

## Fe/SiO<sub>2</sub> 촉매상에서 Fischer-Tropsch 합성반응

유승호 · 송재천 · 이화영

서울대학교 공과대학 화학공학과  
(1989년 4월 1일 접수, 1989년 6월 17일 채택)

### Fischer-Tropsch Synthesis over Fe/SiO<sub>2</sub>

Seung Ho Ryu, Jae Chun Song, and Wha Young Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received 1 April 1989; accepted 17 June 1989)

#### 요 약

철담지촉매를 이용하여 Fischer-Tropsch 합성반응실험을 수행하였으며, 반응조건은 전압 1 atm, 온도 270°C이었다. 촉매의 활성은 10-20시간 후에 정상상태에 이르며 환원시간이 길수록, 환원온도가 높을수록 활성이 안정하였다. 또한 전혀 환원하지 않은 촉매도 활성을 나타내었다. 그러나 정상상태에서의 활성은 환원조건에 의해 크게 영향받지 않았다. 칼륨이 첨가된 촉매에서는 활성의 커다란 저하없이 올레핀 선택도가 향상되었으며 이산화탄소의 생성이 증가되었다. 공간속도 9460 hr<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO=2의 반응조건하에서 최대 53.6%의 올레핀 선택도를 보였다.

**Abstract**—The Fischer-Tropsch syntheses over silica-supported iron catalysts were carried out in an atmospheric reactor at 270°C. The catalytic activity extended to steady-state value after 10-20 hour reaction. The longer reduction period and the higher reduction temperature made the catalytic activity more stable, and even unreduced catalyst showed similar activity. K-promoted catalysts showed higher olefin selectivity and increased CO<sub>2</sub> production rate with little decrease of activity. The maximum olefin selectivity of 53.5% was obtained at space velocity of 9600 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO=2.

#### 1. 서 론

Fischer-Tropsch 합성은 1923년 Fischer와 Tropsch가 철촉매를 이용하여 합성가스로부터 "Synthol"을 합성한[1] 이후 석탄으로부터 주로 가솔린이나 디젤유와 같은 액체연료를 생산해 내는 방법의 하나로 잘 알려져 왔다[2]. 일산화탄소의 수소화반응인 이 FT(Fischer-Tropsch) 합성의 생성물은 메탄과 같은 저급 탄화수소로부터 왁스에 이르기까지 넓은 범위의 분포를 가지며 알콜, 알데하이드 그리고 케톤 등의 생성물도 작은 양이나마 합성된다[3, 4]. 현재 남아프리카

공화국의 SASOL I, II, III만이 상업화된 공정으로 가동되고 있다.

1973년 석유파동에 의한 에너지위기 이후 FT 합성공정은 MTG(Methanol to Gasoline) 공정[5]과 더불어 새로운 대체 에너지원과 화학공업의 원료원으로 커다란 관심을 모아왔다. 그러나 최근에 와서는 가솔린과 같은 액체연료보다는 부가가치가 높은 저급올레핀의 선택도를 높일 수 있는 촉매의 개발에 목표를 두고 있다[6-8]. 그러나 통상의 FT 합성촉매의 경우 그 생성물은 Schulz-Flory 분포[9, 10]를 따르게 되므로 어떤 생성물만의 최대 수율에는 한계가 있게 된다. 즉 생성

물 중 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 탄화수소의 경우, 최대 56 wt% 정도의 함량밖에 얻을 수 없다. 따라서 이러한 Schulz-Flory 분포의 한계를 피하기 위하여 여러가지 노력이 시도되고 있다.

FT 합성반응에는 Fe, Co, Ni 그리고 Ru과 같은 8족 금속들이 촉매로 잘 알려져 있는데, 그 중 철은 다른 금속들에 비해 가격이 싸고 활성이 좋으며 넓은 범위의 반응조건에서 생성물도 다양하고 특히 올레핀 선택도가 우수한 것으로 알려져 있다. 철촉매에 의한 FT 합성반응에서 반응활성과 생성물 선택도에 영향을 미치는 요소로서 조촉매, 담체, 반응조건, 전처리 조건, 촉매입자조건 등이 알려져 있다[11-14].

