

## 이원금속 촉매의 구조와 반응성

이 재 의

아주대학교 공업화학과  
(1992년 3월 4일 접수)

### Structure and Reactivity of Bimetallic Catalyst

Jae-Eue Yie

Department of Applied Chemistry, Aju University  
(Received March 4, 1992)

**요 약:** 이원금속 촉매의 작용원리와 응용에 대한 최근의 연구를 고찰하였다. 이원금속 촉매는 납사접촉 개질반응, CO 수소환원반응 및 자동차 3원촉매 전환반응 등에 공업적으로 크게 영향을 미쳤다. 이들 반응에 대한 이원금속 촉매의 작용은 "ensemble", 전자적인 영향 및 표면 구조적인 면으로 설명될 수 있다. 첨가 금속의 작용을 잘 평가하기 위하여 다양한 금속쌍 조합이 고려되었다. 또한 촉매의 선택성을 조절하기 위해서는 표면에 한 금속이 더 편중되는 것이 밝혀졌다. 일반적으로 담지촉매 제조과정상의 여러 요인들의 영향에 대해서도 특별히 TPR 법같은 방법에 의해 명확해졌다. 이원금속 촉매의 구조에 관한 정보는 화학흡착이나 반응속도 측정같은 화학적 방법이나 EXAFS, STEM 및 Xe-NMR 같은 물리적 방법에 의해서 얻어지고 있다.

**Abstract:** Recent studies dealing with the fundamental understanding and applications of bimetallic catalysts are discussed. Bimetallic catalysts have had a major industrial impact, specifically for the reforming of petroleum naphtha, for the hydrogen reduction of carbon monoxide, and for the three way catalytic converter system. The action of the bimetallic catalysts in these reactions may be interpreted in terms of ensembles, electronic influences and surface structure. Various combinations of metal pairs have been considered in order to evaluate the role played by the added metals. For catalyst selectivity control, the possibility of surface enrichment of one element has been recognised. More generally, the influence of preparative variables on the formation of supported catalysts has been clarified, in particular by temperature programmed reduction (TPR). Information on the structure of bimetallic catalysts has been obtained with chemical probes, such as chemisorption and reaction rate measurement and physical probes, such as extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), scanning transmission electron microscopy (STEM) and Xe-NMR.

### 1. 서 론

이원금속 촉매의 공업적 응용은 무궁무진하며 특히 정유공정, 석유화학 공정 및 자동차 배기가스 등의 환경 오염원 처리에 유용하게 사용되고 있다. 기술력의 성능향상과 무연 휘발유를

생산하는 데 있어서 필수적인 접촉개질반응 촉매로 이원금속 촉매가 사용되고 있으며 Pt 단독만일 때보다 월등한 성능을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 이들 이원금속 촉매는 각각의 성분으로만 된 일원금속 촉매보다 활성, 선택도 및 촉매의 수명등에 있어서 더 우수한 성질을 나타내

므로 이것의 구조와 반응성 사이의 상관관계를 밝히는 것은 촉매의 설계, 개량 및 신촉매 개발에 매우 유용하고 시급히 요청되는 것이다.

초기에 연구되었던 합금 촉매는 금속 분말이나 금속막 같은 표면적이 작은 물질이었으므로 실용적인 면에서 크게 관심을 끌지 못하였다. 또, 서로 제약없이 섞이는 경우만 관심을 끌어 bulk 합금의 전기적 특성을 촉매 특성과 연관지었다[1].

1963년 Sinfelt 등[2]이 이원금속 촉매의 선택성에 관한 영향을 새로운 차원에서 연구하기 시작한 이래, VIII-IB족 조합과 VIII-VIII족 조합의 연구로 매우 잘 분산된 이원금속 촉매가 만들어지고 특성확인이 가능케 되었다. 또한, bulk 상에서 잘 섞이는 합금계뿐 아니고 잘 섞이지 않는 계, 즉 Ru-Cu 또는 Os-Cu계 등도 이원금속 촉매 특성을 나타내는 것으로부터 이원금속 cluster라는 용어가 일반적으로 사용되고 있다.

지금까지의 이원금속 촉매 연구는 기본적인 이해와 그 응용을 목표로 하여왔다. 그 결과 새로운 촉매 현상과 촉매계가 밝혀졌으며 촉매 구조에 대한 새로운 개념이 도입되었다. 특히 화학적 및 물리적 확인 방법에 의해 이원금속 촉매에 대한 이해가 크게 증진되었다. 초기 단계에서는 잘 분산된 촉매에 대해 물리적 방법이 확립되지 못하였으므로 화학적 방법이 유용하였으며 촉매구조에 대한 화학적 직관이 성립되었다. 즉, 에탄의 가수분해반응 연구를 통하여 이원금속 cluster의 존재를 확실히 알게 되었으며, 동시에 이들 구조에 대한 개념을 명확히 할 수 있었다. 그러는 와중에 일반적인 물리적 방법들이 발전하여, 특히 Mössbauer 분광법, NMR 및 EXAFS법이 이원금속 촉매 연구에 적용되면서 화학적 방법에서 유추되었던 결론들을 확증할 수 있을 뿐 아니라, 훨씬 탁월한 시험법으로 인정되어 잘 분산된 금속담지 이원금속 촉매 연구는 비약적인 발전을 하고 있다. 1995년 이후에는 방사광 가속기가 가동하게 되어 EXAFS 실험을 국내에서도 수행할 수 있게 되어 활발한 연구가 기대되고 있다.

더군다나 지난 20년간 급격히 발전하고 있는 표면 과학적인 시도가 이원금속 모델 촉매를 사용하여 이루어져 구조적, 전자적 및 화학적 성질

들을 분자론적인 관점에서 이해할 수 있게 되었다. 특히, bulk 상에서는 서로 섞이지 않는 두 금속계에 대한 표면 과학적인 기초 연구를 통하여 “ensemble” 효과와 “ligand” 효과의 역할들을 잘 이해하게 되었다[3]. 즉, 금속담지촉매와 같은 여러 요인이 복합적으로 작용될 수 있는 연구 대상보다는 문제를 단순화한 모델 촉매로 깨끗한 단결정 금속표면을 사용하는 표면 과학적인 접근에 의해 많은 정보를 얻게 되었다. 현재의 발달된 표면 과학 기법을 사용함으로써 표면금속-금속 사이의 결합에 의한 여러 현상들을 더 잘 이해하게 되었고, 이원금속 표면의 화학적 성질을 이해하는데 크게 이바지하였으며, 두 금속 성분의 전자적인 성질도 밝힐 수 있었다. 또한 초고진공계와 고압계의 장치 연결로 반응속도를 측정하게 되면서 촉매 반응성과 선택성에 미치는 표면 구조의 영향을 자세히 알게 되었다.

