J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.5, No.4, August 1994, 609-615

Ag/α-Al_2O_3 촉매상에서의 에틸렌 부분산화반응에 미치는 흡착산소종의 영향

백 충 훈 · 이 상 기 · 여 종 기* · 이 호 인

서울대학교 공과대학 공업화학과
*주식회사 럭키 고분자연구소

(1993년 12월 23일 접수, 1994년 6월 3일 채택)

The Effect of Adsorbed Oxygen Species on the Partial Oxidation of Ethylene over Ag/α-Al_2O_3

Choong-Hoon Baik, Sang-Gi Lee, Jong-Kee Yeo*, and Ho-In Lee

Dept. of Chem. Tech., Seoul Nat'l Univ., Seoul 151-742, Korea
*P. O. Box 10, Dae Deog Dan Ji, Science Town, Dae Jeon 305-343, Korea

(*Received December 23, 1993, Accepted June 3, 1994*)

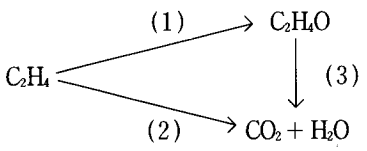
요 약 : 기체크로마토그래프에 직접 연결한 펄스 반응장치를 이용하여 10wt% Ag/α-Al_2O_3 촉매상에서 에틸렌 부분산화반응을 수행하였다. 산소가 분자흡착상태로 존재하기 어려운 실험온도에서 산소를 주입한 후 에틸렌을 주입하였을 때 산화에틸렌이 발생하였으며, 이 결과로부터 원자상태의 흡착산소가 산화에틸렌 생성에 관여함을 알 수 있었다. 흡착산소량과 몸체산소량을 감소시키면 산화에틸렌의 선택도는 감소하였다. 생성된 산화에틸렌은 에틸렌과 흡착산소로 분해되거나 아세트알데히드로 이성질화되었으나, 아세트알데히드로의 이성질화반응은 먼저 흡착된 산소에 의해서 크게 억제되었다.

Abstract: Partial oxidation of ethylene over 10wt% Ag/α-Al_2O_3 catalyst was studied with a pulse reactor which was connected directly to a G. C. When ethylene was injected after oxygen injection at the temperature where molecular adsorption of oxygen is difficult, ethylene oxide was evolved. From the results, it is suggested that adsorbed atomic oxygen is related with the evolution of ethylene oxide. The selectivity to ethylene oxide decreased with the decrease of the amounts of adsorbed oxygen and bulk oxygen. Ethylene oxide was either decomposed to ethylene and adsorbed oxygen or isomerized to acetaldehyde. However, the isomerization of ethylene oxide to acetaldehyde was strongly suppressed by the preadsorbed oxygen.

1. 서 론

삼각형 고리구조를 하고 있는 산화에틸렌은 구조적으로 매우 불안정해서 다른 에테르 종류에 비하여 높은 반응성을 보인다. 이와 같은 높은 반응성 때문에 산화에틸렌은 공업용제, 폭발물, 폴리에스테르, 가소제 등과 같은 여러 유기화합물의 중간체로서 널리 사용되고 있다[1]. 공업적 규모의 산화에틸렌 제조에는 담지된 은촉매가 유일하게 사용되고 있으며, 은촉매상에서 일어나는 에틸렌과 산소의 반응을 개략적으로

살펴 보면 다음과 같다.



에틸렌이 부분산화되어 산화에틸렌이 생성되는 반응(1)과 완전산화되어 이산화탄소와 물이 되는 반응(2)가 병렬반응으로 동시에 일어나고, 부분산화반응으로 생성된 산화에틸렌이 계속 산화되어 이산화탄소와 물로 되는 반응(3)도 이 반응들과 함께 일어난다[2]. 은촉매에 의한 산화에틸렌 제조방법이 알려진 후 가장 큰 관심사는, 이와 같은 반응들 중에서 산화에틸렌이 생성되는 반응(1)의 비율을 선택적으로 높이는 것이었다. 지금까지의 연구결과를 살펴 보면, 촉매를 제조할 때 Na, K, Cs 등의 알칼리금속을 은과 함께 담지시키거나[3], 산소, 질소, 에틸렌 등의 반응기체와 함께 EDC(ethylenedichloride)형태로 염소를 소량 첨가하여[4, 5] 산화에틸렌으로의 선택도를 향상시켰다는 보고가 있다.

