programmed reduction(TPR), temperature-programmed oxidation(TPO), transition metal oxides, o-xylene oxidation

### 1. 서 론

일반적으로 금속담지촉매는 적절한 담체에 금속을 담지하고 산화분위기에서 소성하여 제조되며, 이 때의 금속은 대부분 산화물 상태로 존재한다[1]. 이렇게 제조된 촉매는 공정이나 실험에 사용되기 전에 대부분 환원 전처리 과정을 거치게 되는데, 환원조건에 따라 촉매의 활성이 크게 달라질 수 있어 이 과정에서의 세심한 조절이 요구된다. 금속담지촉매의 제조시 소성과정 이후 계속되는 환원 전처리과정에서 일어나는 모든 정보는 Jenkins 등[2]이 개발한 temperature-programmed reduction(TPR) 실험기법을 통하여 쉽게 얻을 수 있으며, 이러한 정보는 촉매의 제조상태를 점검하고 전처리 조건을 결정하는 데에 유용하게 쓰일 수 있다[3]. 최근에는 소성과정을 통하여 제조된 금속산화물 담지촉매들이 반응기내에서 sulfidation[4, 5]이나 carburization[6]을 거쳐 완성되는 예들이 증가하고 있으며, 이 경우 TPR 분석기법은 매우 유용한 촉매의 특성 분석용으로 활용될 수 있다.

전이금속산화물의 대부분은 기상산화반응 혹은 탈수소반응에 특

별한 활성을 보인다[1,5]. 이들 금속산화물 상에서 촉매 역할을 하는 중요한 화학종은, 금속산화물 표면의 활성산소로서 기상의 산소( $O_{2(g)}$ )가 금속산화물의 표면에 흡착( $O_{2(a)}$ )하여 분해되어 가는 과정 중에 생성되며,  $O_2^-$ ,  $O^-$ , 및  $O^{2-}$  등의 표면활성종들이 보고되어 있다[7-9]. 금속산화물 촉매상의 산화반응 및 탈수소반응에 영향을 미치는 요소로서는 활성산소의 반응성, 재생능력, 그리고 반응물 자체의 활성을 들 수 있는데[10], 여기서 금속산화물 자체와 관련된 것은 활성산소의 반응성과 재생능력이다. 활성산소의 반응성은 금속산화물 표면에서의 금속-산소 결합세기와 관련되며, 재생능력은 기상산소의 흡착 및 분해 능력과 관계된다. 즉, 금속산화물 표면 자체의 산화 및 환원 특성은 금속산화물상의 산화반응에 대한 촉매특성을 이해하는 데 가장 중요한 인자로 볼 수 있으며, temperature-programmed reduction(TPR) 및 temperature-programmed oxidation(TPO) 실험이 이와 관련된 자료를 얻는데 효과적으로 활용된다.

본 연구에서는 3주기 전이금속(Cr~Zn) 산화물 및 V, Mo, W 산화물에 대해 TPR/TPO 실험기법을 이용하여 그 산화 및 환원 특성을 조사하였다. 순수한 금속산화물들에 대한 산화-환원 특성 자료는 환원분위기에서의 금속산화물의 거동에 대하여 유용한 자

† 주 저자 (e-mail: hilee@snu.ac.kr)

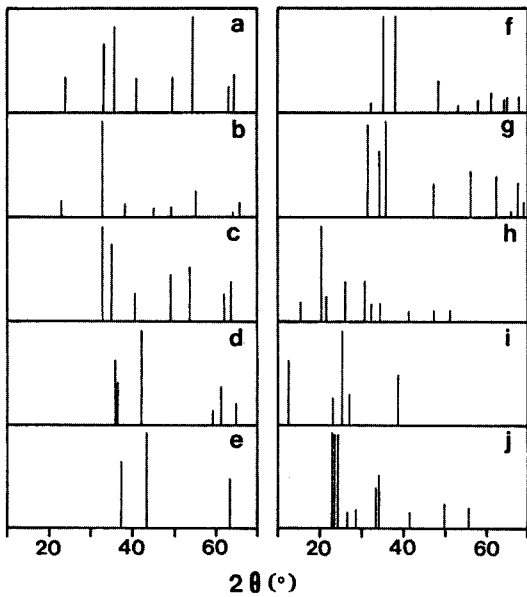


Figure 1. X-ray diffraction patterns of various metal oxides, (a) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (e) NiO, (f) CuO, (g) ZnO, (h) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (i) MoO<sub>3</sub>, and (j) WO<sub>3</sub>.

료를 제공하며, 담지된 금속산화물들의 산화-환원 특성을 해석하는 데에 기준이 된다. 또한 모델반응으로 o-자일렌 산화반응을 선정하여 이 반응에 대한 각 금속산화물들의 촉매활성을 측정하였으며, TPR/TPO 특성과 산화촉매반응 특성간의 연관성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 촉매제조 및 물성분석

3주기 전이금속의 산화물은 각 해당금속의 질산염 수용액으로부터 침전법을 이용하여 제조하였다. 침전제로는 NH<sub>4</sub>OH를 사용하였으며, 얻어진 침전물을 여과하고 건조시킨 후 공기분위기에서 1073 K로 6시간 동안 소성하였다. 한편, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 WO<sub>3</sub>는 각각 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>를 773 K에서 6시간동안 열분해시켜 얻었으며, MoO<sub>3</sub>는 상업용 시약(Hayashi, EP급)을 그대로 사용하였다. 제조한 금속산화물에 대하여, 질소를 사용한 BET 표면적 측정(Quantachrome, Quantasorb QS-11) 및 X-선 회절분석(Rigaku, D/MAX-IIA)을 수행하였다. Figure 1에 나타난 X-선 회절분석의 결과로부터 각 금속산화물의 결정구조를 확인할 수 있었으며, 각 금속산화물의 구조(즉, 산화상태), 비표면적 및 환원실험 전후의 색깔변화를 Table 1에 정리하였다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 WO<sub>3</sub>의에는 모두 0.2~2.4 m<sup>2</sup>/g으로 비표면적이 작았다.

