

메탄올 수증기 개질반응을 위한 CuO/ZnO/TiO₂계 촉매의 활성 및 특성에 관한 연구

고형림[†]·김태원·이진구*·김경림

연세대학교 화학공학과, *제너럴시스템연구소
(1998년 1월 16일 접수, 1998년 9월 7일 채택)

Studies on Activity and Characteristics of CuO/ZnO/TiO₂ Catalysts for Methanol Steam Reforming

Hyung-Lim Koh[†], Tae-Won Kim, Jihn-Koo Lee*, and Kyung-Lim Kim

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*R & D Center, General System, Chungnam 356-820, Korea

(Received January 16, 1998; accepted September 7, 1998)

요약 Cu와 Zn의 몰비가 1/2, 1/1, 2/1인 촉매를 제조하여 메탄올 수증기 개질반응의 활성을 측정하고, 가장 좋은 활성을 보이는 Cu/Zn의 몰비가 2/1인 촉매를 선정하여 TiO₂의 첨가량을 달리하여, 메탄올 수증기 개질반응에 대한 활성을 측정하였다. 반응의 압력은 상압, 온도는 250 °C, 수증기/메탄올 몰비 1.5, 접촉시간 0.1 gcat.hr/mL-feed의 조건에서 활성을 비교한 결과, TiO₂의 첨가량이 3 mol %인 촉매의 경우 최대 전환율을 보였고, 전범위에서 수소로의 선택도는 매우 높았다. 촉매의 특성 분석결과 촉매의 비표면적보다는 N₂O흡착, 분해방법에 의한 금속구리의 비표면적의 영향이 더욱 큼을 알 수 있었고, 적정 TiO₂의 첨가로 금속구리의 비표면적을 높일 수 있었다. XRD, XPS분석결과 반응중에 아연의 산화상태는 달라지지 않으나, 구리는 대부분이 0가와 1가의 상태로 존재함을 확인하였다.

Abstract: Cu-Zn and Cu-Zn-Ti catalysts for the steam reforming of methanol were prepared. This reaction was carried out at atmospheric pressure, 250 °C, steam/methanol molar ratio 1.5, and contact time 0.1 g-cat.hr/mL-feed. In case of the catalyst with 3 mol % of TiO₂, the activity was superior to that of catalysts without TiO₂. The reaction products were mainly hydrogen and carbon dioxide. It was found that catalytic activity was not related to specific surface area but affected by metallic copper area which was measured by N₂O decomposition and increased with the addition of TiO₂ content. XPS and XRD showed that the oxidation state of zinc was not changed during reaction, but oxidation states of copper existed in Cu(0) or Cu(I).

Key words: Methanol, H₂ Production, Copper, Surface Area

1. 서 론

최근 화석연료의 연소로 인한 대기오염과 지구온난화현상으로 화석연료의 대체에너지 개발이 시급한데, 수소는 클린에너지의 하나이며 열량이 높은 장점이 있어, 저장과 취급이 어려움에도 불구하고 미래 에너지로 각광받고 있다[1]. 또한 미국과 일본 등에서 이미 실용화단계에 이른 연료전지는 우주개발, 해양개발, 전기사업 등 다방면에 응용될 수 있는데, 연료전지 연구에서 중요한 관건중의 하나가 바로 이 고순도 수소 문제의 해결이라 할 수 있다[2].

최근에는 이러한 소용량의 고순도 수소제조에 메탄올의 수증기 개질반응을 이용하는 연구가 진행되고 있다. 메탄올이 수송, 운반에 특히 용이하며 반응온도가 낮고 부반응 생성물이 적어 수소로의 선택성이 좋다는 장점으로 인해 메탄올 수증기 개질반응은 공정의 특성에 따라 상업적으로 경쟁할 만한 process가 될 수 있다. 메탄올의 경우 석탄, 천연가스등의 합성가스 및 납사, biomass로부터 쉽게, 대규모로 합성되어질 수 있어 이러한 수소 생성공정의 원료로서 뿐만이 아니라, MTG 공정의 개발로 인해 장래 석유를 대체

하는 에너지원 그리고 화학공업에 있어서의 기초적인 합성화학 원료로서 큰 관심을 받고 있다. 또한 수증기 개질에 의해 수소를 얻는 방법은 부분산화에 의한 방법보다 일정량의 탄화수소로부터 더 많은 양의 수소를 얻을 수 있어 특별한 경우를 제외하고는 수증기 개질 반응을 많이 사용한다. 이렇게 지구 환경보전을 위한 클린에너지로서의 수소의 필요성과 자원 고갈로 인한 새로운 원료 및 연료로서의 메탄올의 활용성이란 측면에서 메탄올 수증기 개질 반응은 기초적이며 흥미있는 연구 분야라 할 수 있으나 아직까지는 많은 연구가 진행되어지지 않았고 대부분이 연료전지 개발의 부수적인 부분으로 수행되어졌다.