은촉매에 의한 산화에틸렌 생성이 알려진 후 Twigg[6]는 속도론적 접근으로 흡착산소와 기체상태의 에틸렌이 반응하는 Eley-Rideal형 메카니즘을 제시하였다. 그러나 그후 IR과 TPD(temperature-programmed desorption) 실험 등에 의해 에틸렌도 산소가 먼저 흡착된 은표면에는 흡착할 수 있다고 밝혀지는 등[7], 현재는 Eley-Rideal형 메카니즘보다는 Lang-muir-Hinshelwood형 메카니즘이 더 타당한 것으로 받아들여지고 있다[8-11]. 그러나 은촉매에 의한 산화에틸렌 생성단계에서 반응에 참여하는 흡착산소종에 대해서는 아직까지도 확실하게 규명되지 않았고, 대체적으로 분자상태로 흡착된 산소에 의해서 산화에틸렌이 만들어진다는 분자메카니즘[8, 9]과, 원자상태로 흡착된 산소에 의해서 산화에틸렌이 만들어진다는 원자메카니즘[10, 11]으로 크게 나누어져 있다. 반응메카니즘을 규명하기 위하여 은표면에서 산소의 흡탈착에 대한 연구는 다방면으로 진행되어 왔다. 은표면에서 산소의 흡탈착은 촉매의 형태, 표면의 구조, 흡착온도, 담체의 유무 및 실험압력 등의 여러 변수들에 의해 다르게 보고되고 있으나, 일반적으로 분자상태, 원자상태, 촉매 몸체속에 확산되어 있는 상태 등의 세 가지 상태의 산소종이 존재한다는 견해가 받아들여지고 있다. 각 상태의 흡착산소종의 탈착온도에 대해서는 실험조건에 따라 약간의 차이를 보이는데, 대체적으로 분자흡착산소는 150K와 470K 사이에서, 원자흡착산소는 550K와 650K 사이에서, 몸체속의 산소는 750K 이상에서 각각 탈착한다고 알려져 있다[12-14]. 한편, TPR(temperature-pro-grammed reduction) 장치를 이용하여 알루미나에 담지된 은촉매에서 산소흡착 후 시료의 온도를 올리며 수소로 환원시킨 경우, 분자흡착산소는 410K에서, 원자흡착산소는 500K에서, 몸체 속의 산소는 870K에서 각각 환원되어 제거되었다[15]. 이러한 TPR의 실험결과를 이용하여 본 연구에서는 펄스형태의 반응장치를 이용하여 수소로 은촉매표면에서의 산소종의 상태와 산소종의 양을 변화시키서 에틸렌 부분산화반응의 메카니즘을 고찰하였고, 아울러 에틸렌 부분산화반응의 생성물인 산화에틸렌의 산화반응도 고찰하였다.

2. 실 험

실험에 사용한 촉매는 표면적이 0.5m^2/g인 α-Al_2O_3 (Strem 13-075, 100mesh)에 10wt% Ag가 담지된 것으로서, silver oxalate($Ag_2C_2O_4$)를 에탄올아민에 용해시킨 후 α-Al_2O_3에 초기함침법으로 담지시켜서 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매를 120℃의 건조로에서 5시간 동안 건조시킨 후, 280℃의 공기분위기에서 48시간 동안 소성시켰다. 소성된 촉매를 반응기에 장착한 후, 반응직전 10cc/min의 산소기류 하에서 400℃로 2시간 동안 산화처리하였다. 실험에서 사용된 반응기는 기체크로마토그래프(Yanaco, G1800T)의 컬럼 앞부분에 설치하여, 주입구를 통해서 주입된 반응물이 반응 후 곧바로 컬럼에서 분리되어 열전도도 검출기에 의해서 분석되도록 하였다. 기체크로마토그래프에 의한 분석조건은 Table 1과 같으며, 이때의 각 생성물에 대한 잔류시간은 Table 2와 같다. 매실험시 사용된 촉매의 양은 1g이었으며, 1cc 산소를 주입하여 촉매표면에 산소를 흡착시키고, 5분 후 30$\mu\ell$의 에틸렌을 주입하여 흡착산소와 에틸렌과의 반응성을 조사하였다. 흡착산소량의 변화에 따른 영향을 알아보기 위한 실험과정으로, 먼저 산소를 주입한 후, 5분 후 1cc 수소를 주입하여 흡착산소를 감소시키고 5분 후 같은 양의 에틸렌을 주입하여 반응성을 고찰하였으며, 몸체산소량의 변화에 따른 영향을 알아보기 위한 실험과정으로는 질소에 희석된 수소(10mole