본 연구에서는 철담지촉매의 특성분석, 전처리 조건 및 칼륨첨가에 따른 FT 합성반응의 활성 및 생성물 선택도의 변화에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조 및 특성분석

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(Sigma Chem.)를 증류수에 녹여서 잘 건조된 40/80 mesh의 SiO<sub>2</sub>(Davison 57)에 초기함침법(Incipient wetness impregnation method)으로 담지하였다. 먼저 담체의 기공부피에 해당하는 양의 담지용액을 주사기에 준비하여 정량 펌프에 장착한 후 담체가 들어있는 회전식 진공증발기 내에 0.5 cc/hr의 속도로 떨어뜨리면서 일정한 속도로 용기를 회전시켰다. 또한 조촉매로 칼륨을 첨가하는 경우에는 KNO<sub>3</sub>를 질산철과 함께 증류수에 녹여 제조하였다. 담지 후 촉매를 약 80°C, 진공하에서 20시간 건조시켰다. 촉매의 환원조건을 알아보기 위하여 시차열분석기(Rigaku PTC-10A)를 사용하여 수소기류하에 촉매의 열적 특성을 관찰하였고 그 결과를 Fig.1에 나타내었다. 촉매는 약 40 mg을 사용하였고 10°C/min의 속도로 450°C까지 승온하였다. 무게감소에 따른 DTA 곡선의 peak가 70°C에서는 흡열, 120°C와 240°C에서는 발열에 의한 것으로 나타났다. 120°C에서는 질산염의 분해, 240°C에서는 환원반응이 발생한 것으로 생각된다. 촉매의 담지량은 환원된 촉매를 염산으로 녹인 후 회석하여 실리카를 걸러낸 후 유도결합플라즈마장치(Shimadzu ICPQ-1000)를 이용하여 결정하였다. 수소의 화학흡착 실험은 Amelse 등[15]의 방법을 사용하였다. 즉 환원 후 수소기류하에서 30°C까지 냉각하는 동안 수소를 흡착시켜 이를 50°C/min의 속도로 승온하며 탈착시키는 것이다. 운반기체는 Ar이며 탈착된 수소는 TCD에

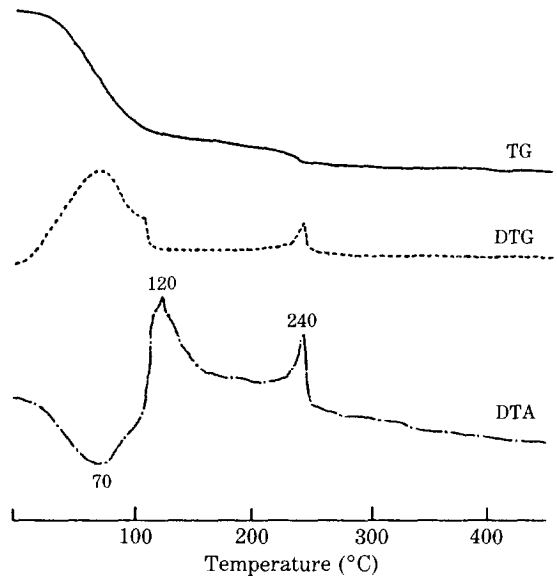
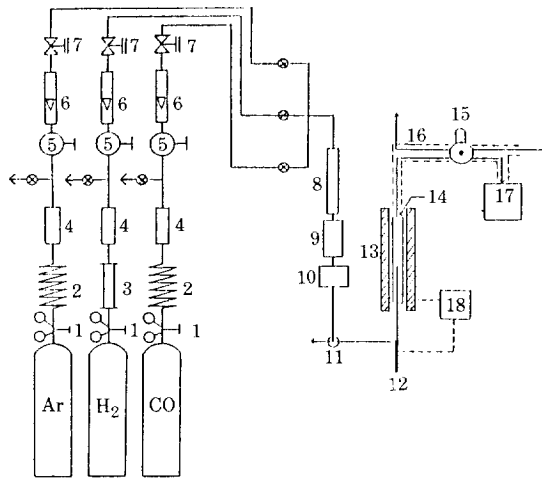


Fig. 1. Thermal behavior of 5wt%Fe/SiO<sub>2</sub> under hydrogen atmosphere.