이제 본 총설에서는 우선 많이 연구되어온 이원금속 촉매계를 표면구조 특성과 반응 특성사이의 상호작용면에서 검토하고 접촉개질반응, CO 수소화반응 및 자동차 배기가스 정화용 촉매 반응 등의 응용에 대해서 검토하고자 한다.

## 2. 국내외 연구 현황

지난 30여년간 활발히 수행되어온 이원금속 촉매연구는 백금을 비롯한 귀금속의 활성이나 선택성을 증진시키거나 비활성을 억제하여 촉매 수명을 연장시키는 첨가금속의 작용과 역할을 밝히는 데 집중되어 왔다.

이러한 목적을 성취하기 위하여 잘 분산된 담지 촉매를 연구대상으로 하는 촉매 연구가와 잘 정의된 깨끗한 단결정 금속 위에 제 2의 금속을 침적시켜 표면과학 기법을 사용하여 연구하는 표면 과학자들의 노력이 매우 컸다. 따라서 이 방향의 총설도 다양하여 많은 보고가 있었으며[3-9], 본 총설에서는 1980년 이후의 발표된 연구보고를 중심으로 주로 Pt에 미치는 제 2금속의 영향에 특히 초점을 맞추었으며 제조방법, 특성확인 및 응용대상 반응면에서 살펴보았다.

### 2. 1. 이원금속 cluster의 제조

이원금속 촉매는 기초연구 목적에 일반적으

로 증착막을 사용하거나, 불활성 담체에 담지시켜 사용한다. 증착막을 가지고 시험하는 경우는 이원금속 조성을 시험하는데 적절하다. 이것에 대한 총설은 Moss[10]에 의해 수행된 것이 있고 Clarke[11]에 의해서는 담지촉매에 대한 것이 고찰된 바 있다.

그동안 금속담지 이원금속 cluster를 제조하기 위해서는 (i) 동시함침법[12-15] (ii) 이온교환법[16, 17] (iii) 동시침전법[18]들이 사용되었다.

동시함침법은 담체의 기공을 합금촉매의 조성이 되는 적절한 농도의 혼합용액으로 채우고 용매를 증발시킨 뒤 (일반적으로 물이 사용되지만 분산을 잘 시키기 위해서는 유기용매가 사용됨) 수소를 흘리거나 하이드라진 같은 환원제를 사용하여 환원시킨다. 이 방법의 변형으로 단계별 함침법을 사용하여 합금의 분산 상태에 미치는 요인을 관찰하기도 한다. Oh와 Carpenter[15] 등은 자동차 배기가스 정화용 삼원 촉매 반응에서 Pt와 Rh의 상호작용 역할을 좀더 자세히 이해하기 위해서 Pt와 Rh를 단계적으로 함침시키거나 동시함침시켜서 이원금속의 촉매를 제조하여 CO 산화 활성연구에 사용하였다. 단계별로 함침시켜 제조된 이원금속 촉매는 동시함침시킨 촉매보다도 활성이 더 높게 나타났다. 이 결과는 이원금속 촉매의 표면이 Pt와 Rh의 불규칙 혼합물로 이루어져 발생하는 synergism 효과로 설명된다. 그러나 동시함침시켜 제조된 촉매는 알짜산화 조건하에서 촉매 표면에 비활성 Rh 산화물이 증가하여 CO 산화 활성이 감소하는 것으로 설명되었다. 따라서 촉매 제조 절차가 Pt-Rh 삼원 촉매의 특성과 표면구조에 상당한 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

이온교환법은 일반적으로 표면에 산성화 -OH기를 함유한 담체를 금속염의 암모니아성 용액에 넣고 이온교환시킨 후 여과한 뒤 충분히 세척한다. 건조 후 환원은 앞의 방법과 같다. Tzou[16] 등은 zeolite의 이온교환특성을 이용하여 만든 Pt-Cu/Y zeolite의 실험을 통하여 이원금속의 CuPt 입자들이 Y zeolite에 형성된 것을 확인하였다. 그러나 금속의 조성이 Cu/Pt=1.0인 경우에는 CuPt 입자들은 체리 형태의 구

조를 갖게 되지만, Cu/Pt=3.0에서는 합금 형태 입자들이 형성되는 것을 보고하였다.

동시침전법은 담지촉매나 무담지촉매를 제조할 때 자주 사용되며, 적절한 침전제를 사용하여 금속혼합물을 침전시킨다. 이 때 두 금속염의 침전속도가 다를 수 있으므로 균일한 조성을 얻기 위해 주의하여야 한다. Sachdev와 Sachwank[18]는 침전(동시침전)방법으로 제조한 Pt-Sn이원금속 촉매에서는 염소의 존재가 촉매의 표면조성 및 미세구조에 주요한 역할을 하는 것을 인식하고 동시침전법을 이용하여 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이원금속 촉매를 제조하여 Sn의 산화 상태를 TPR, TPD로 확인한 결과, Sn은 대부분 Sn(II)로 존재하며, 그리고 소량의 Sn(O)이 형성된 것을 확인하였으며, 그리고, 향상된 이원금속의 촉매활성은 염소의 존재에 의한 것이 아니라 Pt에서부터 Sn으로 수소의 spillover 현상에 기인하는 것으로 보고하였다.

## 2. 2. 이원금속 cluster별 표면구조와 촉매작용

### (1) 표면 구조 특성

#### 1) Pt-Ir, Pt-Re, Ir-Rh

이원금속 cluster에서 금속들은 매우 높게 분산되어 있어 금속들간의 경계에서 상호작용이 일어나서 각각 다른 금속들에 대하여 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다. 그래서 이들 구조와 전자적인 영향에 대한 연구는 매우 유용하다. 따라서 이원금속 촉매의 구조와 반응성을 살펴보기 위하여 EXAFS, selective gas chemisorption, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, 그리고 chemical probe reaction 등으로 많은 연구가 진행되어 왔다[12-15, 20, 21]. Sinfelt[12] 등은 실리카에 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O와 IrCl<sub>3</sub> 등을 동시함침시키고 나서 얻은 촉매의 cluster 표면에 Pt-rich 지역이, 그리고 중심 내부에는 Ir-rich 지역이 존재하는 것을 EXAFS로 확인하였다. 이것은 표면에너지면에서 고찰할 때, Pt가 Ir보다도 표면에너지가 낮아서 cluster표면에는 Pt-rich 지역이, 그리고 cluster의 중심내부에는 Ir-rich 지역이 존재하게 되는 것으로 볼 수 있다.