메탄올 수증기 개질반응을 위한 연구로 지금까지는 반응경로에 대한 논의와 반응속도에 대한 연구[3-5,29-30], 그리고 높은 전환율과 선택성을 갖는 촉매를 찾는 노력등이 행해져 왔다[6,7]. 종래에는 메탄올의 수증기 개질반응을 위한 촉매로 알루미늄등의 담체에 구리, 니켈, 백금 등을 담지시킨 촉매가 제안되었으나[8-10], 이후 구리, 아연을 사용한 저온전환반응촉매가 제안되었다[11,12]. 이는 구리-아연촉매가 메탄올 수증기 개질반응과 반응경로가 유사하리라 여겨지는 수성가스 전환반응과 메탄올 합성반응에 쓰이는 촉매라는 데서 연유한 것이었고 촉매의 특성에 대해서도 연구되어져 오고 있었기 때문이었다. 최근에는 백금을 아연에 담지시킨 촉매를

[†] 주 저자 (e-mail: hlkoh@catlab-1.yonsei.ac.kr)

사용하여 구리-아연계 촉매를 대신하려는 실험[13]과 기존의 구리-아연촉매에 Al₂O₃ 등을 첨가하여 촉매의 활성을 높이려는 시도들이 있다. 그러나 Al₂O₃를 첨가한 경우 저온 활성은 증가하나 알루미나에 의한 메탄올의 디메틸에테르로의 전환으로 수소로의 선택도를 떨어뜨리는 결점이 보고되었다[14,15].

본 연구에서도 이러한 연구의 일환으로 지금까지 주로 연구되어져 온 구리-아연계 촉매에 티타니아의 첨가량을 달리하여 첨가비가 다른 여러 촉매와 CuO-ZnO촉매의 활성을 비교하고, 접촉시간과 반응온도를 변화시켜 최적의 반응조건을 찾아내며, X-선회절(이하 XRD), X-선 광전자분광법(이하 XPS)등의 분석방법과 비표면적분석, N₂O 흡착등을 이용하여 TiO₂성분 첨가의 영향과 촉매의 활성종의 상태에 대해 알아 보고 이를 반응실험과 연관시키고자 한다.

2. 실험

2.1. 촉매제조

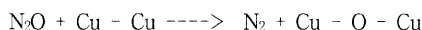
본 실험에 사용된 촉매는 공침법으로 제조하였으며 Cu/Zn의 몰비를 1/2, 1/1, 2/1로 변화시켜 제조하였고, 몰비가 2/1인 촉매를 선택하여 TiO₂를 3, 6, 9 mol %씩 첨가하였다.

Cupric nitrate (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O), zinc nitrate (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O)을 원하는 몰비를 맞추어 증류수에 녹이고 sodium carbonate (Na₂CO₃)을 pH가 10이 될 때까지 첨가하여 공침전시켰다. Ti가 첨가된 촉매의 경우는 침전시키기 전에 titanium dioxide(TiO₂)을 용액에 첨가한 후 침전시켰다. 이 침전물을 평형에 도달되도록 대기 중에 24시간 방치시킨 후 여과하고, 증류수로 세척, 다시 여과하는 작업을 3,4회 반복하였다. 여과된 침전물을 110 °C에서 24시간동안 건조시킨 후, 400 °C에서 4시간 동안 소성하였다. 촉매의 특성분석을 위해 수소(5.27% H₂, N₂ balance)를 250 °C에서 4시간 동안 흘려주어 환원된 촉매를 제조하였다. 각 촉매는 CZT뒤에 Cu/Zn의 몰비와 Ti의 첨가량으로 표시하여, 예를 들어 CZT213은 Cu/Zn의 몰비가 2/1인 촉매에 Ti이 3 mol % 첨가된 촉매를 나타낸다.