Table 1. Operating Conditions of Gas Chromatograph

Column	Stainless steel(ϕ3㎜×2m)
Packing material	Porapak-Q
Carrier gas	N_2(99.999%, O_2<1ppm)
Detector	TCD
Column oven temperature	100℃
Injection temperature	100℃
Carrier gas flow rate	60cc/min

Table 2. Retention Times of Product Gases on the Experimental Condition

Gas	Retention Time(min)
H_2	0.67
O_2	0.75
CO_2	1.00
C_2H_4	1.35
H_2O	2.30
CH_3CHO	4.90
C_2H_4O	5.56

% H_2)를 환원기체로 하여 60cc/min의 유속으로 흘리면서 600℃에서 2시간 환원처리한 촉매에 대해서 앞의 실험을 반복하였다. 산화에틸렌의 산화반응도 같은 방법으로 실험하였으며, 산화에틸렌의 주입량은 기체상태로 10$\mu\ell$이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에틸렌 부분산화반응

반응기체로 주입되는 산소와 에틸렌의 흡착순서를 달리하며 은촉매상에서 에틸렌의 산화반응을 160℃~310℃의 온도범위에서 수행하였다. 산소를 먼저 흡착시켜 에틸렌의 산화반응을 수행한 실험결과와의 비교실험으로, 은촉매에 에틸렌을 먼저 주입한 후 산소를 주입하였을 때는 반응생성물이 전혀 관찰되지 않았으며, 이러한 결과는 에틸렌이 실험온도 범위에서 은촉매표면에 흡착상태로 머물러 있지 않음을 의미한다. 한편, 산소를 먼저 주입한 후 에틸렌을 주입하였을 때에는 이산화탄소와 산화에틸렌이 생성되었는데, 이 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이산화탄소의 발생량은 온도 증가에 따라 실험온도 범위 안에서는 점차적으로 증가하는 경향을 보였으나, 산화에틸렌의

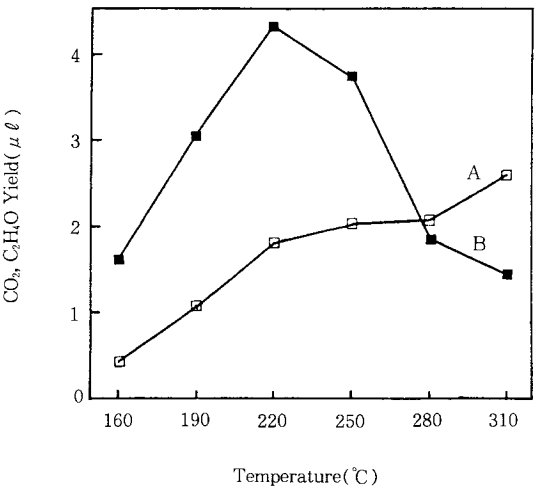


Fig. 1. Yields of (a) CO_2 and (b) C_2H_4O as a function of reaction temperature in the oxidation of ethylene over the oxidized 10 wt% Ag/α-Al_2O_3.

경우는 220℃에서 최대값을 보였으며 그 이후의 온도범위에서는 감소하는 경향을 보여주었다. 산화에틸렌의 생성량이 220℃ 이후 감소하는 이유는, 발생된 산화에틸렌이 에틸렌과 흡착산소로 분해되거나 아세트알데히드로 이성질화된 후 이산화탄소로 산화되기 때문이라고 생각된다. 이중 산화에틸렌이 계속 반응하는 과정은 3.2절의 산화에틸렌 산화반응실험 부분에서 고찰하였다. Backx 등[16]이 진공조건에서 이와 비슷한 실험을 한 결과에 의하면, 113K에서 산소와 에틸렌을 함께 흡착시키고 배기시킨 후 TPRS (temperature-programmed reaction spectroscopy)를 행한 경우는 산화생성물이 관찰되지 않았으며, 산소흡착 후 에틸렌 분위기에서 실험한 TPRS 결과는 Fig. 1과 비슷한 경향을 보였다. 이들의 실험에서는 산화에틸렌의 최대생성온도가 140℃로, 본 실험의 결과와 대략 80℃의 차이를 나타내는데, 이것은 반응압력과 촉매 제조와 같은 실험조건의 차이 때문이라고 생각된다.

