

Zirconia에 담지된 산화텅스텐 촉매의 산 성질과 산 촉매활성

손 종 략[†] · 박 만 영

경북대학교 공과대학 공업화학과
(1998년 9월 7일 접수, 1998년 11월 23일 채택)

Acidic Properties of Tungsten Oxide Supported on Zirconia and Catalytic Activities for Acid Catalysis

Jong Rack Sohn[†] and Man Young Park

Department of Industrial Chemistry, Engineering College, Kyungpook National University
(Received September 7, 1998; accepted November 23, 1998)

요 약: 분말 $Zr(OH)_4$ 를 ammonium metatungstate 수용액에 넣어서 증발 건조시킨 후 공기중 높은 온도에서 소성하여 zirconia에 담지된 WO_3 촉매를 제조하였다. ZrO_2 에 소량 (1 wt %)의 WO_3 를 첨가하면 촉매의 산의 양과 세기가 급격하게 증가하였으며 촉매는 Lewis산과 Brønsted산 모두를 가지고 있었다. 이와 같은 WO_3/ZrO_2 촉매의 큰 산의 세기와 많은 산의 양은 WO_3 와 ZrO_2 의 상호작용으로 생성된 W=O결합의 성질에 기인하였다. 2-propanol의 탈수반응에서는 WO_3 함량이 20 wt %이고 973 K에 소성한 촉매가 최대의 촉매활성을 보였으며 cumene의 탈알킬화 반응에서는 WO_3 함량이 15 wt %이고 1023 K에서 소성한 촉매가 최대 촉매활성을 나타내었다. 2-propanol의 탈수반응에서 촉매활성의 변화는 대략적으로 촉매의 산의 양의 변화와 상호 관련되었다.

Abstract: Tungsten oxide supported on zirconia was prepared by drying powdered $Zr(OH)_4$ with ammonium metatungstate aqueous solution, followed by calcining in air at high temperature. Upon the addition of only small amount of tungsten oxide (1 wt % WO_3) to ZrO_2 , both the acidity and acid strength of catalyst increased remarkably, showing the presence of Brønsted and Lewis acid sites on the surface of WO_3/ZrO_2 . The high acid strength and large amount of acid sites on WO_3/ZrO_2 were due to the presence of the W=O bond nature of complex formed by the interaction between WO_3 and ZrO_2 . The catalyst containing 20 wt % WO_3 , calcined at 973 K, showed the highest catalytic activity for the 2-propanol dehydration, while the catalyst containing 15 wt % WO_3 , calcined at 1023 K, exhibited the highest catalytic activity for the cumene dealkylation. For the 2-propanol dehydration the catalytic activities of WO_3/ZrO_2 catalysts were roughly correlated with their acidities.

Key words: Tungsten Oxide, Acidic Properties, Zirconia, 2-propanol dehydration, Cumene dealkylation

1. 서 론

고체산 촉매는 화학공업 및 석유화학공업에 있어서 탄화수소의 전환반응에 중요한 역할을 한다[1,2]. 지금까지 많은 종류의 고체산 촉매가 발견되었으며 이들 촉매의 산성질, 촉매작용, 및 산점의 구조등이 오랫동안 연구되어 왔으며, 이들 결과에 대한 review가 Arata에 의하여 기술되었다[3]. Zirconia에 담지된 sulfate 촉매는 탄화수소의 크래킹, 알킬화반응, 및 이성화반응과 같은 반응에 사용되므로 지금까지 많은 주목을 끌여 왔다. 따라서 zirconia에 담지된 sulfate 촉매의 촉매활성에 관한 연구가 많이 발표되었다[3-5]. 그리고 최근에 Fe 및 Mn가 함유된 황산으로 개질된 zirconia 촉매가 실온에서도 butane의 이성화 반응에 높은 활성을 나타냄을 보고하였다[6-8].

황산으로 개질된 zirconia에 Pt를 첨가하여 수소 존재 하에서 alkane의 골격이성화반응에 촉매로 사용하면 촉매의 비활성화를 야기시키지 않고 촉매활성을 촉진시킨다고 보고하였다[9,10]. 이와 같은 촉매의 비활성화를 수반하지 않은 높은 활성은 생성된 coke를 수소화 및 수소첨가 분해시켜 제거하기 때문이며 이때 촉매표면의 H_2 는 Brønsted산으로 전화되어 더욱 촉진된다고 보고하였다