Wang[22] 등은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체표면의 히드록실

기의 상태에 따라 금속 결정상태가 크게 영향을 받는 것을 고려하여 Pt-Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 연구에 있어서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 수용액을 동시함침시키고 나서 온도를 실온에서 390K까지 1시간동안 올리면서 공기중에서 가열한 후 다시 675K에서 4시간동안 공기중에서 소성한 다음 헬륨상에서 탈수 시킨 후의 TPR로부터 Pt와 Ir 이원금속 cluster가 형성된 것을 확인하였다. 이 cluster 구조는 Sinfelt 등이 밝힌 것과 같으며 구형이라기보다는 “raft-like”모양을 하고 있다.

Huang[23] 등은 Ir 덩어리 형성에 관한 Pt-Ir 상호작용의 효과와 Pt-Ir 이원금속의 촉매성능을 파악하기 위해서 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 수용액을  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 동시함침시킨 후 소성과정과 환원과정을 다르게 하여 시료를 처리해서 TPR과 XRD로 확인한 결과, 직접 소성한 촉매(393-693K)는 환원(723K, H<sub>2</sub>)한 다음에 소성한 촉매(393-693K)보다도 Ir의 덩어리 형성이 적었으며, 그리고 나서 723K에서 수소로 환원하면 양쪽 다 Pt와 Ir이 고분산된 이원금속 cluster가 얻어졌다.

Sinfelt[13] 등은 담체의 영향에 대한 연구를 위하여 Rh-Ir계의 담체를 실리카와 알루미나로 선정한 뒤, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 RhCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 수용액을 동시함침시킨 후 소성시키지 않고 환원한 1.0wt% Ir-0.5wt% Rh 담지 촉매의 수소흡착 실험을 통하여 Ir-Rh cluster의 표면 영역에서 Rh의 농도는 내부보다도 높게 나타나고, 실리카 보다도 알루미나 담체에서 Ir-Rh의 분산이 더 높은 것을 보였다. EXAFS 분석결과를 보면, cluster에서 Ir과 Rh의 전체 배위수는 알루미나에서 7 : 5, 실리카에서 11 : 10으로 매우 다르게 나타났다. 즉, cluster는 알루미나에 더 작게 분산되어 “thin raft” 혹은 “patch” 형태로 존재하고 있다. 알루미나에 “raft-like” 구조가 존재하는 것은 metal cluster와 담체 사이의 상호작용 때문이며, 이 상호작용은 실리카에서 보다 더 강하게 나타나고 있다. 그리고 알루미나에 존재하고 있는 cluster가 한 개의 원자층의 두께를 갖는 “raft”로 존재하고 있다면 raft 주변에서 Rh농도는 내부보다 높게 되며 이 상황은 Pt-Ir cluster의 경우도 마찬가지이다.

Sinfelt[14] 등은 알루미나에 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 HReO<sub>4</sub> 수용액, 그리고 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 HReO<sub>4</sub> 수용액을 각각 동시함침시킨 후, 1wt%Pt-1wt%Re 및 0.6wt%Pd-1wt%Re 촉매를 제조하였다. Pt-Re과 Pd-Re cluster를 EXAFS로 분석한 결과 Re 원자의 평균주위환경이 Pd 원자에서보다도 Pt 원자에서 실제적으로 더 큰 것으로부터 Re이 bulk에서 Pt와 더욱 좋은 혼화성을 갖는 것을 밝혔으며, 그리고 Table 1에 보인 것처럼 cluster에서 이종의 원자쌍에서의 원자간거리는 동종의 원자쌍, 혹은 순수한 금속들에서보다도 상당히 짧게 나타나는 것으로부터 cluster에서 Re과 Pt, 그리고 Pd 사이에서의 결합은 기대되었던 것보다도 상당히 강하다는 것을 알 수 있었으며, 이것은 Pt-Re cluster를 H<sub>2</sub>S에 노출시켰을 때도 이들의 구조가 거의 변하지 않는 것으로 보아 보완된다.

Table 1. Summary of Interatomic Distances in Pt-Re and Pd-Re Catalysts

	Distance, Å
Pt-Re catalyst	
Pt-Pt	2.75(2.775)
Pt-Re	2.63
Re-Re	2.73(2.750)
Pt-Re catalyst exposed to H <sub>2</sub> S	
Pt-Re	2.65
Re-Re	2.74
Pd-Re catalyst	
Pd-Pd	2.74(2.751)
Pd-Re	2.67
Re-Re	2.72(2.750)

## 2) Pt-Sn

그동안 Pt-Re과 Pt-Ir 촉매가 접촉개질 반응의 촉매로서 석유화학산업에서 중요한 역할을 해왔으나, 최근에 들어와서 이들 귀금속에 Sn을 첨가하면 이원금속 촉매로서 많은 장점을 가지고 있는 것으로 나타나서 Sn을 사용하는 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[5, 6, 13, 17, 24-27].

Bacaud[24] 등은 알루미나에 Sn을 먼저 함침시키고, 다시 Pt을 함침시켜서 Pt와 Sn의 함량(wt%)이 각각 0.47-0.47, 0.95-0.52 그리고

0.5-0.2인 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하여 773K에서 수소로 환원시킨 촉매들을 Mössbauer spectroscopy로 분석하여 금속 함량이 적은 두 가지 금속 촉매에서는 Pt-Sn 합금, Sn(IV) 및 Sn(II) 이온결합들이 형성된 것을 보였으나, 금속함량이 큰 촉매에서는 합금이 형성되지 않는 것을 보였다. 즉, Pt의 일부분이 합금을 형성하지 못하면 Sn 이온들에 의해 기인되는 전자적인 효과가 억제되며, 또한 Sn 이온들은 알루미늄의 강한 산점을 피독시켜서 활성을 감소시키는 역할을 하게 된다.

