

マイクロウェイブ プラズマ에 의한 메탄의 C₂+계 탄화수소로의 전환반응에 관한 연구

조 원 일 · 백 영 순 · 방 호 선 · 김 영 채* · 문 세 기*

한국가스공사 연구개발원 가스이용연구실, *한양대학교 화학공학과

(1997년 9월 19일 접수, 1997년 12월 16일 채택)

A Study on Conversion of Methane to C₂+ Hydrocarbons by a Microwave Plasma

Wonihl Cho, Youngsoon Baek, Hyosun Pang, Young Chai Kim*, and Sei-ki Moon*

Div. of Gas Utilization, Korea Gas Corporation R&D Center Ansan City, Kyunggi-Do 425-150, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received September 19, 1997, Accepted December 16, 1997)

요약 : 천연가스의 주성분인 메탄의 마이크로웨이브 플라즈마 촉매반응에 의한 C₂+ 탄화수소로의 전환반응을 고찰하였다. 플라즈마 출력의 증가(40~120 watt)와 유량이 감소(40~5 mL/min)함에 따라서 메탄의 C₂+ 생성물로의 전환율이 29.2%에서 42.2%로 향상되었으며, 촉매를 플라즈마와 함께 사용하여 에틸렌과 아세틸렌의 선택도를 향상시키는 동시에 높은 전환율을 유지할 수 있다. 실험에 사용한 여러 촉매중에는 Fe계의 촉매가 가장 높은 에틸렌의 선택도(30%)를 나타내었다. 실제 천연가스의 전환실험에서는 C₂+ 생성물의 수율이 33.3%에서 46%의 범위를 보였다. 순수한 메탄이 원료였을 때 보다 높은 C₂+ 수율이 얻어진 것은 천연가스가 메탄 보다 반응성이 높은 성분인 에탄과 프로판 등을 함유하고 있기 때문으로 생각된다.

Abstract : Methane, the major constituent of natural gas, had been converted to higher hydrocarbons by a microwave plasma. The yield of C₂+ product could be increased from 29.2% to 42.2% with increasing plasma power(40~120 watt) and decreasing flow rate(40~5 mL/min) of methane. With catalysts, the selectivities of ethylene and acetylene increased while the yield of C₂+ remaining constant. Among various catalysts, Fe catalyst showed the highest ethylene selectivity of 30%. A natural gas could produce more C₂+ than a pure methane. This is due to high reactivity of ethane and propane in the natural gas.

1. 서 론

두 차례의 오일쇼크와 석유자원의 고갈로 인해 천연가스를 이용하여 석유화학 원료나 차세대 에너지원인 수소를 생산하는 공정에 대한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다. 현재 천연가스는 산지에서 액화(LNG)시켜 소비지로 수송한 후, 인수기지내에 저장하여 보관하고 사용할 때 다시 기화 하는 등 여러 공정을 거쳐서 소비자에게 공급되고 있기 때문에 이러한 과정을 통해 약 90% 이상의 에너지가 손실되고 있다. 따라서 천연가스의 주성분인 메탄을 원료로 고부가가치의 석유화학원료를 제조하는 연구는 자원의 효율적인 활용면에서 의미가 크다.

메탄은 매우 안정한 화합물이기 때문에 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌 등의 C₂ 화합물로의 전환반응에는 높은 에너지가 필요하며, 특정 생성물로의 선택적인 활성화 반응은 C-H결합의

높은 해리 에너지로 인해 제어에 어려움이 있다. 따라서 최근 15년간 C-H결합의 활성화, 그 중에서도 원하는 생성물을 얻는 선택적인 활성화에 폭넓은 연구가 진행되어 왔다. 특히, 불균일촉매반응으로 메탄분자 산화 짹지움과 부분산화와 같은 유용한 공정이 있으나, 상업화 수준에는 아직 미흡하다[1, 2, 3].

최근에는 혼합 산화물 촉매와 더불어 전기방전(electric-arc)이나 플라즈마 방전(plasma discharge)등에 의한 메탄 활성에 관한 연구가 진행되고 있다[4, 5]. 플라즈마는 일종의 전기 전도성을 띤 기체로 이온, 전자, 자유라디칼 및 기저상태와 여기 상태의 여러 화학종으로 이뤄져 있어서 높은 반응성을 가진다. 플라즈마에 의한 메탄 전환 반응에서 메탄은 플라즈마 영역에서 메틸라디칼과 수소원자로 분해되어 재결합 되면서 주로 C₂+ 화합물인 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌등의 생성물을 만들어낸다.