[9,10]. 최근 Hino 등은 zirconia에 담지된 산화텅스텐 촉매가 강산 점을 필요로 하는 반응에 황산으로 개질된 촉매대신 사용될 수 있음을 보고하였으며[3,11]. 산화텅스텐으로 개질된 촉매가 황산으로 개질된 촉매에 비하여 몇 가지 이점이 있는데, 열처리 등에서도 촉매가 소실되지 않으며 촉매 반응중에서도 촉매의 비활성화가 크게 일어나지 않는다는 것이다[12]. 그러나 지금까지 담지된 산화텅스텐 촉매에 관한 연구는 주로 alumina나 silica에 담지된 것이었으며[13-17], ZrO_2 에 담지된 텅스텐에 관한 연구는 소수에 불과하다[3,11]. 따라서 본 연구자들은 zirconia에 담지된 산화텅스텐 촉매의 특성을 체계적으로 연구하여 보고한 바 있다[18].

본 연구에서는 계속된 연구의 일환으로 zirconia에 담지된 산화텅스텐 촉매의 산성질과 산촉매 촉매 활성에 관하여 연구한 바를 보고하고자 한다. 산촉매의 반응의 테스트반응으로 2-propanol의 탈수반응과 cumene의 탈알킬화 반응을 선택하였다.

2. 실험

2.1. 촉매제조

WO_3/ZrO_2 촉매는 일정량의 ammonium metatungstate, $[(NH_4)_2W_{12}O_{40}]$, Aldrich 특급)가 녹아 있는 수용액에 $Zr(OH)_4$ 를 넣고 물을 증발시킨 후 673 K 이상의 높은 온도에서 소성하여 제조하였

[†] 주 저자 (e-mail: jrsohn@kyungpook.ac.kr)

다. 충분한 증류수를 가하여 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Junsei, 1급)를 녹인 후 333~343 K의 온도를 유지하면서 pH 8~9가 될 때까지 암모니아 수용액을 서서히 가하여 $Zr(OH)_4$ 침전물을 얻었다. 이 침전물을 염소이온이 검출되지 않을 때까지 충분히 증류수로 세척한 후 110 °C에서 12시간 동안 건조시켰으며, 건조된 침전물은 100 mesh 이하로 분쇄하여 사용하였다. WO_3 의 원으로는 ammonium metatungstate를 사용하였는데, 농도가 다른 ammonium metatungstate 수용액에 위에서 제조한 $Zr(OH)_4$ 분말을 넣어 합침시킨 후 333~343 K의 온도를 유지하면서 수분을 증발시켰고, 수분이 어느 정도 증발된 후 383 K에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 전기로에 넣고 673 K 이상의 여러 온도에서 1.5시간 소성시켜 ZrO_2 에 담지된 산화 텨스텐 촉매 (WO_3/ZrO_2)를 제조하였다. 이렇게 제조한 촉매를 WO_3 의 무게 %와 소성온도로 표시하였는데 예를 들어 10- WO_3/ZrO_2 (973)은 WO_3 의 함량이 10 wt %이고 973 K에서 소성한 WO_3/ZrO_2 촉매를 의미한다.

2.2. 실험 방법

WO_3/ZrO_2 촉매의 산자리 (acid site)의 종류를 관찰하기 위하여 촉매를 wafer로 만들어 gas cell 속에 넣고 진공시킨 후 피리딘을 흡착시킨 후에 얻은 IR 스펙트럼을 관찰하여 촉매 표면의 산점의 종류를 조사하였다. 사용된 기기는 Mattson model GL 6030E FTIR spectrometer였다.

촉매의 산의 양은 암모니아 화학흡착법으로 측정하였다[19,20]. 전체부피가 43.7 mL인 폐쇄반응계에 촉매 0.2 g을 반응관에 넣어 673 K에서 1시간 진공시킨후 NH_3 기체의 감소된 양을 측정하여 전체 흡착량을 구한다. 다시 503 K에서 1시간 진공탈착시킨 후 위와 같은 방법으로 300 torr의 NH_3 기체를 재흡착시켜 흡착량을 구한다. 앞에서 측정한 암모니아 흡착량에서 두 번째 측정된 흡착량을 뺀 값을 화학 흡착량으로 하여 이 값을 단위 g당 mol로 환산하였다. WO_3/ZrO_2 촉매의 산세기는 pKa 값이 서로 다른 일련의 Hammett 지시약을 사용하여 정성적으로 측정하였다[19,20].