의해 정량되며 질량분석기(VG Masstorr FX)로 확인되었다. 실리카만의 흡착실험에는 1.77 μmol H<sub>2</sub>/g을 얻었고 이를 보정하였다. 투과전자현미경(JEOL-200CX)을 이용하여 160 kV의 가속전압으로 200,000배의 배율로 촉매를 관찰하였으며, X-선 회절장치(Rigaku D/MAX IIA)에서 Cu-Kα radiation을 이용하여 Fe(110)면의 회절선의 넓어짐을 통해 Scherrer 식으로부터 입자크기를 구하였다[16].

### 2-2. 실험장치 및 실험방법

반응에 사용한 장치를 Fig.2에 도시하였다. 반응기는 내경 10 mm의 석영관을 사용하였고, 촉매층의 온도는 내부에 위치한 CA 열전쌍을 통해 측정하였으며, 비례제어식 온도조절기(HY8000)를 사용하여 ±1°C이내로 조절하였다. 촉매는 반응실험 전에 수소를 약 40 cc/min로 흘리면서 10시간 이상 환원시켰다. 환원온도는 300-450°C로 하였으며 환원 후 수소분위기에서 반응온도까지 변화시켰다. 일산화탄소(99.99%)와 헬륨(99.999%)은 Oxytrap(Alltech No.4001)을, 수소(99.999%)는 Deoxo unit(Engelhard D2000)을 각각 통과시킨 후 Molecular sieve 5A(Union Carbide)를 통과시켜 더 정제하였다. 정제된 기체는 압력조절기와 fine metering valve에 의해 유속이 조절되며 rotameter를 통해 측정되었고 총 유량은 비누막유량계로 측정하였다. 촉매는 0.1g(약 0.2cc)을 기준으로



- |                 |                 |                    |
|-----------------|-----------------|--------------------|
| 1. P regulator  | 8. oxy-trap     | 12. thermocouple   |
| 2. oxy-trap     | with indicator  | 13. furnace        |
| 3. deoxo unit   | 9. water-trap   | 14. reactor        |
| 4. water trap   | with indicator  | 15. sampling valve |
| 5. low P        | 10. filter      | 16. heating zone   |
| regulator       | 11. 3-way valve | 17. GC             |
| 6. rotameter    | ⊗ on-off valves | 18. T controller   |
| 7. needle valve |                 |                    |

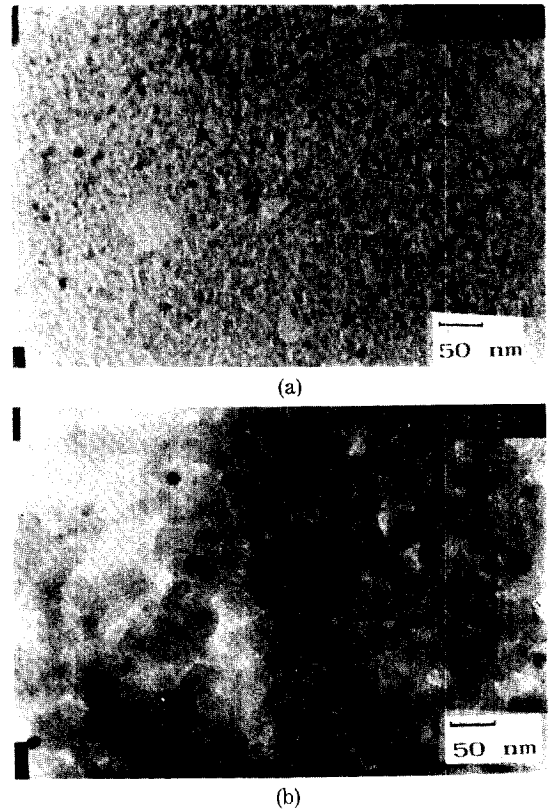
**Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.**