고온, 고출력의 플라즈마 변환 시스템을 이용하여 Kawahara

[6, 7], Wan[8]와 MaCarthy[9]들은 메탄의 활성반응을 시도하였으며 특히, 고체 탄소등에 메탄을 흡착시키고 R.F(Radio-Frequency) 및 마이크로웨이브등의 전자기장 에너지를 이용하여 메탄의 분해반응을 시도하여 에틸렌, 아세틸렌등의 선택도를 향상시키는 결과를 얻었다. 그러나 마이크로웨이브 및 R. F 등의 대체 에너지원을 사용하여 불균일촉매반응보다 높은 활성과 선택도 등을 얻는데는 성공하였으나 수 kW의 에너지를 사용함으로써 에너지 효율의 문제점이 지적되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 에너지 측면에서 효율적이라고 생각되는 저출력의 마이크로웨이브 플라즈마와 촉매를 이용한 혼용시스템을 구축하여 마이크로웨이브 플라즈마 영역안에서 메탄을 분해하여 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌등을 생성한 후 플라즈마 영역 후단부에 탈수소화/수소화 반응에 우수한 Ni, Fe, Rh 및 Pt등[10, 11]의 촉매를 놓고 촉매반응에 의한 새로운 반응효과를 유도하였다. 이를 통해 메탄의 분해반응과 에틸렌 선택도의 변화에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

플라즈마는 메탄에 마이크로웨이브 발생기(ASTEX사, S-250, 2.45 GHz)에 의해 생성된 마이크로웨이브를 가하여 발생시키며, 전체 실험장치 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 천연가스는 90%가 메탄이므로 우선 순수한 메탄(99.99%, Metheson사)만을 사용하여 전환 반응을 실험한 후 천연가스를 이용한 실험을 수행하였다.

메탄은 진공하에서도 정밀하게 제어가능한 질량유량계(MKS사, 1259C)를 이용하여 반응기로 주입토록 하였으며 초기에 시스템내부를 청정상태로 유지하기 위해서 진공펌프(Ulvac사, GVD-050A)로 10⁻⁶ torr 이하로 초진공 세정하였다. 장치의 각 라인의 연결에 사용되는 팰브와 fitting은 고진공용 제품(Swagelok사)을 사용하였다. 반응관은 외경 25 mm의 석영관을 사용하였으며, 마이크로웨이브 cavity(ASTEX사)와 연결하여 마이크로웨이브 플라즈마 발생기에서 발생한 마이크로웨이브를 원료에 가하는 구조를 가진다.

메탄가스가 반응관내로 주입되어 마이크로웨이브 플라즈마에 의해서 반응후, 생성된 C₂+ 생성물을 -190°C 이하의 액체질소 트랩에 포집시켜 분석한다. 포집이 안된 활성분자들이 진공펌프내 오일과 반응하여 폭발하는 것을 방지하기 위하여, 펌프로 유입되기 전에 300°C 이상으로 가열된 구리선 트랩을 통과시켜 안정한 물질로 변환시켰다.

2.2. 생성물의 분석

플라즈마 반응에 의하여 생성된 생성물의 분석은 반응중에 생성물인 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌 등을 액체질소트랩에 포집하여 반응 종료 후 반응물을 부피를 아는 구간에서 기화시켜서 기화된 압력을 C₂+ 생성물의 몰수로 환산하여 생성물의 수율을 구한다.

$$C_2+ \text{수율} (\%) = \frac{2M_{C_2+}}{M_{CH_4}} \times 100 \quad (1)$$

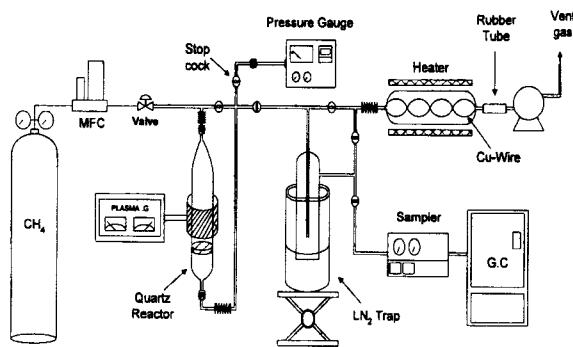


Fig. 1. Schematic diagram of the microwave plasma catalysis system.