촉매활성은 Shimadzu model GC-14A gas chromatography로 연결된 micro pulse 반응기로 측정하였다. 반응관의 중간 부분에 촉매를 충전하고 양쪽 부분에는 석영칩 (quartz chip)을 채워 반응기체가 예열이 되도록 하였으며 thermocouple을 반응기 중간 부분에 설치하여 반응온도를 조절하였다. 전기로를 673 K에서 1시간 촉매를 활성화시킨 다음 원하는 반응온도에서 반응물질 1 μ L를 마이크로주사기로 주입하였다. 촉매의 양은 전환율이 10% 이하로 유지되게 조절하여 3~20 mg을 충전하였고, 운반기체는 질소를 사용하였으며 유속은 20~30 mL/min로 일정하게 조절하였다. 반응 생성물의 분석은 2-propanol의 탈수반응에는 Dimethylglycol Succinate/Shimalite column을 사용하여 수행하였으며 column의 온도는 423 K였다. cumene의 탈알킬화반응에는 Bentone 34/ Chromosorb W column을 이용하여 수행하였으며 column의 온도는 403 K였다. 촉매의 활성은 촉매 단위 g당 전환된 반응물질의 mol 수로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 산 성질

표면적, 산의 양, 산의 세기와 같은 표면 성질은 촉매활성에 많은 영향을 미친다. 673 K 및 773 K에서 소성하고 WO_3 함량이 다른 촉매의 비표면적을 BET방법으로 측정하여 Table 1에 수록하였다. ZrO_2 에 WO_3 를 첨가하면 표면적이 증가하여 WO_3 함량이 20 wt %일 때 최대의 표면적을 보여 주었으며 그 후로는 WO_3 함량이 증가할수록 점차 감소하였다. WO_3 의 존재는 촉매의 표면적에 많

Table 1. Specific Surface Area of WO_3/ZrO_2 Catalysts

Catalysts	Surface area (m ² /g)	
	673 K	773 K
ZrO_2	108.4	88.9
1- WO_3/ZrO_2	113.2	103.4
2- WO_3/ZrO_2	116.8	108.2
5- WO_3/ZrO_2	127.6	116.2
7- WO_3/ZrO_2	134.1	119.9
10- WO_3/ZrO_2	153.2	128.4
13- WO_3/ZrO_2	160.6	133.2
15- WO_3/ZrO_2	164.8	139.8
20- WO_3/ZrO_2	178.6	157.6
25- WO_3/ZrO_2	167.4	149.1
30- WO_3/ZrO_2	133.2	117.4
40- WO_3/ZrO_2	110.3	93.2

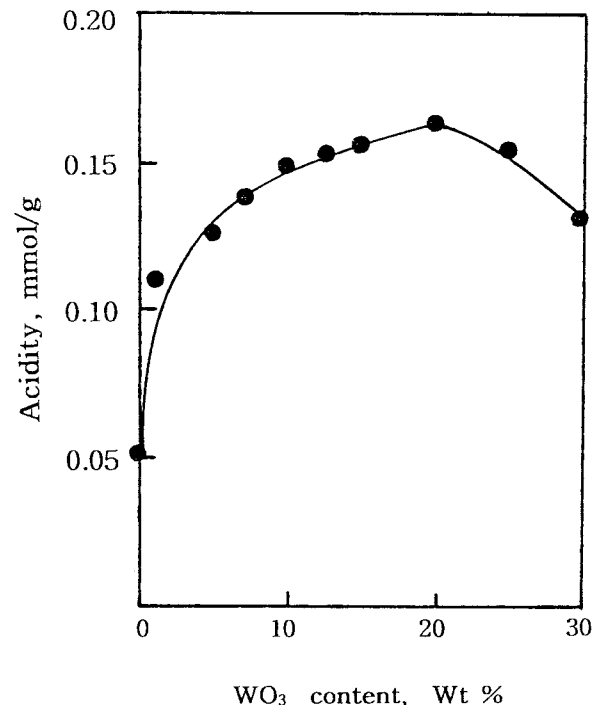


Figure 1. Acidity of WO_3/ZrO_2 (773) against tungsten oxide content.

은 영향을 미쳤다. 즉 WO_3/ZrO_2 의 표면적은 같은 온도에서 소성된 순수한 ZrO_2 의 표면적에 비하여 크게 나타났다. 이것은 WO_3 와 ZrO_2 와의 상호작용으로 촉매를 소결로부터 방지하기 때문으로 생각된다. NiO나 Cr_2O_3 를 ZrO_2 에 담지시켰을 때도 이와 유사한 결과를 나타내었다[19,20].

