HWAHAK KONGHAK Vol. 26, No. 2, April 1988 pp. 186-193
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

γ-Alumina 담체에 담지된 니켈의 농도분포

장경술·문 희·박흥철

전남대학교 공과대학 공업화학과
(1987년 9월 16일 접수, 1988년 3월 8일 채택)

Concentration Profile of Nickel Supported on γ-Alumina

Keung Sool Jang, Hee Moon and Heung Chul Park

Dept. of Chemical Technology, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757
(Received 16 September 1987; accepted 8 March 1988)

요 약

$NiCl_2$용액으로 부터 γ-Alumina에 nickel을 함침시킨 후, 활성물질인 nickel의 농도분포를 electron probe microanalysis(EPMA)에 의하여 측정하였다. Nickel의 분포 및 담지량을 용액의 초기 pH, 농도 및 온도와 담체의 전처리 조건을 변화시킴으로서 조절될 수 있음이 실험적으로 밝혀졌으며 Ni/γ-Alumina계의 담지메카니즘은 세공내 용액의 용해도차에 의한 침적현상으로 만족스럽게 설명될 수 있었다.

Abstract—After impregnating nickel from $NiCl_2$ solution onto γ-alumina, the concentration profile of nickel, an active material was measured by an electron probe micro-analysis(EPMA). Experimental results showed that the distribution and amounts of nickel could be controlled by changing initial pH, concentration and temperature of the solution, and pretreatment conditions of the support. The impregnation mechanism of Ni/γ-alumina system could be explained satisfactorily by the deposition due to difference in solubilities of the active material in the solution which exists in the pore.

1. 서 론

금속 담지촉매를 제조하는데 있어서 함침법은 가장 널리 쓰이는 제조방법 중의 하나다. Maatman[1]이 함침과정중 담체내부에 담지된 활성물질이 이동한다는 개념을 제시한 이래, 이러한 함침법으로 제조된 촉매의 활성물질 담지분포 현상에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

담체내 활성물질의 분포형태는 4가지 형태(uniform, egg-shell, egg-white, egg-yolk)로 구분하고 있으며 통상 uniform 형태를 균일분포촉매라고 부르는 것에 비해 egg-shell, egg-white 그리고 egg-yolk형 담지촉매를 비균일 분포촉매라고 부른다. 담체내의 활성물질의 분포위치에 따라 촉매의 활성이나 선택성[2], 피독현상에 대한 안정성 등[3]이 다르기 때문에 촉매 재조기술의 진보와 더불어 많은 연구가 활성물질의 분포를 예측하고, 원하는 분포로 제어하는데 집중되고 있다. 현재까지의 연구결과에 따르면 활성물질의 분포에 가장 큰 영향을 주는 것은 첨가제[4, 5, 6]이며 함침시간[7]이나 함침 후 건조과정 등[8, 9]도 분포에 영향을 주는 것으로 알려지고 있다.

또한 활성물질이 담체에 담지되는 과정은 흡착현상이나 침적현상 등[10]으로 설명되고 있다. 첨가제로는 주로 염산이나 질산 또는 그밖의 여러 무기산 등을 사용

하고 있으며 이에 대한 효과를 Maatman[1]은 경쟁흡착으로 설명하고 있으나 담지량의 변화 등에 대해서는 전반적인 설명이 불충분하였기 때문에 Ohkawa 등[11]은 담지현상을 세공내 bulk 용액의 용해도치에 의한 침적현상으로 생각하여 이에 대한 정성적인 고찰을 한 바 있다.

본 연구에서는 함침시간에 따른 nickel의 분포과정을 여러 인자, 즉 염산에 의해 조절된 함침액의 초기 pH, 담체의 전처리, 함침액의 농도와 온도의 영향을 중점적으로 고찰하였다. 또한 조제된 Ni/γ-Alumina 촉매에 있어서 nickel의 담지분포는 EPMA(electron probe micro-analysis)에 의해 조사하였다. 그리고, Ohkawa 등[11]이 제시한 mechanism으로 해석하여 본 실험결과에 대한 적용 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 담지기구

함침시 용액의 pH가 변하는 것은 담체와 용액간의 가수분해(hydrolysis) 반응으로 알려져 있지만 그에 대한 mechanism이 명확하지는 않다. Ohkawa 등[11]은 알루미나를 물에 함침시켰을 때 pH가 상승하는 것은 임의의 알칼리 A가 물과의 가수분해에 의해 OH^-이온의 용출이 일어나기 때문이라고 보고하였다. 따라서, 이러한 반응이 진행되면 세공내 용액의 pH는 bulk용액의 pH에 비해 월등히 높다고 예상된다[12]. 여기서 저자들은 임의의 알칼리 A를 용해성 알칼리 Al-O^-로 구체화시켰다.

