

ระเบียบวิธีการสังเคราะห์ที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียม ไทเทเนียม ซิลิกาไลต์-1



นางสาวคริสสุา อิมเอิบ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS METHODOLOGY AFFECTING VANADIUM TITANIUM  
SILICALITE-1 CATALYST

Miss Karittha Im-orb

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

490757

Thesis Title           SYNTHESIS METHODOLOGY AFFECTING  
                                  VANADIUM TITANIUM SILICALITE-1 CATALYST  
By                         Miss Karittha Im-orb  
Field of Study         Chemical Engineering  
Thesis Advisor        Associate Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.

---

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

*Dh Lavansiri*  
.....Dean of the Faculty of Engineering  
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

#### THESIS COMMITTEE

*Paisan Kittisupakorn*  
..... Chairman  
(Associate Professor Paisan Kittisupakorn, Ph.D.)

*mr tharathon*  
..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

*Bunjerd Jongsomjit*  
..... Member  
(Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)

*Soipatta Soisuwan*  
..... Member  
(Soipatta Soisuwan, D.Eng.)

ศรัทธา อิมเอิบ : ระเบียบวิธีการสังเคราะห์ที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียม ไทเทเนียม ซิลิกาไลต์-1 (SYNTHESIS METHODOLOGY AFFECTING VANADIUM TITANIUM SILICALITE-1 CATALYST)  
 อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ชราธร มงคลศรี, 112 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา V/TS-1 (Si/Ti = 50, Si/V = 100) ด้วยการเติมเกลือของโลหะวานาเดียมเข้าไปในสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 จากนั้นทำการตกผลึกในขั้นตอนเดียวด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเพื่อหาวิธีการสังเคราะห์ที่สามารถควบคุมปริมาณของโลหะไทเทเนียม และวานาเดียมในโครงสร้าง MFI ของตัวเร่งปฏิกิริยา TS-1 งานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาขั้นตอนการเติมเกลือของโลหะวานาเดียม และชนิดของเกลือของโลหะวานาเดียม ( $VCl_3$ ,  $VO(acac)_2$ ,  $V_2O_5$ ) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF, XRD, BET, SEM, FT-IR,  $NH_3$ -TPD และ ESR จากนั้นจึงทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไปโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 2-โพรพานอลในวัฏภาคแก๊สในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในช่วงอุณหภูมิ 100-500°C ที่ความเข้มข้น 2-โพรพานอลร้อยละ 5 และออกซิเจนร้อยละ 8 โดยปริมาตร จากการศึกษาพบว่าในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ วานาเดียมที่ปรากฏอยู่ในส่วนของไอออนเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นบวก จะมีความสามารถในการเข้าไปในโครงสร้างของ TS-1 ได้ดีกว่าวานาเดียมที่ปรากฏอยู่ในส่วนของไอออนเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นลบ และเมื่อมีปริมาณวานาเดียมเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $NH_3$ -TPD แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีตำแหน่งที่เป็นกรดที่มีความแรงแตกต่างกันอยู่ 2 กลุ่ม คือ ที่ช่วงอุณหภูมิ 135-145°C และ 222-242°C ในส่วนของการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 2-โพรพานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่สังเคราะห์ได้มีเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของ 2-โพรพานอลในลักษณะเดียวกันแต่มีค่าการเลือกเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จาก  $VCl_3$  จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน และสามารถลดการเกิดปฏิกิริยาคีไฮเดรชันรวมถึงปฏิกิริยาเผาไหม้ของ 2-โพรพานอลด้วย ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จาก  $VO(acac)_2$  จะไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน แต่จะสามารถลดการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ของ 2-โพรพานอลได้เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังพบว่า  $V_2O_5$  ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นแหล่งของโลหะวานาเดียม เนื่องจาก  $V^{5+}$  จะปรากฏอยู่ในส่วนของไอออนเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นลบ ซึ่งจะถูกเติมลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยาก

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....ศรัทธา อิมเอิบ.....  
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....ดร.ชราธร มงคลศรี.....  
 ปีการศึกษา.....2549.....