2.2. 촉매특성분석

제조된 촉매의 비표면적은 Areameter II (Ströhlein)를 사용하여 측정하였고, X-선 회절 분석을 위해 X-ray diffractometer (Rigaku Gierflex, D/Max IIIc)를 35 kV, 25 mA에서 Cu target, Ni filter를 사용하여 diffractogram을 얻었다. 촉매표면의 구리의 상태를 알아보기 위한 XPS분석을 Scientific Instruments사의 VSW ESCA-XPS System (Al K α excitation(1486.6 eV), 10 kV, 15 mA)을 사용하였고, 측정된 Cu 2p spectrum을 C1s(binding energy : 284.6 eV)를 기준으로 charging effect 및 work function에 의한 shift를 고려하여 보정하였다.

촉매의 금속구리만의 비표면적을 측정하기 위해 N₂O를 흡착,분해시키는 실험을 행하였다. Sholten등이 제안한 N₂O와 금속구리와 반응에 의한 금속구리만의 비표면적 측정방법을 사용하였다 [16,17]. N₂O는 촉매표면의 금속구리와 다음과 같이 반응한다.



그러므로 N₂O의 흡착, 분해에 의한 N₂와 미반응된 N₂O를 측정하면 표면의 금속구리의 비표면적을 계산해 낼 수 있다 촉매는 모두 250 °C에서 4시간 동안 수소(5.27% H₂, N₂ balance)로 환원시킨 후, 90 °C에서 N₂O를 pulse로 injection시켜 반응기와 연결된 gas chromatograph로 N₂와 N₂O를 분석하였다.

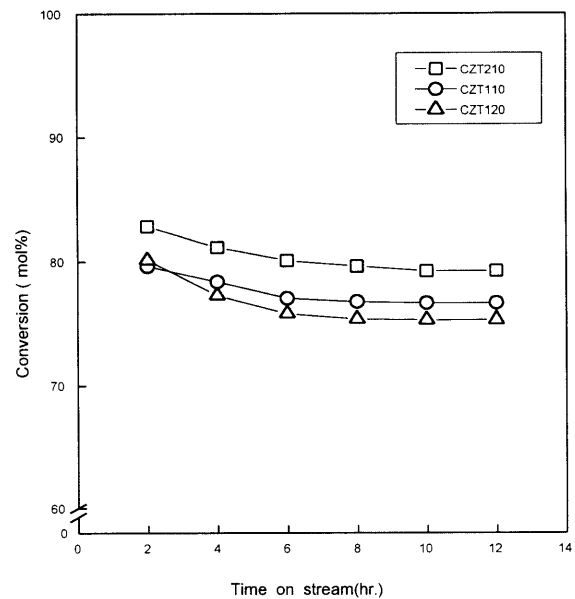


Figure 1. Stabilization curves of CZT210, CZT110, CZT120 catalysts (Reaction temperature ; 250 °C, Water/Methanol molar ratio : 1.5, W/F = 0.1 gcat.hr/mL-feed).

2.3. 반응실험

반응실험을 위해 촉매는 불활성물질인 카보런덤(SiC)과 무게비 1:5로 혼합하여 열전달 저항과 물질전달 저항을 최대한 억제하였고 온도조절 범위가 가장 작은 반응기 중간위치에 촉매층을 선정하여 80~100 mesh의 입자크기로 충전하였다. 반응실험은 4시간 동안 상압, 250 °C에서 환원용 수소를 흘려주어 촉매를 환원시킨 후 실험을 행하였다. 실험은 상압에서 반응기의 온도를 원하는 온도까지 이르게 한 후 증류수와 메탄올의 혼합용액인 액체반응물을 1.5/1의 몰비로 하여 metering pump에 의해 일정량의 액체반응물을 공급하였고, 이는 예열기를 통과하며 기상촉매반응이 되도록 하였다. 또한 carrier gas인 질소는 분압이 0.4bar가 되도록 조절되었다. 반응물 및 생성물은 Porapak T(60/80, 1/4' × 2 m, Supelco 2-0339) column을 이용하여 TCD가 장착된 gas chromatograph (HP 5890 series II)로 분석하였다. 반응실험은 12시간 동안 표준 조건에서 실험한 후 온도와 접촉시간을 변화시키며 영향을 알아보았다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. CuO/ZnO촉매의 선정 및 촉매활성의 안정화

반응에 도입된 촉매는 반응초기에 매우 높은 활성을 보이지만 시간이 경과함에 따라 활성이 감소하여 거의 일정한 활성을 유지하는 상태에 도달하는 활성의 안정화를 보이는데 본 연구에서는 이때의 활성으로 각 촉매들을 비교하였다. Figure 1과 2에 반응온도 250 °C, W/F = 0.1 gcat.hr/mL-feed의 표준반응조건에서 각 촉매의 안정화와 이에 따르는 활성저하를 나타내었다. 촉매의 활성은 반응초기에 서서히 떨어지다가 10시간 이후에는 거의 일정한 값을 갖게 된다. 본 실험에서는 12시간 이후의 결과들을 이용하여 비교하였다.

