

## 이산화탄소의 접촉수소화반응을 통한 탄화수소의 합성에 관한 연구

박 영 권 · 박 광 천 · 정 광 은 · 전 종 기 · 임 선 기 · 이 동 근\*

한국과학기술원 화학공학과, \*경상대학교 화학공학과  
(1996년 12월 6일 접수, 1996년 12월 26일 채택)

### A Study on the Synthesis of Hydrocarbon through Carbon Dioxide Hydrogenation

Young-Kwon Park, Kwang-Cheon Park, Kwang-Eun Jeong, Jong-Ki Jeon,  
Son-Ki Ihm, and Dong-Keun Lee\*

Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea  
\*Dept. of Chem. Eng., Res. Inst. of Environ Prot., Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea  
(Received December 6, 1996, Accepted December 26, 1996)

**요 약 :** Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>와 MFI계열의 제올라이트(HZSM-5, H-Ga-Silicate, H-Fe-Silicate)로 이루어진 혼성촉매상에서 이산화탄소 접촉수소화반응을 수행하였다. MFI계열의 제올라이트중 브뢴스테드 산점양이 가장 많은 HZSM-5를 포함한 혼성촉매가 가장 높은 C<sub>2</sub>+ 탄화수소 수율을 나타내었다. HZSM-5를 포함한 혼성촉매 중에서는 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비가 낮을수록, 이온교환 시간이 많을수록 즉 브뢴스테드 산점의 양이 많을수록 C<sub>2</sub>+ 탄화수소에 대한 수율이 높았다. HZSM-5에 금속이온을 이온 교환 하였을 경우, HZSM-5  $\approx$  Ga/HZSM-5 > Zn/HZSM-5의 순서로 활성이 높았는데 이 또한 브뢴스테드 산점수가 많을수록 활성이 증가하였다.

**Abstract:** Carbon dioxide hydrogenation reaction was carried out over hybrid catalyst composed of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> and MFI zeolites such as HZSM-5, H-Ga-Silicate and H-Fe-Silicate. The hybrid catalyst composed of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalyst and HZSM-5 showed the highest yield and selectivity to C<sub>2</sub>+ hydrocarbon, which seemed to be due to the largest amount of Brønsted acid sites. Higher yield to C<sub>2</sub>+ hydrocarbon was obtained over HZSM-5 with lower SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio and also with longer ion exchange time, which showed larger amount of Brønsted acid sites, respectively. When a metal ion was exchanged into HZSM-5, the highest yield to C<sub>2</sub>+ hydrocarbon was obtained with descending order Ga/HZSM-5  $\approx$  HZSM-5 > Zn/HZSM-5, i.e., with the amount of Brønsted acid sites.

#### 1. 서 론

현재 지구환경보존의 차원에서 지구 온난화를 유발하는 기체들의 방출에 대한 규제가 시작되고 있다. 지구 온난화를 유발하는 여러 기체(CO<sub>2</sub>, CFC, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>) 중 이산화탄소에 의한 영향이 55% 이상의 큰 비중을 차지하는 것으로 밝혀져 이산화탄소가 지구

온난화를 일으키는 주범으로 여겨지고 있다. 따라서 이산화탄소의 제거와 이의 회수 및 이용에 관한 적극적인 대비가 필요하다. 이를 위해 이산화탄소를 고정화시키는 여러 가지 방법이 있으나 현재까지 가장 실현가능성이 있는 이산화탄소의 저감책은 촉매화학적 방법이다. 즉 화력발전 등으로부터 주로 배출되는 이산화탄소를 농축, 분리, 회수한 다음 이를 접촉수

소화하여 메탄올, 에탄올 등의 합산소화합물로 변환하거나 이것을 보다 고성능 탄화수소계 연료 또는 고가치 화합물로 변환하는 것 등이 효과적이다. 특히 이산화탄소의 수소화 반응을 통하여 C<sub>2</sub>+ 탄화수소를 직접 합성하는 방법이 새로 주목을 받고 있다[1-8].