사용하였으며 미분반응기의 조건을 유지하기 위해 반응 전환율을 5%이내로 제한하였다. 전환율이 커지면 secondary hydrogenation 또는 incorporation 등에 의해 생성물의 선택도가 변하는 것은 잘 알려져 있으며 [9], 1-6%의 전환율 범위에서도 이러한 전환율 의존성이 보고된 [17] 바 있으나 그 정도가 적어 본 실험에서는 무시하였다. 모든 실험은 전압 1 atm, 온도 270°C 에서 수행하였다. 반응물과 생성물의 분석은 2개의 시료채취밸브 (Valco 6-port)와 Gas Chromatographs (Traco 565, Yanaco G1800)를 이용하였고 적분기 또한 2대 (Hewlett Packard 3392, Yanaco 1100)를 사용하여 메탄올 기준으로 하여 성분비를 계산하였다. Column material로는 Chromosorb 102 (60/80 mesh)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3-1. 촉매의 특성분석

Fig. 3에는 촉매의 투과전자현미경 사진이 나타나 있다. 10 nm 보다 작은 입자들이 골고루 분산되어 있으며, 담지량이 많은 경우에는 좀 더 커다란 입자들을 관



**Fig. 3. Transmission electron micrographs of (a) 5wt% Fe/SiO<sub>2</sub> (b) 10wt% Fe/SiO<sub>2</sub> reduced in hydrogen at 450°C for 20 hrs.**

찰할 수 있다. 제조된 촉매의 담지량, 수소흡착량, 분산도 및 촉매입자크기를 Table 1에 실었다. 제조된 촉매의 수소흡착량은 Rankin 과 Bartholomew [17]가 15% Fe/SiO<sub>2</sub> 촉매에 대해 얻은 59 μmol/g의 수소흡착 실험결과와 잘 비교된다. 한편 칼륨이 첨가되면 수소의 흡착량이 감소하는 것으로 알려져 있으나 본 실험의 경우 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이는 촉매가 소성없이 바로 환원되어 칼륨의 영향이 적어진 것이 아닌가 추정해 본다. 촉매입자크기는 7-15 nm로 수소의 화학흡착실험과 XRD 및 TEM 실험의 결과가 잘 일치하였다.

#### 3-2. 물질전달의 영향

촉매입자 크기를 40/80 mesh로 하여 촉매내부 물질 전달저항을 무시할 수 있으며 촉매층 사이의 압력강하를 줄이도록 하였다. 또한 공간속도에 따른 CO의 반응속도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯

**Table 1. Characterization of catalysts**

Catalyst	wt % Fe <sup>a</sup>	K/Fe <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> uptake ( $\mu$ mol/gcat)	Dispersion <sup>c</sup> (%)	Crystallite diameter (nm)		
					Chemisorption	XRD	TEM
5Fe-300-10 <sup>d</sup>	4.2	-	92.27	24.54	4.70	-	-
5Fe-450-10	4.2	-	97.36	25.89	4.45	-	-
5Fe-450-20	4.2	-	58.77	11.98	7.38	-	7.3
10Fe-450-20	7.2	-	52.54	8.20	14.08	14.13	13.2
0.40K <sup>e</sup>	5.78	0.1	57.73	11.30	10.23	5.78	-
0.77K	5.92	0.18	73.46	13.86	8.33	6.20	-
0.87K	6.46	0.19	79.37	13.72	8.41	10.80	-
1.68K	8.84	0.27	73.32	9.26	12.45	7.79	-