Alumina의 활성성분인 용해성 알칼리를 Al-O^-라고 할 때 다음과 같은 가역반응을 생각할 수 있다. 또 이때의 OH^- 용출이 pH 상승을 일으킨다.

$$Al-O^- + H_2O \rightleftharpoons Al-OH + OH^- \quad (1)$$

그러나, 용액중에 H^+이온이 과량으로 존재하게 되면 식 (1)은 다음과 같은 반응으로 진행될 수 있다.

$$Al-O^- + H_2O + H^+ \rightleftharpoons Al-OH + H_2O \quad (2)$$

공통이온의 효과에 의해 물 자체의 해리가 크게 억제되기 때문에 (2)식의 반응이 진행되는 동안 (1)식의 반응은 거의 일어나지 않는다.

세공내에 존재하는 (Ni^{2+})의 농도와 (OH^-)농도의 곱을 이온적(ionic product)을 I라고 하고 세공내에서 $Ni(OH)_2$의 용해도적(solubility product)을 K_{sp}라고 할 때 일정 온도에서 이들의 포화용액은 다음식과 같은 관계가 성립한다.

$$I = K_{sp} \quad (3)$$

또 (1)식과 같이 OH^-이온의 용출이 과잉으로 생성된다면 이온적이 용해도적을 초과하게 된다. 이때에는 $Ni(OH)_2$ 분자는 과포화 상태가 되어 그 과잉된 분이 침전으로 석출되고 또 다시 포화용액으로 되돌아 간다. 즉 이온적이 이 조건하에서 용해도적과 같아질 때까지 $Ni(OH)_2$ 분자는 침전되어 석출한다.

따라서 $I<K_{sp}$이면 침전은 생기지 않으나 $I>K_{sp}$의 조건에서 침전이 생성된다. 침전이 생성하는 경우의 이온적을 I라 할 때

$$I' = \alpha K_{sp} \quad (4)$$

의 관계가 성립한다. 여기서 α는 비례상수이며 또 침전생성 인자이다. 이 식에서 $\alpha>1$의 조건을 만족할 때 세공내 Ni^{2+}이온은 식 (5)에 따라 침적하게 된다.

$$Ni^{2+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 \downarrow \quad (5)$$

또 $Ni(OH)_2$는 과량의 H^+이온에 재용해되므로 이 반응은 가역반응이다.

Fig. 1은 세공내에서 용해도차에 의하여 nickel이 침적되는 현상을 Ohkawa 등[11]이 Pd계에 대해서만 제안하였던 도식화한 담지기구를 저자들이 Ni계에 일반화시킬 목적으로 확대 적용한 것이다. 또한 저자들의 보완된 기구에는 세공내 각 위치(r/R)에서 I'와 K_{sp}의 정량적 상관관계를 밝혀서 임의의 시간에 임의의 위치에서 침전의 생성과 그 이동과정을 동적변화로 명백히 표시한 것이다. 따라서 세공내에서 반응이 진행되는 도중 $\alpha>1$의 조건을 만족하면 그 지점에서 침적이 일어난다고 할 수 있다. 모세관압력에 의한 용액의 침투는 거의 수십초사이에 일어나기 때문에 그 이후의 침투는 담체와의 반응에 따른 세공내 용액과 bulk상 용액과의 농도차에 의한 확산효과로 생각할 수 있다[13]. Fig. 1(A)에서처럼 첨가제를 사용하지 않았을 경우에는 (1)식에 의하여 함침초기부터 OH^-용출이 활발하기 때문에 담체표면에서 부터 침적조건을 만족하여 (5)식과 같은 형태로 침적이 이루어진다고 볼 수 있다. 이러한 경우, 담지량(a)과 담지층(D_b)은 bulk용액의 농도와 함침시간에 따라 변하게 된다[Fig. 1(B)]. 반면, Fig. 1(C)의 경우처럼 첨가제로 HCl을 동시 함침시킬 경우 (1)식보다는 (2)식의 경우가 선행되어 세공내의 OH^-용출이 억제되기 때문에 H^+이온이 많은 담체표면 부근에서는 침적조건을 만족시키지 못한다. 따라서 세공내 임의 지점에서 (2)식의 반응이 거의 완전히 진행되었을 경우 (1)식의 반응이 진행되어 OH^-의 용출이 일어나

