

## 1-butene의 골격 이성질화 반응에 있어서의 Iso-butene 수율 제고를 위한 촉매 특성 개발

김진걸

순천향대학교 공과대학 화학공학부  
(1996년 9월 16일 접수, 1997년 3월 3일 채택)

### Development of Catalytic Characteristics for Enhancement of Iso-Butene Yield in Isomerization of 1-butene

Jin Gul Kim

Dept. of Chem. Eng., Soonchunhyang Univ., Asan 337-745, Korea  
(Received September 16, 1996, Accepted March 3, 1997)

**요 약 :** Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매계에서의 50°C 등은 환원 실험에서 hydrogen spillover는 소성 온도가 증가함에 따라 더욱 빠른 속도로 진행된다. 이는 Pt 표면위에 형성되는 overlayer에 기인하는 것임을 TEM과 CO chemisorption 측정으로 알 수 있었다. 1-butene의 iso-butene으로의 골격이성질화 반응 mechanism은 carbonium ion의 형성과 methyl기의 골격 치환의 2 step으로 알려져 있다. Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매계에서 약 250°C에서 calcination하면 iso-butene 수율이 증가한다. 이는 PtCl<sub>x</sub> precursor 내에 존재하는 chlorine의 감소에 의한 것과 overlayer 생성에 따라 Pt 표면으로부터 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>로의 hydrogen spillover의 증가에 의한 것으로 추측된다.

**Abstract :** The isothermal reduction on Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> at 50°C demonstrates that the rate of hydrogen spillover is increased as calcination temperature increases. That is due to the overlayer formation over the surface of Pt crystallites, investigated by TEM and CO chemisorption. It is known that reaction mechanism of skeletal isomerization of 1-butene into iso-butene is composed of 2 step such as formation of carbonium ion and isomerization of methyl group. It is expected that the increase of i-butene yield after calcination at 250°C is due to increased rate of hydrogen spillover coming from first, overlayer formation over Pt surface and second, chlorine lessening from PtCl<sub>x</sub> precursor.

#### 1. 서 론

4-메틸납과 4-에틸납 등의 납 화합물은 가솔린과 혼합시 옥탄가를 증가시켜 연소 연비를 향상시키지만 심각한 대기오염 및 환경오염 문제를 유발한다. 반면 Methyl Tertiary Buthyl Ether (MTBE)는 가솔린의 옥탄가를 향상시키는 물론 휘발도, 가솔린과의 혼화성, 저장 안정성등이 뛰어나며 자동차 배기가스중 일산화탄소, 탄화수소, 다핵 방향족 화합물과 같은 오염물질을 감소시키는 생태학적 이점을 가지는 등 환경오염 문제를 해

결하는데 큰 역할을 한다.

MTBE의 수요는 1990년 미국이 대기정화법(Clean Air Act)를 제정한 이후로 가솔린에 납물질의 사용을 금지하는 무연화 추세에 따라, 그 수요가 최근 5~6년간 폭발적으로 신장하고 있다[1, 2]. 경제적 부가가치가 높은 가솔린 옥탄가 향상제인 MTBE의 원료로는 methanol과 i-butene이 요구되는데, 이중 i-butene은 n-butene의 골격 이성질화 반응에 의하여 제조된다.

I-butene의 수율은 상압 공정시 온도의 함수에 의해 제한되며 부반응이 없을 경우 열역학적 평형상태에서

최대 수율에 도달하게 된다. 1-butene의 iso-butene으로의 골격이성질화 반응은 발열반응으로서 열역학적으로 저온에서 최고수율을 나타내며 반응 결정단계로는 carbonium 이온의 형성과 생성된 이온의 골격 이성질화에 따른 iso-butene 생성의 2단계로 보고되어 있으며 산점이 iso-butene의 생성량을 조절하는 것으로 알려져 있다[3, 4, 5].