2.2. TPR/TPO

TPR/TPO 실험을 위해 제작한 장치의 개략도가 Figure 2에 보여진다. 환원기체로는 질소에 희석된 5% 수소를 oxy-trap으로 미량 산소를 제거한 후 사용하였으며, 산화기체로는 헬륨에 희석된 5% 산소를 사용하였다. 각 기체는 30 mL/min의 유속으로 조절되어 열전도도 검출기의 reference로 먼저 도입된 다음, 반응기를 지나면서 생성된 물을 액체질소 트랩에서 제거한 후, 다시 열전도도 검출기의 다른 한 쪽으로 통과시켰다. 사용된 촉매량은 30 mg이었으며, 반응기는 상온에서 1073 K까지 10 K/min의 가열속도로 선형적으로 승온시켰다. TPO 곡선은, TPR 실험을 종료한 시료에 대하여 일정한 속도로 흐르는 산화기체(5% O<sub>2</sub>/He)하에서 역시 상온

Table 1. Color Change During TPR/TPO Experiment and BET Surface Area of Various Transition Metal Oxides

Transition metal oxides	Color		BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
	Original	Reduced	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	green	green	10.8
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	black	green	1.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	black	black	0.2
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	black	orange	0.4
NiO	green	black	0.9
CuO	black	black	0.5
ZnO	white	white	0.5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	yellow-red	blue-black	2.4
MoO <sub>3</sub>	white-yellow	violet-blue	0.9
WO <sub>3</sub>	yellow	violet-blue	9.3

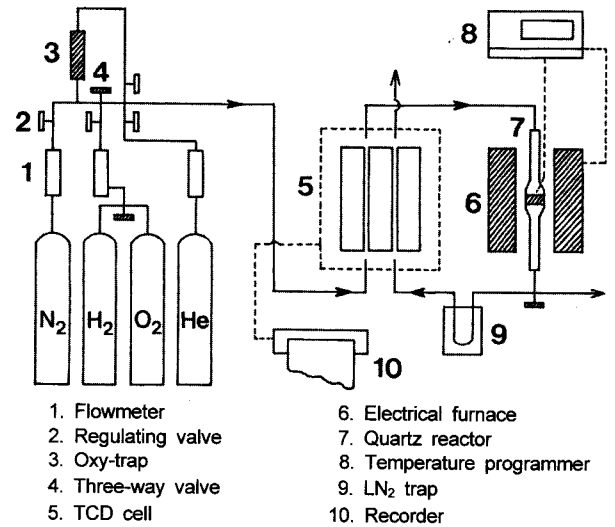


Figure 2. Schematic diagram of experimental apparatus used in TPR/TPO.

에서 1073 K까지 10 K/min의 가열속도로 선형적으로 승온시키면서 산소의 소모속도를 측정하였다.

2.3. 반응실험

o-자일렌 산화반응에 대한 각 금속산화물 촉매의 활성은 문헌 [11]에 나타난 것과 같은 고정층 연속흐름식 반응기를 이용하여 측정하였다. 산화제로는 공기를 정제하여 사용하였으며, 이것을 자일렌 포화기를 거치게 하여 자일렌 증기와 함께 반응기로 유입시켰다. 공기/자일렌 몰비 100, 공간속도 50 L/hr · g-cat에서 반응온도를 573~823 K 사이로 변화시켰으며, 촉매는 분말형으로 100 mg을 사용하였다. 반응생성물을 시료채취구에서 기체상으로 채취한 후 부분산화생성물은 FID(Packard, Model 438)로, 그리고 완전산화생성물은 TCD(Yanaco, Model G1800T)로 동시에 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전이금속 산화물의 산화-환원 특성

Figure 3은 전이금속 산화물 중의 하나인 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대하여 얻은 TPR/TPO 곡선이다. TPR 곡선은 두 개의 환원피크(693 K 및 808 K)를 보임으로서 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 환원이 두 단계로 진행됨을 암시한다.

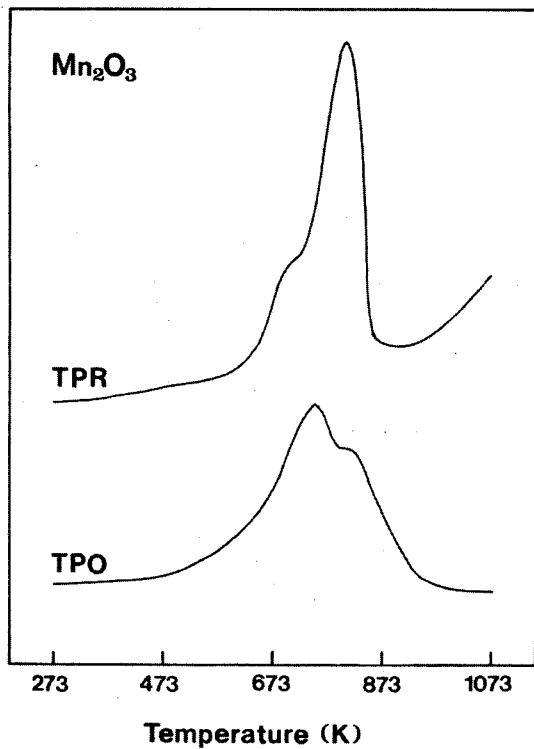


Figure 3. TPR/TPO profile measured for  $Mn_2O_3$  (heating rate = 10 K/min, reducing gas mixture = 5%  $H_2/N_2$ , oxidizing gas mixture = 5%  $O_2/He$ , sample weight = 30 mg).

두 번째 환원피크의 면적이 첫 번째 환원피크에 비해 3배 정도 넓게 나타났으며, 초기에 검은색이었던  $Mn_2O_3$ 는 환원실험 종료후 녹색으로 변하였다. Mn 산화물 중  $MnO$ 가 녹색을 나타내므로, 환원되어 없어진 산소의 화학식량과 비교하면  $Mn_2O_3$ 는  $Mn_3O_4$ 를 거쳐  $MnO$ 까지 환원되었음을 암시한다. 따라서 TPR 곡선의 첫 번째 피크는  $Mn_2O_3$ 가  $Mn_3O_4$ 로 환원되는 과정을, 그리고 두 번째 피크는  $Mn_3O_4$ 가  $MnO$ 로 환원되는 과정을 각각 나타낼 수 있다.

한편, Figure 3의 TPO 곡선은 TPR 실험을 종료한 시료에 대하여 TPO 실험기법으로 얻은 자료이다. TPO 곡선도 역시 두 개의 산화피크(738 및 833 K)를 보이는데, TPR 곡선과는 반대로 첫 번째 피크가 두 번째 피크보다 3배 정도의 넓은 면적을 보였다. 또한 산화실험 종료후 시료의 색깔도 검은색으로 되돌아 왔다. 이것은,  $MnO$ 까지 환원된 시료를 재산화시키면, 환원과정의 역순으로 산화 과정이 진행되어 초기의  $Mn_2O_3$ 로 되돌아감을 의미한다. 이상의 TPR 및 TPO 실험결과를 종합하면  $Mn_2O_3$ 의 산화 및 환원은  $Mn_2O_3 \rightleftharpoons Mn_3O_4 \rightleftharpoons MnO$ 의 과정을 거치면서 진행됨을 알 수 있다. 이와 같이 TPR/TPO 실험기법을 이용하여 연속적으로 진행되는 금속산화물의 여러 가지 산화-환원 단계를 정성적으로 구별할 수 있으며, 또한 각 단계의 피크 면적 즉, 수소 또는 산소의 소모량을 정량적으로 계산함으로써 보다 상세한 산화-환원 메커니즘을 추론할 수 있다. 특히, 전이금속산화물의 경우 산화-환원 과정에 색깔변화가 수반되므로 TPR/TPO 기법에 의한 산화-환원 메커니즘의 연구는 더 수월성을 띤다.