##4870238421: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: TS-1, VANADIUM, 2-PROPANOL OXIDATION

KARITTHA IM-ORB: SYNTHESIS METHODOLOGY AFFECTING  
VANADIUM TITANIUM SILICALITE-1 CATALYST. THESIS ADVISOR:  
ASSOC.PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 112 pp.

Vanadium titanium silicalite-1 (V/TS-1) samples (Si/Ti = 50, Si/V = 100) are synthesized by using hydrothermal method. To determine a suitable synthesis method that can control the amounts of titanium and vanadium in the MFI structure of synthesized catalysts, the effects of synthesis methodology (the vanadium salt addition method) and type of vanadium salt ( $VCl_3$ ,  $VO(acac)_2$  and  $V_2O_5$ ) are investigated. The synthesized catalysts are characterized using various techniques such as XRF, XRD, BET, SEM, FT-IR,  $NH_3$ -TPD and ESR. The catalytic behavior is evaluated using the gas phase oxidation of 2-propanol (8 vol% oxygen, 5 vol% 2-propanol, balanced with argon). The catalytic reaction is carried out in a microreactor at a temperature range 100-500°C, atmosphere pressure. This research shows that the vanadium salt addition method and the type of vanadium salt do not significantly affect the MFI structure as well as the reaction pathway. During the synthesis procedure, the vanadium species existing in the part of cation complex when it dissolved in aqueous solution is easier to be incorporated into the TS-1 structure than the ones exist in the part of anion complex. The surface area of the synthesized catalysts decrease inversely with the amount of vanadium incorporated. The  $NH_3$ -TPD results indicate that the synthesized catalysts have two different types of acid site; the weaker one desorbed  $NH_3$  at the temperature range 135-145°C and the stronger one desorbed  $NH_3$  at around 222-242°C. For catalytic behavior, it is found that the synthesized V/TS-1 catalysts which have the vanadium active species derived from  $VCl_3$  bonded on its surface are active in the 2-propanol oxidation and it can inhibit the dehydration and the combustion of 2-propanol. However, the ones which have the vanadium active species derived from  $VO(acac)_2$  bonded on the catalyst surface do not be active in the 2-propanol oxidation but it can inhibit the 2-propanol combustion. Moreover, it is found that  $V_2O_5$  is not the suitable vanadium source for this synthesis method because  $V^{5+}$  tends to stay in the anion complex which is more difficult to be incorporated into the TS-1 structure.

Department.....Chemical Engineering... Student's signature...Karittha Im-orb....  
Field of study....Chemical Engineering... Advisor's signature...m d r o n s i.....  
Academic year.....2006.....

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his greatest gratitude and appreciation to his advisor, Associate Professor Dr. Tharathon Mongkhonsi for his invaluable guidance, providing value suggestions and his kind supervision throughout this study. In addition, he is also grateful to Associate Professor Dr. Paisan Kittisupakorn, as the chairman, Assistant Professor Dr. Bunjerd Jongsomjit and Dr. Soipatta Soisuwan, who have been member of thesis committee.

Many thanks for kind suggestions and useful help to Miss Em-orn Phromphet, Mr. Kriangkrai Shenchunthichai, Miss Nattaporn Jiravasavanich, Miss Panas Manit, Mr. Sataporn Komhom, Mr. Siravit Chodsubyachana, Mr. Pakorn Piroonlerkgul, Mrs. Pramrutai Kruachot and many friends in the petrochemical laboratory who always provide the encouragement and co-operate along the thesis study.

Finally, he would like to dedicate the achievement of this work to his parents, who have always been the source of his support and encouragement.

# CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xiii
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II THEORY.....	7
2.1 Framework substitution.....	7
2.2 Titanium silicalite-1.....	7
2.3 Hydrothermal method.....	9
2.4 The basic catalyst characterization methods.....	11
2.5 Criteria for test reaction selection.....	11
2.6 Reaction of alcohol.....	12
2.6.1 Oxidation.....	12
2.6.2 Dehydration.....	14
III EXPERIMENT.....	15
3.1 The standard synthesis procedure of TS-1 procedure.....	15
3.2 The synthesis procedure of V/TS-1 catalyst.....	19
3.3 The alternative procedure considerations of vanadium salt addition...	21
3.3.1 Which metal compounds should be used.....	21
3.3.1.1 Solubility.....	21
3.3.1.2 Interference from the anion.....	21
3.3.1.3 The oxidation state of the metal in the compound.....	21
3.3.2 Which solution that the metal compound should be added.....	22
3.4 The alternative procedures of vanadium salt addition.....	22
3.4.1 Vanadium(III)chloride (VCl <sub>3</sub> ).....	22
3.4.1.1 Add in A1 and A2 solution.....	22
3.4.1.2 Add in A1 solution.....	23
3.4.1.3 Add in A2 solution.....	23