773 K에 소성된 촉매의 산의 양을 화학흡착법[19,20]으로 측정하여 Figure 1에 나타내었다. 순수한 ZrO_2 의 산의 양은 0.05 mmol/g에 불과하지만 1- WO_3/ZrO_2 의 산의 양은 급격하게 증가하여 0.12 mmol/g였다. Figure 1에서 보는 바와 같이 ZrO_2 에 1 wt %의 WO_3 를 첨가할 때 산의 양이 가파르게 증가하였으며, 그후로는 WO_3 의 함량이 20 wt %까지 WO_3 의 증가와 더불어 완만하게 증가하였다. Table 1과 Figure 1를 참조하여 보면 WO_3/ZrO_2 촉매의 산의 양은 촉매의 표면적과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉

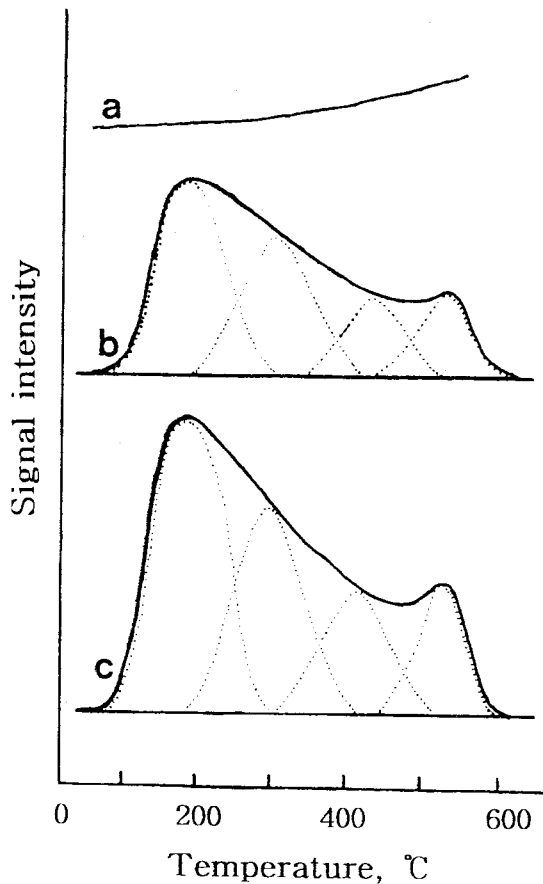


Figure 2. Temperature programmed desorption profiles of ammonia from (a) ZrO_2 , (b) $10-WO_3/ZrO_2$, and (c) $15-WO_3/ZrO_2$.

표면적이 크면 클수록 산의 양이 크게 나타났다.

973 K에서 소성된 몇 가지 시료에 흡착된 암모니아의 승온탈착 곡선을 온도의 함수로 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 각 곡선은 대단히 넓은 곡선의 모양을 나타내는데 이는 촉매표면이 불균일하다는 것을 말하여 준다. 각 곡선을 적당한 곡선 맞추기에 의하여 4개의 성분으로 분해하였다. 순수한 ZrO_2 는 산의 양이 거의 존재하지 않았으나 ZrO_2 에 WO_3 를 첨가하였을 경우에는 산의 양이 급격하게 증가하였음을 알 수 있다. 그리고 $10-WO_3/ZrO_2$ 보다 WO_3 첨가량이 많은 $15-WO_3/ZrO_2$ 경우에는 $10-WO_3/ZrO_2$ 보다 산의 양이 많을 뿐만 아니라 산의 세기가 센 산의 양도 많음을 볼 수 있다. 이것은 뒤에서 언급되는 촉매의 활성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

촉매의 산세기를 Hammett 지시약[19,20]을 사용하여 측정하여 그 결과를 Table 2에 수록하였다. 이 Table에서 (+)는 지시약의 염기형의 색깔이 공액산형의 색깔로 변화되었음을 의미한다. 673 K에서 진공처리한 순수한 ZrO_2 는 $H_0 \leq +1.5$ 의 산의 세기를 가졌으나 $2-WO_3/ZrO_2$ 및 $5-WO_3/ZrO_2$ 는 $H_0 \leq -14.5$ 로 산의 세기가 많이 증가되었음을 알 수 있다. 100% H_2SO_4 의 산의 세기인 $H_0 \leq -11.9$ 보다 더 센 산을 초강산이라고 정의되어 있으므로[22], WO_3/ZrO_2 촉매는 고체초강산이다. 초강산의 성질은 황산 및 산화크롬으로 처리된 ZrO_2 촉매와 유사하게[19,23], ZrO_2 와 WO_3 의 상호작용으로 생성된 ZrO_2 표면의 W=O 이중결합에 기인된다. WO_3/ZrO_2 의 IR스펙트럼에서 ZrO_2 표면에 결합된 W=O 대칭 진동 band가 1012 cm^{-1} 에서 관찰되었다[18].