Figure 4와 5는 3주기 전이금속(Cr~Zn)의 산화물 및 V, Mo, W의 산화물에 대하여 10 K/min의 승온속도로 얻은 TPR와 TPO 실험결과이다.  $Cr_2O_3$ 와  $ZnO$ 외에는 모두 본 실험영역 내에서 1개 이상의 환원 또는 산화 피크를 보여준다.  $Cr_2O_3$ 와  $ZnO$ 는 본 실험은 도 영역에서 환원피크를 보이지 않았으며 실험전후 색깔변화도 보

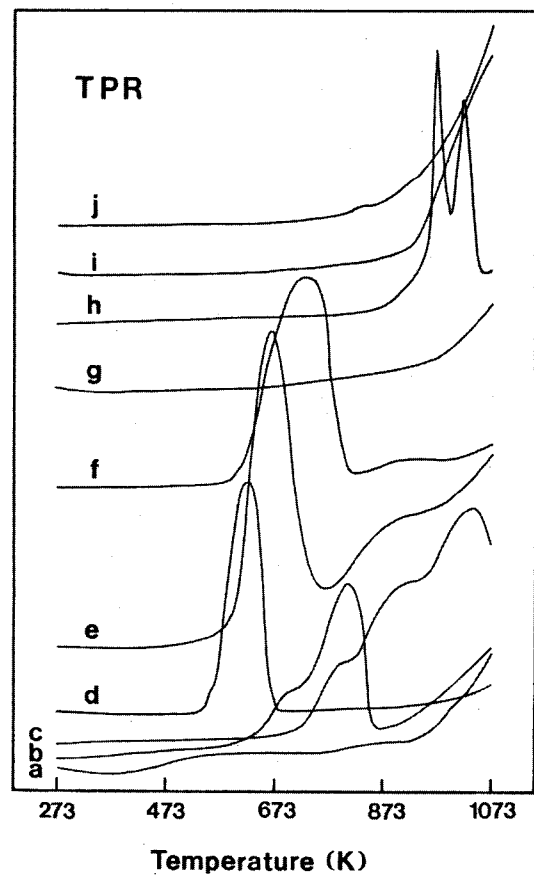
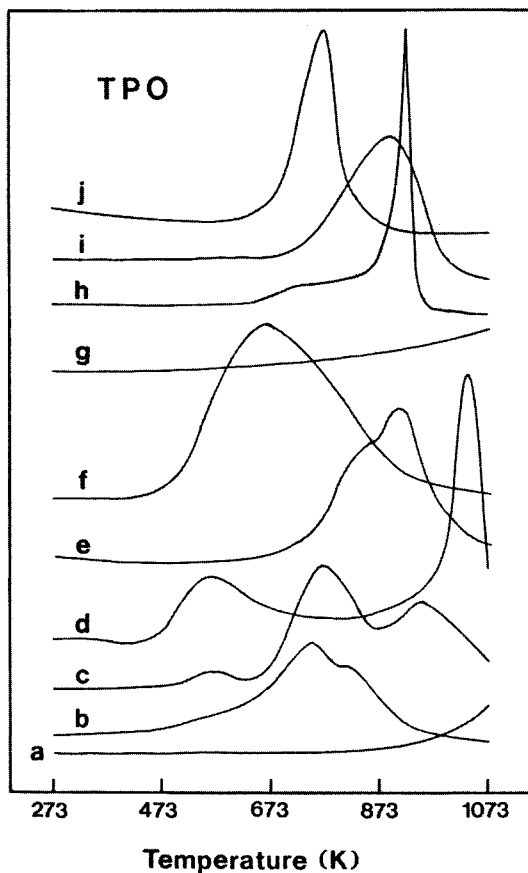


Figure 4. TPR profiles measured for various metal oxides, (a)  $Cr_2O_3$ , (b)  $Mn_2O_3$ , (c)  $Fe_2O_3$ , (d)  $Co_3O_4$ , (e)  $NiO$ , (f)  $CuO$ , (g)  $ZnO$ , (h)  $V_2O_5$ , (i)  $MoO_3$ , and (j)  $WO_3$  (heating rate = 10 K/min, reducing gas mixture = 5%  $H_2/N_2$ , sample weight = 30 mg).

이지 않았는데, 이것은 이들 금속산화물의 표면산소종이 금속과 매우 강한 결합을 이루고 있기 때문으로 생각된다.

$MoO_3$ 와  $WO_3$ 는 환원피크의 개시부분만 나타났으나 산화피크는 실험영역에서 뚜렷하게 나타났다.  $MoO_3$ 와  $WO_3$ 는 환원실험 후 색깔변화를 보임으로부터, Figure 4에서 900 K 이후에 나타나는 base-line의 상승은 환원피크의 개시부분임을 알 수 있다. 이 과정에서 제거된 표면산소는, Figure 5의 TPO 결과에 나타난 바와 같이,  $MoO_3$ 에서는 880 K에서, 그리고  $WO_3$ 에서는 보다 낮은 770 K에서 각각 다시 채워진다. Vermaire 등[12]은  $WO_3$ 에 대하여 1500 K까지 TPR를 관찰한 결과,  $WO_3$ 는 3단계의 환원과정( $WO_3 \rightarrow W_{20}O_{58} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ )을 거치면서 금속 W까지 환원되는 것으로 보고하였다. 따라서 Figure 4의 결과는 첫 번째 환원과정(860 K의 작은 피크)과 두 번째 환원과정의 개시부분이 나타난 것으로 보이며, Figure 5의 산화피크는  $WO_2 \rightarrow W_{20}O_{58} \rightarrow WO_3$ 의 산화과정이 복합되어 나타난 것으로 보인다.

$Fe_2O_3$ 는 환원과정에 3개의 피크(803, 911, 1043 K)를 보이며, 산화과정도 역시 3개의 피크(578, 765, 944 K)를 보인다. 3단계의 환원과정을 거친 시료가 역시 3단계의 산화과정을 거치는 것으로 보아 산화과정은 환원과정의 역순으로 진행됨을 재확인할 수 있다. 환원과정동안 색깔변화는 관찰되지 않았다. Jones와 McNicol[3]은  $Fe_2O_3$ 와  $v-Al_2O_3$ 의 혼합물에 대하여 TPR 실험을 한 결과 역시 3개의 환원피크를 관찰하였으며, 총 수소소모량을 계산함으로써  $Fe_2O_3$ 가 금속 Fe로까지 환원되지는 않고  $FeO_{0.75}$  정도까지만 환원



**Figure 5.** TPO profiles measured for various metal oxides, (a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (e)  $\text{NiO}$ , (f)  $\text{CuO}$ , (g)  $\text{ZnO}$ , (h)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , (i)  $\text{MoO}_3$ , and (j)  $\text{WO}_3$  (heating rate = 10 K/min, oxidizing gas mixture = 5%  $\text{O}_2/\text{He}$ , sample weight = 30 mg).