CHAPTER	Page
3.4.1.4 Add in B1 solution.....	24
3.4.1.5 Add in B2 solution.....	24
3.4.1.6 Add in C1 solution.....	24
3.4.1.7 Add in C2 solution.....	25
3.4.2 Vanadyl acetylacetonate (VO(acac) <sub>2</sub> ).....	26
3.4.2.1 Add in A1 and A2 solution.....	26
3.4.2.2 Add in A1 solution.....	27
3.4.2.3 Add in A2 solution.....	27
3.4.2.4 Add in B1 solution.....	28
3.4.2.5 Add in B2 solution.....	28
3.4.2.6 Add in C1 solution.....	28
3.4.2.7 Add in C2 solution.....	29
3.4.3 Vanadium(V)oxide (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....	29
3.4.3.1 Add in A1 and A2 solution.....	29
3.4.3.2 Add in A1 solution.....	30
3.4.3.3 Add in A2 solution.....	31
3.4.3.4 Add in B1 solution.....	31
3.4.3.5 Add in B2 solution.....	32
3.4.3.6 Add in C1 solution.....	32
3.4.3.7 Add in C2 solution.....	33
3.5 Catalyst Characterization.....	34
3.5.1 X-ray fluorescence spectroscopy (XRF).....	34
3.5.2 X-ray diffraction (XRD).....	34
3.5.3 Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR).....	34
3.5.4 Brunaur-Emmett-Teller (BET) surface area, pore volume and pore sized analysis.....	35
3.5.5 Scanning electron microscopy (SEM).....	35
3.5.6 Electron spin resonance (ESR).....	35
3.5.7 NH <sub>3</sub> -Temperature Programmed Desorption (NH <sub>3</sub> -TPD).....	35
3.6 Catalytic reaction.....	36
3.6.1 Chemical and gases.....	36



	Page
CHAPTER	
3.6.2 Equipments.....	36
3.6.3 The oxidation procedure.....	39
IV RESULTS AND DISCUSSIONS.....	40
4.1 The solubility.....	40
4.2 Catalyst characterization.....	41
4.2.1 X-ray fluorescence spectroscopy (XRF).....	41
4.2.2 X-ray diffraction (XRD).....	43
4.2.3 Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR).....	44
4.2.4 Brunaur-Emmett-Teller (BET) surface area, pore volume and pore sized analysis.....	46
4.2.5 Scanning electron microscopy (SEM).....	46
4.2.6 Electron spin resonance (ESR).....	48
4.2.7 NH <sub>3</sub> -Temperature Programmed Desorption (NH <sub>3</sub> -TPD).....	49
4.3 The catalytic reaction.....	51
4.3.1 Catalytic activity in gas phase oxidation of 2-propanol.....	51
4.3.2 Catalytic selectivity in gas phase oxidation of 2-propanol.....	54
4.3.2.1 Vanadium(III)chloride (VCl <sub>3</sub> ).....	60
4.3.2.2 Vanadyl acetylacetonate (VO(acac) <sub>2</sub> ).....	60
4.3.2.3 Vanadium(V)oxide (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....	61
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION.....	62
REFERENCES.....	64
APPENDICES.....	66
APPENDIX A: CALCULATION FOR CATALYST PREPARATION.....	67
APPENDIX B: CALIBRATION CURVE.....	70
APPENDIX C: CALCULATION OF METAL QUANTITY.....	73
APPENDIX D: DATA AND CALCULATION OF ACID SITE.....	81
APPENDIX E: DATA OF CATALYTIC EXPERIMENTS.....	93
APPENDIX F: MATERIAL SAFTY DATA SHEET.....	98
APPENDIX G: LIST OF PUBLICATION.....	111
VITA.....	112