Table 2. Acid Strength of Some Sample

Hammett Indicator	pKa	ZrO_2	$2-WO_3/ZrO_2$	$5-WO_3/ZrO_2$
Benzeneazodiphenylamine	+1.5	+	+	+
Dicinnamalacetone	-3.0	-	+	+
Benzalacetophenone	-5.6	-	+	+
Anthraquinone	-8.2	-	+	+
Nitrobenzene	-12.4	-	+	+
2,4-Dinitrofluorobenzene	-14.5	-	+	+

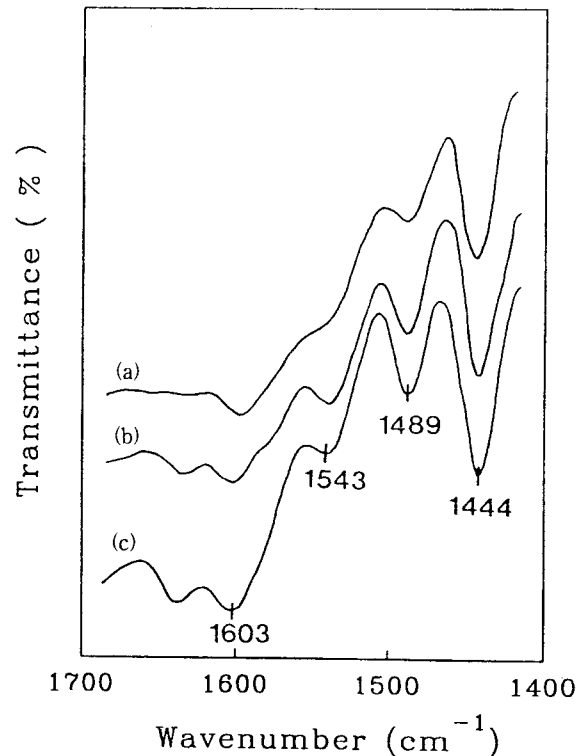


Figure 3. IR spectra of pyridine adsorbed on (a) $7-WO_3/ZrO_2(973)$, (b) $15-WO_3/ZrO_2(973)$, and (c) $20-WO_3/ZrO_2(973)$. Gas phase was evacuated at 523 K for 1h after adsorption.

고체표면에 흡착된 피리딘의 IR spectra로부터 고체표면에 존재하는 Brønsted산과 Lewis산을 확인할 수 있다[19,24]. 673 K에서 1시간 진공 처리된 WO_3/ZrO_2 표면에 흡착된 pyridine의 IR spectra를 Figure 3에 나타내었다. 1543 cm^{-1} 에서 Brønsted산에 흡착된 pyridine의 peak가 나타났으며, 1445 cm^{-1} 에 Lewis산에 흡착된 pyridine의 peak가 나타났다. 따라서 WO_3/ZrO_2 촉매는 Brønsted산과 Lewis산 모두를 가지고 있음을 알 수 있다. Figure 3에서 보는 바와 같이 WO_3 의 함량이 증가할수록 흡착된 pyridine의 peak 강도가 증가하는데 이는 WO_3 함량이 증가할수록 산의 양이 증가함을 의미한다. 이 결과는 NH_3 화학흡착량으로 측정된 Figure 1의 산의 양의 결과와 잘 일치한다.

3.2. 촉매활성

산촉매의 촉매활성이 촉매의 산성질과 어떤 관계가 있는가를 알아보는 것은 흥미가 있다. 산촉매반응인 2-propanol의 탈수반응은

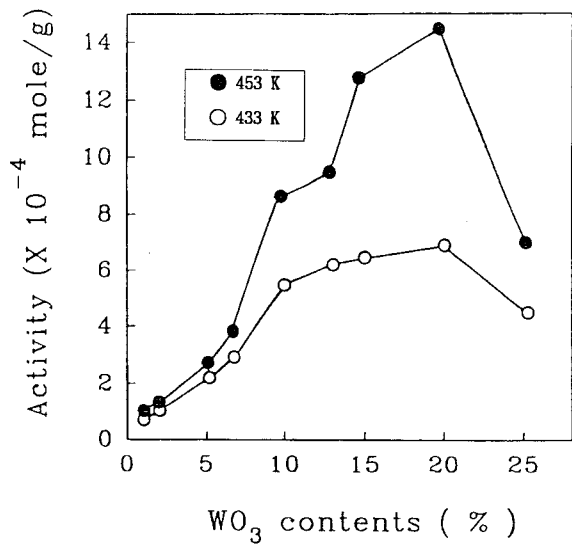


Figure 4. Catalytic activity for 2-propanol dehydration as a function of WO₃ content.

