J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol. 1, No. 2, December 1990, 207－214.

백금촉매상에서 일산화탄소와 일산화질소의 반응에 관한 연구

박 윤 석*·김 영 호·이 호 인

서울대학교 공과대학 공업화학과 (151－742) 서울특별시 관악구 신림동 산 56－1
*삼성종합화학연구소 (449－900) 경기도 용인군 기흥읍
(1990년 11월 30일 접수)

A Study on the Reaction between Carbon Monoxide and Nitric Oxide on Platinum Catalyst

Youn-Seok Park*, Young-Ho Kim, and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151－742, Korea
*Samsung General Chemicals Research Center P.O. Box 111, Suwon 449-900, Korea
(Received November 30, 1990)

요 약

자동차 배기가스 정화용 촉매계에서 중요하게 취급되는 CO 와 NO 와의 산화환원반응을 다결정 Pt 표면위에서 초고진공계를 이용한 열탈착분광법(TDS)과 정상상태 실험을 통하여 알아 보았다. CO 와 NO 의 압력이 각각 1×10^{-7} Torr 로 일정할 때 CO_2 의 생성속도는 560 K 에서 최대값을 보였으며, 반응온도가 560 K, NO 압력이 1×10^{-7} Torr 로 일정할 때, CO_2 생성속도는 CO 의 압력에 대하여 1.35×10^{-7} Torr 를 전후하여 1 차에서 －0.3 차로 변화하였다. 하지만 이 반응에 미치는 반응물의 압력에 의한 영향은 표면흡착질의 농도에 따라 달리 해석되어야 함을 알 수 있었다. 본 실험의 결과를 종합하여 다결정 Pt 상에서의 CO 와 NO 와의 반응에 대한 새로운 반응기구를 제안하였다.

Abstract : The catalytic reaction between CO and NO on polycrystalline Pt surface, which is very important in the development of catalyst for automobile exhaust gas control, has been studied using thermal desorption spectrometry(TDS) and steady-state experiment under ultra-high vacuum(UHV) conditions. With the pressures of CO and NO of each 1×10^{-7} Torr, the CO_2 formation rate showed a maximum at 560K. At the reaction temperature of 560K and the NO pressure of 1×10^{-7} Torr, the production of CO_2 was first order in CO pressure below 1.35×10^{-7} Torr of CO pressure whereas at higher CO pressures the rate became minus 0.3 order in CO. But the effects of reactant pressure on the reaction was understood in consideration of the surface concentrations of adsorbates. With the results, we proposed a new reaction mechanism for this reaction.

1. 서 론

최근 자동차 수의 급증으로 자동차 배기가스가 대기오염에서 큰 비중을 차지하게 되었다. 자동차 배기가스에는 주로 CO, CO_2, NO_X, HC, 약간의 이산화황 및 분진 등이 포함되어 있으며, 이들 중 CO, NO_X 및 HC 가 자동차 배기가스 정화용 촉매에 의해 처리되고 있다[1]. 현재 사용되고 있는 자동차 배기가스 정화용 촉매로는 Pt, Rh 및 Pd 를 주성분으로 하는 삼원촉매가 가장 많이 쓰이고 있다. 이러한 자동차 배기가스 정화용 촉매계에서 일어날 수 있는 가장 바람직한 촉매반응은 CO 와 NO_X 가 반응하여 인체에 무해한 N_2 와 CO_2 로 전환되는 반응이다. 따라서 이들 귀금속 표면에서의 CO 혹은 NO 의 흡탈착 특성과 CO 와 NO 의 반응특성에 관한 연구는 여러 연구진에 의하여 오랫동안 관심을 받아 왔다.

Pt(111) 위에 공흡착된 CO 와 NO 는 표면을 NO 의 탈착온도까지 가열하여도 CO 와 NO 사이에 반응이 일어나지 않는다. 이것은 CO 가 Pt(111) 표면에 흡착할 때 island 를 이루며, 이러한 CO island 내에는 NO 가 침투하지 못하기 때문이다[2]. 그러나 Pt(110), Pt(100), Pt(410) 및 다결정 Pt[3-6] 에서는 CO 와 NO 가 반응하여 다량의 N_2 와 CO_2 를 생성한다. 여러종류의 표면에서 NO 의 흡착현상을 비교하여 CO 와 NO 의 반응과 연관지어 보면 이 반응의 율속단계는 금속표면에 흡착한 NO 가 흡착 N 원자와 흡착 O 원자로 분해하는 단계임을 알 수 있다. 그러나 실제로 이 반응은 온도의 변화에 따라 여러가지의 정상상태 속도를 보이는 보다 복잡한 경로를 통하여 진행되는데, Schwartz 와 Schmidt[7] 는 이러한 원인으로서 금속표면에 흡착되어 있는 흡착종의 농도에 따라 표면의 원자배열이 바뀌기 때문이라고 보고한 바 있다.