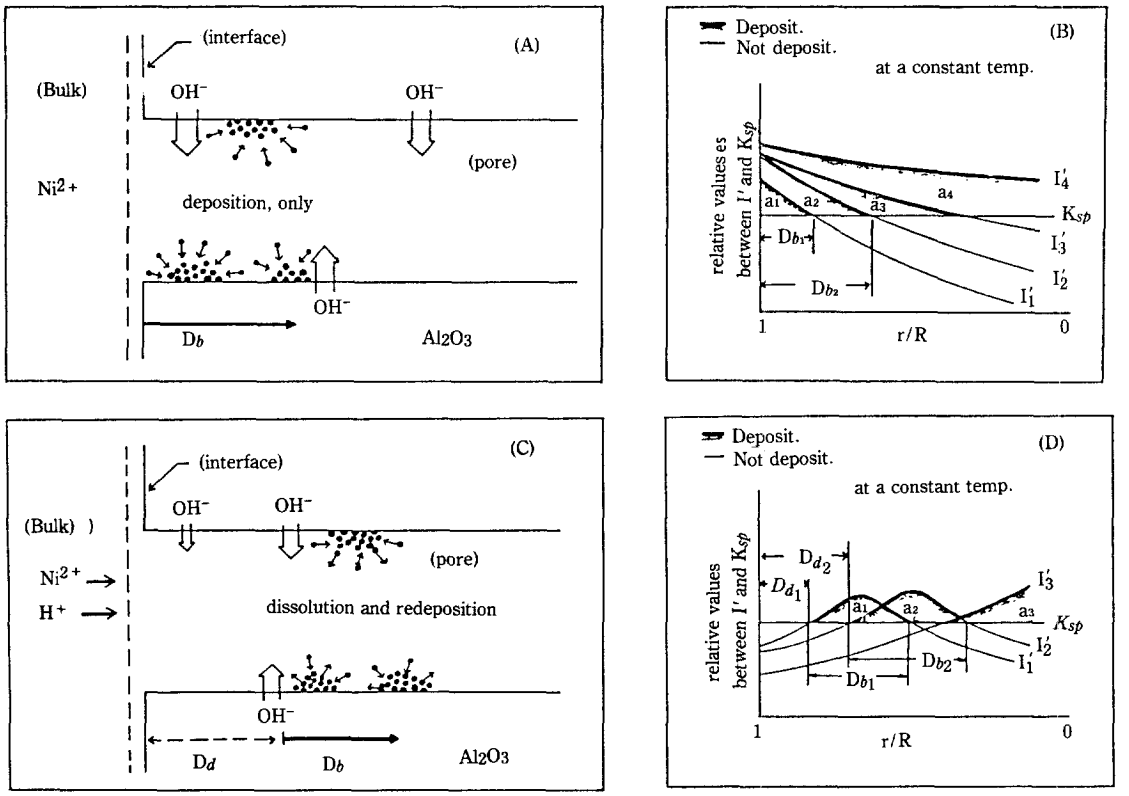

Fig. 1. Schematic representation of deposition mechanism and relative value (I'/K_{sp}) with respect to dimensionless positions(r/R):
(A) and (B); $NiCl_2$ only, (C) and (D); $NiCl_2$ with HCl.

며 그 과정중 침적조건을 만족하게 되어 침적이 이루어진다고 생각할 수 있다. 그러나, 후에 들어오는 H^+이온에 의해 일단 침적된 nickel이 재용해될 수 있으며 다시 침적조건을 만족하면 재침적이 이루어지기 때문에 활성물질의 담지깊이(D_b)는 첨가제인 HCl의 양과 함침시간에 따라 변하게 된다[Fig. 1(D)]. 한편 본 모델에서는 Ni^{2+}의 해리에 대한 Cl^-의 영향은 $NiCl_2$가 거의 완전히 해리된다고 보아도 별 무리가 없기 때문에 이를 무시하였다.

3. 실 험

3-1. 담체

본 실험에서 사용한 담체는 γ-Alumina(United Catalyst Inc.)로서 전기로에서 550℃로 15시간 소성시켜 활성화하였다. 담체의 물성치는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of γ-alumina.

Manufacture	United Catalysts Inc. U.S.A.
Type	AL-U
Shape	Sphere*
Diameter(mm)	6.2
BET surface area(m^2/g)	230
Average pore diameter(nm)	5.0
Particle density (g/cm^3)	1.08
Porosity (-)	0.76

* 원형은 pellet type이였으나 이를 가공하여 sphere type으로 만들었음.

3-2. 함침 실험

담지용액으로는 $NiCl_2$(Junsei Chemical Co., Japan)을 사용하였으며 이 용액을 항온함침조에 넣어 담지용액이 항온에 이르면 담체를 함침시켜 일정속도 300 rpm으로 교반시켰다. Fig. 2와 같이 시간에 따르

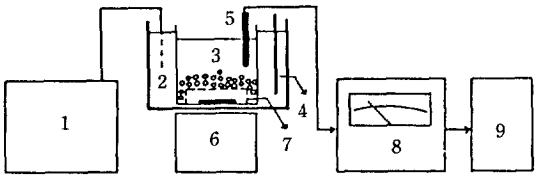

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Constant temperature circulator
2. Constant temperature bath
3. Impregnation beaker
4. Thermometer
5. pH electrode
6. Magnetic stirrer
7. Stainless net
8. pH meter
9. Digital recorder

는 용액의 pH변화는 pH meter(Fisher Model 230)에 의해 계속적으로 측정하였으며 시간에 따르는 용액의 농도변화는 진행중에 있는 용액의 일부를 채취하여 원심분리기로 분리 침전시킨 후 그 용액을 spectrophotometer(Bausch & Lomb, Spectronic # 21)를 이용하여 농도를 측정하고 초기농도의 감소치로 부터 담지량을 산출하였다. 일정시간 함침시킨 담체는 꺼내어 증류수로 담체표면에 묻어 있는 비담지용액을 세척하였다. 세척시간은 세공내 용액으로 부터 활성물질이 제거되는 것을 방지하기 위해서 가능한 짧게 세척하였으며 세척된 담체는 100℃ oven에서 5시간 건조시켰다.