기존 발표된 산처리된 silica-alumina, fluorinated zeolite, sulfonated alumina를 사용한 공정은 반응수율이 저온(100°C)에서는 낮고 고온(400°C)에서 우수하나, 반응이 고온에서 이루어짐에 따라 열역학적인 제한으로 최대 수율이 낮고 부산물이 필연적으로 발생하며 촉매의 비활성화가 빨리 일어나는 공정상의 취약점을 내포하고 있다. 한편, Pt/MoO<sub>3</sub>를 담지한 촉매는 hydrogen spillover 현상에 의하여 저온(100°C)에서 반응수율이 높고 부산물의 생성을 제거할 수 있다[6].

이에 따라, 본 연구는 저온 반응조건에서 우수한 iso-butene 수율을 나타내는 Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매의 표면 특성 변화를 체계화 하기 위하여, 골격 이성질화 반응, 등온 환원반응의 반응 mechanism에 따라 촉매 표면이 어떻게 변화하는가를 transmission microscopy, CO chemisorption 등의 기법을 사용하여 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매

Aldrich Co.의 Ammonium heptamolybdate(AHM)를 SiO<sub>2</sub>에 함침한 후 furnace에서 500°C 하에 10시간 이상 소성하여 SiO<sub>2</sub> 표면위에 orthorhombic 상의 MoO<sub>3</sub>가 SiO<sub>2</sub> nm<sup>2</sup>당 5 atom Mo를 형성하는 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>를 제조하였다[7]. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O(Aldrich Co.)를 Pt 1%의 구성비로 MoO<sub>3</sub>에 함침한 후 100°C에서 12시간 이상 건조시켰다. 실험에 사용된 촉매는 Pt%, Pt precursor의 화학적 상태, 소성 온도의 종류에 따라 Table 1 과 같이 구분된다. 첫째, MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매중의 Pt 함량을 1%, 0.28%로 소성한 촉매군, 둘째, MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매중의 PtCl<sub>x</sub> pre-

Table 1. Catalyst for Skeletal Isomerization of 1-butene into i-butene

Content	Parameter	Loading
Pt/MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	PtCl <sub>6</sub> content	1% Pt, 0.28% Pt
Pt/MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Chemical state	PtCl <sub>6</sub> , PtCl <sub>4</sub>
Pt/MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Calcination Temp	50°C ~ 450°C

cursor로서 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O(Aldrich Co.) 및 PtCl<sub>4</sub> 중의 Pt 함량을 1%로 조정한 촉매군, 셋째, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O(Aldrich Co.)를 사용하여 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 중의 Pt의 양을 1%로 소성한 촉매군으로 구성된다.

## 2.2. Experimental Method

### 2.2.1. XRD

AHM이 500°C에서 10시간 동안 소성후 orthorhombic 상의 MoO<sub>3</sub>로 전환된 것을 확인하기 위하여 XRD를 사용하였다. 소결된 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>를 분말 상태로 제조한 후 back-filling 방법으로 x-ray angle(2θ)를 8~33 degree 까지 변화하여 측정하였다. 촉매 구조의 판단은 XRD card file로부터 확인되었다.

### 2.2.2. TEM

소성 온도 변화에 따른 촉매 표면의 변화를 관찰하기 위하여 TEM (Model Jeol100 CX)이 사용되었다. 100KV, 250000 배율 하에 촉매의 관측 부분을 400°C에서 공기로 처리하기 전과 후를 모두 관찰하였다.

### 2.2.3. 등온 환원반응과 CO chemisorption

등온 환원반응 실험은 촉매 100mg, 0.5% H<sub>2</sub>/99.5% N<sub>2</sub>, 30 sccm, 50°C에서 진행되었으며, 연속하여 He gas 로 200°C에서 처리한 후 CO chemisorption이 진행되었다.

### 2.2.4. 골격 이성질화 반응

골격이성질화 반응에는 촉매 100 mg이 사용되었으며 Union Gas Co.의 1.000% 1-butene, 99.000% N<sub>2</sub>로 구성된 순도 99.999%의 혼합 가스를 반응 가스로 사용하였다. Mass flow controller로 30cm<sup>3</sup>/min, 1기압 조건하에 반응온도를 승온하여 각 반응온도에서의 전환율을 측정하였으며 실제 유량은 bubble meter로 재 점검하였다. 1-butene 농도 변화에 따른 반응 수율을 조사하기 위하여 10.000% 1-butene, 90.000% N<sub>2</sub>로 구성된 순도 99.999%의 혼합가스를 반응 가스로 사용하였다. 실험에 따른 반응물 및 생성물은 Alltech N-Octane/Porasil C 80/100 column을 장착한 영인 gas chromatograph 680D 및 영인 520B 적분기를 사용하여 분석하였다. 표준 시료는 현대정유의 HP gas chromatogram 결과와 Matheson Co.의 표준 i-butene을 사용하여 재점검하였다.