특히 기존의 FTS(Fischer-Tropsch Synthesis) 방법을 사용할 경우에는 메탄에 대한 선택도가 높기 때문에 다른 방법-메탄올 합성 촉매와 메탄올 전환촉매(Methanol-to-Gasoline, MTG)를 결합하여 C<sub>2</sub>+ 탄화수소를 직접 합성하는 시스템-이 연구 되어졌다. 즉 메탄올 합성 촉매에서 메탄올을 생산하고 이 생성된 메탄올이 인접한 메탄올 전환촉매 상에서 탄화수소로 바로 전환하는 것이다. 이 시스템에는 두 가지 방법이 있다. 즉, 메탄올 합성촉매와 전환촉매로 이루어진 혼성촉매를 사용하여 단일 반응기에서 반응을 수행하거나[1-6], 각각의 촉매를 가진 두 개의 연속적인 반응기에서 반응을 수행할 수가 있다[7, 8].

이 중 Jeon 등[6]은 메탄올 합성촉매인 Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>와 메탄올 전환촉매인 SAPO로 이루어진 혼성촉매에서 높은 C<sub>2</sub>+ 탄화수소 수율을 얻었다. 그러나 MTG 반응에 활성이 높은 것으로 알려진 HZSM-5를 메탄올 전환 촉매로 사용했을 때는 그다지 높은 활성을 나타내지 않았으며 이는 HZSM-5의 강한 수소 전이 능력에 기인하는 것으로 보고되었다[3, 6].

본 연구에서는 혼성촉매중 메탄올 전환 촉매로 MFI계 제올라이트를 선택하여 반응활성과 촉매 특성간의 상관관계를 조사하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매제조

Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>(60:30:10wt%) 전구체는 공침법을 사용하여 제조하였다. MFI계 제올라이트는 수열합성법을 사용하여 제조하였다. 제조된 MFI계 제올라이트는 550℃에서 공기 분위기하에서 6시간 소성하였다. 소성한 Na form의 제올라이트는 1M NH<sub>4</sub>Cl을 사용하여 H form으로 전환하였다. 전환된 제올라이트 역시 550℃에서 6시간 공기 분위기하에서 소성하였다. Ga/HZSM-5, Zn/HZSM-5는 각각의 금속 nitrate를 사용하여 HZSM-5에 이온교환시켜 제조하였다.

혼성촉매는 Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>와 제올라이트를 무게비로 1:1로 물리적으로 혼합하여 제조하였다.

### 2.2. 촉매 특성화

질소 흡착법, N<sub>2</sub>O 적정법을 통하여 메탄올 합성 촉매의 표면적과 구리 비표면적을 측정하였다. XRD, SEM을 이용하여 촉매의 결정구조를 확인하였다. 그리고, 제올라이트 촉매의 산특성을 알기 위하여 암모니아 흡착 TPD실험을 행하였다.

### 2.3. 반응실험

혼성촉매 1g을 반응기에 충전한 후 280℃에서 환원한 후 반응 기체의 유량을 조절하여 흘리면서 일정 압력(28기압)까지 올린 후, 이산화탄소 수소화 반응을 250℃~400℃범위의 온도에서 수행하였다. 이때 TCD와 FID가 부착된 GC(HP 5890 II)에서 on-line으로 반응기를 통하여 나온 반응 생성물을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

여러 종류의 MFI 계열의 제올라이트들에 대한 MTG 반응실험을 수행한 결과를 Table 1에 나타내었다. 방향족에 대한 활성의 증가는 H-Ga-Silicate > HZSM-5 > H-Fe-Silicate 순이고, 올레핀에 대한 선택도는 H-Fe-Silicate > H-Ga-Silicate > HZSM-5 순으로 나타났다. 이처럼 MFI 계열의 제올라이트는 메탄올 전환 반응에 높은 활성을 나타냄을 알 수 있다.

Table 1. Product Distribution of Methanol Conversion over MFI-type Catalysts

| Catalysts   | HZSM-5 | Fe-silicate | Ga-silicate |
|---|--------|-------------|-------------|
| MeOH conv.(%)   | 100    | 100         | 100         |
| Selectivity(wt.%)   |        |             |             |
| CO + CO <sub>2</sub>  |        |             |             |
| DME   | -      | -           | -           |
| C <sub>1</sub>  | 0.3    | 1.2         | 1.3         |
| C <sub>2</sub> <sup>=</sup>   | 8.9    | 2.3         | 3.8         |
| C <sub>2</sub>  | -      | -           | -           |
| C <sub>3</sub> <sup>=</sup>   | 13.4   | 36.4        | 24.9        |
| C <sub>3</sub>  | 7.3    | -           | -           |
| C <sub>4</sub> <sup>=</sup>   | 6.7    | 16.6        | 12.2        |
| C <sub>4</sub>  | 13.8   | -           | -           |
| C <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 10.6   | 18.5        | 13.1        |
| Aromatics   | 39.0   | 21.6        | 40.7        |
| C <sub>2</sub> <sup>=</sup> +C <sub>3</sub> <sup>=</sup> +C <sub>4</sub> <sup>=</sup> | 29.0   | 55.3        | 40.9        |