Fig. 2는 산소를 주입한 5분 후 수소를 주입하여 촉매표면의 흡착산소량을 일부 감소시켜 에틸렌산화반응을 수행하였을 때의 결과를, 상대적으로 흡착산소량을 감소시키지 않았을 때의 반응성 결과인 Fig. 1의 결과와 비교한 것이다. 흡착산소량이 감소한 경우도 앞의 결과와 비슷한 경향을 보였으나 이산화탄

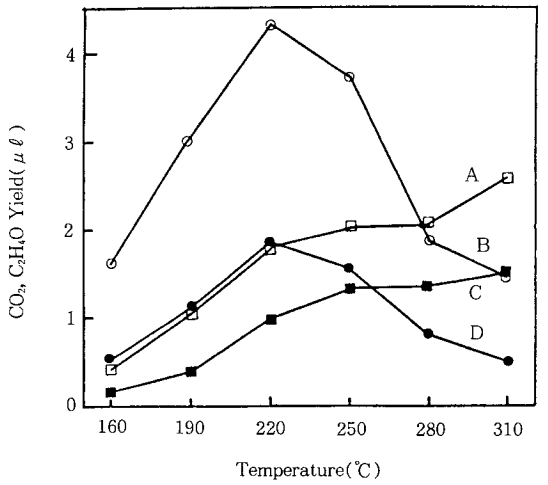


Fig. 2. Comparison of yields in the oxidation of ethylene as a function of reaction temperature over the oxidized 10wt% Ag/α-Al_2O_3. (a) CO_2 and (b) C_2H_4O after O_2 injection, and (c) CO_2 and (d) C_2H_4O after H_2 injection following O_2 injection.

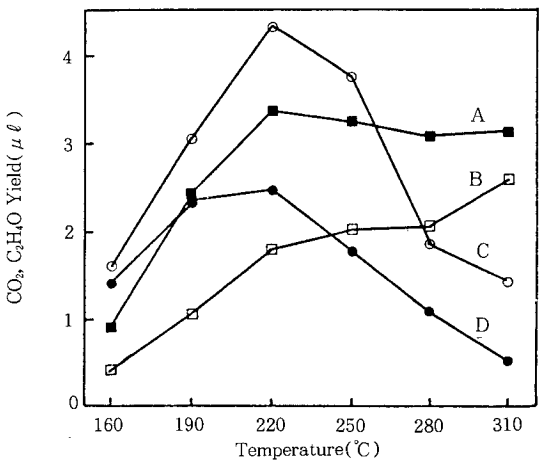


Fig. 3. Comparison of C_2H_4O selectivities in the oxidation of ethylene as a function of reaction temperature. (a) after O_2 injection and (b) after H_2 injection following O_2 injection over the oxidized 10wt% Ag/α-Al_2O_3, and (c) after O_2 injection over the reduced 10wt% Ag/α-Al_2O_3.

소와 산화에틸렌의 발생량이 전체적으로 감소하였다.

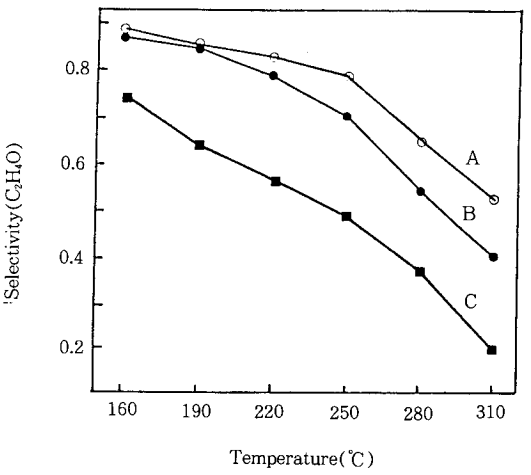


Fig. 4. Comparison of yields in the oxidation of ethylene as a function of reaction temperature. (a) CO_2 and (b) C_2H_4O over the oxidized 10wt% Ag/α-Al_2O_3, and (c) CO_2 and (d) C_2H_4O over the reduced 10wt% Ag/α-Al_2O_3.