## 3. 결 과

반응에 사용된 시료의 XRD는 Fig. 1과 같으며 소결

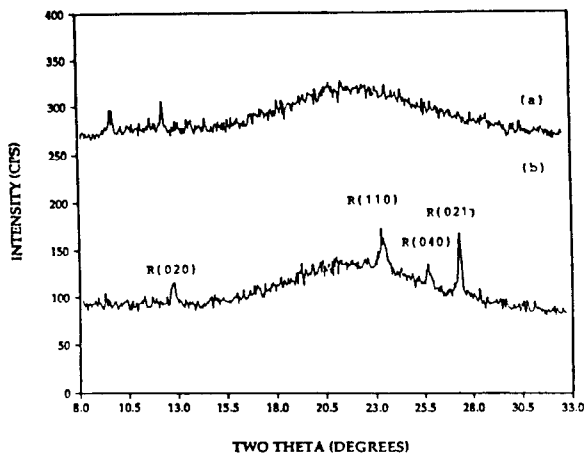


Fig. 1. X-ray powder diffraction (a) precursor/SiO<sub>2</sub>, (b) orthorhombic MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

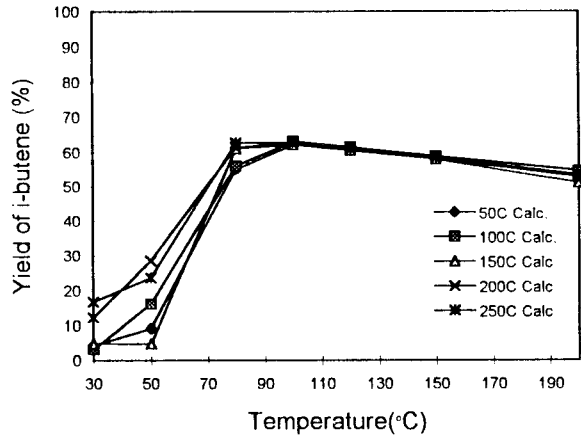


Fig. 2. Effect by calcination at lower temperature.

전의 Fig. 1-a의 ammonium heptamolybdate/SiO<sub>2</sub>는 500°C에서 소결 후 Fig. 1-b의 orthorhombic상의 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>로 전환됨을 알 수 있다. Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매의 소성 온도에 따른 골격 이성질화 반응 결과는 Fig. 2와 Fig. 3에 나타난다. Fig. 2에서는 저온 범위인 50°C~250°C에서 1시간 동안 소성과정을 거친 시료중 소성 온도 200°C 이상 온도에서 소성을 거친 시료가 반응 온도 30°C~110°C에서 가장 우수한 반응 수율을 나타낸다. Fig. 3에서는 고온 범위인 250°C~450°C에서 1시간 동안 소성과정을 거친 시료중 소성 온도 250°C~300°C에서 처리를 거친 시료가 반응 온도 30°C~110°C에서 가장 우수한 반응 수율을 나타내는 것으로 나타난다. 따라서 250°C에서 소성된 촉매가 80°C 이하에서 i-butene 수율이 가장 높은 것으로 나타나며 450°C 이상의 온도에서 소성을 거친 시료는 반응 수율이 저하 하는 것을 볼 수 있다.