Reaction condition : 400℃, 1 atm

**Table 2.** CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Hybrid Catalysts Composed of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> and Metallosilicates

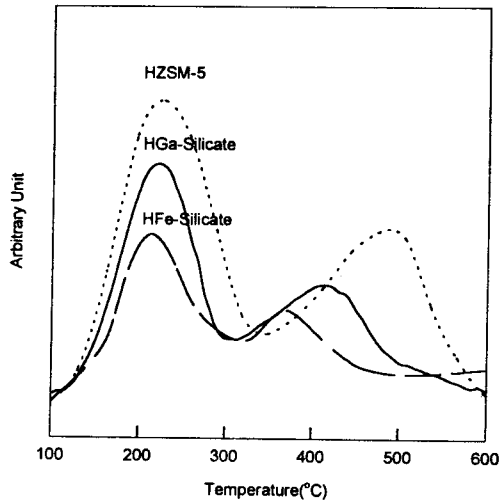
| Catalyst                      | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ HZSM-5 | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ H-Fe-Silicate | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ H-Ga-Silicate |
|-------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| CO <sub>2</sub> conv. (%)     | 37.0                                | 38.5                                       | 39.9                                       |
| Yield (wt. %)                 |                                     |  |  |
| H.C.                          | 2.2                                 | 0.6  | 0.7  |
| CO                            | 33.5                                | 36.8                                       | 38.4                                       |
| MeOH                          | 1.2                                 | 1.1  | 0.9  |
| DME                           | -                                   | -  | -  |
| H.C. Selectivity<br>(wt. %)   |                                     |  |  |
| C <sub>1</sub>                | 7.8                                 | 64.0                                       | 29.1                                       |
| C <sub>2</sub>                | 90.9                                | 30.8                                       | 68.6                                       |
| C <sub>3</sub>                | 1.3                                 | 5.2  | 2.3  |
| C <sub>4</sub>                | -                                   | -  | -  |
| C <sub>5</sub>                | -                                   | -  | -  |
| C <sub>6+</sub>               | -                                   | -  | -  |
| C <sub>2+</sub> yield (wt. %) | 2.0                                 | 0.2  | 0.5  |

Pressure 28atm, Temperature 400°C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3,  
W/F = 20g-cat·h/mol

**Table 3.** CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Hybrid Catalysts Composed of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> and ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio)

| Catalyst                      | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ HZSM-5(70) | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ HZSM-5(100) | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ HZSM-5(400) |
|-------------------------------|---|--|--|
| CO <sub>2</sub> conv.(%)      | 38.4                                    | 38.8                                     | 38.9                                     |
| Yield(wt. %)                  |   |  |  |
| H.C.                          | 2.7                                     | 2.0                                      | 0.6                                      |
| CO                            | 34.7                                    | 35.7                                     | 37.4                                     |
| MeOH                          | 1.0                                     | 1.1                                      | 0.9                                      |
| DME                           | -                                       | -  | -  |
| H.C. Selectivity<br>(wt. %)   |   |  |  |
| C <sub>1</sub>                | 18.1                                    | 21.7                                     | 24.8                                     |
| C <sub>2</sub>                | 76.4                                    | 72.4                                     | 70.9                                     |
| C <sub>3</sub>                | 4.5                                     | 5.9                                      | 4.2                                      |
| C <sub>4</sub>                | 0.8                                     | -  | -  |
| C <sub>5</sub>                | 0.2                                     | -  | -  |
| C <sub>6+</sub>               | -                                       | -  | -  |
| C <sub>2+</sub> yield (wt. %) | 2.2                                     | 1.5                                      | 0.4                                      |

Pressure 28atm, Temperature 400°C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3,  
W/F = 20g-cat·h/mol



**Fig. 1.** NH<sub>3</sub> TPD of MFI type zeolites.

Table 2는 메탄올 합성 촉매(Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>)와 여러 MFI 계열의 제올라이트들을 조합한 혼성촉매상에서 이산화탄소 수소화 반응을 수행한 결과이다. 메탄올 전환 촉매로 MFI계 제올라이트를 사용했을 때는 C<sub>2+</sub> 탄화수소 생성 수율이 매우 낮았으며, HZSM-5, H-Ga-Silicate의 경우는 에탄이, H-Fe-Silicate의 경