비교적 약한 산 촉매에서도 잘 일어난다고 보고되어 있다[25,26]. Figure 4에 WO₃의 함량에 따른 WO₃/ZrO₂(973) 촉매의 2-propanol의 탈수반응에 대한 촉매활성을 나타내었다. 여기서 반응 온도는 433 K와 453 K였다. WO₃의 함량이 증가할수록 촉매활성도 꾸준히 증가되어 20 wt %에서 최대의 촉매 활성을 나타내었으며, 이후로는 점점 감소되는 것을 볼 수 있다. Figure 1과 Figure 4를 비교하여 보면 촉매의 활성은 촉매의 산의 양의 변화와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 Figure 1에서 산의 양도 WO₃의 함량이 20 wt %에서 최대로 나타났다. 그리고 2-propanol의 탈수반응이 비교적 낮은 반응온도인 433 K와 453 K에서도 잘 일어나는 것으로 보아 2-propanol의 탈수반응은 약한 산을 필요로 하는 반응임을 알 수 있다.

소성온도 변화에 따른 20-WO₃/ZrO₂촉매의 촉매활성을 Figure 5에 나타내었다. 소성온도가 증가할수록 촉매활성이 점차 증가되어 973 K에서 최대의 촉매활성을 나타내고 그보다 높은 소성온도에서는 점차 감소되는 것을 볼 수 있다. 소성온도 973 K에서 2-propanol의 탈수반응에 적합한 산의 양이 가장 많이 존재하는 것으로 생각되며 소성온도 973 K이상에서는 촉매의 소결등으로 인하여 산점의 수가 감소되기 때문에 촉매활성도도 감소되는 것으로 생각된다.

Cumene의 탈알킬화반응은 촉매의 비교적 강한 산점에서 일어난다고 보고되어 있다[25]. 반응조건을 찾기 위하여 15-WO₃/ZrO₂(1023)촉매를 선택하여 반응온도에 따른 촉매활성을 Figure 6에 나타내었다. 623 K 이하의 온도에서는 촉매활성이 거의 나타나지 아니하였으나 그 이상의 온도에서 급격하게 증가하여 773 K에서 최고의 활성을 나타내었다. 2-propanol의 탈수반응의 반응온도 433 K 및 453 K와 비교하여보면 cumene의 탈알킬화반응은 꽤 높은 온도에서 일어나고 있음을 알 수 있으며 이것은 2-propanol의 탈수 반응보다 더 강한 산점이 필요하다는 것을 의미한다[25,26].

Cumene의 탈알킬화 반응에 대한 WO₃/ZrO₂(1023)촉매의 촉매활성을 WO₃함량의 함수로 Figure 7에 나타내었으며 여기서 반응 온도는 673 K 및 723 K였다. WO₃함량이 증가할수록 촉매활성이 증가하다가 WO₃함량이 15 wt %에서 최대의 활성을 나타내었다. 이것은 cumene의 탈알킬화 반응에 필요로 하는 산점의 수가 15 wt %에서 가장 많기 때문으로 생각된다. Figure 3에서 보는 바와 같

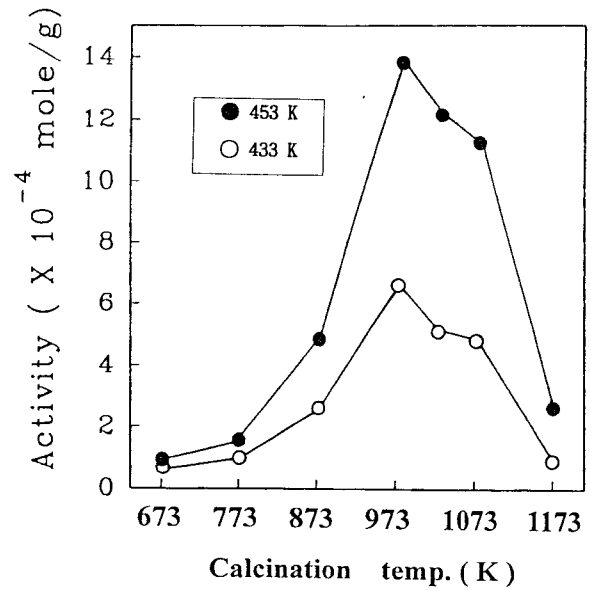


Figure 5. Catalytic activity for 2-propanol dehydration as a function of calcination temperature.