## LIST OF TABLES

TABLE	Page
2.1 Characterization methods and their purposes in this study.....	11
3.1 List of chemicals for TS-1 catalyst preparation.....	16
3.2 The reagents used to prepared TS-1 catalyst (Si/Ti = 50).....	16
3.3 The compositions of A1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VCl <sub>3</sub> in both of A1 and A2 solution).....	20
3.4 The compositions of A2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VCl <sub>3</sub> in both of A1 and A2 solution).....	20
3.5 The compositions of A1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VCl <sub>3</sub> into A1 solution).....	23
3.6 The compositions of A2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VCl <sub>3</sub> into A2 solution).....	23
3.7 The compositions of B1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VCl <sub>3</sub> into B1 solution).....	24
3.8 The compositions of B2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VCl <sub>3</sub> into B2 solution).....	24
3.9 The compositions of C1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VCl <sub>3</sub> into C1 solution).....	25
3.10 The compositions of C2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VCl <sub>3</sub> into C2 solution).....	25
3.11 The compositions of A1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VO(acac) <sub>2</sub> into A1 and A2 solution).....	26
3.12 The compositions of A2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VO(acac) <sub>2</sub> into A1 and A2 solution).....	26
3.13 The compositions of A1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VO(acac) <sub>2</sub> into A1 solution).....	27
3.14 The compositions of A2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VO(acac) <sub>2</sub> into A2 solution).....	27

<b>TABLE</b>	<b>Page</b>
3.15 The compositions of B1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VO(acac) <sub>2</sub> into B1 solution).....	28
3.16 The compositions of B2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VO(acac) <sub>2</sub> into B2 solution).....	28
3.17 The compositions of C1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VO(acac) <sub>2</sub> into C1 solution).....	29
3.18 The compositions of C2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add VO(acac) <sub>2</sub> into C2 solution).....	29
3.19 The compositions of A1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> into A1 and A2 solution).....	30
3.20 The compositions of A2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> into A1 and A2 solution).....	30
3.21 The compositions of A1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> into A1 solution).....	31
3.22 The compositions of A2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> into A2 solution).....	31
3.23 The compositions of B1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> into B1 solution).....	32
3.24 The compositions of B2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> into B2 solution).....	32
3.25 The compositions of C1 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> into C1 solution).....	33
3.26 The compositions of C2 solution used to prepared V/TS-1 catalyst (add V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> into C2 solution).....	33
3.27 The chemical and gases used in the gas phase oxidation of 2-propanol...	36
3.28 Operating conditions for gas chromatograph.....	38
4.1 The solubility of vanadium compounds.....	41
4.2 The Chemical compositions and the atomic ratio of Si/Ti and Si/V of V/TS-1 samples.....	42
4.3 Surface area, pore volume and pore size of V/TS-1 samples.....	46

<b>TABLE</b>	<b>Page</b>
4.4 Desorption temperature and acid site quantities of the synthesized V/TS-1 samples.....	50
C1 Data from XRF technique.....	73
C2 Calculated weight%, mole of metal oxide, mole of metal.....	75
D1 Reported total peak area from Micromeritics Chemisorb 2750.....	81
E1 Catalytic data of $\text{Cl}_3\_A1$ .....	93
E2 Catalytic data of $\text{VCl}_3\_A2$ .....	93
E3 Catalytic data of $\text{VCl}_3\_A1A2$ .....	94
E4 Catalytic data of $\text{VCl}_3\_C1$ .....	94
E5 Catalytic data of $\text{VO}(\text{acac})_2\_A1$ .....	95
E6 Catalytic data of $\text{VO}(\text{acac})_2\_A1A2$ .....	95
E7 Catalytic data of $\text{V}_2\text{O}_5\_A1$ .....	96
E8 Catalytic data of $\text{V}_2\text{O}_5\_A1A2$ .....	96
E9 Catalytic data of $\text{V}_2\text{O}_5\_C1$ .....	97