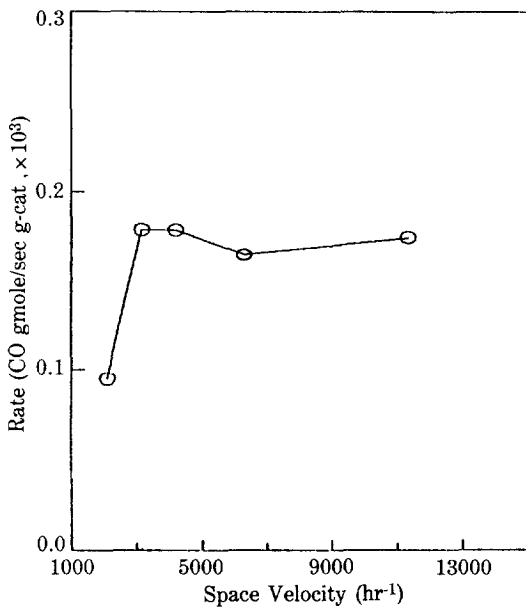
a. measured by ICP.

b. mole ratio.

c. based on 100% reduction.

d. 5wt%Fe/SiO<sub>2</sub> reduced at 300°C for 10 hr

e. 7wt%Fe/0.4wt%K/SiO<sub>2</sub> reduced at 450°C for 20 hr.

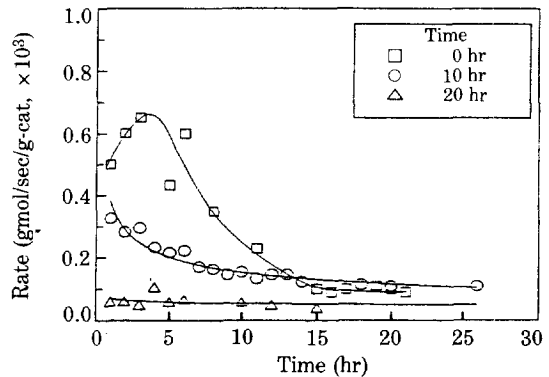


**Fig. 4. Effect of space velocity on activity.**  
catalyst: 5wt% Fe/SiO<sub>2</sub>

이 공간속도가 약 4000 hr<sup>-1</sup> 이상인 영역에서는 반응속도가 일정하므로 외부 물질전달저항의 영향을 무시할 수 있다. 모든 반응실험은 4000 hr<sup>-1</sup> 이상의 공간속도에서 실행하였다.

### 3-3. 환원조건의 영향에 따른 활성의 경시적 변화

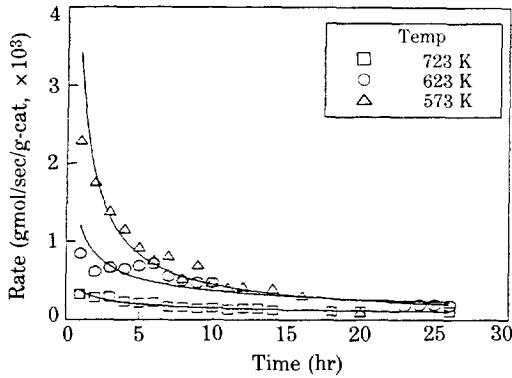
통상의 FT 합성반응에 사용되는 철촉매는 450°C에서 20시간 정도 환원하는 것으로 알려져 있다. 그러나 환



**Fig. 5. Effect of reduction time on activity.**  
catalyst: 5wt% Fe/SiO<sub>2</sub>  
H<sub>2</sub>/CO=1  
reduction temp : 723K

성에 미치는 환원조건의 영향에 대한 연구는 별로 없다. 환원시간 및 환원온도에 따른 CO 반응속도의 경시적 변화를 각각 Fig. 5와 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 촉매의 활성은 15-20시간이 지나야 비로소 정상상태에 도달했으며 그 후에도 아주 조금씩이지만 비활성화가 진행되었다. 정상상태 이후의 이러한 비활성화의 원인으로는 촉매표면위의 탄소침적, 생성물에 의한 기공막힘, 촉매의 활성점의 상태변화 등이 알려져 있다[18, 19].