먼저 구리와 아연의 몰비를 달리한 촉매를 제조하여 좋은 활성을 보이는 적정의 몰비를 갖는 CuO/ZnO촉매를 선정한 후 여기에 TiO₂를 첨가하여 촉매의 활성변화를 알아보려고 하였다. Figure 1를 보면 구리, 아연의 몰비가 2/1인 CZT210이, 몰비가 1/1과 1/2인

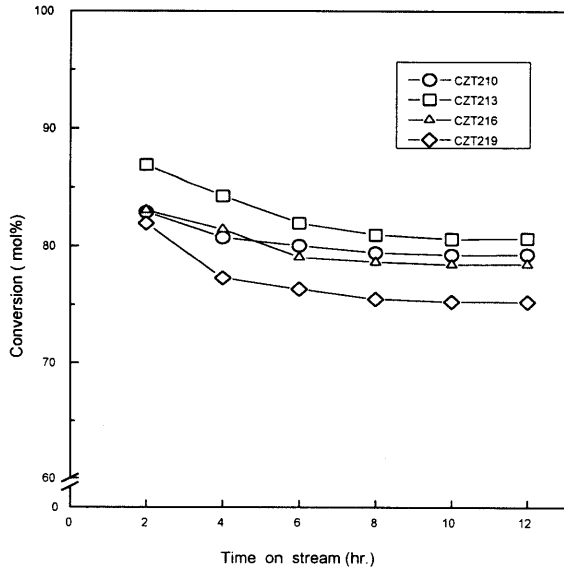


Figure 2. Stabilization curves of CZT210, CZT213, CZT216, CZT219 catalysts (Reaction temperature : 250 °C, Water/Methanol molar ratio : 1.5, W/F = 0.1 gcat.hr/mL-feed).

CZT110과 CZT120보다 안정화 후의 활성이 더욱 우수함을 알 수 있었다. 구리와 아연의 비가 2/1인 경우가 반응활성이 가장 높다는 실험결과는 Cant[14-16]와 Huang[18]의 연구결과와도 일치하며, 저압 메탄올 합성용 촉매의 구리/아연비와 유사하다. 본 실험에서는 이들의 실험결과를 확인한 후 최적촉매로 CZT210을 선정하였다.

이 CZT210에 TiO₂를 3, 6, 9 mol % 첨가한 CZT213, CZT216, CZT219촉매의 반응실험을 행하였고, 이들 촉매의 안정화 결과를 Figure 2에 나타내었다. 반응실험 결과 각 촉매는 CZT213 > CZT210 > CZT216 > CZT219의 순서로 높은 전환율을 보였다. 즉 구리-아연계 촉매에 적정의 TiO₂첨가로 구리-아연계 촉매보다 높은 활성을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

모든 반응실험의 액체생성물과 기체생성물의 gas chromatograph 분석 결과 생성물은 99.9% 이상이 수소와 이산화탄소만이 검출되었다. 이외의 메틸포메이트나 일산화탄소등은 안정화 전의 반응초기와 온도가 높은 경우, 그리고 Cu/Zn이 1/2인 경우에 검출되었다. 이것은 같은 구리, 아연 촉매를 사용한 다른 연구자들의 실험결과[18-20]와도 일치하며 티타늄을 첨가하였을 때에도 다른 부반응은 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 위의 반응실험 결과로부터 실험의 전 범위에서 CZT213 > CZT210 > CZT216 > CZT219의 순서로 활성을 보이고 이로써 TiO₂의 최적의 첨가비가 존재함을 알 수 있다.

3.2. 촉매특성분석 결과

3.2.1. X-선 회절분석

Figure 3에 소성후 촉매, Figure 4에는 250 °C에서 4시간 동안 환원시킨 촉매, Figure 5에는 반응실험후의 촉매에 대한 XRD peak를 나타내었다. 소성후의 촉매에 대한 XRD를 보면 구리와 아연은 모두 CuO와 ZnO의 산화상태로 존재하며 구리와 아연의 화합물 또는 티타니아와의 화합물은 존재하지 않음을 알 수 있다. 그리고 CZT210 < CZT213 < CZT216 < CZT219의 순으로 TiO₂의 첨가량이 많을 수록 TiO₂의 anatase에 의한 peak가 커지고 있다.