본 연구에서는 다결정 Pt 표면에서 CO 와 NO 의 반응에 대한 보다 자세한 반응경로를 밝히기 위하여 정상상태하에서 반응에 미치는 Pt 표면 온도의 영향, CO 및 NO 압력의 영향 등을 조사하였으며, 이로부터 새로운 반응 메카니즘을 도출하였다. 실험은 초고진공하에서 열탈착 분광법에 의하여 수행하였으며, 본 연구실에서 이미 수행한 바 있는 다결정 백금표면에서의 CO 와 NO 각각의 흡탈착 특성 연구결과[8, 9] 를 기초로 하여 CO 와 NO 의 반응특성을 연구하였다.

2. 실 험

본 연구에 사용한 실험장치는 Fig. 1 에 나타낸 바와 같이 주 반응기인 초고진공(Ultra-High Vacuum : UHV)계, 기체도입장치, 시료가열장치 및 온도측정장치 등으로 구성되어 있으며, 이에 대한 보다 상세한 설명은 문헌[10] 에 이미 소개하였다.

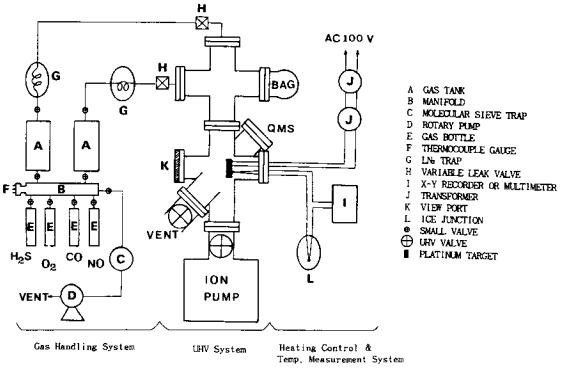


Fig. 1. The schematic diagram of the ultrahigh vacuum system used in TDS studies.

사용된 촉매시료는 Materials Research Corporation 사의 99.99% 의 순도를 갖는 다결정 Pt 박판으로서, 그 양옆에 두 쌍의 Ta 선을 점용접으로 연결하여 feedthru 에 장착한 다음 주반응기내로 도입하였다. Fig. 2 는 feedthru 에 장착된 Pt 시료의 구조를 도식적으로 나타낸 것이다. Pt 시료의 가열에는 저전압 고전류의 교류전원을 사용하였으며, Pt 의 온도는 Pt 시료의 뒷면에 0.0127 cm 의 직경을 갖는 W-W26% Re 열전쌍을 점용접하여 측정하였다. 깨끗한 Pt 표면은 일련의 산화-환원 방법과 열처리에 의하여 얻어졌으며, AES 스펙트럼과 CO 의 열탈착 곡선을 얻어 기존의 문헌 결과와 비교함으로써 표면의 깨끗함 여부를 확인할 수 있었다. 또한 매 실험마다 수시로 Pt 표면의 오염여부를 확인하여 불순물이 존재할 때는 적절한 조작을 거쳐 세척한 후 실험을 진행하였다.

한편, 본 연구에 사용한 다결정 Pt 시료의 표면구성을 알아보기 위하여 CO 의 uptake 특성을 조사하

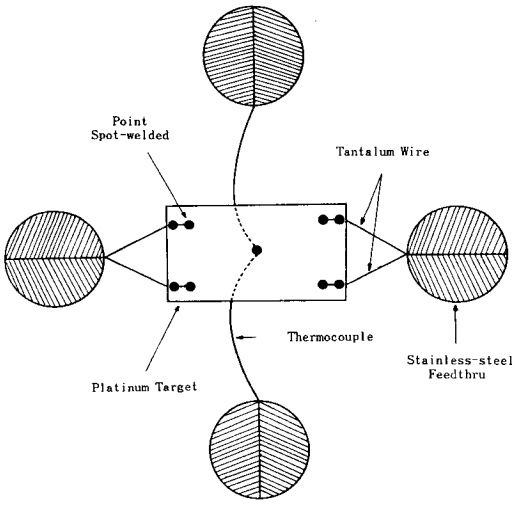


Fig. 2. Detailed diagram of the Pt-target (top view).