두 그림에서 보듯이 정상상태의 활성은 환원시간이나 환원온도에 의해 거의 영향을 받지 않았고 반응초기의 활성은 오히려 환원시간이 적을수록 환원온도가 낮을수록 높았다. 이렇게 환원도가 낮은 촉매의 활성이 반응



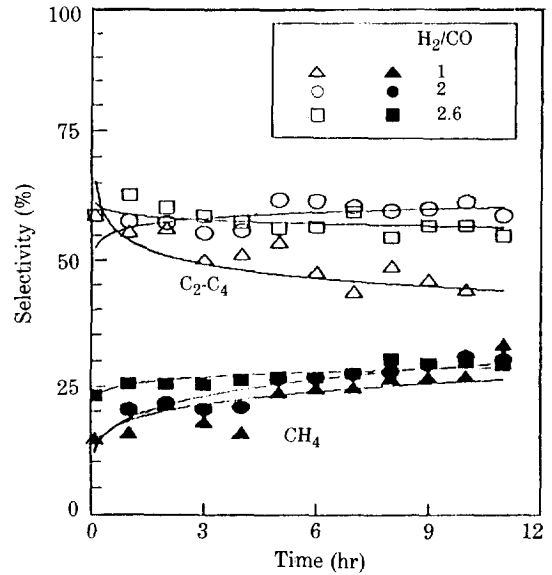
**Fig. 6. Effect of reduction temperature on activity.**  
catalyst: 5wt% Fe/SiO<sub>2</sub>  
H<sub>2</sub>/CO=1  
reduction time: 10 hr

초기에 높다가 크게 감소하면서 정상상태에 이르는 것은 환원이 덜된 촉매가 환원분위기의 반응조건(CO+H<sub>2</sub>)하에서 직접 carburization 또는 환원 후 carburization이 진행됨으로써 반응물이 반응에 참여하는 외에 촉매의 환원에 가담하기 때문이라 여겨진다. 즉 FT 합성반응과 carburization 반응은 촉매표면상에서 CO 분리속도가 carbide 생성속도보다 느린 한 상호 경쟁적이라 할 수 있다[22]. 특히 환원시간이 0인 경우에는 수소기류하에 반응온도 270°C까지 승온하여 반응시킨 것으로 초기 몇 시간 동안의 활성이 증가하여 최대치를 갖게 되는 유도기간(induction period)이 관찰되었다. 이는 반응개시 전 완전히 환원되지 못한 산화철(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)의 일부가 반응초기에 α-Fe로 환원되고[21], 곧 carbide를 형성[22]하는 반응에 의해 대부분의 탄소원자가 소모되다가 촉매의 bulk까지 점차 carbide

**Table 2. Effect of H<sub>2</sub>/CO ratio on product distribution**

catalyst: 5wt% Fe/SiO<sub>2</sub>  
GHSV = 11300 hr<sup>-1</sup>

H <sub>2</sub> /CO	1	2	2.6
rate × 10 <sup>3</sup> (g.mole/sec g-cat)	0.175	1.151	1.974
C1	27.1	30.5	29.3
C2=	15.2	7.2	3.4
C2	0.7	10.5	12.5
C3=	22.1	26.2	20.8
C3	0.0	3.8	6.8
C4=	6.3	3.8	2.4
C4	0.0	7.7	9.2
C2= + C3= + C4=	43.6	37.2	26.6



**Fig. 7. H<sub>2</sub>/CO effect on selectivity.**  
catalyst: 5wt%Fe/SiO<sub>2</sub>  
GHSV = 11300 hr<sup>-1</sup>

화되면서 표면에 FT 합성반응에 유용한 표면탄소의 증가로 carburization 반응보다 FT 합성반응에 의해 탄소원자가 소모된다는 것으로 설명될 수 있다.