이것은 반응에 참여할 수 있는 산소량이 수소를 주입하지 않은 경우에 비해 감소하였기 때문이라고 생각된다. 이 두 경우에 대해 산화에틸렌으로 전환된 에틸렌 양을 전환된 총 에틸렌 양으로 나눈 값인 산화에틸렌으로의 선택도를 Fig. 3에 나타내었다. 온도 증가에 따라서 선택도는 감소하였으며, 촉매표면의 흡착산소량이 적은 경우, 선택도는 15%까지 감소하는 경향을 나타내었다. 한편, 환원처리된 촉매에서 산소만 주입한 경우에는 35% 이상의 감소를 보였다.

Fig. 4는 촉매를 환원시켜 몸체산소를 제거하였을 때의 결과를, 그렇지 않은 때의 결과와 비교한 것이다. 몸체산소를 제거하였을 때는 그렇지 않은 경우에 비해 이산화탄소의 발생량은 20%~80% 증가하였으며, 산화에틸렌의 발생량은 10%~50% 감소하였다. 따라서 몸체산소를 제거한 경우, 선택도는 흡착산소량을 변화시켰을 때보다도 훨씬 큰 폭으로 감소함을 알 수 있었다.

이상의 실험결과, 이미 여러 논문[12-15]에서 발표한 분자흡착산소가 탈착하는 온도범위인 150~470K보다 높은 온도범위에서 반응을 진행시켰을 경우, 분자흡착산소가 존재하기 어려운 실험온도 범위임에도 불구하고 산화에틸렌의 선택도는 40% 이상이었다. 따라서 본 실험결과를 분자메카니즘만으로는 설명하

기 어려움을 어느 정도 확인할 수 있었다. Grant와 Lambert[17]는 원자메카니즘을 은촉매표면의 전자적인 효과로 설명하였다. 촉매표면에 전자가 풍부하면 높은 전기음성도를 가지는 표면산소가 은표면으로부터 전자를 끌어 당겨 음전하를 띠게 되는데 이것이 강한 염기로 작용하여 에틸렌의 H를 공격할 확률이 높아져 완전산화반응으로 진행되고, 반대로 표면에 전자가 부족하면 에틸렌의 이중결합이 표면산소를 공격할 확률이 높아져 산화에틸렌을 생성하는 부분산화반응이 진행된다고 보고하였다.

표면흡착산소와 몸체산소를 변화시켰을 때 나타난 본 실험의 결과는, Grant와 Lambert의 원자메카니즘에 의해서 다음과 같은 설명이 가능하다. 표면흡착산소량이 감소함에 따라 선택도가 떨어지는 현상은, 흡착산소량이 감소하면 개개의 흡착산소가 차지하는 전자밀도가 높아지기 때문에 흡착산소가 에틸렌의 수소를 공격하여 완전산화반응으로 진행될 확률이 높아져서 산화에틸렌으로의 선택도가 낮아진다고 설명할 수 있다. 그리고 문헌에 보고된 바[4]에 의하면 은촉매의 몸체산소의 산화상태는 O^{2-} 또는 O^-라고 알려져 있는데, 이와 같이 음전하를 띠고 있던 몸체산소가 줄어들게 되면 상대적으로 은촉매의 전자밀도는 높아진다. 이 결과 흡착산소의 전자밀도가 높아지게 되어 완전산화반응으로 진행될 확률이 높아져서 선택도는 떨어지는 것으로 생각된다.