Burch[25] 등은 Pt의 함량을 0.3wt% 그리고 Sn의 함량은 0.3wt%에서 5.0wt%까지 변화시키면서 Pt-Sn 이온금속 촉매를 제조한 후 TPR로 분석하여, Sn(IV)은 알루미늄에 의해서 안정화되지만 Sn(II)로 환원이 되며, 이때, Pt가 Sn(IV)의 환원을 돕는 것을 알 수 있었다. Sn의 가장 낮은 산화상태는 Sn(II)로 나타났다. 또한 Pt 주위에 Sn(II)가 존재하면 수소가 더 강하게 흡착하며, Pt-Sn 촉매의 특별한 특성은 작은 Pt 결정들의 전자적인 특성변화에 기인하는 것으로 보고 있다.

Graciela[26] 등은 합침단계를 달리하여 제조한 촉매를 TPR로 분석한 결과 Pt와 Sn의 산화수상태변화와 Pt와 Sn으로 이루어진 착물의 형성을 관찰할 수 있었다. Pt와 Sn의 비가 1.6인 동시 합침법으로 제조한 촉매에서는 (PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>, Sn(IV), Pt(II) 등이 공존하고 있으며, 그리고 (PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> 착물은 알루미늄 표면에서 Pt와 Sn 사이의 상호작용을 강하게 만들고, 반면에 Pt(IV)와 Sn(IV)들은 Pt와 Sn사이의 상호작용을 약하게 만드는 역할을 하는 것으로 나타났다.

Meitzner [27] 등은 1.1wt%Pt-0.6wt% Sn/SiO<sub>2</sub> 및 1.1wt%Pt-1.2wt%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 동시합침법으로 제조한 후에 775-795K의 온도에서 H<sub>2</sub>로 환원시켜 Pt와 Sn의 상태 및 담체의 효과를 EXAFS로 연구하였다. Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서도 Sn은 Sn(IV)로 존재하지 않고 Sn(II), Sn(O)로 존재하고 있으며, 그리고 Pt-Pt 배위수가 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 7.2, Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 3.3으로 나타나서 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 Pt가 더 높게 분산된 것을 알 수 있다. 또한 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>

O<sub>3</sub>에서 산소에 대한 Pt 배위수는 크게 나타나, Sn은 Pt 혹은 다른 Sn에 대한 배위가 적은 것으로 보아 금속 cluster에서 Sn의 함량은 적으며 알루미늄 표면에서 Sn(II)와 Pt cluster가 결합하여 Pt cluster가 anchoring된다. Pt-Sn/SiO<sub>2</sub>에서 Sn은 Pt 혹은 다른 Sn에 대해서 배위가 많이 되어 있으나 산소에 대한 Sn 혹은 Pt 배위가 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 적게 나타났다. 즉, Pt-Sn/SiO<sub>2</sub>에서 Sn은 Sn(O)로 존재하여 분산도가 크지 않으나 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 Pt cluster는 알루미늄 표면의 Sn(II)와 상호작용함으로 Pt의 분산이 높아지는 것을 알 수 있다.

Sn이 첨가된 촉매의 표면구조와 조성을 밝히기 위해서 다결정상 Sn-Pt 합금과 단결정, Pt-Sn 합금촉매들의 표면이 AES와 XPS로 연구되어 왔으며, Overbury[18] 등은 Sn이 Pt(III)에 침적된 것을 LEED로 분석하여 Sn이 Pt원자의 첫번째층의 평면에 0.022±0.005nm이상 튀어 나온 것을 확인하였다.

### 3) Pt-Cu, Os-Cu, Ru-Cu, Rh-Cu

Tzou[16] 등은 zeolite를 담체로 한 Pt-Cu 이원금속의 Cu와 Pt입자들의 구조가 조성에 의존하는 것을 보였다. 즉 Cu/Pt의 원자 비율이 1.0인 경우에는 내부에 Pt가 있고 그 표면에 Cu가 있는 체리 형태의 구조를 갖게 되나, 원자 비율이 3.0인 경우에는 구조가 바뀌어서 합금 형태로 된다.

Sinfelt[13] 등은 실리카에 담지된 Re-Cu, Ir-Cu 및 Pt-Cu들의 이원금속 cluster 구조 연구를 통하여 bulk에서 Pt와 Cu는 완전히 섞이며, Re과 Cu는 완전히 섞이지 않고, 그리고 Ir과 Cu는 약간 섞이는 특성에도 불구하고 Cu에 대해서 Pt, Ir 및 Re이 높은 배위를 나타내는 것으로 보아 이들 금속 cluster가 아주 잘 분산되어 있는 것으로 간주하였다.

Sinfelt[28, 29] 등은 또, Os-Cu 이원금속의 cluster 구조는 cluster 표면에 Cu가 존재하고 있는 Ru-Cu 이원금속의 cluster 구조와 유사한 것으로 보고하였다. 원래 이원금속에서 금속들 간의 섞임은 이들 금속의 결정구조에 상당히 의존하고 있다. Ru와 Os은 HCP 구조를 가지고 있고 Rh과 Cu는 FCC 구조를 갖고 있어서, Rh

과 Cu는 어느 정도 섞일 수 있으며 Ru-Cu cluster에 비하여 cluster의 표면에 Cu농도가 크게 나타난다.

#### 4) Pt, Rh, Pd

Gomez[30] 등은 Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 동시 함침시켜서는 이원금속 cluster를 만들지 못하였으나, Sinfelt[31] 등은 금속합금이 형성될 수 없는 열역학적인 조건에서 이원금속 cluster를 만들었다. Chen과 Schmidt[32] 등은 Pt-Pd/SiO<sub>2</sub> 촉매를 산화시키고 다시 환원시켜 Pt-rich 입자와 Pd-rich 입자들이 각각 형성된 이원금속의 cluster를 만들었다. Grill[33] 등은 Pt-Pd/SiO<sub>2</sub> 촉매를 CO 화학흡착 후에 IR로 분석하여 이원금속 cluster가 만들어진 것을 확인하였다.

#### 5) 기타

J. Fraissard[34-36] 등이 제올라이트에 흡착된 Xe 기체로부터 얻을 수 있는 Xe-129 NMR 스펙트럼이 제올라이트 내부 환경변화에 대단히 민감하다는 것을 발표한 이래 Xe-129 NMR은 제올라이트의 이온교환, 전이금속의 cluster 형성, 제올라이트에 흡착된 화학종들의 분포, 그리고 제올라이트의 결정성 등, 제올라이트에 관한 연구에 유용하게 이용되어 오고 있다.