3-3. 환원 과정

Nickel의 담지분포를 정성적으로 쉽게 고찰하기 위해서 먼저 관형로의 온도를 500℃까지 올린 다음 건조된 담체를 석영관에 넣고 아르곤기류하에서 수소의 유량을 240 mL/ min로 하여 약 1시간동안 환원시켰다.

3-4. Nickel의 농도분포 조사

환원된 담체를 이등분하여 표면을 깨끗이 한 다음 담체의 표면(r/ R=1)에서 중심(r/ R=0)에 이르기까지 nickel의 농도분포를 electron probe micro-analysis (EPMA, JEOL, JSM-35C)[14]에 의해 조사하였다. Point counting의 scaning speed는 400 μm/ min로 하였으며 electron beam의 가속전압은 25 kV로 하였다. 그리고 담체의 각점에서의 nickel의 농도는 담지량을 이미 알고있는 uniform형 γ-Alumina 담체들의 signal intensity를 측정하여 기준선을 설정하고 분포를 달리하는 시료들의 signal intensity의 강도를 기준값과 대비하여 담지량을 결정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 함침액의 초기 pH 조건의 변화에 따른 영향

용액의 nickel 농도는 0.1 mol/ L로 일정하게 하고 첨가제로 HCl을 사용하여 용액의 초기 pH가 각각 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 및 3.7(without HCl)인 용액을 만들어 담체를 함침시켰다. Fig. 3(A)와 같이 용액의 초기 pH가 높을수록 함침시간의 증가에 따라 용액의 pH 상승이 급격해지는 것을 볼 수 있다. 이와같은 현상은 본 연구의 담지기구에 의하면 용액의 초기 pH가 높을수록, 특히 HCl을 전혀 첨가시키지 않은 경우(pH=3.7), (1)식에 의해 OH^-용출이 활발하였기 때문이며, 반대로 용액의 초기 pH가 낮을수록 (2)식의 진행에 따른 OH^-용출의 억제현상으로 해석된다. 따라서 nickel의 침적은 OH^-의 생성량과 생성속도에 따른 I'와 K_{sp}의 관계에 크게 의존하고 있다고 볼 수 있다. Fig. 3(B)에서처럼 HCl을 첨가하지 않은 경우는 함침초기부터 OH^-용출이 활발하기 때문에 세공의 입구에서 부터 $\alpha > 1$의 조건을 만족시켜 egg-shell 분포를 보여주고 있으며, HCl의 첨가량에 따라 Fig. 3(C), (D)처럼 각각 poor egg-white와 good egg-white 분포를 보여주고 있다.

Fig. 3(C)에서 보여주는 바와 같이 함침시간이 증가하여도 침적깊이(D_d)가 크게 변화하지 않고 있는데, 이것은 용액중에 H^+양이 이미 침적된 nickel을 재용해시킬 만큼 충분치 못하기 때문일 것으로 사료된다. 따라서 H^+양이 과량으로 존재하는 경우에는 Fig. 3(D)에서처럼 함침시간을 증가시킴에 따라 nickel의 재용해와 재침적이 이루어지기 때문에 침적깊이를 더욱 증가시키면서 nickel은 담체내부에로 이동담지하고 있음을 보여준다. 이러한 담지분포의 경향은 $PdCl_2$-HCl계[11]에서 palladium이 γ-Al_2O_3 담체에 담지될 때와 잘 일치함을 보여주고 있으나, H_2PtCl_6-HCl계에서 platinium이 γ-Al_2O_3 담체에 담지될 때는 egg-white형 분포를 얻을 수 없는 것[4, 5, 13]으로 보아 이러한 차이는 용액중에 존재하는 금속의 이온상태(양이온 또는 착음이온)와 담체와의 반응성에 기인한 것으로 생각된다.