환원 후의 촉매의 경우 금속구리의 peak가 눈에 띄게 큰 것을 보아 금속구리가 촉매의 대부분을 이룸을 알 수 있다. 그 외에도 아연은 여전히 ZnO의 상태만이 존재한다. 아연은 보통 환원되기

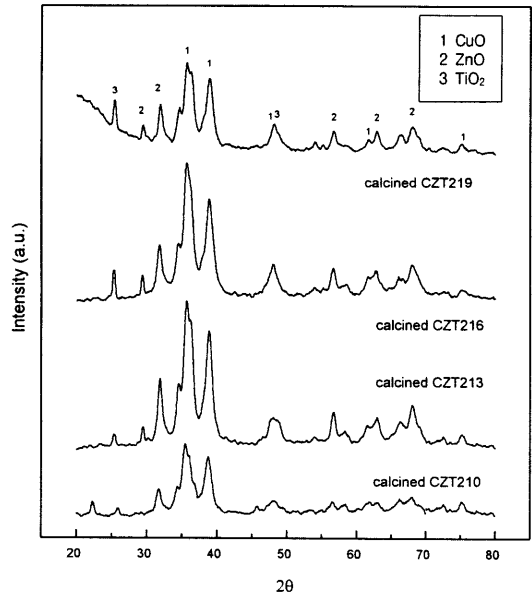


Figure 3. X-ray diffraction patterns of calcined catalysts (Calcination temperature : 400 °C).

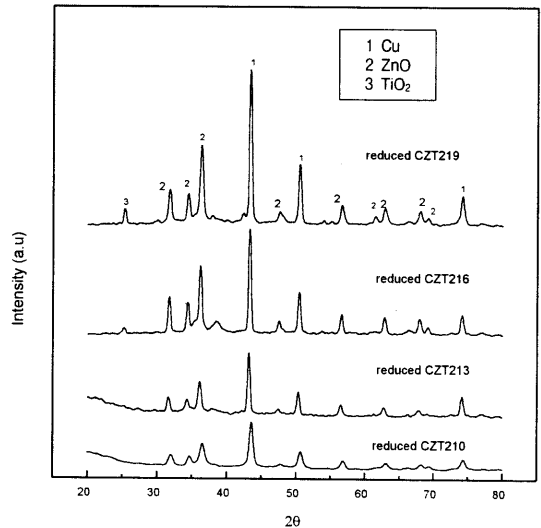


Figure 4. X-ray diffraction patterns of reduced catalysts (Reduction condition : 5.27%H₂, N₂ balance 30 mL/min, 4 hours at 250 °C).

힘든 화학종으로 알려져 있다[21]. 환원시킨 촉매의 분석만으로 반응중의 촉매의 상태를 말할 수는 없으나 Figure 5의 반응실험 후의 촉매의 XRD pattern을 보면 환원 후의 촉매의 XRD pattern과 거의 유사함을 보인다. 다른 연구자들의 연구결과[19,22,23]에 의하면 서로 다른 의견들이 있지만 대부분의 결과는 구리와 아연간의 상호작용에 의한 시너지효과는 발견되지 않고, 아연은 구리의 분산도를 높이는 데만 영향을 미친다고 하였다. 반응실험후 촉매의 XRD pattern중에 38.5° 에서 CuO의 peak가 특히 TiO₂를 첨가하지 않은 CZT210의 경우 크게 보이고 TiO₂가 첨가됨으로서 이 CuO가 상대적으로 많이 보이지 않는다. 즉, TiO₂ 첨가에 따라 반응 중의 구리의 산화상태가 좀더 환원된 상태에 가깝게 유지될 수 있음을 나타낸다고 할 수 있다.