**3-4. H<sub>2</sub>/CO 비의 영향**

반응물의 비(H<sub>2</sub>/CO)가 각각 1, 2, 2.6일 때 활성 및 선택도를 관찰하여 Table 2에 나타내었다. H<sub>2</sub>/CO 비가 클수록 반응속도가 빠르지만 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 올레핀의 선택도는 더 낮았다. Fig.7에는 생성물 선택도의 경시적 변화, Fig.8에는 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 탄화수소 중 올레핀 함량의 경시적 변화를 H<sub>2</sub>/CO 비에 따라 도시하였다. 메탄의 선택도는 H<sub>2</sub>/CO 비에 관계없이 반응시간에 따라 아주 조금씩 증가하였으나 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 탄화수소의 선택도는 H<sub>2</sub>/CO 비가 2와 2.6일 때는 60% 정도로 일정하였다. H<sub>2</sub>/CO 비가 1인 경우엔 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 탄화수소의 선택도가 시간에 따라 감소하였고 결국 사슬이 긴 탄화수소의 선택도가 증가함을 알 수 있었다. 또 저급 탄화수소 중의 올레핀의 함량도 반응시간에 따라 조금씩 증가하였으며 H<sub>2</sub>/CO 비가 1인 경우엔 거의 100%에 가까운 정도로 높아짐을 알 수 있다.

**3-5. 칼륨첨가에 따른 영향**

일반적으로 철촉매에 칼륨을 첨가하면 올레핀, 큰 분자량의 탄화수소의 함량 및 이산화탄소의 생성속도를

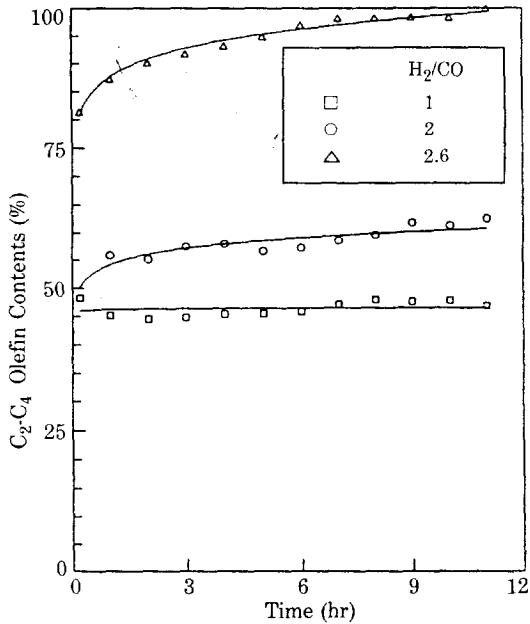


Fig. 8. H<sub>2</sub>/CO effect on olefin content in lower hydrocarbon.

catalyst: 5wt%Fe/SiO<sub>2</sub>  
GHSV = 11300 hr<sup>-1</sup>

증가시키는 한편 활성은 감소하는 것으로 알려져 있다. 칼륨의 역할이 선택적 피독(selective poison)인지 promoter 인지에 대하여는 아직 쟁점으로 남아 있다 [23]. Table 3 에는 알칼리금속의 첨가에 따른 생성물 분포의 변화를 나타내었다. K/Fe 가 증가할수록 저급 탄화수소(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) 중의 올레핀의 양이 57.7%에서 91.6

Table 3. Effect of K addition on product distribution

H<sub>2</sub>/CO = 2  
GHSV = 9460 hr<sup>-1</sup>

K/Fe	0.10	0.18	0.19	0.27
Rate (g-mol CO/sec/g Fe)	0.03512	0.02787	0.03080	0.02919
Turnover number (molecule/sec/atom)	0.0174	0.01123	0.01253	0.0176
C1	25.4	29.6	20.3	19.4
C2 =	5.3	9.3	10.5	11.1
C2	10.9	8.1	3.6	4.0
C3 =	26.6	29.3	29.4	30.0
C3	4.9	1.7	1.1	0.8
C4 =	4.1	5.3	12.3	12.5
C4	10.6	7.2	8.2	8.4
C2 = + C3 = + C4 =	36.0	43.9	52.2	53.6
H.C./(H.C. + CO <sub>2</sub> )	83.5	75.3	71.7	64.0