됨을 보고한 바 있다. Brown 등[13]은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 TPR 결과를 비교함으로써,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  TPR의 첫 번째 환원피크는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 환원되는 과정임을 확인하였다. 또한 Tang 등[14]은 담지된 Fe 촉매(10%  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )에 대하여 TPR와 Mössbauer를 병용하여 연구한 결과,  $\text{Fe(III)}$ 가  $\text{Fe(II)}$ 를 거치면서  $\text{Fe(0)}$ 로 환원됨을 관찰하였다. 이러한 결과들을 종합하면 본 실험의 결과는  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x < 1$ )의 단계를 거치면서 환원 및 산화가 진행된 것으로 생각된다.

$\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 환원곡선은 630 K에서 하나의 강한 환원피크를 보이며, 환원전의 검은색이 환원후 오렌지색으로 변하였다. Fischer-Tropsch 반응용 촉매로 많이 사용되는 코발트 촉매의 환원특성에 대해서는 많은 연구가 이루어졌는데, bulk  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 경우 대체로 473~673 K 사이에서 거의 겹쳐진 2개의 환원피크를 보이며, 이것은  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$  금속으로의 환원과정에 기인하는 것으로 주장되고 있다[15-17]. 그러나 금속 Co는 회색에 가까운 반면, 본 실험에서는 환원후의 색깔이 오렌지색을 보임으로써 초기의  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가  $\text{CoO}$ 까지만 환원된 것으로 보인다.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 TPR 곡선이 하나의 환원피크를 보이는데 반하여 환원실험을 거친 코발트 산화물에 대한 TPO 곡선은 두 개의 피크를 보여준다. 첫 번째 산화피크는 환원피크와 크게 차이가 나지 않는 562 K에서 나타났으나 두 번째 산화피크는 1039 K의 고온에서 나타났으며, 산화피크들의 온도폭이 대부분 넓은데 반하여 1039 K의 산화피크는 매우 좁은 온도폭을 보였다.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 는 스피넬 구조를 가지며, Co의  $\frac{1}{3}$ 은  $\text{Co(II)}$ 로,

나머지  $\frac{2}{3}$ 은  $\text{Co(III)}$ 로 존재한다.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 수소분위기에서 환원시키면 대부분의  $\text{Co(III)}$ 가  $\text{Co(II)}$ 로 되면서  $\text{CoO}$ 를 형성한다. 1039 K에서 또 하나의 산화피크가 나타난 것은  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 중의  $\text{Co(II)}$ 가 고온의 수소분위기에서 모두  $\text{Co(III)}$ 로 되면서  $\text{Co}_2\text{O}_3$ 를 형성하였기 때문으로 판단된다. 산화피크의 온도폭이 좁은 것도 이 온도에서 스피넬 구조의  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 다른 결정구조를 갖는  $\text{Co}_2\text{O}_3$ 로 상전이되었기 때문으로 생각된다.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가  $\text{Co}_2\text{O}_3$ 로 산화되는 것은 매우 어려운 과정을 암시하면서 산화가 매우 고온에서 진행되었으며 산화 활성화에너지도 454 kJ/mol로 매우 높게 나타났다.  $\text{Co}_2\text{O}_3$ 는 상온 상압에서는 관찰되지 않는 매우 불안정한 구조로서, 냉각되는 과정이나 환원실험 초기의 수소분위기에서 쉽게 산소를 방출하고  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 로 전환된 것으로 추측된다.

$\text{NiO}$ 의 환원곡선은 671 K에서 하나의 큰 피크를 보이며 그 이후로도 계속 환원이 진행됨을 보여주고 있다. 후반부의 환원단계에서의 피크는 구분하기가 모호하나, Figure 5에 나타난 TPO 곡선이 뚜렷한 2단계의 산화곡선을 보여주는 것으로 보아  $\text{NiO}$ 의 환원단계도 대체로 2단계로 진행된다고 볼 수 있다. 이제까지 보고된 연구에 따르면 bulk  $\text{NiO}$ 는 600 K(승온속도 4.5 K/min)[18] 및 691 K(승온속도 10 K/min)[13]에서 하나의 큰 피크를 보였으며, 이것은  $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$  금속으로의 환원과정에 의한 것으로 해석되었다.  $\text{NiO}$ 를 alumina와 혼합한 시료[19] 또는 silica에 담지된  $\text{NiO}$  촉매[20] 등에서는 700 K 이상에서도 환원피크가 관찰되었는데, 이것은 촉매제조시 또는 전처리 과정에서 형성된 nickel aluminate나 nickel silicate의 환원에 기인한 것으로 보고되었다. 따라서 Figure 4의  $\text{NiO}$  환원곡선에서 첫 번째 환원피크는  $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$  금속으로의 환원과정에 의한 것으로 보이며, 후반부의 환원단계는 전처리 과정에서  $\text{NiO}$ 의 일부가 quartz 반응관 내의 fused silica filter와 반응하여 silicate를 형성하였기 때문으로 판단된다.

$\text{CuO}$ 의 환원곡선은 738 K에서 하나의 큰 피크를 보이며, 산화곡선은 보다 낮은 온도인 650 K에서 역시 하나의 큰 피크를 보이고 있다. 산화과정은 환원과정에 비해 일찍 시작되며(473 K) 또한 매우 넓은 온도구간에 걸쳐서 진행됨을 볼 수 있다. Gentry 등[21]과 Robertson 등[18]도 bulk  $\text{CuO}$ 에 대하여 610~640 K(승온속도 6.5 K/min)의 범위에서 하나의 환원피크를 얻었으며, 수소소모량을 계산하여  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$  금속으로의 환원이 진행된 것으로 보고하였다. Figure 4에서의  $\text{CuO}$  환원피크가 이들에 비해 더 높은 온도에서 나타난 것은, 승온속도가 상대적으로 더 빠르기 때문으로 생각된다.  $\text{CuO}$ 는 수소분위기에서 금속 Cu로 환원되는 과정에서 금속입자간의 소결이 일어나 금속입자의 크기가 증가한다. 이의 재산화과정은 Cu 금속입자 내부로의 산소확산을 통하여 진행되므로 Cu 금속입자가 커질수록 확산시간이 증가하여 산화피크의 온도폭이 증가하게 된다.