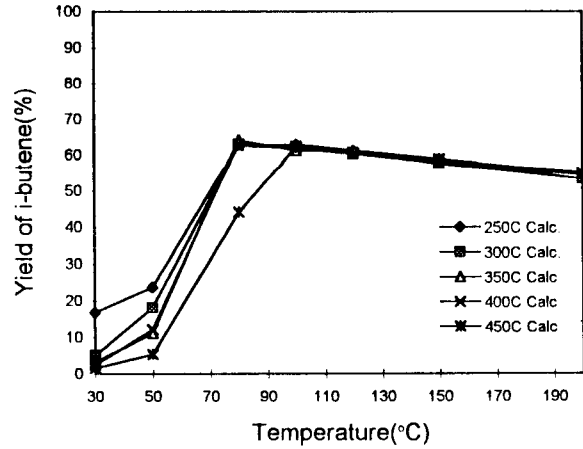


Fig. 3. Effect by calcination at higher temperature.

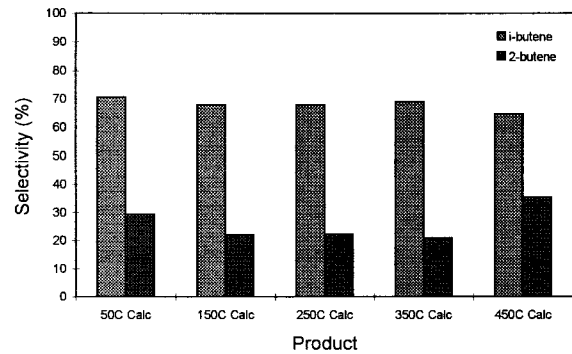


Fig. 4. Effect of calcination on selectivity at 80°C.

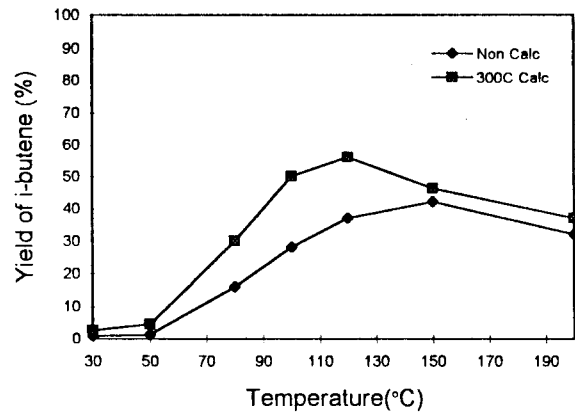


Fig. 5. Effect of calcination at higher concentration of 1-butene.

반응 온도 80°C에서 소성온도에 따른 생성물의 선택도가 Fig. 4에 도시되었다. 50°C에서 소성된 시료는 i-butene 선택도 i-butene 70%, 450°C에서 소성된 시료는 i-butene 선택도가 65%로서 i-butene 선택도는 소성 온도 조건에 관계 없이 거의 일정한 것으로 나타난다.

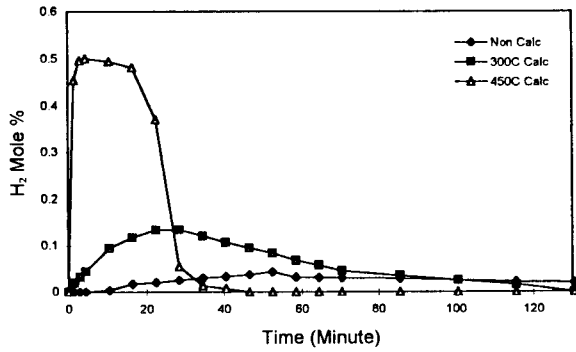


Fig. 6. Isothermal reduction at 50°C.