4-2. 담체의 전처리 조건에 따른 영향

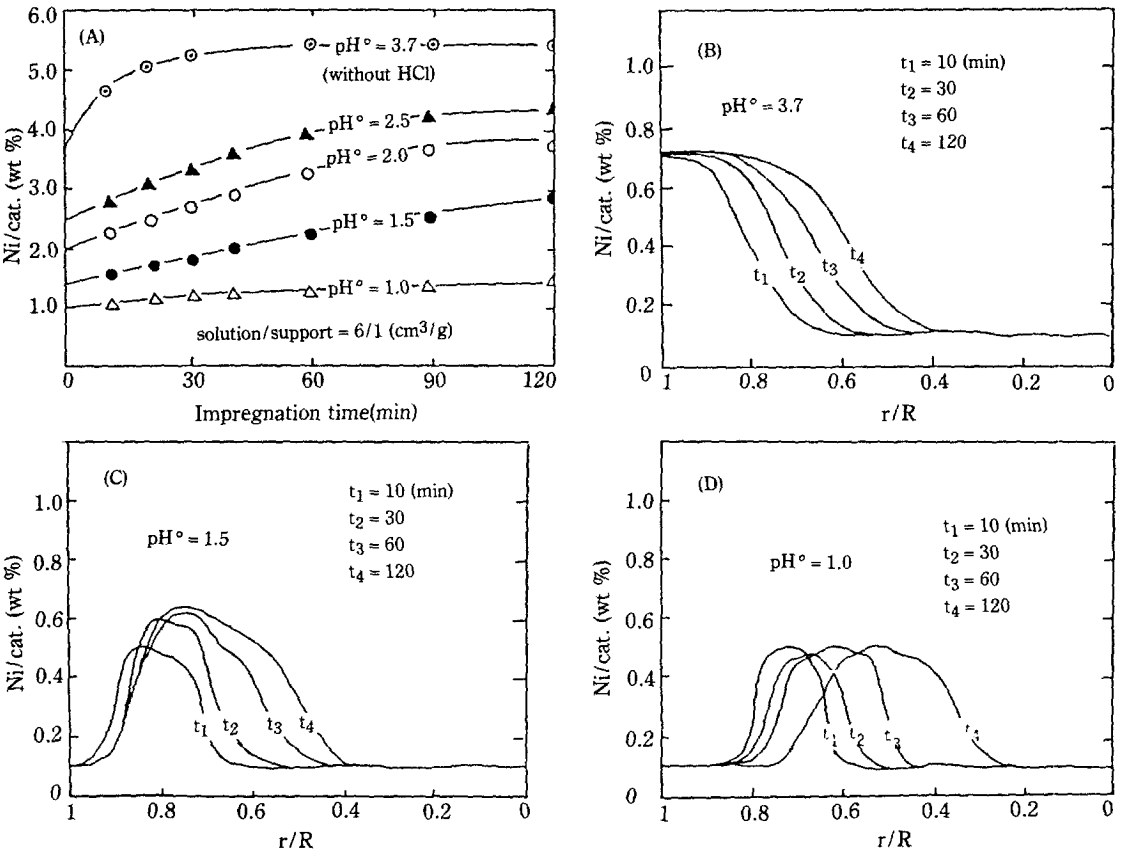

Fig. 3. Effect of initial pH in bulk solution on the concentration of nickel profiles at 25°C (C_{NiCl_2}=0.1 mol/L):
(A); pH vs. impregnation time, (B); Ni amounts vs. location at pH°= 3.7,
(C); Ni amounts vs. location at pH°= 1.5, (D); Ni amounts vs. location at pH°= 1.0.

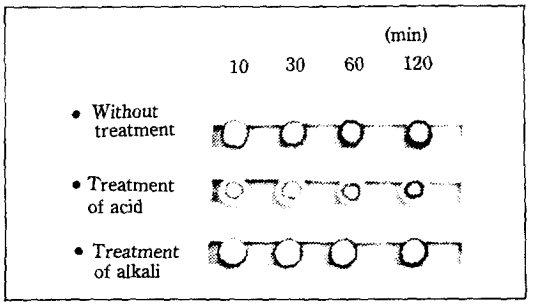

Fig. 4. Change of nickel profiles in terms of time in the support with and without pretreatment.

담체를 용액에 함침시키기 전에 산이나 알칼리로 전처리시켰을 때 담지분포와 담지량에 미치는 영향을 알아보기 위해서 0.02 N HCl 용액과 0.02 N NaOH 용액에 담체를 각각 2시간 함침시켜 각각 산처리와 알칼리처리시켰으며 처리된 담체들은 100℃로 5시간 건조시켰다.

이와같이 전처리된 담체들의 nickel 담지분포를 경사변화에 따라 관찰하기 위해 함침시간을 10, 30, 60, 90, 120분으로 설정하고 0.1 mol/ L $NiCl_2$ 용액에 담체를 함침시켰으며 각 시간대서 sampling한 담체를 실험방법에서 기술한 조건으로 건조와 환원과정을 거친후 이등분하여 각 단면의 형태 사진을 Fig. 4에 나타냈으며, 이들의 표면에서 중심에 이르기까지의 농도분포는 다시 EPMA에 의해 조사하였다(Fig. 6, 7).