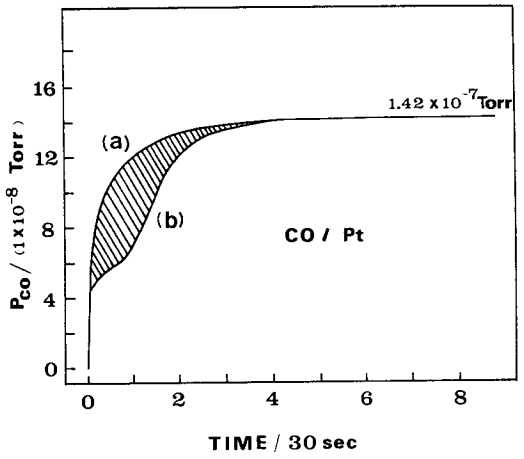


Fig. 3. Uptake spectrum of CO on (a) CO-saturated Pt, (b) clean Pt at 300 K. Cross-hatched area indicates the amount of uptake.

였다. Fig. 3은 CO의 시간에 따른 uptake 곡선을 나타낸 것으로서 (a) 곡선은 CO가 포화흡착한 Pt 표면, (b) 곡선은 깨끗한 Pt 표면에서 각각 얻은 것이다. 각 곡선은 1.42×10^{-7} Torr의 일정한 압력의 CO를 계단적으로 도입하면서 계내의 CO 부분압 변화를 시간의 함수로 측정하여 얻었다. (a)의 경우는 표면에 CO가 축적되지 못하므로 이때 나타나는 CO 부분압의 변화는 계 자체의 CO 압력 변화에 따른 응답특성을 나타낸다. (b)의 경우, uptake 곡선의 기울기가 단결정면에서의 경우[11]와 같이 단순하지 않고 복잡한 변화를 보이는 것은 Pt 표면이 한 가지 이상의 단결정면으로 구성되어 있으며 이러한 표면에 CO가 흡착에너지가 높은 단결정면[Pt(100)]으로부터 낮은 단결정면[Pt(111)]으로 각기 다른 흡착력을 가지고 순차적으로 흡착하기 때문이다. 따라서, 본 실험에서 사용한 다결정 Pt 시료의 표면은 두가지의 단결정면으로 구성되었음을 유추할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

정상상태하에서 CO와 NO의 반응이 각 반응물의 흡착상태에서만 일어난다고 가정하고 간단한 반응단계를 나타내면 다음과 같다.

$$CO(g) + * \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} CO(a) \quad (1)$$

$$NO(g) + * \overset{K_2}{\rightleftarrows} NO(a) \quad (2)$$

$$NO(g) + * \xrightarrow{k_3} N(a) + O(a) \quad (3)$$

$$2N(a) \xrightarrow{k_4} N_2(g) + 2* \quad (4)$$

$$CO(g) + O(a) \xrightarrow{k_5} CO_2(g) + 2* \quad (5)$$

* : 활성점
K_1, K_2 : 반응 (1), (2)의 반응평형 상수
k_3, k_4, k_5 : 반응 (3), (4), (5)의 속도상수

본 실험 결과와 여러 문헌[12~14]에 의하면, 전체적인 반응인 $2CO + 2NO \longrightarrow 2CO_2 + N_2$의 율속단계는 NO(a)의 분해반응인 (3) 반응으로 알려져 있다. NO 분해반응에 직접적인 영향을 미치는 NO(a)와 활성점의 표면농도는 각 반응물의 조성 및 압력, 온도 등에 의하여 복합적으로 영향을 받기 때문에 넓은 범위의 반응물 조성과 반응온도에 대하여 반응실험 자료를 만족할 만하게 설명할 수 있는 일반화된 속도식을 얻기란 매우 힘들다. 따라서, 본 연구에서는 얻은 자료들을 O(a)와 CO(a)의 상호 연관성에 맞추어 고려함으로써 반응특성을 정성적으로 해석하고자 한다. 위의 식 (1)~(5)에 대하여 계산한 반응 속도식을

나타내면 다음과 같다[15].