$\text{V}_2\text{O}_5$ 의 환원곡선은 943 K와 1013 K에서 두 개의 예리한 피크를 보여주며 산화곡선은 673 K에서 시작되는 넓은 피크와 903 K의 예리한 피크를 보여준다.  $\text{V}_2\text{O}_5$ 는 환원분위기에서 산소가 제거됨에 따라 산소 격자결합들이 일정한 위치로 모여 전단면(shear plane)을 형성하며 이 전단면을 따라 단위격자들이 미끌어지면서  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 을 쉽게 형성한다. Kim과 Lee[22]는 TPR/TPO 실험 및 XPS 분석을 통하여 바나듐산화물의 산화-환원이  $\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{V}_6\text{O}_{13} \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_4$ 의 단계를 거치면서 진행되는 것으로 보고하였다. 따라서 환원곡선의 첫 번째 피크는  $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_6\text{O}_{13}$ 으로의 환원단계를, 두 번째 피크는  $\text{V}_6\text{O}_{13} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_4$ 의 환원단계를 각각 나타내며 산화곡선의 두 피크는 그 역과정을 나타낸다.  $\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{V}_6\text{O}_{13}$ 의 환원피크 및 산화피크는 각각 전단면을 따른 전이과정 및  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 용융(903 K)과정과 관련되어 피크들이 매우 예리하게 나타났다.

전체적으로 보면 환원피크가 산화피크에 비해 고온에서 나타나

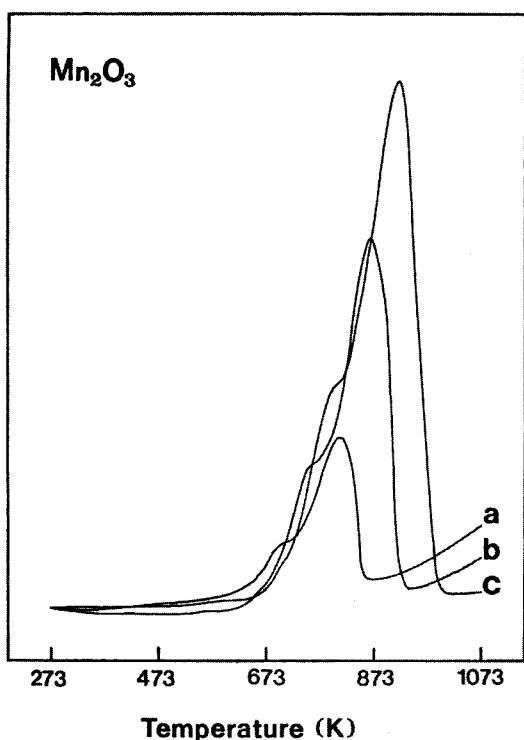


Figure 6. TPR profiles measured for  $Mn_2O_3$  with various heating rates, (a) 10 K/min, (b) 20 K/min, (c) 40 K/min (reducing gas mixture = 5%  $H_2/N_2$ , sample weight = 30 mg).

며, 산화피크는 넓게 나타나는 반면 환원피크는 좁은 온도구간에서 나타난다. 즉, 환원은 특정한 온도에 도달한 후 짧은 시간에 진행되는 반면, 산화는 넓은 온도구간에 걸쳐 서서히 진행됨을 알 수 있는데, 이는 환원과정에서 대부분의 금속산화물들이 어느 정도 소결되어 입자크기가 증가함에 따른 영향으로 생각된다. Cr과 Zn을 제외한 3주기 전이금속의 산화물들에 비하여 V, Mo, W 산화물들의 환원피크가 보다 고온에서 나타남을 볼 수 있는데, 이는 V, Mo, W 산화물들의 금속-산소 결합세기가 3주기 전이금속산화물들에 비하여 보다 강하기 때문이다. 따라서 이들 금속산화물들이 산화반응에 대한 촉매로 사용될 경우, 산화-환원의 순환이 느림으로 인하여 3주기 전이금속산화물들에 비해 산화반응에 대한 활성이 낮을 것으로 예상된다. 그러나 완전산화반응으로의 진행이 억제될 수 있으므로 부분산화반응 생성물로의 선택성은 V, Mo, W 산화물들에서 오히려 높아질 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 이것은 이들 금속산화물들이 완전산화반응보다는 선택적인 부분산화반응 촉매로 널리 쓰이는 것과 잘 일치한다.

### 3.2. 산화-환원의 활성화에너지

Gentry 등[23]이 제안한 TPR 과정에 대한 반응속도식은 수소에 대한 반응차수가 1일 경우

$$2\ln T_m - \ln \beta + \ln [H_2]_m = \frac{E_a}{RT_m} + \ln(E_a/RA) \quad (1)$$

와 같이 주어진다. 여기서  $T_m$ 은 환원피크의 온도,  $\beta$ 는 승온속도,  $E_a$ 는 활성화에너지, A는 빈도인자를 각각 나타낸다. 승온속도  $\beta$ 를 변화시키면서  $T_m$  값을 관찰하면, 위의 식으로부터 활성화에너지  $E_a$ 를 구할 수 있다.

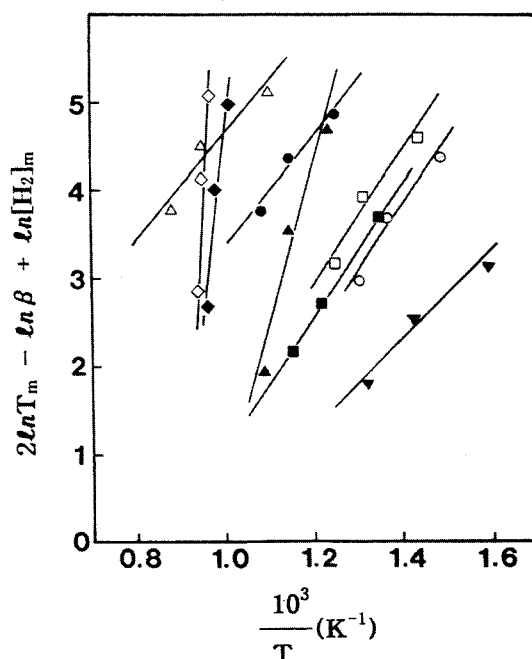


Figure 7. Activation energy plots during TPR on various metal oxides, ( $\Delta$ )  $NiO(\beta)$ , ( $\diamond$ )  $V_2O_5(\beta)$ , ( $\blacklozenge$ )  $V_2O_5(\alpha)$ , ( $\bullet$ )  $Fe_2O_3(\alpha)$ , ( $\blacktriangle$ )  $Mn_2O_3(\beta)$ , ( $\square$ )  $Mn_2O_3(\alpha)$ , ( $\blacksquare$ )  $CuO$ , ( $\circ$ )  $NiO(\alpha)$ , and ( $\blacktriangledown$ )  $Co_3O_4$ .