여기서, M_{C₂+}는 생성물의 기화후 시스템내 C₂+ 생성물의 몰수이고, M_{CH₄}는 원료 메탄의 몰수를 의미한다. 생성물의 분석은 가스 크로마토그래피(영인기기, M600D)를 사용하였으며 분석용 칼럼은 C₂ 탄화수소분리에 우수한 성능을 가지는 Porapak N 칼럼을 사용하여 열전도도 검출기(TCD)로 분석했다.

2.3. 실험조건

메탄 전환반응의 실험조건은 플라즈마 출력 40~120 W, 반응 압력 5~15 torr, 원료 메탄의 유량 2~40 mL/min, 반응시간 40분이다. 플라즈마와 촉매의 혼용 실험에서 촉매는 마이크로웨이브 파장을 잘 흡수하는 Fe, Ni, Pt계열의 촉매를 사용하였다. 실험에 이용한 촉매는 Fe(KGC-1), 탈수소화 촉매인 Pt-Sn(KGC-2) 및 Ni-Pd(KGC-3), 상업용 개질촉매(KGC-4)와 산화시킨 Raney Ni계 촉매(KGC-5)를 각각 1 g씩을 사용하였으며 특히, 높은 탈수소 효과를 얻기 위하여 상품화된 Pt-Sn계의 촉매(KGC-2)를 활용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마에 의한 메탄의 전환실험

메탄을 플라즈마에 의해 반응시켜 C₂+ 생성물을 생성하였다. Fig. 2는 플라즈마의 출력과 유량이 메탄의 C₂+ 수율에 미치는 영향을 보여주고 있는데, 원료 유량이 작고 마이크로웨이브의 출력이 클수록 플라즈마 상태의 메탄이 마이크로웨이브에 대한 반응시간이 길어지고 같은 구간에서 보다 큰 에너지를 받으므로 C₂+로의 전환율이 향상된다. 즉 2 mL/min의 메탄 유량에 120 W의 출력에서는 42.2%라는 높은 C₂+수율을 보여주고 있다. 플라즈마의 출력과 유량에 따른 에틸렌, 에탄 및 아세틸렌등의 선택도는 Fig. 3부터 Fig. 5에 나타내었다. 플라즈마 출력이 증가함에 따라서 에탄의 선택도는 감소하며 에틸렌과 아세틸렌등의 선택도는 향상됨을 확인할 수 있다. 이는 저출력(<80 W)보다는 고출력(>80 W)에서 높은 에너지 밀도에 의해 메틸라디칼보다 CH₂[·] 또는 CH[·] 같은 라디칼이 더 많이 생성되어 에틸렌과 아세틸렌으로 반응이 일어난 것으로 판단된다.

즉, 마이크로웨이브 플라즈마의 출력의 증가와 유량의 감소의 영향은 다음 화학식을 제안하여 설명할 수 있다.

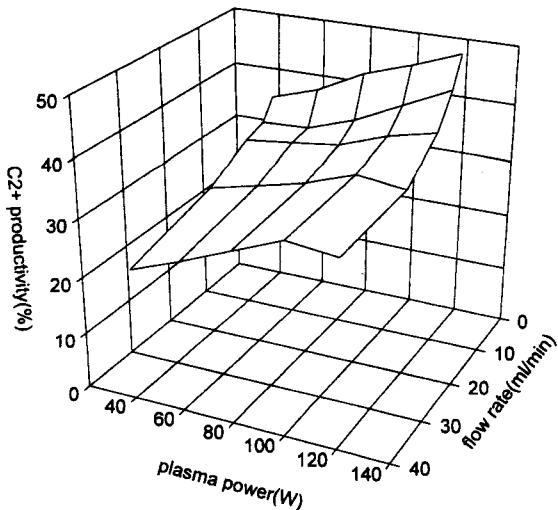


Fig. 2. C₂₊ productivity from methane as function of flow rate and plasma power.

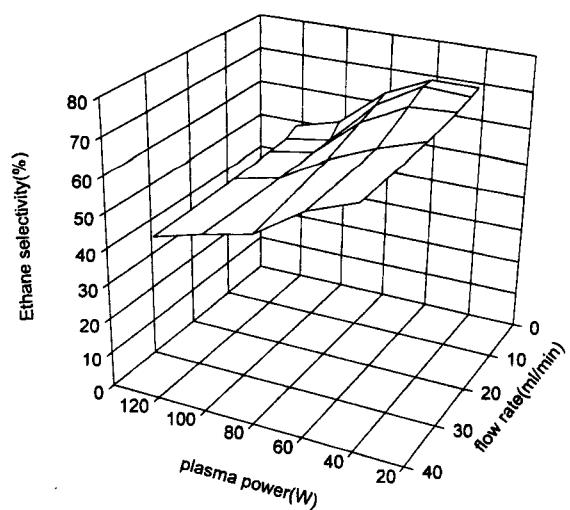


Fig. 4. Ethane selectivity as functions of the flow rate and the plasma power.