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{k_3K_2P_{NO}}{(1 + k_1P_\omega + K_2P_{NO} + \frac{K_2}{2k_4}P_{NO}^{0.5} + \frac{K_2K_3}{K_1k_5}\frac{P_{NO}}{P_{CO}})^2} \quad (6)$$

반응 (5)는 Pt에서는 상온에서도 매우 빠르게 진행하며, (2), (3)의 반응으로 완결되는 NO 분해반응의 속도식은 여러가지 형태가 문헌에 보고되어 있다[16].

3. 1. 반응온도의 영향

Fig. 4는 CO와 NO의 압력을 각각 1×10^{-7} Torr로 일정하게 유지한 채로 Pt의 온도를 변화시키면서 얻은 정상상태 하의 CO_2 생성속도를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 CO_2의 생성반응은 약 350 K에서 시작되며 400 K 근방에서 속도가 급격하게 증가하여 560 K에서 최대 생성속도를 보이고 그 이상의 온도에서는 속도가 급속하게 감소하고 있다. 반응의 개시온도는 Pt(100)에서의 NO 분해 개시온도와 일치하며[17], 이는 위의 반응조건에서 NO의 분해반응이 CO_2 생성반응의 율속단계임을 나타낸다. 400 K 근방에서 반응속도가 급격하게 증가하는 것은 이 온도에서 일부 CO(a)의 탈착이 일어나 표면에 빈 흡착점이 생기며 이곳에 NO가 흡착한 후 분해하여 O(a)의 표면농도가 증가하기 때문으로 설명할 수 있다. Schwartz와 Schmidt 등[7]은 Pt(100)을 이용한 TDS 실험에 나타나는 410 K 근방의 반응온도에서 반응폭발 현상이 표면 흡착종의 농도변화에 따른 표면구조의 변화에 기인한다고 주장했는데 본 실험에서는 이들이 발견한 온도에 따른 반응속도의 진동현상이 나타나지 않는 것으로 보아 O(a)의 표면농도 증가로 반응급증 현상을 설명하는 것이 타당하다. 한편, CO_2의 최대 생성속도가 β-CO의 탈착온도인 530 K 보다도 높은 560 K에서 나타나는 것은 이 온도에서 표면에 존재하는 CO(a)와 NO의 분해반응으로 생성된 O(a)의 표면농도비가 반응적정비인 1에 가깝기 때문으로 보인다. 이상의 실험결과는 Adlhoch와 Lintz[18]의 Pt 위에서 CO와 NO와의 정상상태반응 실험결과인 550 K에서 650 K 사이의 온도범위에서 최대반응 속도를 나타내는 것과 같은 경향을 보이고 있으며, Campbell 등[19]의 Pt(111) 위에서 CO 산화반응에 관한 molecular beam 실험결과와도 잘 일치하고 있다. 560 K 이상의 온도에서 급속하게 반응 속도가 감소하는 것은 Pt의 온도가 너무 높아서 표면에 존재하는 반응물의 절대농도가 급속하게 감소하기 때문이다.

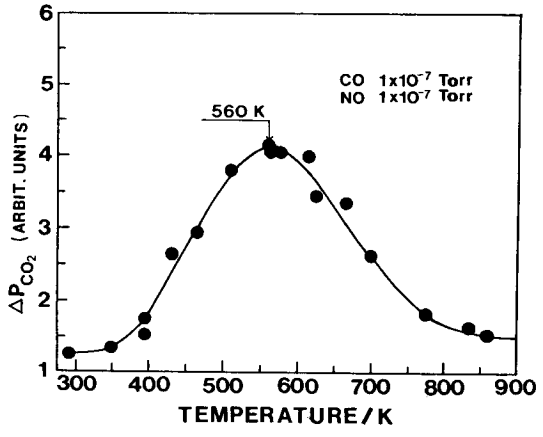


Fig. 4. Steady-state CO_2 formation rate as a function of temperature. The pressures of CO and NO is each fixed at 1×10^{-7} Torr.