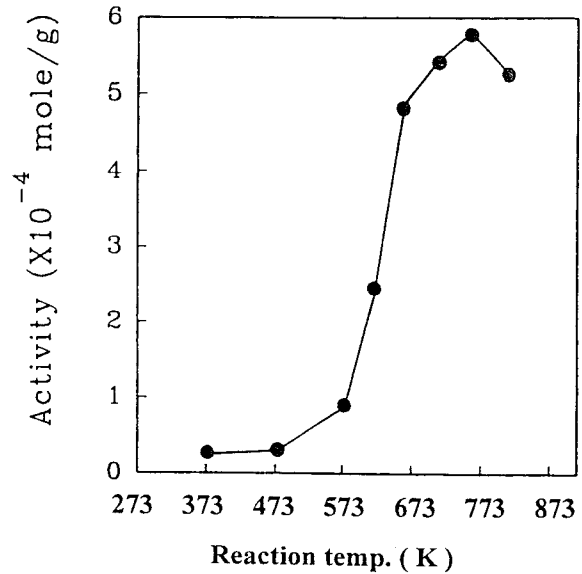


Figure 6. Catalytic activity for cumene dealkylation as a function of reaction temperature.

이 2-propanol의 탈수반응에서는 WO₃함량이 20 wt %에서 최대활성을 나타내었다. 이와 같이 반응의 종류에 따라 최고의 촉매활성을 나타내는데 있어서 WO₃의 함량이 다른 것은 같은 산 반응이라도 촉매활성점으로 필요로 하는 산점의 세기가 다르기 때문으로 생각된다.

15-WO₃/ZrO₂촉매의 소성온도에 따른 촉매활성을 Figure 8에 나타내었다. Figure 8에서 보는 바와 같이 773 K이하의 소성온도에서 제조한 촉매의 활성은 거의 나타나지 아니하였으나 소성온도 873 K부터 촉매활성이 나타나기 시작하여 소성온도 1023 K에서 최고의 활성을 보여 주었다. 2-propanol의 탈수반응의 경우 (973 K)보다도 50 K 더 높은 1023 K에서 촉매 전구체를 소성하였을 때 cumene의 탈수 반응에 적합한 산점의 수가 가장 많이 존재함을 알 수 있다.

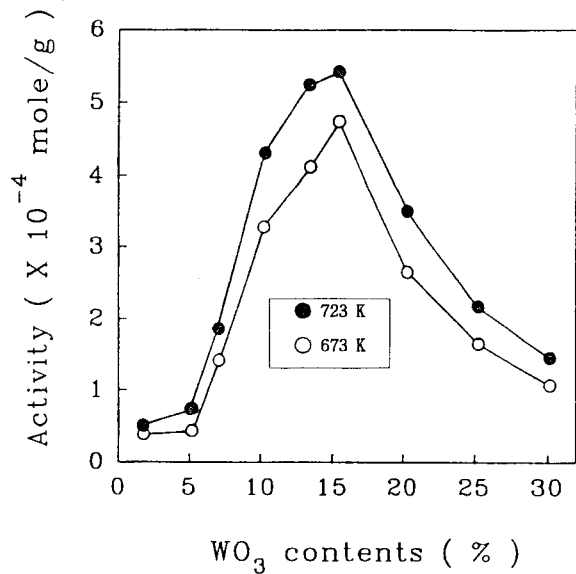


Figure 7. Catalytic activity for cumene dealkylation as a function of WO₃ content.

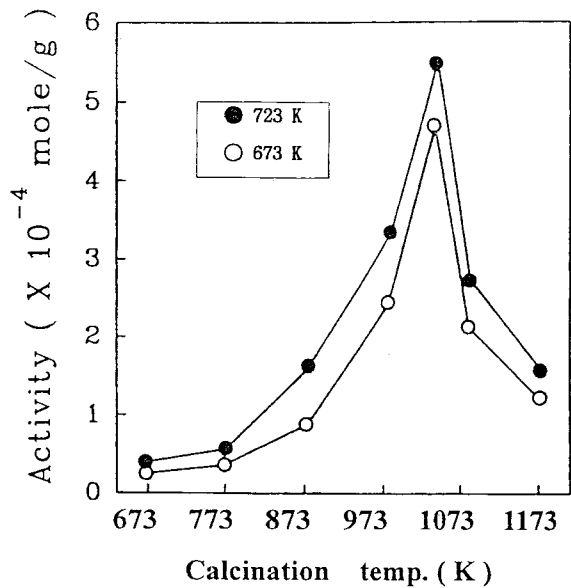


Figure 8. Catalytic activity for cumene dealkylation as a function of calcination temperature.