우는 메탄이 주생성물이었다. 한편 Jeon 등[6]과 Inui 등[3]은 HZSM-5를 메탄올 전환촉매로 사용했을 때, 낮은 활성과 에탄이 주 생성물인 이유를 HZSM-5의 강한 산도, 즉 강한 수소 전이 능력 때문이라고 주장하였다. MTG 반응에서 초기 반응중간체가 에틸렌이라고 알려져 있기 때문에 HZSM-5의 강한 수소 전이 능력으로 인하여 에틸렌이 더이상 성장하지 않고 제올라이트상에서 수소화반응을 일으켜 주로 에탄으로 전환된다고 여겼다.

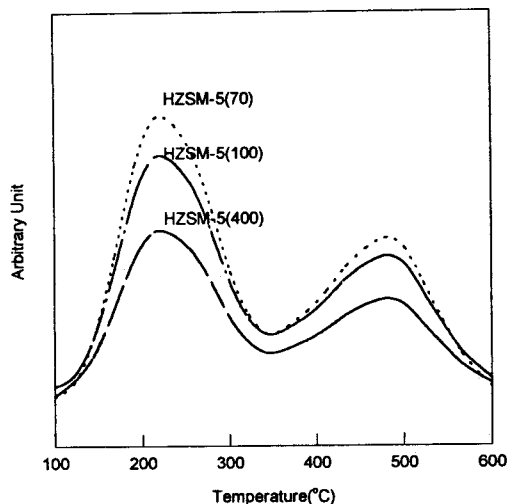
한편 Table 2에서 보듯이 H-Fe-Silicate, H-Ga-Silicate를 메탄올 전환촉매로 사용했을 때 C<sub>2+</sub> 탄화수소 생성 수율은 HZSM-5에 비해서 더 낮았다. Fig. 1의 암모니아 TPD는 산도의 세기를 나타내는 high temperature peak가 HZSM-5 > H-Ga-Silicate > H-Fe-Silicate 순임을 보여준다. 만약 산도의 세기가 큰 영향을 미친다면 C<sub>2+</sub> 탄화수소 생성 수율 및 선택도는 HZSM-5에서 가장 낮을 것이다. 반면 본 연구에서 얻어진 결과는 이와 정반대임을 알 수 있다. 따라서 산도의 세기보다는 제올라이트의 다른 특성, 즉 브뤼스레드 산점의 양이 더 중요한 영향을 미치는 것으로 보인다.

산점의 양이 상대적으로 많은 HZSM-5의 경우가

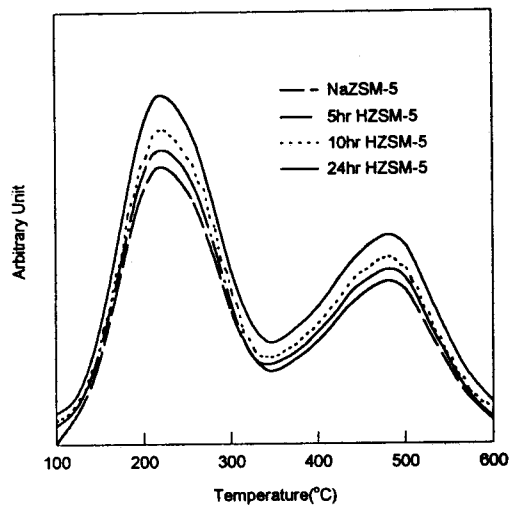
**Table 4.** CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Hybrid Catalysts Composed of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> and ZSM-5 with Ion Exchange Time