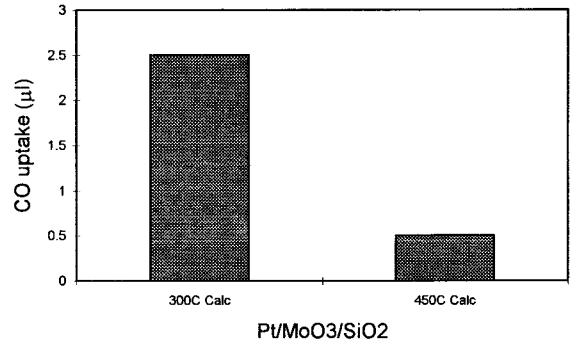
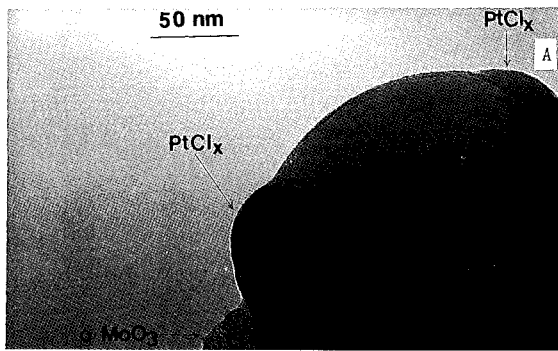
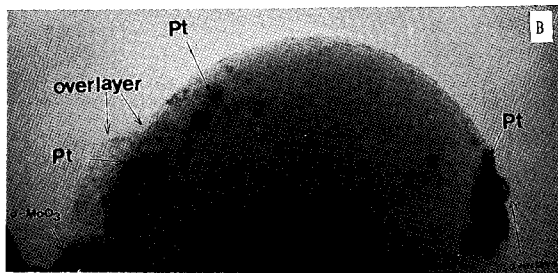


Fig. 8. CO chemisorption after isothermal reduction.



(a)



(b)

Fig. 7. Effect of calcination on morphology of Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (a) Amorphous precursor before calcination, (b) Overlayer formation over Pt crystallites after calcination at 400°C.

다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 더욱 높은 1-butene 반응 조건(10% 1-butene, 30cm<sup>3</sup>/min)에서 300°C에서 소성된 시료가 소성 과정을 거치지 않은 시료에 비하여 실험 반응온도 30°C~200°C의 모든 범위에서 더욱 높은 반응 수율을 나타내는 것을 볼 수 있다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 50°C에서의 등온 환원 실험시 더욱 높은 온도에서 소성된 시료일수록, 반응 초기

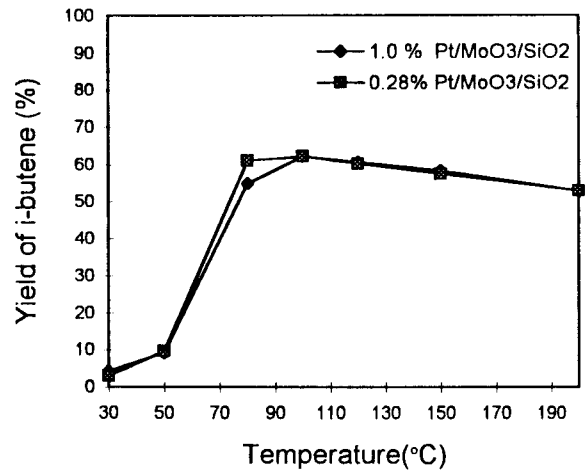


Fig. 9. Effect by loading of PtCl<sub>6</sub> precursor on i-butene yield.

시간인 5분 동안 더욱 빠른 수소 환원 속도를 보이며 전체 실험 시간 동안의 총괄 수소 환원량이 증가하는 것으로 나타난다. Fig. 7의 (a)에 도시된 바와 같이 50°C에서 소성된 시료는 PtCl<sub>x</sub> precursor가 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 표면 위에 형성되어 있는 것을 관찰 할 수 있다. 상기 시료를 400°C에서 1시간 동안 소성 후 재조사할 시 Fig. 7-b에 나타난 바와 같이 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 담체 위의 Pt crystallite 표면 위에 얇은 막이 형성되고 이로 인하여 반응 gas에 노출된 Pt crystallite 표면이 줄어드는 것을 발견할 수 있었다.