4. 결 론

ZrO₂에 담지된 WO₃를 ammonium metatungstate 수용액에 분말 Zr(OH)₄를 넣어 증발 건조시킨 후 공기 중 높은 온도에서 소성하여 제조하였다. 제조된 WO₃/ZrO₂ 촉매의 표면적과 산의 양은 WO₃와 ZrO₂의 상호작용으로 인하여 WO₃의 20 wt %까지는 WO₃의 함량에 비례하여 증가하였다. 순수한 ZrO₂에 비하여 WO₃/ZrO₂의 큰 산의 세기와 많은 산의 양은 WO₃와 ZrO₂와의 상호작용으로 생성된 W=O 이중결합의 성질에 기인하였다. 2-propanol의 탈수반응은 cumene의 탈알킬화반응보다 200 K 이상 낮은 반응온도 433~453 K에서 일어났으며 이것은 2-propanol 탈수반응이 cumene의 탈알킬화 반응보다 더 약한 산점에서 촉매반응이 일어남을 의미하

였다. 2-propanol의 탈수반응의 촉매활성은 촉매의 산의 양과 상호 관련있음을 보여 주었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 (Grant No.: 961-1108-052-2)과 포항공과대학교의 촉매기술연구센터의 연구비로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. T. K. Cheung, J. L. d'Itri, F. C. Lange, and B. C. Gates, *Catal. Lett.*, **31**, 153(1995).
2. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, and H. Hattori, "New Solid Acids and Bases", Elsevier Science, Amsterdam, 1989.
3. K. Arata, *Adv. Catal.*, **37**, 165(1990).
4. D. A. Ward and E. I. Ko, *J. Catal.*, **150**, 18(1994).
5. L. M. Kustov, V. B. Kazansky, F. Figueras, and D. Tichit, *J. Catal.*, **150**, 143(1994).
6. C. Y. Hsu, C. R. Heimbuch, C. T. Armes, and B. C. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1645(1992).
7. F. C. Lange, T. K. Cheung, and B. C. Gates, *Catal. Lett.*, **41**, 95(1996).
8. A. S. Zarkalis, C. Y. Hsu, and B. C. Gates, *Catal. Lett.*, **29**, 235(1994).
9. T. Hosoi, T. Shimadzu, S. Ito, S. Baba, H. Takaoka, T. Imai, and N. Yokoyama, Prepr. Symp. Div. Petr. Chem. American Chemical Society, Los Angeles, 562(1988).
10. K. Ebitani, J. Konishi, and H. Hattori, *J. Catal.*, **130**, 257 (1991).
11. M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1259 (1987).
12. G. Larsen, E. Lotero, and R. D. Parra, in "Proc. 11th Int. Congr. Catal.", 533(1996).
13. A. G. Basrur, S. R. Patwardham, and S. N. Vyas, *J. Catal.*, **127**, 86(1991).
14. L. L. Murrell, D. C. Grenoble, R. T. K. Baker, E. B. Prestridge, S. C. Fung, R. R. Hianelli, and S. P. Cramer, *J. Catal.*, **79**, 207(1983).
15. A. J. Roosnaern, D. Koster, and J. C. Moi, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3075(1980).
16. L. Karakonstantis, K. Bourikas, and A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, **162**, 295(1996).
17. W. Grünert, E. S. Shpiro, R. Feldhaus, K. Anders, G. V. Antoshin, and K. M. Minachev, *J. Catal.*, **107**, 522(1987).
18. J. R. Sohn and M. Y. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **4**, 84(1998).
19. J. R. Sohn and S. G. Ryu, *Langmuir*, **9**, 126(1993).
20. J. R. Sohn, S. G. Cho, Y. L. Pae, and S. Hayashi, *J. Catal.*, **159**, 170(1996).
21. J. R. Sohn and S. Y. Lee, *Appl. Catal. A: General* **164**, 127 (1997).
22. F. G. A. Olah, G. K. S. Prakash, and J. Sommer, *Science*, **206**, 13(1979).
23. J. R. Sohn and H. J. Kim, *J. Catal.*, **101**, 428(1986).
24. E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371(1963).
25. S. J. Decanio, J. R. Sohn, P. O. Paul, and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **101**, 132(1986).
26. J. R. Sohn, H. J. Jang, M. Y. Park, E. H. Park, and S. E. Park, *J. Mol. Catal.*, **93**, 149(1994).