| Catalyst                      | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ NaZSM-5 | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ HZSM-5 | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ HZSM-5 | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ HZSM-5 |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Ion exchange time(hr)         | 0                                    | 5                                   | 10                                  | 24                                  |
| CO <sub>2</sub> conv.(%)      | 40.2                                 | 39.4                                | 38.2                                | 38.4                                |
| Yield(wt. %)                  |                                      |                                     |                                     |                                     |
| H.C.                          | 0.7                                  | 1.9                                 | 2.1                                 | 2.7                                 |
| CO                            | 38.5                                 | 36.7                                | 35.6                                | 34.7                                |
| MeOH                          | 1.0                                  | 0.7                                 | 0.6                                 | 1.0                                 |
| DME                           | -                                    | -                                   | -                                   | -                                   |
| H.C. Selectivity<br>(wt. %)   |                                      |                                     |                                     |                                     |
| C <sub>1</sub>                | 41.7                                 | 12.9                                | 14.5                                | 18.1                                |
| C <sub>2</sub>                | 54.2                                 | 85.9                                | 79.6                                | 76.4                                |
| C <sub>3</sub>                | 4.1                                  | 1.1                                 | 2.4                                 | 4.5                                 |
| C <sub>4</sub>                | -                                    | -                                   | 3.5                                 | 0.8                                 |
| C <sub>5</sub>                | -                                    | -                                   | -                                   | 0.2                                 |
| C <sub>6+</sub>               | -                                    | -                                   | -                                   | -                                   |
| C <sub>2+</sub> yield (wt. %) | 0.4                                  | 1.6                                 | 1.8                                 | 2.2                                 |

Pressure 28atm, Temperature 400°C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3, W/F = 20g-cat·h/mol

**Fig. 2.** NH<sub>3</sub> TPD of HZSM-5 with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

장 높은 C<sub>2+</sub> 탄화수소의 수율과 선택도를 보였고 산점의 양이 적은 H-Ga, H-Fe-Silicate의 경우는 중간체인 dimethyl ether가 에틸렌 중간체로 전이되기 전에 탈수화되어서 상대적으로 메탄에 높은 선택도를 보이는 것으로 보여진다. 또한 H-Fe-Silicate의 경우는 외부 격자에 존재하는 Fe 원자위에서 CO<sub>2</sub>의 메탄화 반응이 일어나서 메탄에 대한 선택도가 가장 높은

**Fig. 3.** NH<sub>3</sub> TPD of ZSM-5 with ion-exchange time.

것으로 여겨진다. 마찬가지로 이전[6]의 실험결과에서 HZSM-5의 활성이 SAPO-5(Silicoaluminophosphate-5)에 비해 낮은 것 또한 산점양이 HZSM-5가 SAPO-5에 비해 매우 작은 것에 기인하리라 여겨진다.

브뢴스테드 산점의 양과 활성과의 관계를 더 자세히 알기 위하여, 산점의 양이 다른 여러 HZSM-5를 제조하였다. 먼저 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비가 다른 제올라이트를

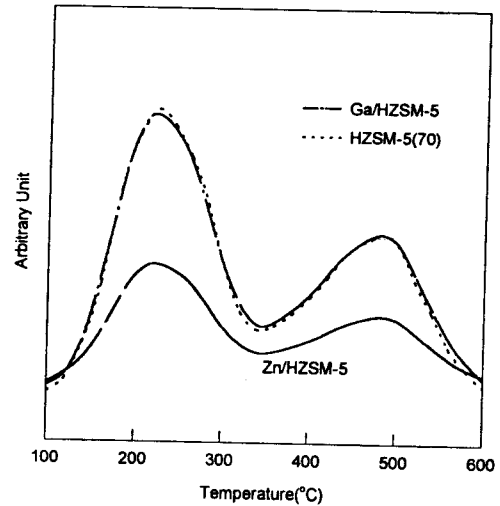
**Table 5.** CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Hybrid Catalysts Composed of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> and ZSM-5 with Metal Ion Exchanged

| Catalyst                      | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ HZSM-5 | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ Zn/HZSM-5 | Cu/ZnO/ZrO <sub>2</sub><br>+ Ga/HZSM-5 |
|-------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| CO <sub>2</sub> conv.(%)      | 37.0                                | 37.8                                   | 38.9                                   |
| Yield(wt. %)                  |                                     |  |  |
| H.C.                          | 2.2                                 | 1.9                                    | 2.4                                    |
| CO                            | 33.5                                | 34.2                                   | 34.3                                   |
| MeOH                          | 1.2                                 | 1.6                                    | 1.7                                    |
| DME                           | -                                   | -                                      | -                                      |
| H.C. Selectivity<br>(wt. %)   |                                     |  |  |
| C <sub>1</sub>                | 7.8                                 | 18.0                                   | 12.5                                   |
| C <sub>2</sub>                | 90.9                                | 80.5                                   | 85.7                                   |
| C <sub>3</sub>                | 1.3                                 | 1.5                                    | 1.8                                    |
| C <sub>4</sub>                | -                                   | -                                      | -                                      |
| C <sub>5</sub>                | -                                   | -                                      | -                                      |
| C <sub>6+</sub>               | -                                   | -                                      | -                                      |
| C <sub>2+</sub> yield (wt. %) | 2.0                                 | 1.6                                    | 2.1                                    |