## LIST OF FIGURES

FIGURE	Page
2.1 Pressure-temperature relations of water at constant volume.....	10
3.1 The preparation procedure of TS-1 by hydrothermal method.....	17
3.2 The crystallization step of TS-1 catalyst.....	19
3.3 Flow diagram of the 2- propanol oxidation system.....	37
4.1 The XRD diffraction patterns of the V/TS-1 samples.....	44
4.2 IR spectra of the synthesized V/TS-1 catalysts.....	45
4.3 SEM micrograph of V/TS-1 samples.....	47
4.4 X-band ( $\nu = 9.43$ GHz) powder spectra at 25°C representative of the V/TS-1 samples.....	48
4.5 NH <sub>3</sub> -TPD of V/TS-1 sample.....	49
4.6 Variation of conversion with reaction temperature for VCl <sub>3</sub> _A1, VCl <sub>3</sub> _A2, VCl <sub>3</sub> _A1A2 and VCl <sub>3</sub> _C1.....	51
4.7 Variation of conversion with reaction temperature for VO(acac) <sub>2</sub> _A1 and VO(acac) <sub>2</sub> _A1A2.....	52
4.8 Variation of conversion with reaction temperature for V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> _A1, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> _A1A2 and V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> _C1.....	52
4.9 The predicted vanadium distributions in the structure of catalysts a) synthesized by adding the vanadium salt in the gel solution b) synthesized by adding the vanadium salt in the decant solution.....	54
4.10 The catalytic selectivity of VCl <sub>3</sub> _A1.....	54
4.11 The catalytic selectivity of VCl <sub>3</sub> _A2.....	55
4.12 The catalytic selectivity of VCl <sub>3</sub> _A1A2.....	55
4.13 The catalytic selectivity of VCl <sub>3</sub> _C1.....	56
4.14 The catalytic selectivity of VO(acac) <sub>2</sub> _A1.....	56
4.15 The catalytic selectivity of VO(acac) <sub>2</sub> _A1A2.....	57
4.16 The catalytic selectivity of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> _A1.....	57
4.17 The catalytic selectivity of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> _A1A2.....	58
4.18 The catalytic selectivity of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> _C1.....	58
4.19 The reaction pathway of 2-propanol.....	59

<b>FIGURE</b>	<b>Page</b>
B1 The calibration curve of 2-propanol.....	70
B2 The calibration curve of propylene.....	71
B3 The calibration curve of acetone.....	71
B4 The calibration curve of carbondioxide.....	72
D1 TCD signal and temperature versus time data of $VCl_3\_A1$ from Micromeritics Chemisorb 2750.. .....	83
D2 TCD signal and temperature versus time data of $VCl_3\_A2$ from Micromeritics Chemisorb 2750.. .....	83
D3 TCD signal and temperature versus time data of $VCl_3\_A1A2$ from Micromeritics Chemisorb 2750.. .....	84
D4 TCD signal and temperature versus time data of $VCl_3\_C1$ from Micromeritics Chemisorb 2750.. .....	84
D5 TCD signal and temperature versus time data of $VO(acac)_2\_A1$ from Micromeritics Chemisorb 2750.. .....	85
D6 TCD signal and temperature versus time data of $VO(acac)_2\_A1A2$ from Micromeritics Chemisorb 2750.. .....	85
D7 TCD signal and temperature versus time data of $V_2O_5\_A1$ from Micromeritics Chemisorb 2750.. .....	86
D8 TCD signal and temperature versus time data of $V_2O_5\_A1A2$ from Micromeritics Chemisorb 2750.. .....	86
D9 TCD signal and temperature versus time data of $V_2O_5\_C1$ from Micromeritics Chemisorb 2750.. .....	87
D10 Data for calculating of acid site ratio of $VCl_3\_A1$ from peak fitting program.....	87
D11 Data for calculating of acid site ratio of $VCl_3\_A2$ from peak fitting program.....	88
D12 Data for calculating of acid site ratio of $VCl_3\_A1A2$ from peak fitting program.....	88
D13 Data for calculating of acid site ratio of $VCl_3\_C1$ from peak fitting program.....	89

<b>FIGURE</b>	<b>Page</b>
D14 Data for calculating of acid site ratio of VO(acac) <sub>2</sub> _A1 from peak fitting program.....	89
D15 Data for calculating of acid site ratio of VO(acac) <sub>2</sub> _A1A2 from peak fitting program.....	90
D16 Data for calculating of acid site ratio of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> _A1 from peak fitting program.....	90
D17 Data for calculating of acid site ratio of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> _A1A2 from peak fitting program.....	91
D18 Data for calculating of acid site ratio of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> _C1 from peak fitting program.....	91