Fig. 4의 사진으로 부터 함침과정중 시간에 따른 nickel의 담지분포 과정을 정성적으로 관찰할 수 있으며 이와같은 경사변화의 경향은 Ohkawa 등[11]이 보고한 Pd/ γ-Al_2O_3계에서 palladium의 담지경향과 일치함을 보여주었다. Fig. 5는 각 함침시간에 따른 담지량을 spectrophotometer에 의해 측정한 것이며, 전반

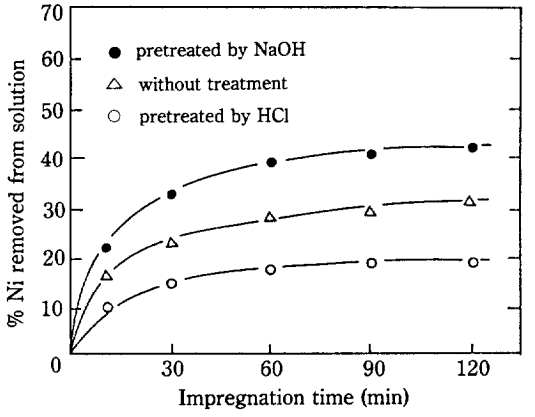

Fig. 5. Effect of pretreatment on amount of nickel removed from solution at 25°C (C_{NiCl_2} = 0.1 mol/L and solution/support = 1.7 cm^3/g).

적으로 무처리담체에 비해 NaOH로 전처리된 담체는 담지량이 많으며, HCl로 전처리된 담체는 담지량이 크게 떨어짐을 볼 수 있다. 2시간 함침된 담체의 담지량을 비교해 볼 때 무처리담체에 비해 NaOH로 전처리된 담체는 담지량이 약 1.35배 정도 증가하였으며, 이와는 대조적으로 HCl로 전처리된 담체의 담지량은 약 0.6배 정도 감소함을 보여주었다.

Fig. 6은 NaOH로 전처리된 담체들의 nickel 농도분포를 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 무처리 담체의 nickel 농도분포[Fig. 3(B)]에 비해 함침시간의 증가에 따라 담체표면의 nickel 함량을 크게 증가시키는 반면 담지층두께(D_b)의 증가는 상대적으로 적기 때문에 nickel의 국부적 담지율을 크게하여 더욱 효과적인 egg-shell형 담지촉매를 제조할 수 있었다.

Fig. 7은 HCl에 의해 전처리된 담체의 nickel 농도분포를 나타낸 것으로 HCl을 동시 함침시켰을 경우 나타났던 농도분포[Fig. 3(C), (D)]에 비해 함침시간이 증가함에 따라 담지초기(t=10 min)에 형성된 담지층으로 부터 양쪽으로 증가함을 볼 수 있으며 담체표면에서의 담지율도 증가함을 볼 수 있다. 이러한 경향은, 산처리된 담체를 $NiCl_2$ 용액에 함침시켰을 때 담체의 전처리조건(HCl 농도 및 전처리시간)에 의해 담체내에서 H^+의 영향이 미치지 않았던 지점에서 부터 담지가 시작되었으며, 함침시간의 증가에 따라 담체의 반응성이 약화되었던 지점에서도 H^+와 반응하지 않은 담체의 활성성분이 가수분해에 의해 OH^-를 생성하며, 그 과정중 침적조건을 만족시키기 때문에 담체표면에서도 비교적 높은 담지를 보인 것으로 고려된다.

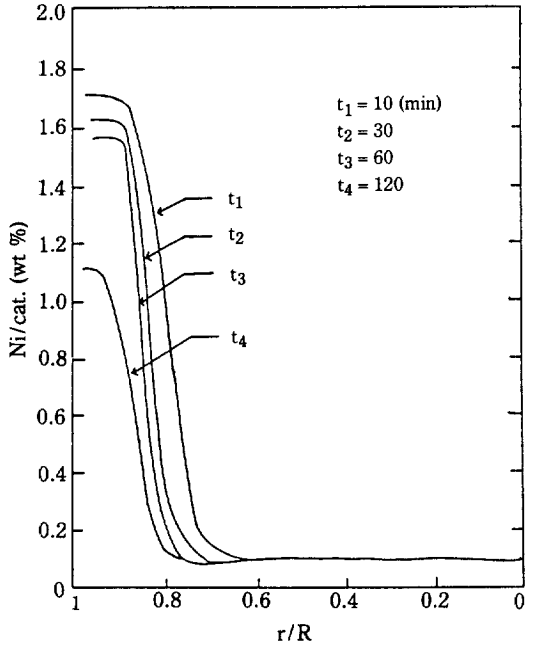

Fig. 6. Nickel concentration profiles after pretreatment with NaOH at 25°C (C_{NiCl_2} = 0.1 mol/L).