Pressure 28atm, Temperature 400°C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3, W/F = 20g-cat·h/mol

촉매로 사용하여 반응을 수행하였다(Table 3). 그 결과 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비가 70인 촉매에서 가장 높은 C<sub>2</sub> 이상의 탄화수소 수율을 얻을 수 있었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비가 70인 촉매가 가장 많은 산점의 양을 가지고 있음을 알 수 있다. Table 4는 이온교환 시간을 다르게 하여서 산점의 양을 변화시킨 촉매상에서의 반응 결과이다. Fig. 3에서 보이는 바와 같이 이온교환시간이 길면 브뢴스테드 산점의 양이 많아짐을 알 수 있고, 이온교환 시간이 가장 긴 촉매가 가장 높은 C<sub>2+</sub> 탄화수소 수율과 가장 높은 선택도를 나타내었고 브뢴스테드 산점이 거의 없는 NaZSM-5에서는 낮은 수율 및 메탄에 대한 높은 선택도를 나타내었다. 이 역시 브뢴스테드 산점의 양이 많을수록 에틸렌 중간체가 성장하여서 높은 C<sub>2+</sub> 탄화수소 수율 및 선택도를 보이고, 브뢴스테드 산점수가 거의 없는 NaZSM-5상에서는 단지 초기반응중간체인 dimethyl ether가 탈수되어 메탄으로 전환되기 때문으로 생각된다.

Zn/HZSM-5, Ga/HZSM-5는 저급파라핀의 방향족화에 높은 활성을 나타낸다[9]. 따라서 Zn/HZSM-5, Ga/HZSM-5를 메탄을 전환촉매로 사용하면 상당히 높은 C<sub>2+</sub> 탄화수소 수율을 기대할 수 있다. 그



**Fig. 4.** NH<sub>3</sub> TPD of MFI type zeolites with metal exchange.

러나 Table 5에서 볼 수 있듯이 Zn/HZSM-5의 경우가 가장 낮은 수율을 나타내었고, Ga/HZSM-5와 HZSM-5는 비슷한 활성을 나타내었다. 이 경우 역시 암모니아 TPD를 수행한 결과(Fig. 4), Zn/HZSM-5의 산점의 양이 가장 낮았고, Ga/HZSM-5와 HZSM-5의 산점의 양은 비슷함을 알 수 있다.

즉, C<sub>2+</sub> 탄화수소를 얻기 위해서는 에틸렌 중간체가 성장할 수 있는 충분한 양의 브뢴스테드 산점이 필요하다.

#### 4. 결 론

Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>와 MFI계열의 제올라이트(HZSM-5, H-Ga-Silicate, H-Fe-Silicate)로 이루어진 혼성촉매상에서 이산화탄소의 접촉수소화반응을 통해서 탄화수소를 직접 합성할 때, C<sub>2+</sub> 탄화수소의 수율을 높이기 위해서는 에틸렌 중간체가 성장할 수 있는 충분한 양의 브뢴스테드 산점의 양이 필요하다.

#### 감 사

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 일부와 통상산업부 청정에너지 개발사업 연구비 일부에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. K. Fujimoto and T. Shikada, *Appl. Catal.*, **31**, 13 (1990).
2. M. Fujiwara and Y. Souma, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 767(1992).
3. T. Inui, K. Kitagawa, T. Takeguchi, T. Hagiwara, and Y. Makino, *Appl. Catal. A*, **94**, 31 (1993).
4. K. Fujimoto and K. Yokoda, *Chem. Soc. Jpn. Catal. Lett.*, 559(1991).
5. M. Fujiwara, R. Kieffer, H. Ando, and Y. Souma, *Appl. Catal. A*, **121**, 113(1995).
6. J. K. Jeon, K. E. Jeong, Y. K. Park, and S. K. Ihm, *Appl. Catal. A*, **124**, 91(1995).
7. T. Inui and T. Takeguchi, *Catal. Today*, **10**, 95 (1991).
8. T. Inui, T. Takeguchi, and K. Kitagawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **75**, 1453(1993).
9. Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **34**, 179(1992).