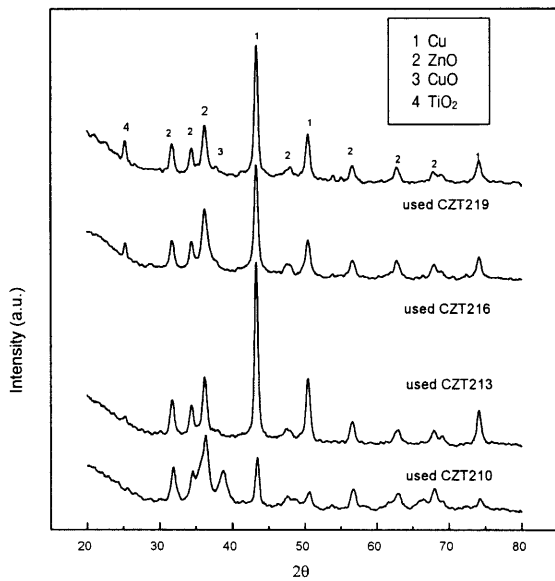


Figure 5. X-ray diffraction patterns of used catalysts (Reaction temperature : 250 °C, Water/Methanol molar ratio : 1.5, W/F = 0.1 gcat.hr/mL-feed).

Table 1. Specific Surface Area and Metallic Copper Surface Specific Area of Prepared Catalysts

	S _{ss} (m ² /g) ^{a)}	Consumed N ₂ O volume (ml)	S _{Cu} (m ² /g) ^{b)}	Coverage ^{c)}
CZT210	28.72	2.90	9.17	0.31
CZT213	21.37	3.18	10.07	0.47
CZT216	27.62	2.78	8.85	0.32
CZT219	26.97	1.85	5.85	0.21

a) specific surface area

b) calculated by dividing the volume of consumed N₂O volume by 0.316 cm³(STP) N₂O m⁻²

c) S_{Cu}/S_{ss}

3.2.2. 비표면적 및 구리의 비표면적 분석

비표면적 및 구리의 비표면적을 N₂O분해 방법으로 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. 비표면적의 측정결과 TiO₂의 첨가량이 커질수록 비표면적은 작아져서 CZT210 촉매가 가장 큰 비표면적을 나타내었다. 반응활성과 연관시켜 생각하면 촉매의 비표면적이 활성에 직접적인 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

측정된 금속구리의 비표면적은 CZT219 < CZT216 < CZT210 < CZT213의 순서로 증가하였다. 이는 반응실험의 촉매활성순서와 일치한다. XRD peak로 분석한 촉매의 성분에는 구리가 대부분 금속구리로 존재함을 확인하였었다. 그러나 실제의 반응실험결과와 연관지어 고려하면 금속구리의 비표면적이 촉매의 활성에 주요한 변수임을 알 수 있고, 티타늄 첨가에 따라 금속구리의 분산도를 증가시킬 수 있음을 알 수 있다. Figure 6에 티타늄의 첨가량과 전하율과 금속구리의 분산도를 같이 나타내었다.

메탄올 합성이나 수성가스 전환반응에서 구리-아연계 촉매의 연구로는 지금까지 메탄올 합성에서의 구리의 역할에 대한 논의가 활발하게 이루어졌었고, 구리의 활성상태에 대한 논의가 주로 금속구리와 1가의 구리이온의 존재와 활성여부에 대해서 많이 이루어졌다. Petrin이[27]의 연구결과에 의하면 메탄올 합성반응에서 구

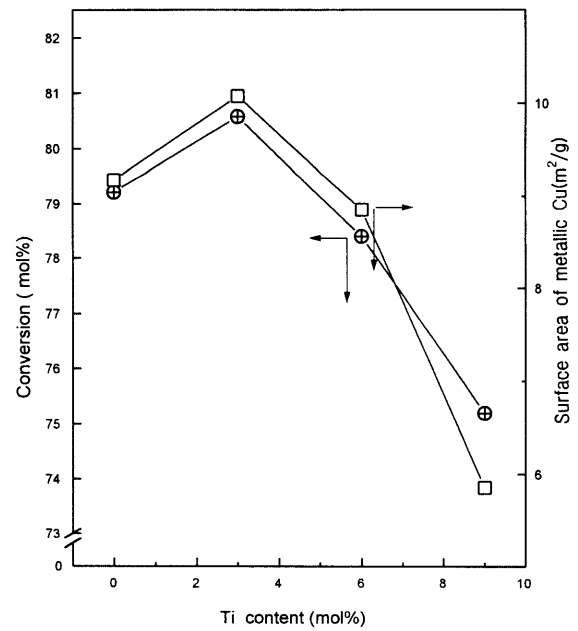


Figure 6. Methanol conversion and surface area of metallic copper with Ti content (Reaction temperature : 250 °C, Water/Methanol molar ratio : 1.5, W/F = 0.1 gcat.hr/mL-feed).