$Mn_2O_3$ 에 대하여 승온속도를 10, 20 및 40 K/min으로 변화시키면서 얻은 TPR 곡선들이 Figure 6에 나타나 있다. 승온속도가 증가함에 따라 피크온도가 증가함을 볼 수 있다. 이것은 일반적인 TPD 실험에서와 유사한 결과로서[24], 승온속도  $\beta$ 에 따라  $T_m$ 이 변하므로  $T_m$  및  $[H_2]_m$ 을 측정하여  $2\ln T_m - \ln \beta + \ln [H_2]_m$  대  $T_m^{-1}$ 의 그래프로부터 활성화에너지  $E_a$ 를 계산할 수 있다. Figure 6의 곡선 b 및 c는 곡선 a와 온도 scale을 동일하게 하기 위하여 X축을 각각 2배 및 4배 확대한 것이다. 원래의 세 피크의 면적은 동일하였으며, 승온속도에 따라  $Mn_2O_3$ 의 환원되는 양은 변하지 않았다. Figure 7은 여러 가지 전이금속산화물의 특정 환원피크에 대하여  $2\ln T_m - \ln \beta + \ln [H_2]_m$  대  $T_m^{-1}$ 의 그래프를 나타낸 것이다. 여기서 수소에 대한 반응차수는 모두 1로 가정하였다.

Table 2는 각 금속산화물에 대하여 Figure 7의 그래프로부터 계산한 TPR 활성화에너지 및 TPO 활성화에너지 값을 금속-산소 결합세기와 비교하여 정리한 것이다. 여기서 피크들의 명명은 낮은 온도에서 나타나는 것을  $\alpha$ 로 하였다. TPO 활성화에너지는 TPR에서 사용된 (1)식을 그대로 적용하였으며, 수소소모속도 대신에 산소소모속도를 측정하였다. TPO에서도 산소에 대한 반응차수는 모두 1로 가정하였다. Cr과 Zn을 제외한 3주기 전이금속산화물들의 TPR 활성화에너지는 41~149 kJ/mol 사이의 값을 보였으며, TPO 활성화에너지는  $Co_3O_4$ 의  $\beta$  피크외에는 모두 33~134 kJ/mol 사이의 값으로, TPR 활성화에너지와 유사한 범위의 값을 보였다. 비교적 고온에서 발생하는 피크일수록 활성화에너지가 크게 나타났는데,  $Co_3O_4$ 의 TPO 곡선에서  $\beta$  피크에 해당하는 활성화에너지가 가장 크게 나타났으며, 이는  $Co_3O_4 \rightarrow Co_2O_3$ 의 산화과정이 매우 어려운 과정임을 다시 암시한다. 한편, Figure 4와 비교해보면, 낮은 온도에서 나타나는 환원피크일수록 활성화에너지도 작게 나타나는 경향을 보였으며, 환원피크가 가장 낮은 온도에서 나타난  $Co_3O_4$ 의  $\alpha$ -피크에 해당하는 활성화에너지도 41 kJ/mol로 가장 낮았다.

3주기 전이금속산화물들의 TPR/TPO 활성화에너지 값이 금속산

**Table 2.** Activation Energies for Surface Reduction and Oxidation Compared with the Metal-Oxygen Bond Strength

Transition metal oxides	TPR		TPO		Metal-oxygen bond strength <sup>a)</sup> (kJ/mol)
	Peaks	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	Peaks	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	427 ± 29
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α	61	α	64	360
	β	149	β	49	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α	53	α	60	409 ± 13
	β	77	β	134	
	γ	-	γ	-	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	41	α	33	368 ± 21
	-	-	β	454	
NiO	α	49	α	36	392 ± 4
	β	62	β	134	
CuO	-	59	-	64	273
ZnO	-	-	-	-	284
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	α	253	-	-	623
	β	411	-	201	
MoO <sub>3</sub>	-	-	-	161	607 ± 33
WO <sub>3</sub>	α	134 <sup>b)</sup>	-	-	653 ± 25
	β	136 <sup>b)</sup>	-	171	
	γ	84 <sup>b)</sup>	-	-	

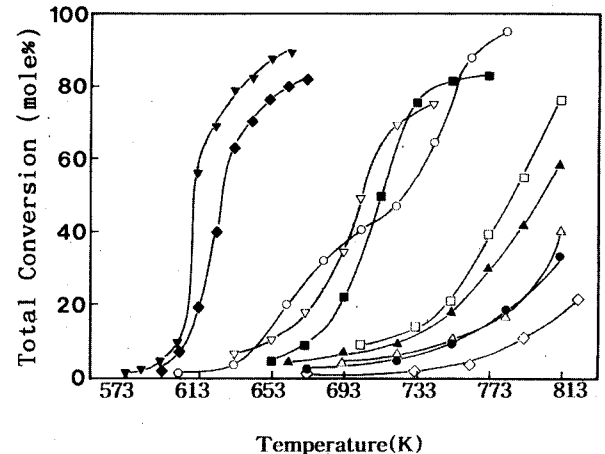
<sup>a)</sup> CRC Handbook of Chemistry & Physics, 67th ed., F-167, 1986-1987.

<sup>b)</sup> from reference [12].

화물에 따라 크게 차이를 보이지 않으면서 낮은 값을 준 V, Mo 및 W의 산화물들에 대한 TPR/TPO 활성화에너지는 매우 높게 나타났다. 이들 산화물의 금속-산소 결합세기를 비교해보면 이것도 3주기 전이금속산화물에 비하여 매우 큼을 알 수 있다. TPR 과정이 수소에 의하여 금속에 결합되어 있는 산소를 제거하는 것이므로, 환원피크의 온도는 금속-산소의 결합세기와 밀접하게 관련될 것이다. 금속-산소 결합세기가 큰 금속산화물일수록 TPR 곡선의 피크가 고온에서 나타나고, 또한 활성화에너지도 크게 나타나는 경향을 보인다. 그러나, ZnO와 같이 금속-산소 결합세기가 작은 금속산화물에서는 TPR의 환원피크가 나타나지 않았으며, 또한 각 금속산화물에 대하여 금속-산소 결합세기의 순서와 환원피크의 온도 및 활성화에너지 값의 순서가 잘 일치하지 않았다. 이로부터, 환원과정은 금속-산소 결합세기에만 전적으로 의존하지 않고 다른 요인들(즉 수소의 흡착, 몸체 속으로의 수소 확산속도 및 생성된 H<sub>2</sub>O의 탈착 등)에 의해서도 상당한 영향을 받는 것으로 예상된다.

### 3.3. o-자일렌 산화반응 특성

각 금속산화물상에서의 o-자일렌 산화반응은, 부분산화생성물로서 무수프탈산과 무수말레산, 완전산화생성물로서 CO, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 각각 생성하였다. 그러나 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 제외한 다른 금속산화물상에서는 부분산화생성물의 생성량이 극히 미미하였으며, 이로부터 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 o-자일렌의 부분산화에 적절한 활성점을 보유하고 있음을 알 수 있다. Figure 8은 3주기 전이금속산화물 및 V, Mo, W의 산화물들에 대하여 반응온도에 따른 o-자일렌 산화반응의 전환율을 나타낸 것이다. 여기서 전환율은, 반응기 입구와 출구에서의 o-자일렌 농도차를 입구에서의 o-자일렌 농도로 나눈 값으로 정의하였다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우, 저온에서의 활성이 매우 높았으며,



**Figure 8.** Total conversion vs. reaction temperature plots during the oxidation of o-xylene on various metal oxide catalysts, (▼) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (◆) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (◇) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (○) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (▲) NiO, (▽) CuO, (△) ZnO, (■) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (●) MoO<sub>3</sub>, and (□) WO<sub>3</sub>.