Fig. 8에 나타난 바와 같이 소성과정에 의하여 변화하는 Pt 표면을 계량화하기 위하여 상온 조건에서 Figure 6의 등온 환원 실험 후에 He으로 200°C에서 2시간 동안 처리한 후 CO chemisorption이 실행되었다. 이에 따르면 300°C에서 소성된 시료중 Pt 표면 위에 흡착된 CO량은 2.5ml로서 450°C에서 소성된 시료의 Pt 표면 위에 흡착된 CO양 0.5ml 보다 많은 것으로 나타난다. 따라서 소성 전과 후에 Pt 표면적이 감소하는 것을 CO 흡착량

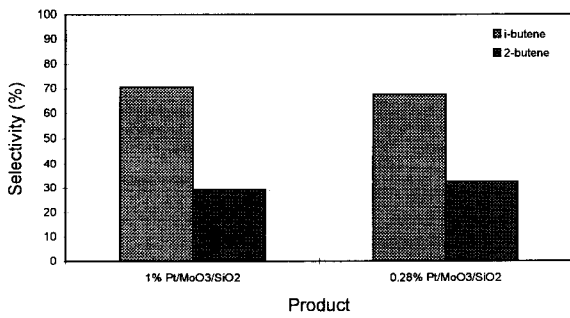


Fig. 10. Effect of loading of PtCl<sub>6</sub> precursor on selectivity at 80°C.

의 감소에 의하여 자료화 할 수 있었다[7].

반면 Fig. 9에 도시한 바와 같이 PtCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O를 Pt precursor로 사용하여 Pt의 담지량을 1%, 0.28%로 조정 한 시료의 반응 수율은 거의 동일 한 것으로 나타났으며 이에 따른 반응 온도 80°C에서의 생성물 선택도는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 Pt 함량에 관계 없이 i-butene 70%, 2-butene 30%인 것으로 나타난다.

Pt precursor의 화학적 상태에 따른 반응 수율은 Fig. 11에 나타나 있다. 1% Pt 량이 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 위에 담지되도록 시료를 동일 조건에서 소성한 후의 반응 수율은 PtCl<sub>x</sub> precursor 중의 Cl 량이 작은 PtCl<sub>4</sub>/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 시료가 더욱 높은 i-butene 수율을 나타내는 것을 관측 할 수 있다. Fig. 12에 나타난 바와 같이 PtCl<sub>4</sub> precursor를 담체위에 사용한 시료의 반응 선택도는 PtCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O precursor를 담체위에 사용한 시료의 반응 결과와 비교하여 볼 시, 더욱 높은 i-butene 선택도를 보이는 것으로 나타난다. 이에 따르면 PtCl<sub>4</sub>/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 시료의 i-butene 선택도 60%, PtCl<sub>6</sub>/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 시료의 i-butene 선택도 50%로서, PtCl<sub>x</sub> precursor 중의 Cl 양이 작은 PtCl<sub>4</sub>/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 시료가 더욱 높은 i-butene 선택도를 나타내는 것을 관측할 수 있다.

#### 4. 고 찰

n-butene의 iso-butene으로의 골격이성질화 반응은 발열반응으로서 열역학적으로 저온에서 최고수율을 나타내며 반응 mechanism은 carbonium ion의 형성과 methyl기의 골격 치환에 따른 2 step으로 규정된다(3). 산점이 강한 zeolite 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 촉매는 산점에 의하여 i-butene을 생성하지만, Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매는 hydrogen spillover 속도 증가에 의한 carbonium ion의 생성단계가 iso-butene 이성질화 반응의 속도 결정 단계이며, car-

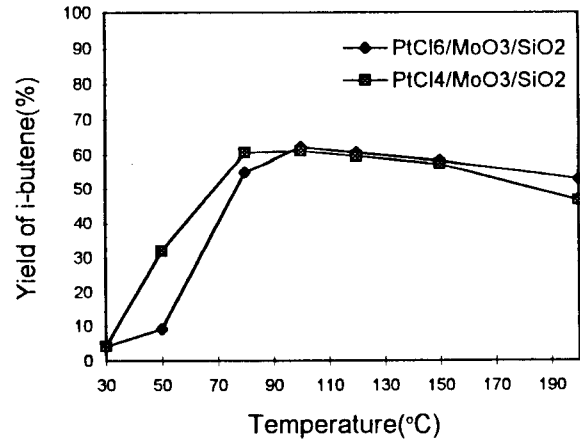


Fig. 11. Effect of chemical state of PtCl<sub>x</sub> precursor on i-butene yield.

benium ion 형성에 따른 iso-butene 생성 단계는 속도 결정 단계가 아닌 것으로 보고된다[6]. 따라서 속도 결정 단계의 반응 속도를 증가시키면 이에 따른 i-butene 수율 증가를 예측할 수 있으므로, 1-butene이 Pt 표면에 흡착되어 형성하는 carbonium ion 생성과 이에 따라 Pt 표면에 흡착 후 해리된 수소의 담체로의 이동 단계 속도(hydrogen spillover)를 조절하여 반응 수율을 증가시킬 수 있을 것으로 예측된다.