리의 비표면적이 반응의 활성과 선형적인 관계를 맺으나, 반응초기의 도입시간이 필요한 점과 반응 중에 구리의 상태가 변하는 점을 들어 금속구리가 반응중에는 작은 결정질의 Cu₂O상태로 활성을 나타낸다고 결론지었다. 이러한 논의는 메탄올 합성반응이나, 수성가스 전환반응등에서 나타난 결과로서 메탄올 수증기 개질반응에서는 아직 많은 연구가 이루어지지 않았다. 본 논문의 연구에 의하면 TiO₂의 첨가에 따라 금속구리의 비표면적을 증가시키고, 이것이 XRD결과에 의해 반응중에서의 구리의 산화상태에도 영향을 미쳐 반응활성과 연관을 가짐을 알 수 있다.

CZT210의 경우 CZT216과 비교하여 금속구리의 비표면적은 CZT216보다 크지만 B.E.T. 비표면적이 더욱 크므로 금속구리비표면적을 B.E.T.비표면적으로 나눈 coverage값은 오히려 CZT216보다 작아짐을 알 수 있다.

3.2.3. XPS분석

XPS로 촉매 surface의 성분을 분석해 보았다. 반응활성이 좋은 CZT213을 선택하여 소성후와 반응후의 촉매에 대해 XPS분석을 행하였고 Figure 7에 나타내었다.

Cu의 peak를 284.6eV의 C 1S를 기준으로 하여 보정하였다. Figure 7을 보면 소성후의 촉매의 경우 945 eV와 965 eV에서 satellite peak를 나타내는데 이것은 구리 1가나 0가의 금속구리에서는 발견되지 않는 구리2가만의 독특한 특성이므로 이로부터 소성후의 촉매는 표면에서도 완전한 산화상태로 존재함을 알 수 있다. 반응 후 촉매의 XPS spectrum을 보면 이러한 satellite peak가 전혀 나타나지 않음을 보아 구리 2가의 상태는 전혀 존재하지 않은 완전히 환원된 상태임을 알 수 있고, Cu 2p_{3/2}의 peak가 소성후의 Cu peak보다 좀 더 낮은 에너지로 shift됨을 보아 구리의 산화상태가 1가와 0가로 환원되었음을 확인할 수 있었다. 아연의 경우 소성후와 반응후에 상태가 변하지 않음을 분석한 다른 실험자들의 결과와 동일하였다[22].

Cu 2p spectrum에서 1가의 구리는 분리해내기도 어렵고 재산화가 될 수 있어 영향을 무시할 수 없겠으나, 측정된 금속구리 비표

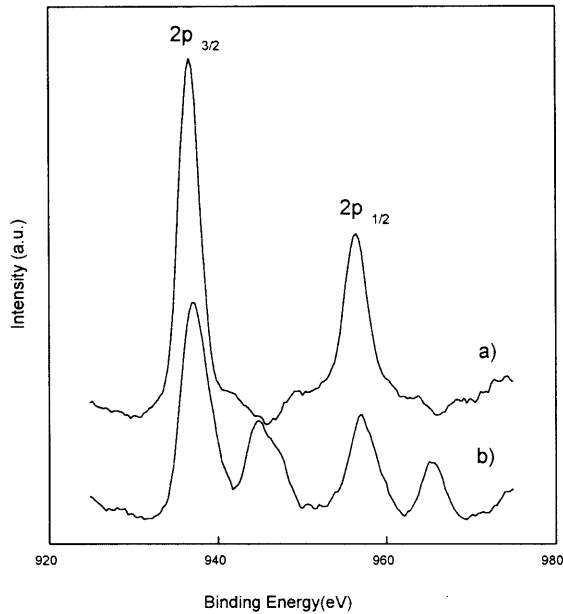


Figure 7. X-ray photoelectron spectra (Cu 2p level) of CZT213. a) Used catalyst (Reaction temperature : 250 °C, Water/Methanol molar ratio : 1.5, W/F = 0.1 gcat.hr/mL-feed) b) Calcined catalyst.