50%의 전환율에 도달하는 반응온도는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < CuO < V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < WO<sub>3</sub> < NiO의 순이었다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우, 반응온도 500 °C 이하에서 이미 80%의 전환율에 도달하였으나, 나머지 금속산화물들은 실험온도 영역에서 80% 전환율까지 도달하지 못하였다.

각 금속산화물상에서의 o-자일렌 산화반응이 금속산화물의 금속-산소 결합세기와 활성산소의 재생능력에만 관계될 경우, 산화반응의 활성은 이들 금속산화물의 TPR/TPO 특성과 일치될 것으로 기대할 수 있다. 실제로 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CuO는 비교적 낮은 반응온도에서 전환율이 높게 나타났는데, 이들의 환원 및 산화 피크도 비교적 낮은 온도에서 나타나고 있다. 한편, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 반응온도에서 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ⇌ CoO의 산화-환원을 순환하면서 촉매작용을 할 것으로 예상되는데, 이들의 환원 및 산화 피크도 역시 낮은 온도에서 나타났다. NiO의 경우 환원피크가 낮은 온도에서 나타남에도 불구하고 산화반응의 활성이 낮은 것은, TPO 곡선의 피크가 비교적 고온에서 나타나는 것으로 보아 활성산소의 재생이 어렵기 때문으로 생각된다.

그러나 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응활성이 예상외로 높으며, 산화-환원 피크가 매우 고온에서 나타나는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 실험온도 영역에서 산화-환원 피크가 전혀 나타나지 않는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대해서도 반응활성이 매우 높게 나타나는 것으로 보아, 이들 금속산화물에서의 o-자일렌 산화반응을 금속-산소 결합세기와 활성산소의 재생능력으로만 설명하기는 어려우며, 따라서 반응물 자체의 활성도 고려해야 한다. 즉, 이들 금속산화물상에서 o-자일렌 산화반응의 활성이 매우 높게 나타나는 것은, 이들 금속산화물이 o-자일렌을 쉽게 활성화시킬 수 있는 적절한 구조의 활성점을 보유하고 있기 때문으로 생각된다. 실제로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우, 부분산화반응 활성점(V=O)을 보유하고 있어서[25, 26], 다른 금속산화물에서는 생성되지 않는 무수프탈산 등의 부분산화반응 생성물을 관찰할 수 있었다.

Figure 8의 반응활성을 TPR/TPO 특성과 비교하기 위하여 각 금속산화물에 대한 o-자일렌 산화반응의 겉보기 활성화에너지를 구하였다. Figure 9는 Figure 8을 ln r 대 T<sup>-1</sup>의 그래프로 정리한 것이다. 반응속도 r는 반응기를 plug flow의 적분형반응기로 가정하고

$$r = \frac{F}{W} X = S \cdot X \quad (2)$$

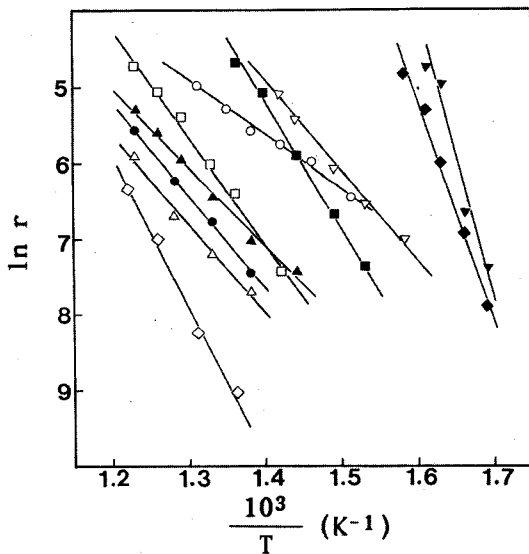


Figure 9. Arrhenius plot for the oxidation of o-xylene on various metal oxide catalysts, (▼) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (◆) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (◇) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (○) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (▲) NiO, (▽) CuO, (△) ZnO, (■) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (●) MoO<sub>3</sub>, and (□) WO<sub>3</sub>.

Table 3. Activation Energies for the o-Xylene Oxidation on the Various Transition Metal Oxide Catalysts

Transition metal oxides	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	Transition metal oxides	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	CuO	102
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	237	ZnO	97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	167	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	136
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	59	MoO <sub>3</sub>	103
NiO	88	WO <sub>3</sub>	119

(Air/o-Xylene mole ratio = 100, space velocity = 50 L-feed/hr · g-cat, reaction temperature = 573~823 K, sample weight = 0.1 g catalyst)

의 식[27]으로 계산하였는데, 여기서 F는 반응기체의 유속(L-feed/hr), W는 반응에 사용한 촉매의 무게(g), X는 o-자일렌 산화반응의 전환율, 그리고 S는 공간속도를 각각 나타낸다. 이때 반응속도가 너무 커서 물질전달이 반응속도에 큰 영향을 미치는 영역 즉 전환율이 높은 영역과, 전환율이 너무 작아 실험오차가 큰 영역을 제외하였고, 전환율 5~60%의 결과만을 취하였다. o-자일렌의 산화반응속도가 반응물의 농도에 무관하다고 가정하고, Figure 9의 직선으로부터 겉보기 활성화에너지를 계산하면 Table 3과 같다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매상에서의 활성화에너지가 비교적 컸으며, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상에서의 활성화에너지가 59 kJ/mol로 가장 작았다.

o-자일렌의 산화반응은 매우 복잡한 반응경로를 거치는 반응으로서 여러 가지 반응 메커니즘 및 반응속도식이 제안되어 있으나, 대체로 o-자일렌과 흡착산소와의 표면반응 및 기상산소의 분해흡착이 율속단계로 작용한다고 알려져 있다[28]. 따라서 Table 3의 겉보기 활성화에너지는 이러한 두 가지 요인이 복합되어 나타난 결과로 볼 수 있다. 한편, o-자일렌과 흡착산소와의 표면반응은 금속-산소 결합세기와 관련되며, 또한 기상산소의 분해흡착은 촉매의 재산화능력과 관련되므로 결국 Table 3의 결과는 TPR/TPO 결과와 연관성이 있을 것으로 예상된다. Figure 10은 TPR/TPO 활성화에너지와 o-자일렌 산화반응의 겉보기 활성화에너지를 금속-산소 결합세기와 비교하여 나타낸 것이다. TPR/TPO 활성화에너