3.2. 산화에틸렌의 산화반응

에틸렌의 부분산화반응에 의해 생성된 산화에틸렌은 실험조건에서 계속 산화과정을 거칠 수 있다. Fig. 1에서 220℃ 이후 온도가 증가할수록 산화에틸렌의 발생량이 감소하는 것도 이와 같이 산화에틸렌의 계속적인 산화반응이 진행되기 때문이라고 생각된다. 본 실험에서는 에틸렌 부분산화반응에서와 마찬가지로 흡착산소량과 몸체산소량을 변화시키면서 산화에틸렌의 산화반응을 연구하였다. 생성물로는 이산화탄소, 물, 에틸렌, 그리고 수소가 검출되었으며, 수소를 주입하여 흡착산소량을 감소시킨 경우 이 기체들과 함께 아세트알데히드가 검출되었다. 여기서의 산화반응은, 에틸렌이 산화되어 생성된 산화에틸렌이 계속 산화되는 *in-situ* 반응으로 진행시키지 않고 산화에틸렌을 초기반응물로 하는 별도의 모델반응으로 수행하였다. 반응계 내의 기체 조성 차이에 따른 표면 및 몸체 산소량의 차이는 어느 정도 있을 것으로

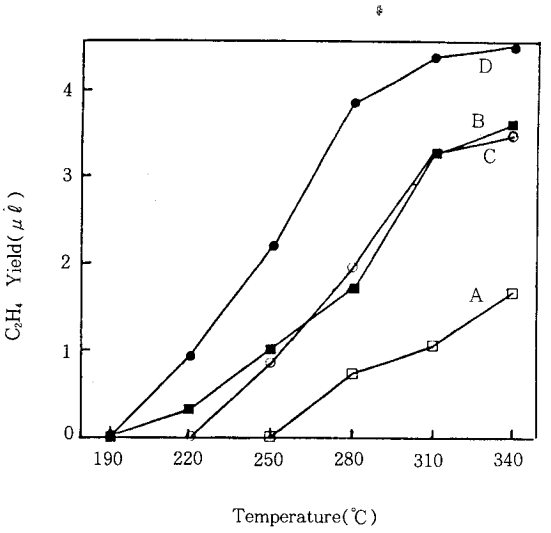


Fig. 5. Comparison of C_2H_4 yields in the oxidation of ethylene oxide as a function of reaction temperature. (a) after O_2 injection and (b) after H_2 injection following O_2 injection over the oxidized 10 wt% Ag/α-Al_2O_3, and (c) after O_2 injection and (d) after H_2 injection following O_2 injection over the reduced 10 wt% Ag /α-Al_2O_3.

생각되고, 표면 및 몸체 산소량에 따른 수율과 선택도는 비교적 민감하므로, 이에 대한 연구는 체계적으로 이루어져야 할 것이다.

산화에틸렌의 산화반응으로 생성되는 에틸렌의 양을 Fig. 5에 나타내었다. Benndorf 등[18]은 여러 금속들 중에서 은촉매가 산화에틸렌 생성에 독특한 활성을 나타내는 이유가, 은촉매상에서는 산화에틸렌이 다른 금속상에서보다 안정하기 때문일 것이라고 하였다. 따라서 산소가 존재하는 경우에 은촉매표면에 흡착한 산화에틸렌이 계속적인 산화반응을 일으킬 수 있음을 유추할 수 있다. 반면, 먼저흡착산소가 존재하지 않는 경우, Twigg[19]의 실험에 의하면 산화에틸렌은 에틸렌과 산소로 분리될 수 있다. 본 실험에서는 190℃ 이후 에틸렌이 발생하기 시작하였으며, 흡착산소량을 감소시켰을 때 에틸렌의 발생량은 증가하였다. 이는 Twigg[6]의 결과와 일치하며, 흡착산소량이 많은 경우 생성된 에틸렌이 흡착산소와 반응해서 감소하기 때문으로 생각된다. 몸체산소량을 감소시켰을 때에도 에틸렌의 발생량이 증가하였는데,