Hydrogen spillover로 명명되는 Pt 표면으로부터 담체로 이동되는 해리된 수소의 이동 속도는 Pt/MoO<sub>3</sub>에서는 calcination 온도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 보고되었다[8, 9, 10, 11]. Pt/MoO<sub>3</sub>촉매의 소성온도에 따른 등온 환원 실험 및 이에 따른 백금 분산도 및 Pt 표면 위에 형성되는 MoO<sub>3</sub> overlayer는 이미 발표되었다[12].

Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>에서는 Fig. 6에 제시된 바와 같이 소성 온도가 증가함에 따라 수소 이동 속도와 이동량 역시 증가하는 hydrogen spillover 현상이 Fig. 2에 제시된 바와 같이 소성 온도의 증가에 따라 i-butene 수율이 증가의 원인인 것으로 사료된다. 이와는 대조적으로 Fig. 3에서는 소성온도가 증가함에 따라 i-butene 생성 수율이 감소하는데, Fig. 7의 TEM 결과와 Fig. 8의 CO chemisorption 결과에 나타난 바와 같이 Pt 표면이 MoO<sub>3</sub> 담체로부터의 얇은 막으로 도포됨에 따라 Pt 표면이 반응 gas를 흡착할 수 있는 면적이 감소하고, 이에 따라 반응 gas인 1-butene의 흡착량 감소에 따른 carbonium ion 전환량 감소에 기인하는 것으로 추측된다. Pt/MoO<sub>3</sub> 촉매에서 50°C부터 400°C까지 소성온도에 따른 overlayer 형성과정은 ESCA를 사용하여 Pt/Mo 및 CO chemisorption을 사용하여 측정되었으며 논문에 발표되었다[2].

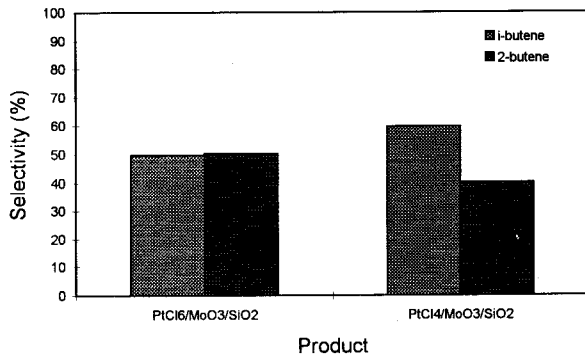


Fig. 12. Effect of chemical state of PtCl<sub>x</sub> precursor on selectivity at 50°C.

Fig. 5에 나타난 바와 같이, 더욱 높은 1-butene 농도에서도 300°C에서 소성된 시료가 더욱 높은 i-butene 수율을 나타내며, 이는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 소성 온도에 따른 hydrogen spillover 속도의 증가가 반응 속도를 결정하기 때문인 것으로 추측된다.

Fig. 11에 나타난 바와 같이 PtCl<sub>x</sub> precursor 중 Chlorine의 양이 감소 함에 따라 i-butene 생성 수율이 증가하는데, 상기 결과는 PtCl<sub>6</sub>와 PtCl<sub>4</sub> 중 PtCl<sub>4</sub>를 precursor로 사용한 PtCl<sub>x</sub>/MoO<sub>3</sub> 촉매에서 Chlorine의 양이 감소함에 따른 hydrogen spillover 속도의 증가와 비례한다는 결과[12]와 일치하는 것으로 판단된다. Fig. 12에 나타난 바와 같이 i-butene 수율 차가 가장 큰 반응 온도 50°C에서 Cl 함량이 적은 PtCl<sub>4</sub> precursor로 제조된 시료가 PtCl<sub>6</sub> precursor를 사용하여 제조된 시료와 비교하여 생성물 중 i-butene 선택도가 더욱 높은 것으로 나타나는 데, 이는 Cl의 양이 작을수록 Pt 표면으로부터 담체로 이동되는 수소 이동 속도 증가에 따라 담체의 표면 산도가 증가하여 i-butene 생성 형성이 더욱 쉽게 이루어 지기 때문인 것으로 추측된다.