3. 2. CO 압력의 영향

Fig. 5는 반응온도를 Fig. 4에서 CO_2 최대 생성속

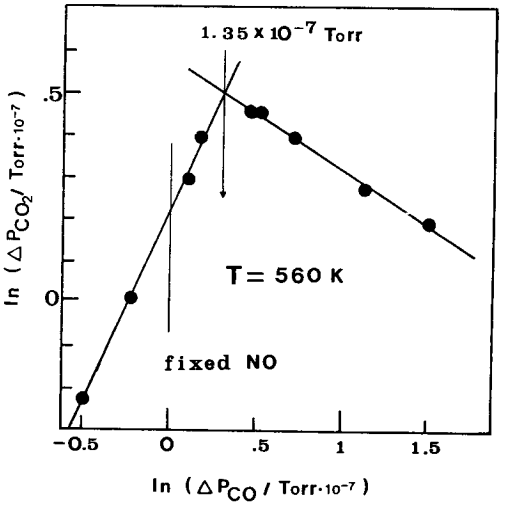


Fig. 5. Steady-state CO_2 formation rate as a function of CO pressure for fixed temp.=650K and $P_{NO}=1\times10^{-7}$ Torr.

도를 나타내는 560 K 로, NO 의 부분압을 1×10^{-7} Torr 로 각각 일정하게 유지하고 CO 의 압력을 변화하면서 얻은 정상상태에서 CO_2 생성속도를 logarithm scale 로 나타낸 것이다. 반응이 (6) 의 속도식을 따른다고 가정하면 NO 의 압력이 일정한 경우 CO 의 압력이 매우 낮을 때는 반응속도식이 CO 의 압력에 대해 2 차이고, CO 의 압력이 높을 때는 −2 차로 나타난다. 하지만 그림에서 보면 CO 의 압력이 1.35×10^{-7} Torr 까지 증가할 때에는 1 차로 나타나고, 그 이상의 압력에서는 −0.3 차로 나타나므로 본 실험조건에서는 반응이 앞에서 제시한 (1) 에서 (5) 의 반응식보다 더 복잡한 경로를 따라 진행되는 것으로 생각된다.

속도식이 CO 의 압력에 대하여 1 차인 영역에서는 NO 의 압력이 CO 의 압력보다 높아지며, 따라서 표면에는 NO 의 분해반응으로 생성된 O(a) 가 많이 존재하므로 흡착하는 CO 는 모두 반응하여 CO_2로 된다고 볼 수 있다. 이러한 경우에 O(a) 로 포화된 표면도 CO 의 흡착을 방해하지 않는다는 사실[20]을 고려하면 속도식은 CO 의 압력에 1 차로 표시된다.

CO 의 압력이 1.35×10^{-7} Torr 이상인 영역에서는 CO(a) 의 표면농도가 점점 커져서 CO(a) 가 NO 의 분해반응을 억제하기 시작한다. 만일 CO(a) 의 억제반응이 간단한 흡착경로를 통하여 일어난다고 가정하고 CO 의 압력에 대한 반응차수를 구하면 다음과 같다. CO 의 압력이 P_{CO} 일 때의 평형 피복율을 θ_{CO} 라 하면 Langmuir 흡착 등온식에서

$$\theta_{CO}=\frac{KP_{CO}}{1+KP_{CO}} \quad (K: \text{흡착평형 상수}) \tag{7}$$

으로 표시할 수 있고 빈 표면의 분율 θ° 는

$$\theta^\circ=(1-\theta_{CO})=\frac{KP_{CO}}{1+KP_{CO}}\quad\frac{1}{KP_{CO}} \tag{8}$$

의 식으로 나타난다. 이러한 비어있는 표면에 흡착한 NO 의 일부분이 분해반응을 일으켜 O(a) 를 생성하고, O(a) 의 전부가 CO(a) 와 반응하여 CO_2 를 생성한다고 하면 반응속도식은

$$\frac{d[CO_2]}{dt}=P_{NO}\theta^\circ=P_{NO}P_{CO}^{-1} \tag{9}$$

로 되어 CO 의 압력에 대하여 −1 차의 식으로 나타난다. 그러나 실제적으로는 −0.3 차의 식으로서 더 큰 차수를 보이는데 이러한 차이를 나타내는 이유를 다음과 같이 열거해 볼 수 있다.

(1) CO(a) 가 NO 의 흡착 및 분해를 동시에 방해한다.
(2) NO 의 분해반응은 복합적인 과정을 경유하여 O(a) 에 의하여 방해를 받는다.
(3) CO(a) 는 O(a) 와 반응하여 CO_2 로 제거된다.

위의 세가지 사항은 서로 상호 연관성을 가지고 변화하기 때문에 간단히 해석하기가 어렵다.