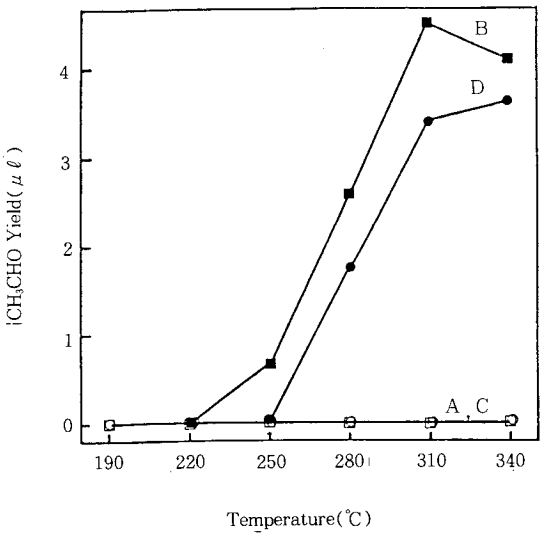


Fig. 6. Comparison of CH_3CHO yields in the oxidation of ethylene oxide as a function of temperature. (a) after O_2 injection and (b) after H_2 injection following O_2 injection over the oxidized 10 wt% Ag/α-Al_2O_3, and (c) after O_2 injection and (d) after H_2 injection following O_2 injection over the reduced 10 wt% Ag /α-Al_2O_3.

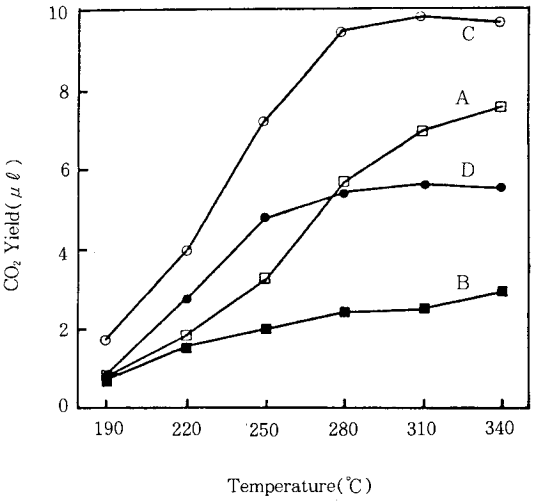
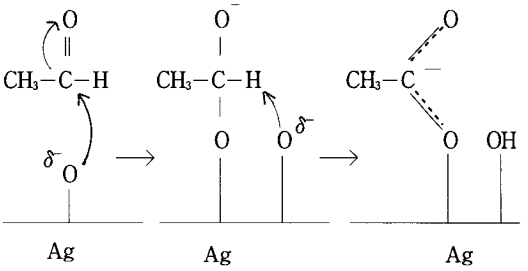


Fig. 7. Comparison of CO_2 yields in the oxidation of ethylene oxide as a function of temperature. (a) after O_2 injection and (b) after H_2 injection following O_2 injection over the oxidized 10wt% Ag/α-Al_2O_3, and (c) after O_2 injection and (d) after H_2 injection following O_2 injection over the reduced 10wt% Ag/α-Al_2O_3.

이것은 은촉매의 전자밀도가 높아지기 때문에 산화에틸렌의 산소와 은과의 결합이 강해져서 산화에틸렌의 분해가 쉬워지기 때문이라고 생각된다.

산화에틸렌이 이성질화되어 발생하는 아세트알데히드를 Fig. 6에 나타내었다. 흡착산소량을 감소시킨 촉매에서는 220℃ 이상 온도에서 아세트알데히드가 발생하지만 흡착산소량을 감소시키지 않은 경우는 거의 발생하지 않았다. 이것은 산화에틸렌의 이성질화반응이 먼저흡착산소에 의해서 크게 억제되기 때문이라고 생각되며, 이는 van Santen과 de Groot[19]의 진공에서의 실험결과와도 일치한다. 몸체산소량의 감소에 의해서 아세트알데히드의 발생량이 다소 감소한 것은 이성질화반응과 경쟁적인 반응인 분해반응이 우세해지기 때문이라고 생각된다.

Fig. 7은 산화에틸렌 산화반응에서 발생하는 이산화탄소를 나타낸 것이다. 흡착산소량이 감소함에 따라 이산화탄소 발생량이 감소한 것은, 이미 생긴 에틸렌과 아세트알데히드가 표면산소량의 부족으로 계속 산화되는 과정이 억제되었기 때문으로 생각된다. 몸체산소량이 감소하였을 때 이산화탄소 발생량이 증가한 것은, 에틸렌 부분산화반응에서와 마찬가지로 전자적인 이유 때문이라고 생각된다. 앞의 Grant와 Lambert[17]의 이론에 의해서 몸체산소량이 감소하면 에틸렌이 이산화탄소로 되는 비율은 높아진다. 그리고 아세트알데히드는 먼저 흡착산소와 결합하여 acetate형태로 흡착된 후 산화된다고 알려졌는데[17], 몸체산소의 감소에 의해서 전자밀도가 높아진 흡착산소는 친전자성 탄소와 반응하기 쉽기 때문에 산화반응이 잘 진행되는 것으로 생각된다. 다음은 아세트알데히드가 표면의 흡착산소와 반응하여 계속적



인 산화가 일어나는 반응단계를 나타낸 것이다.