최근에 Ryoo[37] 등은 제올라이트에 Pt, Cu 등의 귀금속을 이온교환시킨 후 촉매전구 물질을 환원하면 supercage에 Pt 입자가 처음으로 형성되며, 다음에 Cu(II) 이온이 Pt 입자에 의해 흡착된 후 환원이 빠르게 일어난다는 것을 보고하였다. 즉, Pt가 내부에 있고 Cu가 바깥을 감싸고 있는 체리 형태의 Pt-Cu 이원금속 cluster가 이온교환 방법에 관계없이 형성된 것을 <sup>129</sup>Xe-NMR, TEM, 그리고 EXAFS로 확인하였다.

### (2) 반응별

#### 1) 접촉개질반응

접촉개질공정은 가솔린 생산에서 주요한 공정중의 하나이며, 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 방향족 탄화수소를 생산하는데 유용한 공정이다. 접촉개질의 목적은 저옥탄가(40-60)의 나프타를 고옥탄가(90-100)의 가솔린으로 전환시키는 것

이다. 1953년과 1960년대에는 접촉개질 반응에 단일금속의 Pt촉매가 지배적으로 사용되었으나 1970년에 들어와서는 Pt-Ir과 Pt-Re 이원금속 촉매가 단일금속의 Pt촉매를 대신하게 되었다 [9]. Carter[38] 등은 Pt-Ir 및 Pt-Re 이원금속 촉매가 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다도 접촉개질반응에서 활성이 크고 비활성화 속도가 느린 것을 Pt에 첨가된 Ir 및 Re의 높은 가수소 분해반응성으로 인해 탄소 피독층이 생성되는 속도가 단일금속의 Pt촉매보다도 더 느리기 때문인 것으로 설명하였다. 그러나 Re의 경우 탄소피독층 생성속도가 Pt와 거의 같으면서 비활성화가 느린 것을 S치리에 의한 Re 표면의 가수소분해성 감소로 설명하고 있다. Pt-Ir과 Pt-Re촉매의 접촉개질 특성을 비교해 보면, Pt-Ir촉매의 활성은 Pt-Re촉매보다도 나프타 접촉개질 반응에 있어서 약 2배 더 높게 나타난다. 그러나, 생성물 분포를 보면 Pt-Ir촉매는 Pt-Re촉매보다도 메탄과 에탄의 수율이 약간 더 높게 나타나고 있는 반면에 Pt-Re 촉매에서는 C<sub>3</sub><sup>+</sup> reformat가 더 많이 생성된다. 또한 Pt-Re 촉매는 시클로알칸을 방향족으로, 그리고 Pt-Ir 촉매는 알칸의 탈수소 고리화전환반응에 각각 선택성이 높은 것으로 나타났다. 그러나 사용 납사의 조성에 따라 선택성도 달라진다고 하였다.

Huang[23] 등은 동시함침시켜 제조한 Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매전구 물질을 393K에서 건조한 다음 환원시켜서 n-헥산 전환반응에 사용하여 이원금속의 촉매특성을 살펴보았다. 이렇게 제조한 Pt-Ir 이원금속 촉매는 벤젠 선택성이 Ir 촉매보다도 약 3.5% 더 높게 나타났다.

이것은 예상과 다른 것으로, Ir이 cracking 촉매로 매우 효과적이기 때문에 벤젠 선택성이 낮을 것으로 기대되었었다. Fig. 1에서 보면 또 Pt 단일금속촉매의 벤젠 선택성은 반응시작 초기에 급격히 감소하며 그 상태를 계속 유지하였다. 그러나 Pt-Ir 이원금속 촉매에서는 Ir의 높은 가수소 분해활성에 의하여 coke 전구물질을 파괴함으로써 Pt성분의 coke 비활성화를 크게 감소시키며, 또한 Pt도 Ir의 cracking 능력을 바꾸어 놓는 역할을 수행하여서 단일 금속촉매보다도 벤젠 선택성이 높게 유지되는 것 같다. 이러한 synergism 효과에 의해 이원금속 촉매

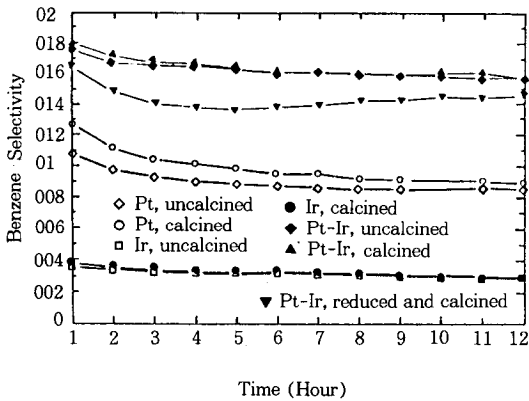


Fig. 1. Benzene selectivity as a function of time.

의 선택성이 예상보다 높은 것으로 보여진다. 또, 환원한 다음 다시 소성시킨 후 환원시킨 Pt-Ir 촉매가 소성, 환원처리한 Pt-Ir 촉매보다도 벤젠 선택성이 낮은 것은 Ir의 덩어리 형성 정도가 증가되어 Pt-Ir cluster에서 Ir의 표면농도가 작아 Ir의 가수소분해반응력이 감소하므로 coke 전구물질의 파괴속도를 감소시키기 때문인 것으로 보고하였다.

Hydrocracking 공정에는 주로 이원기능을 갖고 있는 촉매를 사용하는데, 산 기능은 산성의 zeolite가 제공하고, 수소화 기능은 Pt와 같은 귀금속이 제공하고 있다. Hydrocracking 공정에서 middle distillate로의 선택성과 안정성을 보다 높이기 위해서는 촉매에서 산성도를 일정하게 유지시키면서 수소화 기능을 증가시켜야 한다[39-41]. 최근에 Henriques[17] 등은 Sn/Pd HY-zeolite 촉매를 n-헵탄의 hydrocracking과 이성화반응에 사용하여 Sn이 Pd의 sintering을 억제하고, 촉매 표면에서 spillover 효과에 의해 확산하는 고효율의 수소 흡착종을 발생시켜 촉매에 흡착하는 coke 전구물질의 수소화반응을 촉진하는 것을 보고하였다.