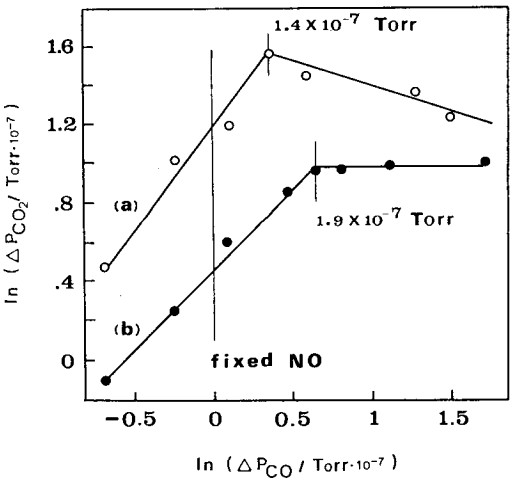


Fig. 6. Steady-state CO_2 formation rate as a function of CO pressure for fixed temp.(○: 490 K, ●: 720 K) and $P_{NO}=1\times10^{-7}$ Torr.

Fig. 6 은 NO 의 부분압을 1×10^{-7} Torr, 반응온도를 (a) 490 K, (b) 720 K로 각각 유지하고 CO 의 압력을 변화하면서 얻은 정상상태하에서의 CO_2 생성속도를 logarithm scale 로 나타낸 것이다. (a) 의 경우에는 560 K 의 경우와 거의 같은 경향을 나타내고 단지 최대 반응속도 값만 560 K의 경우보다 약 30% 정도 작은 값을 가진다. (b) 의 경우에는 최대반응 속도를 얻는데 필요한 CO 의 압력이 1.9×10^{-7} Torr 로서 (a) 보다 크며, 그 이상의 CO 압력 하에서는 속도식이 CO 의 압력에 무관한 0 차식으로 표시된다. Pt 표면의 온도가 비교적 높을 때에는 표면에 주로 O(a)가 존재하게 되고 CO 의 흡착은 720 K에서의 평형흡착량 이상 일어나지 못한다. CO 의 압력증가에 무관하게 반응속도가 일정한 사실은 CO 와 NO 와의 반응이 Langmuir-Hinshelwood(LH) 메카니즘에 따라 진행된다는 것을 명백하게 나타낸다.

3. 3. NO 압력의 영향

Fig. 7 은 반응온도를 560 K, CO 의 압력변화를 1×10^{-7} Torr 로 일정하게 유지하고 NO 의 압력을 변화시키면서 얻은 CO_2 의 생성속도를 logarithm scale 로 나타낸 것이다. NO 의 압력이 증가함에 따라서 전반적으로 CO_2 의 생성속도가 계속 커짐을 알 수 있다. NO 의 압력에 대한 CO_2 생석속도의 복잡한 의존경향은 Lintz 와 Weisker[21]에 Rh 위에서 NO 와 CO 의 반응실험 결과에서도 나타나고 있는데, 이들은 이러한 현상이 제한 반응물인 O(a) 의 양이 각 반응물과 생성물의 거동에 따라 transient 하게 변하기 때문이라고 설명한 바 있다.

Fig. 7 에서 NO 의 압력상승에 따른 반응속도식에서의 NO 압력에 대한 차수는 3.5, 0.2, 0.5 의 순차적인 값으로 변화한다. NO 의 압력이 비교적 낮을 때 높은 차수를 보이는 것은 NO 의 흡착, 분해반응에 의한 O(a) 의 생성, O(a) 와 CO(a) 와의 반응에 의한 CO_2 생성 및 빈 흡착점의 확장 등의 일련의 연쇄작용에 의한 반응속도가 급증하는 것으로 생각된다. NO 의 압력이 비교적 높은 경우(1.5×10^{-7} Torr 이상)의 반응속도 변화경향에 관하여는 현재로서는 정확하게 설명하기가 어렵다.