%까지 증가하였고 메탄은 감소하였다. 또한 탄화수소로의 선택도가 줄어들어 생성물 중 이산화탄소의 양이 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 반응속도는 칼륨의 양이 증가함에도 불구하고 별로 감소하지 않았으며 Turnover number 도 마찬가지였다. 이는 Table 1 에서 나타난 것과 같이 칼륨의 양에 관계없이 커다란 수소흡착량 및 분산도에 기인하는 것으로 생각된다. Rankin 과 Bartholomew[24]에 의하면 200°C에서 소성한 실리카담지 철촉매는 K의 함량이 증가하면 활성이 급격히 떨어지는 반면 100°C에서 건조한 경우엔 K 첨가에 따른 활성의 변화가 없다고 보고하였고, 이는 높은 온도에서 소성한 경우 K나 철이 담체와 결합하여 화합물을 형성하여 수소흡착특성이 변하기 때문이라고 제안하였다. 앞으로 소성조건의 영향에 관한 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

1. 환원온도 및 환원시간은 정상상태의 활성에 영향을 거의 주지 않았으나 과도상태의 활성은 환원도 의존성을 보였다.
2. C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 올레핀의 선택도는 적절한 H<sub>2</sub>/CO 비, 칼륨첨가, 환원조건에 의해 최대 53.6%를 얻을 수 있었다.

#### 감 사

본 연구를 위해 연구비를 지원해 주신 주식회사 유공에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Fischer, F. and Tropsch, H.: *Brennst. Chem.*, **4**, 276 (1923).
2. Storch, H.H., Golumbic, N., and Anderson, R.B.: "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses", Wiley, New York (1951).
3. Henrici-Olivé, G. and Olivé, S.: "The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide", Springer-Verlag, Berlin (1984).
4. Anderson, R.B.: "The Fischer-Tropsch Synthesis", AP, New York (1984).
5. Chang, C.D., Kuo, J.C.W., Lang, W.H., Jacob, S.M., Wise, J.J., and Silvestri, A.J.: *I&EC Prod. Res. Dev.*, **17**, 255 (1978).
6. Rao, V.U.S. and Gormley, R.J.: *Hydrocarbon Pro-*

- cessing, Nov., 139 (1980).
7. Murchison, C.B. and Murdick, D.A.: *ibid.*, Jan., 159 (1981).
  8. Murchison, C.B., Weiss, R.L., and Stowe, R.A.: *J. Chem. Edu.*, **63**(3), 215 (1986).
  9. Henrici-Olivé, G. and Olivé, S.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**(3), 136 (1976).
  10. Anderson, R.B.: *J. Catal.*, **55**, 114 (1978).
  11. Dry, M.E.: "Catalysis, Science and Technology" (J.R. Anderson and M. Boudart Eds.), Vol. 1, p. 160, Springer-Verlag, Berlin (1981).
  12. Reuel, R.C. and Bartholomew, C.H.: *J. Catal.*, **85**, 78 (1984).
  13. Raupp, G.B. and Delgass, W.N.: *J. Catal.*, **58**, 337 (1979).
  14. McDonald, M.A., Storm, D.A., and Boudart, M.: *J. Catal.*, **102**, 386 (1986).
  15. Amelse, J.A., Schwartz, L.H., and Butt, J.B.: *J. Catal.*, **72**, 95 (1981).
  16. Anderson, J.R. and Pratt, K.C.: "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", p. 67, AP, New York (1985).
  17. Rankin, J.L. and Bartholomew, C.H.: *J. Catal.*, **100**, 533 (1986).
  18. Amelse, J.A., Butt, J.B., and Schwartz, L.H.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 558 (1978).
  19. Bianchi, D., Borcar, S., Teule-Gay, F., and Bennett, C.O.: *J. Catal.*, **82**, 442 (1983).
  20. Niemantsverdriet, J.W. and van der Kraan, A.M.: *J. Catal.*, **72**, 385 (1981).
  21. Kock, A.J.H.M., Fortuin, H.M., and Geus, J.W.: *J. Catal.*, **96**, 261 (1985).
  22. Dictor, R.A. and Bell, A.T.: *J. Catal.*, **97**, 121 (1986).
  23. McClory, M.M. and Gonzalez, R.D.: *J. Catal.*, **89**, 392 (1984).
  24. Rankin, J.L. and Bartholomew, C.H.: *J. Catal.*, **100**, 526 (1986).