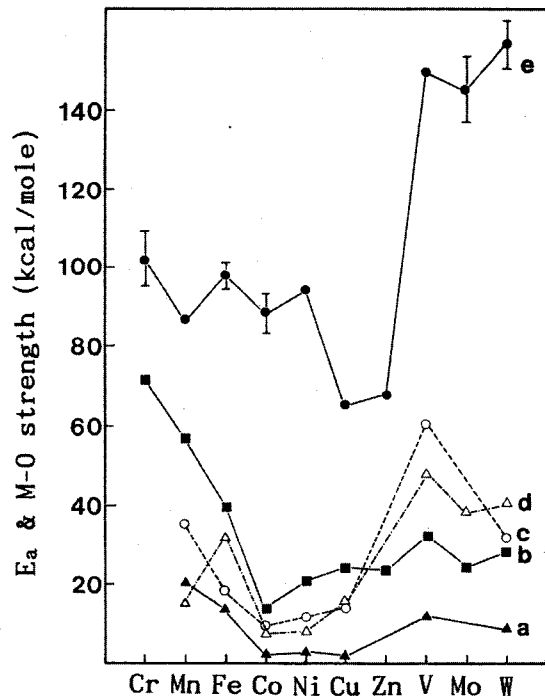


Figure 10. Activation energies for various metal oxides in TPR(c), TPO(d), and in the oxidation of o-xylene(b), which are compared with metal-oxygen bond strength(e). (a) is the difference between (c) and (d),  $\Delta E_a = |E_{a(TPR)} - E_{a(TPO)}|$ .

지는, Figure 8의 결과에서 전환율이 증가하기 시작하는 반응온도에 나타나는 피크의 활성화에너지로 잡았다. 금속산화물에 따른 TPR/TPO 활성화에너지의 변화경향은, 금속산화물에 따른 금속-산소 결합세기의 변화경향과 유사함을 볼 수 있다. 한편, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, CuO 등과 같이 TPR 활성화에너지가 작은 금속산화물들은 TPO 활성화에너지도 작게 나타나 그 차이가 매우 작은 반면, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> 등은 TPR/TPO 활성화에너지가 높게 나타나는 동시에 그 차이도 크게 나타났다. 즉, 금속산화물에 따른 TPR 활성화에너지와 TPO 활성화에너지 차이( $\Delta E_a = |E_{a(TPR)} - E_{a(TPO)}|$ )의 변화경향을 나타낸 Figure 10의 a는, 금속산화물에 따른 o-자일렌의 산화반응 활성화에너지(b)의 변화경향과 잘 관련됨을 볼 수 있다.

반응물에 의한 금속산화물의 환원과 기상산소에 의한 금속산화물의 재산화에 대한 활성화에너지가 서로 비슷할 경우, 일정 반응 온도에서 이러한 산화-환원의 순환이 빠르게 일어날 것으로 예상할 수 있다. Figure 10의 결과는 이러한 산화-환원의 순환이 빠를수록 o-자일렌의 산화반응이 쉽게 진행됨을 의미한다. 따라서 이러한 결과로부터 여러 금속산화물에서의 o-자일렌 산화반응은 금속산화물 자체의 산화-환원을 매개로 하는 Mars-van Krevelen의 정상상태 산화-환원 반응 메커니즘[29]을 따름을 알 수 있다.

4. 결 론

1) TPO 곡선에서의 산화피크는 TPR 곡선에서의 환원피크와 비슷하거나 보다 낮은 온도에서 나타났으며, 환원피크에 비하여 온도 폭이 넓었다.

2) 3주기 전이금속 산화물의 산화 및 환원 활성화에너지는 33~149 kJ/mol의 범위이었으나, V, Mo, W 산화물의 그것들은 더 큰

값을 보였다.

3) 금속산화물에 따른 산화 및 환원 활성화에너지는 해당금속-산소 결합세기에 비례하는 경향을 보였다.

4) 금속산화물에 따른 o-자일렌의 산화반응 활성화에너지의 변화경향은, 금속산화물에 따른 TPR/TPO 활성화에너지 차이( $\Delta E_a$ )의 변화경향과 매우 유사하였으며, 이로부터 금속산화물상에서의 o-자일렌 산화반응이 Mars-van Krevelen 반응 메카니즘으로 설명될 수 있음을 확인하였다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구비에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국과학재단에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

- H. H. Kung, "Transition Metal Oxides", Elsevier, Amsterdam (1989).
- J. W. Jenkins, Gordon Research Conference on Catalysis, Colby-Sawyer College, New London (1975).
- A. Jones and B. D. McNicol, "Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization", Dekker, New York (1986).
- R. R. Chianelli, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **26**, 361 (1984).
- R. K. Grasselli and J. F. Brazdil, "Solid State Chemistry in Catalysis", American Chemical Society, Washington, D.C. (1985).
- J. S. Lee, S. T. Oyama, and M. Boudart, *J. Catal.*, **106**, 125 (1987).
- J. Nowotny and L.-C. Dufour, "Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials", Elsevier, Amsterdam (1988).
- J. Haber and A. Bielański, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **19**, 1 (1979).
- M. Che, "Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces", eds. M. Che and G. C. Bond, 11, Elsevier, Amsterdam (1985).
- M. Ai, "New Horizons in Catalysis", eds. T. Seiyama and K. Tanabe, 1060, Elsevier, Tokyo (1980).
- 이근대 · 이호인, *공업화학*, **2**, 155 (1991).
- D. C. Vermaire and P. C. van Berge, *J. Catal.*, **116**, 309 (1989).
- R. Brown, M. E. Cooper, and D. A. Whan, *Appl. Catal.*, **3**, 177 (1982).
- Tang Ren-Yuan, Zhang Su, Wang Chengyu, Liang Dongbai, and Lin Liwu, *J. Catal.*, **106**, 440 (1987).
- H. F. J. Van't Blik and R. Prins, *J. Catal.*, **97**, 188 (1986).
- B. A. Sexton, A. E. Hughes, and T. W. Turney, *J. Catal.*, **97**, 390 (1986).
- B. Viswanathan and R. Gopalakrishnan, *J. Catal.*, **99**, 342 (1986).
- S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. de Baas, S. C. Kloet, and J. W. Jenkins, *J. Catal.*, **37**, 424 (1975).
- J. Zielinski, *J. Catal.*, **76**, 157 (1982).
- E. E. Unmuth, L. H. Schwartz, and J. B. Butt, *J. Catal.*, **63**, 404 (1980).
- S. J. Gentry, N. W. Hurst, and A. Jones, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77**, 603 (1981).
- Y. H. Kim and H.-I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, in press.
- S. J. Gentry, N. W. Hurst, and A. Jones, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, 1688 (1979).
- R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, **17**, 103 (1967).
- Y. Kera and K. Hirota, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3973 (1969).
- M. Gasior and T. Machej, *J. Catal.*, **83**, 472 (1983).
- L. K. Doraiswamy and D. G. Tajbl, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **10**, 177 (1975).
- M. S. Wainwright and N. R. Foster, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **19**, 211 (1979).
- P. Mars and D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci., Spec. Suppl.*, **3**, 41 (1954).