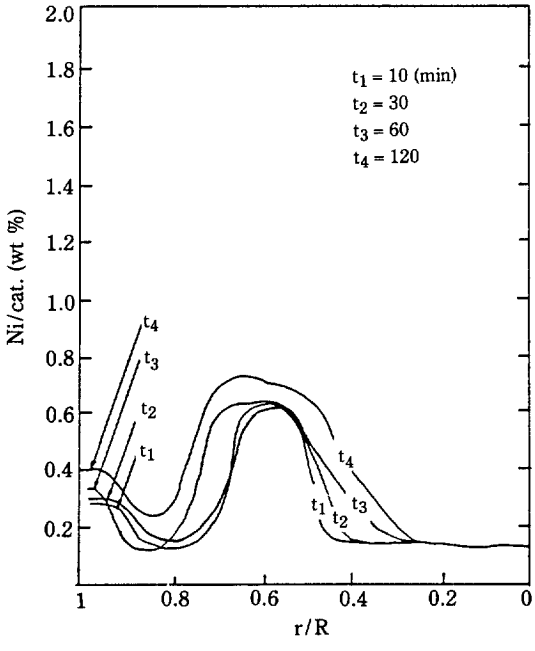

Fig. 7. Nickel concentration profiles after pretreatment with HCl at 25°C (C_{NiCl_2} = 0.1 mol/L).

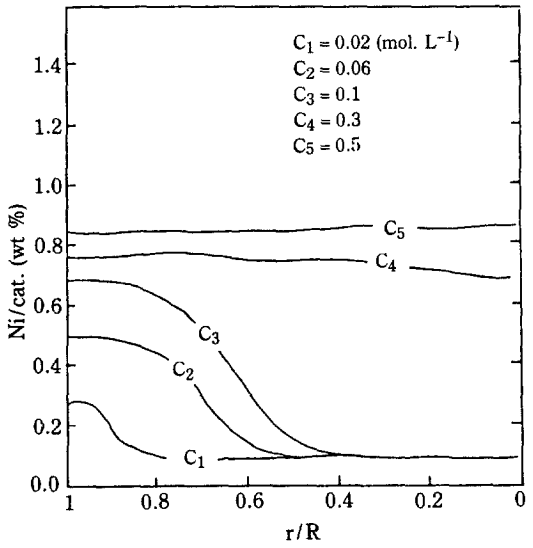

Fig. 8. Effect of solution concentration on nickel concentration profiles at 25°C (t=120 min).

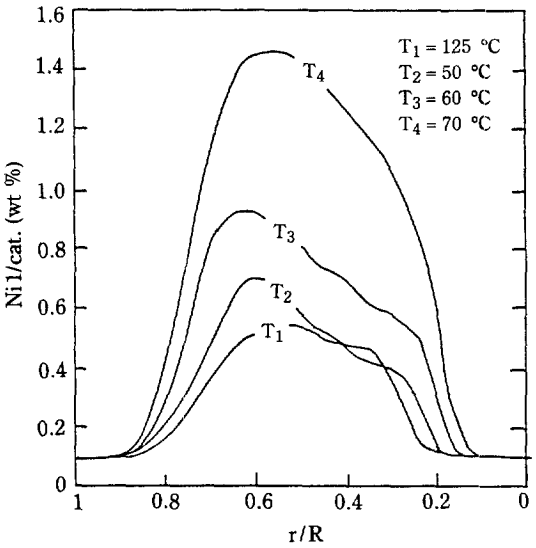

Fig. 9. Effect of solution temperature on nickel concentration profiles (pH°=1.0 and t=120 min).

이와같은 결과로 볼 때 담체를 용액에 함침시키기 전에 담체를 미리 NaOH로 전처리하면 담체내에 과량의 OH^-가 존재하기 때문에 함침초기부터 nickel의 침적을 가속화시켜 더욱 효과적으로 담체외부에 담지시킬 수 있으며 담지량도 또한 많았던 것으로 생각할 수 있으며 담체를 일정시간 HCl로 산처리하면 담체 표면부근의 활성성분이 미리 용액중의 H^+와 반응해 버리기 때문에 전처리 조건을 변화시킴에 따라 함침초기부터 nickel을 담체내부의 원하는 위치에 담지시킬 수 있을 것으로 생각된다.

4-3. 함침액의 농도변화에 따른 영향

함침액의 nickel 농도에 따른 담지량과 담지분포의 영향을 알아보기 위해 nickel의 농도를 0.02-0.5 mol/L로 변화시켜 실험하였다. Fig. 8은 120분 함침에 각 농도에 따른 담지량과 담지분포를 보여주고 있다. 함침시간이 동일할 때 함침액의 농도가 증가함에 따라 담지량이 증가하였으며 C_4와 C_5의 경우에는 nickel이 담체중심까지 담지되어 있는 uniform형 담지분포를 보여주고 있다. 본 연구의 담지기구에 의하면 nickel의 농도가 커짐에 따라 I'값이 증가하지만 K_{sp}는 일정하기 때문에 상대적으로 침적담지되는 양이 많았으며, 또한 bulk 용액의 농도가 클수록 담체세공과의 농도차가 커서 확산의 driving force가 크기 때문에 세공내로 Ni^{2+}의 확산량이 많아 C_4와 C_5의 경우처럼 계속해서 침적담지량이 많았다고 생각할 수 있다.