PtCl<sub>6</sub> precursor의 함침량의 변화에 따른 i-butene 생성 수율은 Fig. 9에 나타나 있는 바와 같이 PtCl<sub>6</sub> precursor의 함침량의 변화에 관계없이 일정한 것으로 나타나며, 발표된 논문에 따르면 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>XH<sub>2</sub>O precursor를 함침하여 제조된 PtCl<sub>x</sub>/MoO<sub>3</sub> 촉매 제조시 백금 loading량이 변화하여도 hydrogen spillover 속도 및 환원량은 변화가 없다는 결과와 일치하는 것으로 보고된다[10, 13]. 이에 따르면, 백금 표면적의 변화는 spillover 속도에 영향을 미치지 않으며, 백금과 MoO<sub>3</sub>간의 접촉 길이가 spillover 속도를 결정하는 것으로 보고되었다[10, 13]. 따라서 일정한 hydrogen spillover 속도에 따라 담체의 표면 산도 역시 변화하지 않을 것으로 추측되므로, i-butene 선택도가 PtCl<sub>6</sub> precursor의 함량에 관계 없이 거의 동일한 것으로 사료된다.

PtCl<sub>6</sub> precursor의 담지량에 따른 i-butene 생성 수율은 Fig. 10에 나타난 바와 같이 반응 온도 80°C에서 생성물의 선택비는 PtCl<sub>6</sub> 함량에 관계없이 일정한 것으로 나타나는데, 이는 PtCl<sub>6</sub>/MoO<sub>3</sub> 촉매에서 PtCl<sub>6</sub> precursor의 함침량을 변화시켜 담지하여도 수소의 Pt 표면에서 담체로의 수소 이동 속도는 변화하지 않는 것으로 보고되는 결과[13]와 일치하는 것으로 나타난다.

## 5. 결 론

1) 약 250°C에서 Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매의 소성은 i-butene 수율을 증가시킨다.

2) Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 시료의 제조시 PtCl<sub>x</sub> precursor 중의 Cl의 감소와 소성에 따른 Pt crystallites 표면에 생성되는 overlayer의 형성에 따른 증가된 hydrogen spillover가 i-butene 수율을 증가시킨다.

## 감 사

본 연구는 순천향대학교 1995년도 자체 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. *Oil and Gas Journal*, May 24, 54(1993).
2. Haggin, J., *Chemical and Engineering News*, Oct. 25(1993).
3. Szabo, J. and Perrotey, J., *J. of Molecular Catalysis*, **67**, 79(1991).
4. Pzantoja, A., Sarrin, J., Gonzalez, L., Noguera, O., Perez Zurita, M. J., Galavis, J. L. and Goldwasser, J., *J. Catal.* **142**, 110(1993).
5. Ponc V. and Cheng, Z. X., *J. Catal.* **148**, 607 (1994).
6. 김진걸, *공업화학*, **7**, 861(1996).
7. Thomas R., et al., *J. Catal.* **84**, 275 (1983).
8. Sermon, P. A. and Bond, G. C., *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, **76**, 8(1976).
9. Fripiat, J. J., Erre, R. and Van Damme, H., *Surface Science*, **54**, 365(1983).
10. Levy, R. B. and Boudart, M., *J. Catal.* **32**, 304 (1974).
11. Bond, G. C. and Tripathi, J. B. P., *J. Less-Common Metal.* **36**, 31(1974).
12. Kim, J. G. and Regalbuto, J. R., *J. Catal.* **139**, 153(1993).
13. Kim, J. G. and Regalbuto, J. R., *J. Catal.* **139**, 175 (1993).