본 실험조건에서는 Pt 표면에 CO 가 지배적으로 존재하며 NO 의 분해반응에 의해 생성된 O(a) 는 CO(a) 와 전량 반응한다. 이러한 사실은 CO 와 NO 의

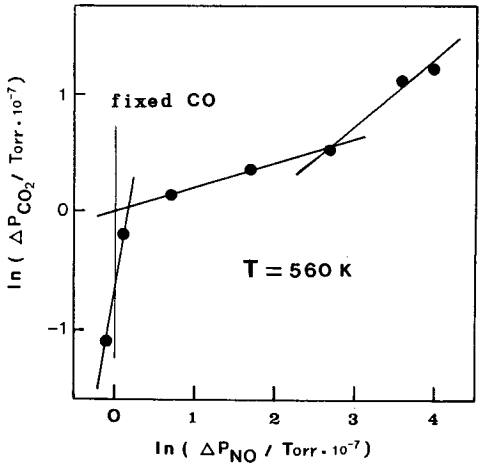


Fig. 7. Steady-state CO_2 formation rate as a function of NO pressure for fixed temp.=650 K and $P_{CO}=1\times10^{-7}$ Torr.

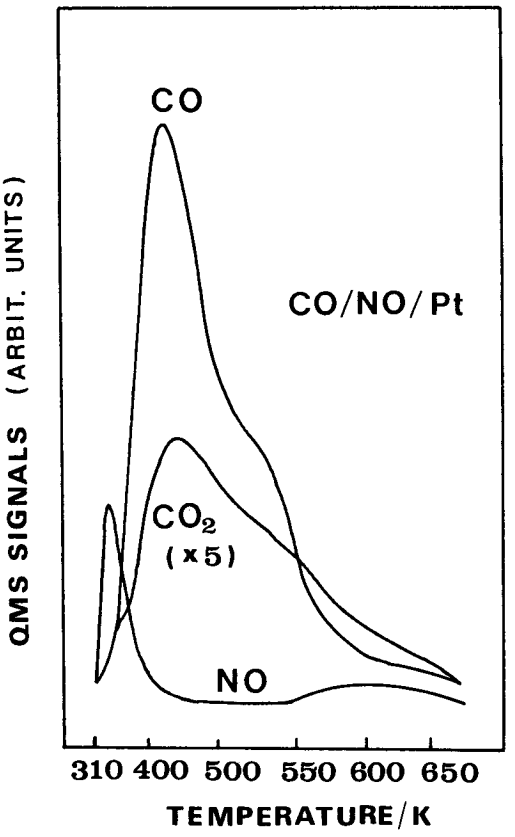
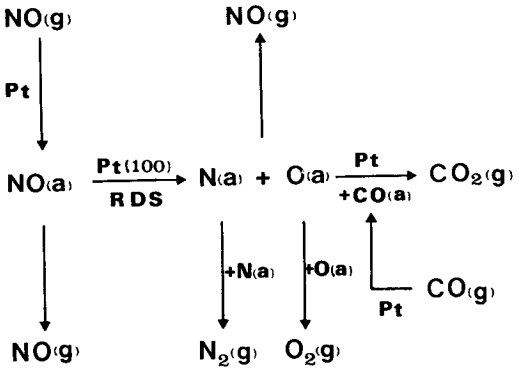


Fig. 8. Thermal desorption spectra for CO, NO, CO_2 after 2 L NO exposure to the 2 L CO predosed Pt. CO_2 curve is scaled up by 5.

공흡착 실험에 의하여 간접적으로 확인할 수 있다. Fig. 8 은 2 L 의 CO 를 선흡착하고 2 L 의 NO 를 후흡착한 후 얻은 NO, CO, CO_2 각각의 열탈착 스펙트럼을 나타낸 그림이다. 여기에서 CO_2 곡선의 크기는 5 배로 확대한 것이다. 탈착곡선의 면적을 비교해보면 표면에는 주로 CO 가 흡착하고 있음을 알 수 있다. 또한 NO(a) 는 소량이 분자상태의 NO 로 탈착하고 그 나머지는 β-NO 의 피크위치[9]에서 CO(a) 와의 반응에 의해서 소모되고 있다. 이러한 현상은 CO 대 NO 의 몰비가 1인 혼합기체를 일정시간 동시에 노출시킨 후 얻은 결과에서도 나타난다. 그 이유는 CO 의 흡착력이 NO 보다 커서 CO 의 흡착에 의한 NO 의 흡착억제 및 흡착된 NO 의 CO 에 대한 치환현상이 일어나기 때문이다.