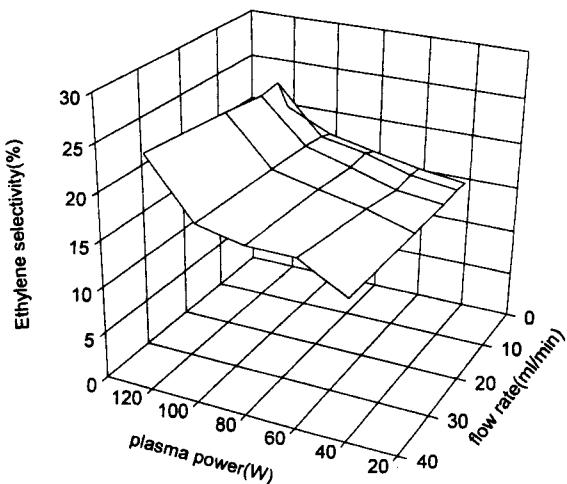


Fig. 3. Ethylene selectivity as functions of the flow rate and the plasma power.

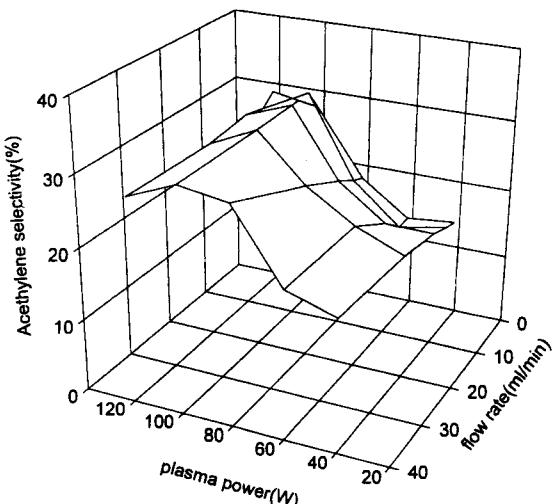


Fig. 5. Acetylene selectivity as functions of the flow rate and the plasma power.

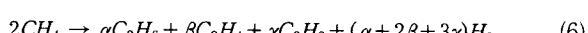
플라즈마 상태에서 메탄은 메틸, 에틸, 아세틸과 같은 활성 분자(자유라디칼)로 해리된다.



생성된 활성분자간 자유라디칼의 재결합으로 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌 등을 생성한다.



따라서 다음과 같은 반응식으로 전개할 수 있다[12].



α, β, γ 의 비율은 선택도를 나타내주는데 Fig. 6에서 보여지듯이 이는 반응기체의 유량에 지배받는 것이 아니라, 플라즈마의 세기, 즉 출력에 종속적이다. 플라즈마의 출력이 증가하면서 에탄의 선택도가 떨어지는 반면, 에틸렌 및 아세틸렌의 선택도가 향상되며 이러한 효과는 특히 80 W 이상에서 큰 것으로 사료된다. 에틸렌, 아세틸렌으로의 선택도 증가를 위한 출력 증가는 80 W 이상으로 출력을 조절하여 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

또 다른 가능한 메카니즘은 메탄으로부터 연속적으로 에틸렌과 아세틸렌을 생성하는 다음의 화학식이다[11].



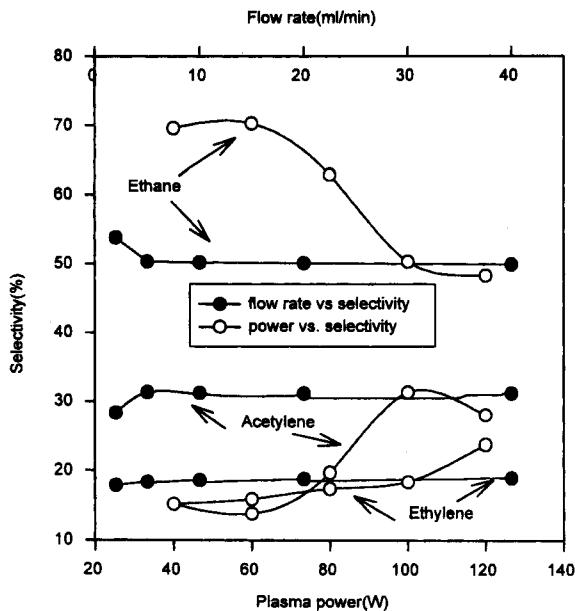


Fig. 6. The effect of the flow rate and plasma power on the selectivity.