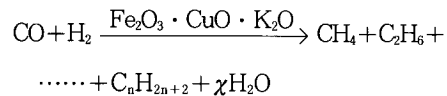
Yermakov[42] 등은 Pt-Mo/SiO<sub>2</sub> 촉매에서 Pt원자와 Mo(II)이온이 화학결합함으로써 에탄의 가수소분해반응성을 크게 증가시키는 것으로 보고하였으며, Tri[43] 등은 Pt-Mo/SiO<sub>2</sub> 촉매에서 Pt와 Mo사이의 synergism 효과가 부탄의 가수소 분해반응의 활성을 순조롭게 만든다고

하였다. Yashu[44] 등은 anchoring방법과 전통담지 방법으로 제조한 Pt-Mo/SiO<sub>2</sub> 촉매를 펜탄 전환반응에 사용하여 특성을 비교 분석하였다. π-합금착물의 anchoring step을 통해서 제조한 Pt-Mo 이원금속 촉매는, Pt<sub>3</sub>Mo<sup>2+</sup>-(O-Si<)<sub>2</sub> 그룹들을 형성하여 펜탄의 높은 활성과 가수소 분해반응 선택성을 제공하는데, 이 그룹들은 화학 양론적 조성을 가지며 고분산된 이원금속 성분들이 표면착물을 형성하여 만들어진 것이다. 또, 전통담지 방법으로 제조한 Pt-Mo 이원금속 촉매는 Pt입자들, 여러가지 MoO<sub>x</sub> 그리고 Pt-Mo 합금의 혼합물로 된 혼합결정들이 담지된 상의 대부분을 이루고 있으므로 이러한 synergism효과로 인하여 Pt 촉매에서보다도 알칸 전환반응 및 가수소분해반응 선택성이 높게 나타난다고 하였다.

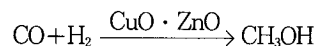
## 2) CO 수소화 반응

CO와 H<sub>2</sub>의 반응에서는 다음과 같은 두 극단의 촉매반응 범위 안에서 활성과 선택성에 따라 여러 화합물이 얻어진다.

### (가) Fischer-Tropsch 공정



### (나) 메탄올 공정



Fischer-Tropsch 공정에서는 첫번째 단계에서 C-O 결합이 끊어지면서 CO가 흡착하여 표면 탄소종을 만들며, 이것이 표면 메틸렌으로 환원되고, 다시 이것들이 다량화하여 사슬이 길어진 탄화수소가 생성된다고 이해되고 있다[45, 46]. 반면에 메탄올 공정에서는 아마도 CO의 분자흡착이 있고 수소에 의해 환원이 진행되는 동안에도 C-O 결합이 유지되는 표면 호르밀, 히드록시카벤 및 히드록시메틸 같은 중간체 상태를 거친다고 이해되고 있다[47]. 따라서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CuO · K<sub>2</sub>O 촉매와 CuO · ZnO 촉매에 의한 위와 같은 선택성 차이는 각 활성점의 전자적 및 물리적 특성의 차이에 기인하며, 이에 따라 서

로 다른 두 기능이 작용한다고 볼 수 있다. 즉, 탄화수소 사슬성장 기능과 합산소물 생성기능이다. 그러므로 어느 기능이 더 우선되게 작용하는가에 따라 선택성이 차이가 난다.

모든 VIII족 금속 중에서 담지된 Ru는 CO의 메탄화에 가장 탁월한 활성을 보이고 있으며 고온에서도 CO를 CO<sub>2</sub>로 전환시키는 데 있어서 또한 매우 활성이 좋은 촉매로 작용하고 있다.

또한, 담지된 Rh도 CO<sub>2</sub>의 메탄화에 매우 좋은 촉매성능을 나타내고 있다. 만약 Ru에 Rh를 첨가하여 Rh-Ru 이원금속 촉매를 제조하면, Ru의 높은 메탄화 특성을 유지하면서 CO<sub>2</sub>로의 CO의 전환이 억제되는지의 여부도 매우 흥미있는 중요한 문제이다. Ramachandran [48] 등은 제조방법과 촉매 전처리 과정을 다르게 하여 제조한 Rh-Ru/SiO<sub>2</sub> 이원금속촉매들을 CO의 메탄화 반응에 적용하여 담지된 금속들의 특성을 파악하고자 하였다. Ru-대-Rh 비율이 대략 4정도에 있을 때 메탄 전환반응의 활성이 급격히 감소하는 것으로 나타나서 좋은 메탄화활성을 위해서는 최소한 4개의 Ru원자 이상분이 필요한 것을 보여 주고 있다.

최근 Foley[49] 등은 탄화수소 사슬 성장기능과 합산소물 생성기능이 각각 우세한 물질을 서로 근접시켜 위의 두 기능을 한 활성점에 갖는 촉매를 만들어 고급알코올의 제조가능성을 연구하고 있다. 일반적으로 IV-VIa족 금속은 금속상태로 환원되기 어려워 수소화반응성이 낮으며, 큰 금속 응집상을 잘 만들지 않는다. 그에 비해 VIII족 금속들은 쉽게 환원되어 수소화 반응성이 크며, 쉽게 큰 금속입자로 응집된다. 따라서, 그들은 이러한 두 금속계열의 성질 차이를 조합하여 촉매를 설계하면 많은 장점이 있으면서, 고급알코올 제조가 가능한 촉매를 얻을 수 있을 것이라는 기대하에 Mo, W, Co, Ru, Rh 금속을 선정하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지한 이원금속 촉매를 제조하고, CO 수소화반응을 수행한 결과, Rh-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Rh-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 메탄올과 에탄올의 선택성이 큰 것을 관찰하였다. 그들은 MoO<sub>3</sub>와 Rh이 작용하여 합산소물을 만드는 활성점과 거의 Rh인 탄화수소 활성점을 갖는 Fig. 2와 같은 이중활성점 모형을 제시하였다. 물론 이들의 결과는 메탄올에 있어서 현

존 저압메탄올 공정 촉매보다 활성이 낮고, 고급 알코올에 있어서도 IFP에서 주장하는 촉매보다는 활성이 뒤떨어지나, 문헌에 보고된 Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다는 활성이 백배 이상 되며, Rh-Fe/SiO<sub>2</sub>와는 같은 크기의 활성을 가지고, 매우 mild한 조건하에서 알코올 수율이 매우 높은 점등이 흥미를 끌고 있어 앞으로의 연구 진척에 기대를 걸게 한다.