4-4. 함침액의 온도변화에 따른 영향

일반적으로 활성물질이 담체내부에 담지되어 있는 egg-white나 egg-yolk형 담지촉매는 첨가제로 산을 사용하여 얻을 수 있지만 담지량에 대한 yield가 떨어진다[15]. 그러므로 내층 담지촉매의 담지량에 대한 yield를 높일 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 함침액의 온도를 변화시켜 담지분포와 담지량에 대해 고찰하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 함침액의 온도를 높이면 일반적으로 담지깊이(D_d)는 크게 변화하지 않고 담지량이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 70℃에서 담지량이 크게 증가됨을 보여주었는데, 이는 담체의 선택에도 약간의 영향이 있을 것으로 생각된다. Weisz와 Zollinger[16]의 보고에서처럼 세공내에서 저온의 물은 quasi-ice의 성질을 가지기 때문에 용질의 이동을 억제하는 반면, 함침액의 온도를 높이면 담체세공내로 Ni^{2+}의 확산이 월등히 증가하여 세공내의 Ni^{2+}의 양을 크게 증가시켜며, 또한 온도상승에 따라 담체의 반응성을 촉진시켜 OH^-용출을 증가시키기 때문에 침전담지량을 크게 할 수 있었다고 생각된다.

5. 결 론

본 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 담체내 nickel의 담지분포는 염산에 의해 조절된 함침액의 초기 pH에 강한 의존성을 보여주었다. 특히 pH=1.0에서는 good egg-white형 nickel 담지촉매를 얻을 수 있었다.

2. 담체를 미리 NaOH로 전처리하였을 때는 처리하지 않는 담체에 비해 담체표면부근의 nickel 함량을 크게 증가시키는 반면 담지층의 두께(D_b)는 상대적으로 얇아 국부적 담지율을 크게하기 때문에 더욱 효과적인 egg-shell형 담지촉매를 얻을 수 있었다.

3. 내층 담지촉매의 담지량에 대한 yield는 함침액의 온도를 높임으로서 올릴 수 있었다.

4. Nickel이 γ-Alumina에 담지되는 현상을 세공내 용액의 용해도차에 의한 침적으로 설명할 수 있었고 세공내 각 위치(r/R)에서의 I′와 K_{sp}의 상관관계에 의한 침적과정을 명백히 하였다.

5. 촉매제조에서 그 활성성분의 분포를 예측하고 어느 정도 분포제어가 가능하다는 것을 보여주었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비의 지원을 받은 연구과제의 일부로써 수행하였으며 이에 감사를 드립니다.

NOMENCLATURE

a	:	Deposited amount (wt %)
C_i, C_{NiCl_2}	:	Concentration of nickel (mol/L)
D_b	:	Deposited band width (mm)
D_d	:	Deposited depth (mm)
I	:	Ionic product
I′, I_i'	:	Modified ionic product defined by Eq. (4)
K_{sp}	:	Solubility product
pH	:	Observed pH of solution (—)
pH^o	:	Initial pH of solution (—)
r	:	Radial distance in catalyst sphere (mm)
R	:	Radius of catalyst support sphere (mm)
r/R	:	Dimensionless radial distance (—)
t, t_i	:	Impregnation time (min)
T, T_i	:	Temperature of solution (°C)

Greek Letter

α	:	Proportionality factor and factor of (—) precipitation production

Subscript

i = 1, 2, 3, 4, ··· : Number of each run

REFERENCES

1. Maatman, R.W.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 913 (1959).
2. Becker, E.R. and Wei, J.: *J. Catal.*, **46**, 365 (1977).
3. Becker, E.R. and Wei, J.: *J. Catal.*, **46**, 372 (1977).
4. Shyr, Y.S. and Ernst, W.R.: *J. Catal.*, **63**, 425 (1980).
5. Becker, E.R. and Nuttall, A.: "Preparation of Catalysts II", Elservier, Amsterdam, 159 (1978).
6. Komiyama, M., Merrill, R.P. and Harnsberger, H.F.: *J. Catal.*, **63**, 35 (1980).
7. Ott, R.J. and Baiker, A.: "Preparation of Catalysts III", Elservier, Amsterdam, 685 (1982).
8. Uemura, Y., Hatate, Y. and Ikari, A.: *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 177 (1987).
9. Fenelonov, V.B., Neimark, L.I. and Kheifets, A.A.: "Preparation of Catalysts II", Elservier, Amsterdam, 233 (1978).
10. Boreskov, G.K.: "Preparation of Catalysts I", Elservier, Amsterdam, 223 (1976).
11. Ohkawa, N., Tomiti, S. and Oshima, E.: *J. Japan Petrol. Inst.*, **25**, 21 (1982).
12. Tewari, P.M. and Lee, W.: *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 77 (1975).
13. Harriott, P.: *J. Catal.*, **14**, 43 (1969).
14. Chen, H.C. and Anderson, R.B.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **12**, 122 (1973).
15. Van den berg, G.H. and Rijnten, H.Th.: "Preparation of Catalysts II", Elservier, Amsterdam, 265 (1978).
16. Weisz, P.B. and Zollinger, H.: *Trans. Farad. Soc.*, **63**, 1815 (1967).