3. 4. CO와 NO와의 반응 메카니즘

CO와 NO와의 정상상태 실험에 의하면 CO_2 생성반응은 CO(a)와 NO의 분해반응으로 생긴 O(a)와 결합하는 LH 메카니즘을 따라 일어나며, 반응의 율속단계는 NO의 분해반응이다. 하지만 NO 분해반응에 영향을 미치는 인자의 복합성 때문에 만족할 만한 반응속도식을 도출하지는 못하였다. CO(a)와 O(a)와의 반응은 표면구조에 무관한 반응으로 알려져 있으므로[22] Pt 전표면에서 일어날 수 있으나, 반응온도에서 흡착에너지가 큰 O(a) 보다는 CO(a)가 표면에서 더 잘 이동할 것이므로 반응은 주로 O(a)의 표면농도가 높은 Pt(100)[23]에서 일어나리라고 예상할 수 있다. 이상의 결과들을 종합적으로 도식화하여 Scheme 1에 나타내었다. 여기서 각 단계의 소반응들은 각자 독립적으로 일어나는 것이 아니라 서로 유기적인 영향을 미치면서 일어나기 때문에 반응기구의 좀더 자세한 규명을 위해서는 앞으로도 보다 세심하고 체계적인 연구가 계속되어야 한다.



(g) : gas phase

(a) : adsorbed phase

Scheme 1. The model for reaction between NO and CO on Pt.

4. 결 론

1. CO와 NO의 압력이 각각 1×10^{-7} Torr로 일정할 때 CO_2 생성속도는 560 K에서 최대값을 보였다.
2. 반응온도가 560 K, NO의 압력이 1×10^{-7} Torr로 일정할 때, CO_2 생성속도는 CO의 압력에 대하여 1.35×10^{-7} Torr를 전후하여 1차에서 −0.3차의 관계를 가지고 변하였다.
3. 반응온도가 560 K, CO의 압력이 일정할 때 NO의 압력에 따른 CO_2 생성속도의 변화는 촉매표면에 존재하는 O(a)의 농도를 고려하여 해석하여야 한다.

감사의 말

본 연구는 서울대학교 대학발전기금 중 대우학술연구비의 지원을 받아 이루어진 것입니다.

참 고 문 헌

1. A. Crucq and A. Frennet(ed.), "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier Sci, Pub. Comp. Inc., New York, p. 97, 1987.
2. R. J. Gorte and L. D. Schmidt, *Surface Sci.*, **111**, 260(1981).
3. R. M. Lambert and C. M. Comrie, *Ibid.*, **46**, 61 (1974).
4. W. F. Banholzer and R. I. Masel, *Ibid.*, **137**, 339 (1984).
5. W. F. Banholzer, R. E. Parise, and R. I. Masel, *Ibid.*, **155**, 653(1985).
6. D. 'Lorimer and A. T. Bell, *J. Catal.*, **59**, 223(1979).
7. S. B. Schwartz and L. D. Schmidt, *Surface Sci.*, **206**, 169(1988).
(1988).
8. Y. S. Park, W. Y. Lee, and H. I. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **2**, 75(1985).
9. Y. S. Park, W. Y. Lee, and H. I. Lee, *Ibid.*, **3**, 165 (1986).
10. Y. S. Park and H. I. Lee, J. KIChE., **23**, 79(1985).
11. H. I. Lee, G. Praline, and J. M. White, *Surface Sci.*, **91**, 581(1980).
12. W. C. Hecker and A. T. Bell, *J. Catal.*, **84**, 200 (1983).
13. T. E. Fischer and S. R. Kelemen, *Ibid.*, **53**, 24 (1978).
14. M. Shelef, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **11**, 1(1975).
15. L. H. Dubois, P. K. Hansma, and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, **65**, 318(1980).

16. M. J. Mummey and L. D. Schmidt, *Surface Sci.*, **109**, 29(1981).
17. J. L. Gland, *Ibid.*, **71**, 327(1978).
18. W. Adlhoch and H. G. Lintz, *Ibid.*, **78**, 69(1978).
19. C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5862(1980).
20. R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, and P. E. Bindner, *Surface Sci.*, **147**, 143(1984).
21. H. G. Lintz and T. Weisker, *Applied Surface Sci.*, **24**, 251(1985).
22. M. Boudart and G. Djega-Mariadassou, "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions", Princeton Univ. Press, Princeton, Chap. 5, 1981.
23. V. P. Ivanov, V. I. Savchenko, G. K. Boreskov, and K. C. Taylor, *Kinetics and Catalysis*, **69**, 163 (1978).