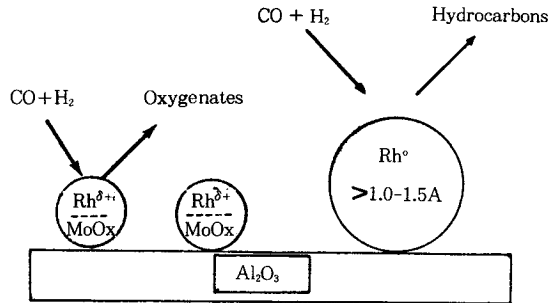


Fig. 2. Two-site model for reduced 3.0wt% Rh-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3) CO+NO, CO+O<sub>2</sub> 반응

대기오염의 주 원인을 제공하는 자동차 배기가스 정화를 위하여 지금까지 많은 연구 성과가 이루어졌으며, 특히 삼원기능 촉매의 효율적인 이용에 대한 흥미가 많으며 그 중에서도 NO와 CO를 동시에 제거하고자 하는 연구가 새로운 촉매 조성 및 첨가제의 선정으로 활발히 시도되고 있다[50-54].

McClary[53] 등은 Ru/SiO<sub>2</sub> 및 Rh/SiO<sub>2</sub> 촉매 등에서 CO산화반응에 매우 큰 차이가 나타나는 것이 반응가스 CO/O<sub>2</sub> 비율에 관계되는 것을 직시하고서 Ru-Rh/SiO<sub>2</sub> 이원금속 촉매를 사용하여 CO산화반응을 수행하였다.

403K에서 CO가 100% 전환될 때의 Ru-Rh/SiO<sub>2</sub> 이원금속 촉매 반응성이 Ru/SiO<sub>2</sub> 촉매의 결과와 동일한 것으로 보아, Rh 표면활성점을 O<sub>2</sub>가 덮고 Ru 표면활성점은 CO의 단분자층으로 덮는 것을 유추할 수 있다. 또, bridge-bonded CO에 해당하는 1800-1950cm<sup>-1</sup>에서 IR 띠가 보이지 않는 것으로 보아 이원금속 cluster에는 Ru-Rh 이중활성점이 존재하는 것을 알 수 있었으며, 이 이원금속 cluster는 Ru/SiO<sub>2</sub>보다도



산소에 의한 비활성화에 더욱 강한 저항력을 나타내고 있는 것 같았다.

Van Delft[54] 등은 Pt와 Rh의 귀금속들이 촉매전환기의 주요성분으로 자동차 배기가스( $\text{NO}_x$ , CO, HC)의 정화에 사용되고 있는 점에 착안하여 Pt-Rh 합금( $\text{Pt}_{0.55}\text{-Rh}_{0.44}$ ,  $\text{Pt}_{0.12}\text{-Rh}_{0.88}$ ), pure Pt 및 Rh 등의 촉매표면에서  $\text{O}_2$ 와 NO의 화학흡착과 반응성을 AES로 연구하였다. Pt-rich 합금은 순수한 Pt특성을 나타내며, Rh-rich 합금은 경우에 따라서 Rh-like 혹은 Pt-like 특성을 나타내고 있는데, 이 Pt-Rh 합금의 양면성은 촉매의 표면조성에 기인하며 평형온도에 강하게 의존하고 있다. 1000K 아래의 낮은 온도에서는 Rh-rich 합금은 Rh-rich 표면특성을 나타내며, 반면에 1200K이상의 고온에서는 Pt의 표면분리가 발생된다. Rh-rich 합금에서 나타나는 특성들은 열처리 온도를 바꾸어 주거나 불순물등의 존재에 의하여 관찰할 수 있는데, 단결정 Rh 및 Rh-rich 합금표면에서는 표면층 밑의  $\text{O}_2$ 를 쉽게 관찰할 수 있었으며, 표면부분들의 오염수준이 어떤 한계값 이하가 되면 유일하게 (100)표면에서만 나타났다. 그리고 탄소가 약간 존재하면 bulk 산소원자의 확산을 방해하는 역할을 했다. 이 결과를 다음 Fig. 3에 요약하였다.

3. 결 론

본 총설에서 다른 이원금속촉매는 현재까지 연구된 수많은 문헌을 제대로 검토하지 못할 정도로 근래의 연구가 활발한 분야이다. 특히,

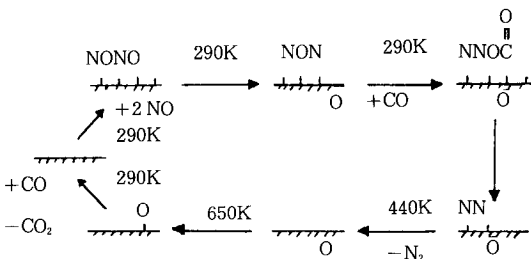


Fig. 3. Scheme for the reaction between CO and NO polycrystalline Rh and on a polycrystalline Rh-rich alloy with a Rh-rich surface.

공업적인 이용에 있어서도 접촉개질반응, CO 수소화반응 및 자동차 배기가스 정화반응 뿐 아니라 연료전지등 에너지 관계에 걸쳐 취급하는 반응이 다양해지고 있어 다른 기회에 다시한번 다룰 수 있으면 좋겠다. 특히, 표면과학적인 연구 대상으로서 많은 연구가 진행되고 있으나 깊게 취급하지 못한 점이 아쉽다. 더군다나, 현재까지의 연구 추세에서 특별히 지적할 것은 이원금속만 아니라 비귀금속 첨가제의 첨가에 따른 촉매 반응성에 대한 연구가 시작되고 있다는 것이다. 이미 본론에서 지적했듯이 화학적 및 물리적 확인 방법의 발전에 힘입어 많은 이원금속계가 연구되고 있으며, 그 중에서도 강력한 도구로 등장한 EXAFS법을 머지않아 국내에서도 활용할 수 있게 포항에 방사광 가속기가 건설되는 것은 국내 연구가 활발해 질 수 있는 좋은 기회라 여겨진다.