앞의 결과를 요약하면 산화에틸렌 산화반응의 경우, 산소가 흡착되지 않은 은 활성점에서는 에틸렌과 흡착산소로 되는 분해반응과 아세트알데히드로 되는 이성질화반응이 일어난다. 그러나 산소가 흡착되어 있으면 분해반응은 강하게 억제되고 이성질화반응만이 일어난다. 그리고 분해반응과 이성질화반응에 의해 발생된 에틸렌과 아세트알데히드는 계속적인 산화반응에 의하여 이산화탄소가 발생한다.

4. 결 론

1. 160℃~310℃ 온도범위에서 에틸렌 주입 후 산소를 주입하였을 때는 생성물이 발생하지 않았으며, 산소를 주입한 후 에틸렌을 주입하였을 때는 산화에틸렌과 이산화탄소가 발생하였다.

2. 은표면의 흡착산소량이 감소하면 이산화탄소와 산화에틸렌의 수율, 그리고 산화에틸렌의 선택도가 감소하였다.

3. 은촉매의 몸체산소량이 감소하면 이산화탄소의 수율은 증가하였고, 산화에틸렌의 수율은 감소하였다.

4. 산화에틸렌의 산화반응은 아세트알데히드가 되는 이성질화반응과 에틸렌과 흡착산소로 되는 분해반응을 경유해서 일어났으며, 흡착산소는 이성질화반응을 강하게 억제하였다.

감 사

본 연구는 1992년도 주식회사 럭키의 산학협동 프로그램에 의하여 이루어진 것으로서, 연구비를 지원하여 준 주식회사 럭키에 감사드린다.

참고문헌

1. D. J. Hucknall, "Selective Oxidation of Hydrocarbons", 6, Academic Press, N. Y.(1974).
2. R. A. van Santen and H. P. C. E. Kuipers, *Adv. Catal.*, **35**, 265(1987).
3. C. T. Campbell, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5789(1985).
4. R. B. Grant, C. A. J. Harbach, R. M. Lambert, and S. Aun Tan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 2035(1987).
5. S. R. Seyedmoner, J. K. Plischike, M. A. Vannice, and H. W. Young, *J. Catal.*, **123**, 534(1990).
6. G. A. Twigg, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **42**, 284(1946).
7. S. Kagawa, M. Iwamoto, and H. Mori, *J. Phys. Chem.*, **85**, 434(1981).
8. M. Egashira, R. L. Kuczkowski, and N. W. Cant, *J. Catal.*, **65**, 297(1980).
9. R. A. van Santen, J. Moolhuysen, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **65**, 478(1980).
10. A. L. Larrabee and R. L. Kuczkowski, *J. Catal.*, **52**, 72(1978).
11. S. Holloway, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 1893(1987).
12. Y.-E. Sung, W. Y. Lee, H.-K. Rhee, and H.-I. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **6**, 300(1989).
13. C. Backx, C. P. M. de Groot, P. Biloen, and W. M. H. Sachtler, *Surface Sci.*, **128**, 81(1983).
14. R. B. Grant and R. M. Lambert, *J. Catal.*, **92**, 364(1985).
15. T. Paryjczak, J. Goralsk, and K. W. Jozwiak, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **16**, 147(1981).
16. C. Backx, J. Moolhuysen, P. Geenen, and R. A. van Santen, *J. Catal.*, **72**, 364(1981).
17. R. B. Grant and R. M. Lambert, *J. Catal.*, **93**, 92(1985).
18. C. Benndorf, B. Kruger, and B. Nieber, *Appl. Catal.*, **25**, 165(1986).
19. R. A. van Santen and C. P. M. de Groot, *J. Catal.*, **98**, 530(1986).