두 개의 메탄분자가 연속적으로 반응하여 최종적으로 아세틸렌을 생산하게 되는 식 (7)은 메탄분자의 플라즈마 구간내의 체류시간이 증가하고 마이크로웨이브의 출력이 높을 때 가능하다. 메탄분자에서 C₂ 생성물로의 전환반응은 C-H 결합의 높은 해리 에너지를 마이크로웨이브에 의해서 제공 받아 생성된 메틸라디칼이 결합에너지가 가장 낮은 반응메카니즘인 불포화 탄화수소로의 재결합으로 주로 반응이 진행된다고 사료된다.

3.2. 촉매선정 및 촉매와 플라즈마의 혼용 전환실험

촉매반응과 플라즈마 반응과의 혼용 실험을 위하여, 마이크로웨이브 광장을 잘 흡수하여 활성이 뛰어난 것으로 알려진 Fe, Ni, Pt등 계열의 촉매를 이용하여 반응실험을 수행하였다.

Fig. 7부터 Fig. 9는 플라즈마 출력에 따라서 플라즈마와 촉매에 의한 C₂+ 생성물의 수율, 선택도를 나타낸 것을 보여주고 있다. Ni계 촉매의 경우 KGC-3을 제외하고 저출력(<80 W)에서는 촉매가 없는 반응보다 C₂+수율이 높게 나타났으나, 고출력(>80 W) 영역에서 C₂+ 수율이 현저하게 낮아짐을 확인할 수 있었다. Ni계의 촉매들은 저출력에서 에틸렌의 선택도(Fig. 6, 7)가 C₂+수율과 그 경향이 거의 유사함을 알 수 있다. 귀금속 팔라듐이 첨가된 KGC-3의 경우 저출력(<80 W)에서 에틸렌의 선택도가 향상됨을 볼 수 있는데, 이는 메탄의 분해반응에서 생성된 에탄이 팔라듐에 의해 에틸렌으로 전환하는 촉매작용을 한 것으로 사료된다.

산화를 시킨 촉매의 경우(KGC-5)는 저출력(<80 W)에서는 촉매상의 산소와 메탄분자간에 이산화탄소를 생성하여 C₂+ 전환율이 3.5% 이하에 불과하며, 고출력(>80 W)에서는 C₂+ 수율이 증가하면서 에틸렌의 선택도가 향상됨을 알 수 있다. 이는 반응 라디칼이 고출력에서는 산소와의 결합에너지보다는 라디칼 상호간 결합에너지가 크게 됨에 따라서 C₂+로 전환하게 되는 것으로 판단된다.

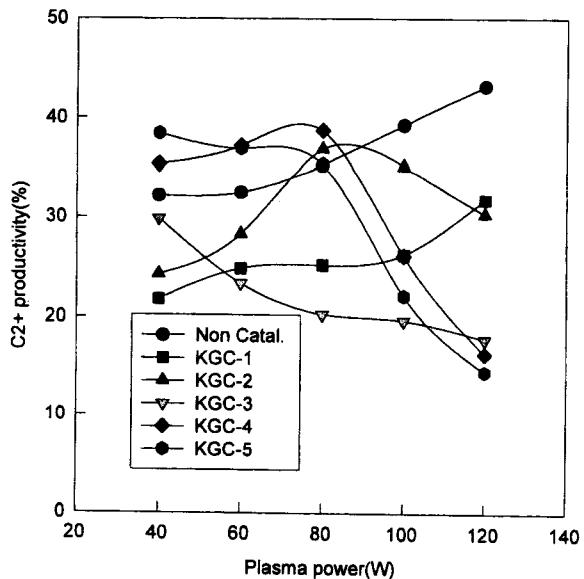


Fig. 7. C₂+ productivity of methane according to various catalysts ($P = 5$ torr, $F.R = 5$ ml/min).