면적의 결과와 반응활성의 순서를 고려하면 특히 XPS에서 보이는 0가의 구리가 활성화와 중요한 연관이 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

메탄올 수증기 개질반응에 CuO/ZnO/TiO₂ 촉매를 사용하여 특성 분석 및 반응실험을 수행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 구리와 아연의 몰비를 1/1, 1/2, 2/1로 바꾸어 만든 촉매의 반응실험결과 2/1의 경우가 가장 높은 활성을 보였으며 모든 촉매에 대해 메탄올 수증기 개질반응으로의 높은 선택도를 보였다.
- 2) 구리와 아연의 몰비를 2/1로 고정하고 TiO₂를 3, 6, 9 mol % 씩 첨가하여 만든 촉매의 반응 실험결과 CZT213 > CZT210 > CZT216 > CAT219의 순서로 반응활성이 감소하며 접촉시간과 반응온도를 달리하여 행한 실험의 모든 조건에서 이를 확인할 수 있었고 최적의 TiO₂ 첨가로 활성을 높일 수 있었다.
- 3) 제조된 촉매와 반응실험후의 촉매의 구리상태를 XRD와 XPS로 분석한 결과, 소성후 CuO의 상태에서 반응후에는 대부분이 Cu로 환원됨을 확인할 수 있었다.
- 4) 촉매의 비표면적 측정결과 CZT210 > CZT216 > CZT219 > CZT213의 순서로 TiO₂의 첨가에 따라 비표면적은 감소하였으나, 금속구리 비표면적의 측정결과 CZT213 > CZT210 > CZT216 > CZT219의 순서로 비표면적이 감소하여 반응실험의 활성화와 같은 경향을 보이며 적정의 TiO₂ 첨가로 금속구리 비표면적을 높일 수 있음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. A. G. Dixon, A. C. Houston, and J. K. Johnson, "An Automotive Generation for the production of pure Hydrogen from Methanol", *7th IECEC*, 1084(1972).
2. 고용태, 노용우, *화학공업과 기술*, **13**, 70(1995).
3. J. C. Amphlett, M. J. Evans, R. A. Jones, R. F. Mann, and R. D. Weir, *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 720(1981).
4. J. C. Amphlett, M. J. Evans, R. A. Jones, R. F. Mann and R. D. Weir, *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 605(1985).
5. J. C. Amphlett, R. F. Mann and R. D. Weir, *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 950(1988).
6. 日本特許出願公開 昭 60 - 110337(1985).
7. 日本特許出願公開 昭 61 - 86946(1986).
8. H. Kobayashi, N. Takezawa, and C. Minochi, *Chem. Lett.*, 1347(1976).
9. H. Kobayashi, N. Takezawa, C. Minochi, and F. J. Nozaki, *Chem. Lett.*, 1197(1980).
10. H. Kobayashi, N. Takezawa, and C. Minochi, *J. Cat.*, **69**, 487(1981).
11. J. C. Amphlett, R. F. Mann, C. Mcknight C., and R. D. Weir, *Soc. Auto. Eng.*, 772(1985).
12. E. Santacesaria and S. Carra, *Appl. Catal.*, **5**, 345(1983).
13. N. Iwasa, S. Kudo, H. Takahashi, S. Masuda, N. Takezawa, *Catal. Lett.*, **19**, 211(1993).
14. C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainright, N. W. Cant., *Appl. Catal.*, **93**, 245(1993).
15. C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainright, N. W. Cant., *Appl. Catal.*, **97**, 145(1993).
16. J. J. F. Sholten, J. A. Konvalinka, *Trans. Faraday. Soc.*, **65**, 265(1969).
17. J. W. Evans, M. S. Wainright, A. J. Brigewater and D. J. Young, *Appl. Catal.*, **7**, 75(1983).
18. Ta-jen Huang, Sun-Way Wang, *Appl. Cat.*, **24**, 287(1986).
19. T. B. Su and M. H. Rei, *J. Chin. Chem. Soc.*, **38**, 535(1991).
20. H. Kobayashi, N. Takezawa, M. Shimokawabe, K. Takahashi, "Preparation of Catalysis" ed. G. Poncelet, 3, 697-707, Elsevier Science Publishers, B.V., Amsterdam (1983).
21. D. M. Monti, N. W. Cant, D. L. Trimm and M. S. Wainwright, *J. Cat.*, **17**, 100(1986).
22. T. Salmi and R. Hakkarainen, *Appl. Catal.*, **49**, 285(1989).
23. H. Agaras, G. Carrella, *Appl. Catal.*, **45**, 53(1988).
24. D. M. Monti, M. S. Wainright, D. L. Trimm, and N. W. Cant, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 397(1985).
25. R. O. Idem and N. N. Bakhsai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2047(1994).
26. R. O. Idem and N. N. Bakhsai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2056(1994).
27. G. Petrini, F. Montino, A. Bossi, F. Garbassi, "Preparation of Catalysis" ed. G. Poncelet, 3, 735-745, Elsevier Science Publishers, B.V., Amsterdam (1983).