참 고 문 헌

1. G. M. Schwab, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 166-171 (1950).
2. J. H. Sinfelt, *Adv. Chem. Eng.*, **5**, 37-74 (1964).
3. J. A. Rodriguez, R. A. Campbell, and W. Goodman, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5716-5719 (1981).
4. F. C. M. J. M. Van Delft, K. Siera, R-J. Vreeburg, M. J. K. Van Groos, A. D. van Langeveld and B. E. Nieuwenhuys, in M. J. Phillips and M. Ternan(eds.) : *Proceedings, 9th International Congress on Catalysis, The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1114* (1988).
5. M. T. Paffet, S. C. Gebhard, R. G. Windham and B. E. Koel, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6831-6839 (1990).
6. S. H. Overloury, D. R. Mullins, M. T. Paffet and B. E. Koel, *Surf. Sci.*, **245**, 45-57 (1991).
7. Y. L. He, J. K. Zuo, G. C. Wang and J. J. How, *Surf. Sci.*, 269-279 (1991).
8. J. Siera, F. Rutten and B. E. Nieuwen-

- huys, *Catalysis Today*, **10**, 353-362 (1991)
9. J. H. Sinfelt, in Willy (eds.) : *Bimetallic Catalysis-Discoveries, Concepts, and Application*, New York, (1983).
  10. R. L. Moss, L. Whalley, *Adv. Catal.*, **22**, 115 (1972).
  11. J. K. A. Clarke, A. C. M. Creaner, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 574-593 (1981).
  12. J. H. Sinfelt, G. H. Via, and F. W. Lytle, *J. Chem. Phys.*, **76**(6), 15(1982).
  13. G. Meitzer, G. H. Via, F. W. Lytle, and J. H. Sinfelt, *J. Chem. Phys.*, **78**(5), 1(1983).
  14. G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, and J. H. Sinfelt, *J. Chem. Phys.*, **87**(11), 1 (1987).
  15. S. H. Oh, and J. E. Carpenter, *J. Catal.*, **98**, 178 (1986).
  16. Ming-Sing Tzou, Michiko Kusunok. Kijotaka Asakura, Haruo Kuroda G, Moretti, Wolfyang M. H. Sachtler, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5120 (1991).
  17. C. Henriques, P. Dufresne, C. Marcilly, and F. R. Ribeiro, *Appl. Catal.*, **21**, 169 (1986).
  18. A. Sachdev and Sachwank, in M. J. Phillips and M. Ternan(eds.) : *Proceedings, 9th International Congress on Catalysis, The Chemical Institute of Canada, Ottawa*, 1275 (1988).
  19. S. B. Ziemecki\*, J. B., Michel and G. A. Jones, "Reactivity of Solids", **2**, 187 (1986).
  20. G. B. Mc Vicker, J. J. Ziemiak, *Appl. Catal.*, **14**, 229 (1985).
  21. A. G. Graham, S. E. Wanke, *J. Catal.*, **68**, 1 (1981).
  22. X. K. Wang. and J. A. Schwarz, *Appl. Catal.*, **18**, 147 (1985).
  23. Y. J. Huang, S. C. Fung, W. E. Gates, and G. B. Mc Vicker, *J. Catal.*, **118**, 192 (1989).
  24. R. Bacaud, P. Bussiee and F. Figueras, *J. Catal.*, **69**, 399 (1981).
  25. R. Burch, *J. Catal.*, **71**, 384 (1981).
  26. G. T. Baronetti, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, M. A. Fritzler, and A. A. Casro, *Appl. Catal.*, **19**, 77 (1985).
  27. G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, S. C. Fung and J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2925 (1988).
  28. J. H. Sinfelt, G. H. Via, F. W. Lytle, and R. B. Greegor, *J. Chem. Phys.*, **75** (11), (1981).
  29. G. Ceitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, and J. H. Sinfelt *J. Chem. Phys.*, **78**, 15 (1983).
  30. G. Gomez, S. Fuentes, F. J. Fernandez, A. Camperio, and J. Ferreira, *J. Catal.*, **38**, 47 (1975).
  31. J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, **29**, 308 (1973).
  32. M. Chen, and L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **56**, 198 (1979).
  33. C. M. Grill, and R. D. Gonzalez, *J. Catal.*, **64**, 487 (1980).
  34. L. C. De Mencilal, J. P. Fraissard, and T. J. Ito, *Faraday Trans 1*, **78**, 403 (1982).
  35. E. W. Schapt, R. W. Creceley, B. C. Gates, and C. Dybowski, *J. Phys. Chem.*, **90**, 9 (1986).
  36. M. Boudart, M. G. Samant and R. Ryoo, *Ultramicroscopy*, **20**, 15 (1986).
  37. D. H. Ahn, J. S. Lee, M. Momura, W. M. Sachtler, G. Moretti, S. I. Woo, and R. Ryoo, *J. Catal.*, in press.
  38. J. L. Carter, G. B. Mc Vicker, W. Weissman, W. S. Kmak, and J. H. Sinfelt, *Appl. Catal.*, **3**, 327 (1982).
  39. J. M. Duir, *Hydro. Proc.*, **46** (9), 127 (1967).
  40. M. Verbeek, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **42**, 256 (1976).
  41. R. Burch, A. J. Mitchell, *Appl. Catal.*, **6**, 121 (1983).
  42. Yu. I. Yermakov, B. V. Kuznetsov and V. A. Zakharov. "Catalysis by Supported Complex", Elsevier, Amsterdam-Oxford-

- New York, P. 345 (1981).
43. T. M. Tri, J. P. Candy, P. Gallezot, J. Massardier, M. Primet, J. C. Vedrine and B. Imelik, *J. Catal.*, **79**, 396 (1983).
  44. Y. Yashu, Guo Xiexitan, L. Huimin, D. Maicun, and L. Zhiyin, in Delmon, Grange, Jacobs, Poncelet (eds.) : Preparation of Catalysts IV, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 701 (1989).
  45. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw-Hill, New York, 1980.
  46. G. A. Mills, F. W. Steffgen, *Catal. Rev.*, **8**, 159 (1973).
  47. G. C. A. Schuit, B. C. Gates, *Chem Tech.*, 556 (1983).
  48. A. Ramachandran and D. K. Chakrabarty, *Appl Catal.*, **42**, 229 (1988).
  49. H. C. Foley and A. J. Hong, J. S. Brinen, S. F. Allard, and A. J. Garratt-Reed, *Appl Catal.*, **61**, 351 (1990).
  50. P. Lööf, B. Kasemo, L. Bjömkvist, S. Andersso, and A. Frested, "Catalysis and Automotive Pollution Control II", Amsterdam, 253-273 (1991).
  51. W. C. Mecker, M. D. Wardinsky, P. C. Clemmer, and R. B. Breneman, in M. J. Phillips and M. Terman (eds.) : Proceedings, 9th International Congress on Catalysis, The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1106 (1988).
  52. J. A. Anderson, C. H. Rochester, *Catalysis Today*, **10**, 275 (1991).
  53. M. M. McClory, and R. D. Gonzalez, *J. Phys. Chem.*, **90**, 628 (1986).
  54. F. C. M. J. van Delft, G. H. Vurens, M. C. Angevaare-gruter and B. E. Nieuwenhuys, in A. Crucq and A. Frennet (eds.) : Catalysis and Automotive Pollution Control, 229 (1987).