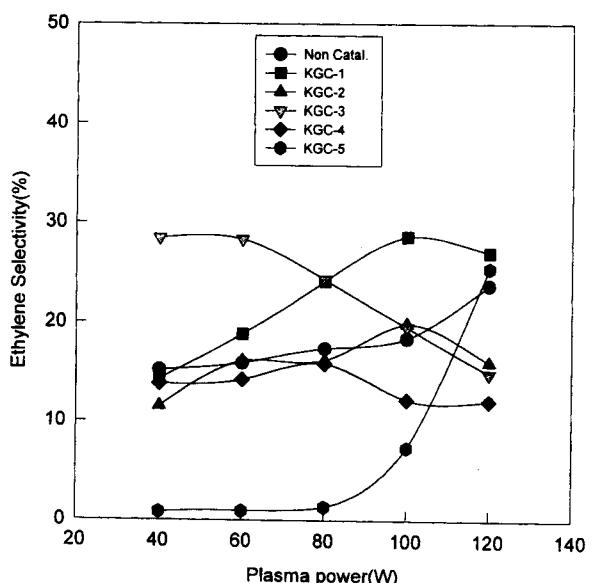


Fig. 8. Comparison of ethylene selectivity on various catalysts ($P = 5$ torr, $F.R = 5$ ml/min).

메틸 라디칼에서 수소 라디칼을 떼어내는데 효과적인 촉매로 기대된 Pt계열의 촉매인 KGC-2는 본 실험에서는 촉매가 없는 반응과 유사한 경향을 보여주고 있다.

이들 촉매를 사용한 결과를 비교하여 볼 때 먼저, 저출력에서 Ni계의 촉매에서만 촉매가 마이크로웨이브 플라즈마에 의해서 활성화된 메탄에 촉매작용을 하여 선택적인 활성 특성을 나타내었다. 그러나 고출력에서는 촉매반응의 반응속도보다는 플라즈마에 의한 라디칼 반응속도가 크기 때문에 에틸렌의 수율이 급속하게 떨어지며 coke의 생성이 급속하게 진행되어서 메탄 전환율과 C₂ 수율이 낮아진다.

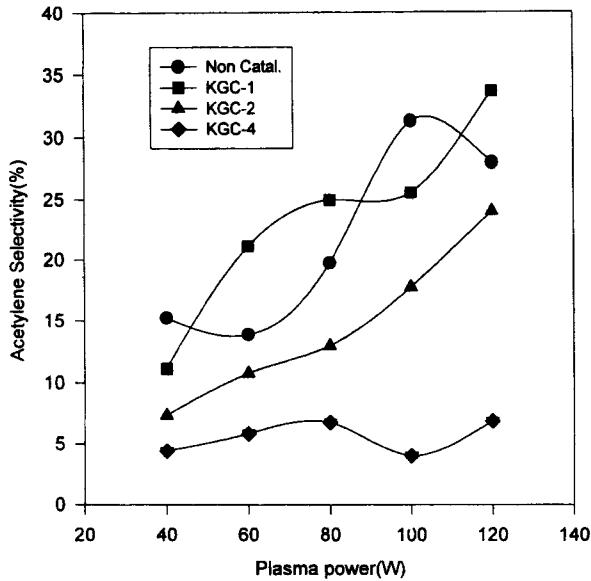


Fig. 9. Comparison of acetylene selectivity on various catalysts ($P = 5$ torr, F.R. = 5 ml/min).

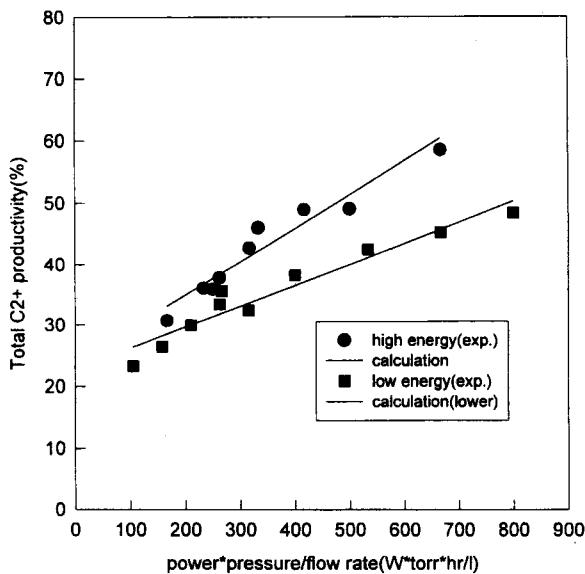


Fig. 10. Estimation of reaction rate of methane conversion via microwave plasma.

플라즈마 영역에서 촉매는 해리된 수소 라디칼을 흡착하여 C-H 결합을 활성화하는 기회를 제공함으로써 탄화수소 라디칼의 흡착과 생성물의 탈착을 위한 표면을 제공한다고 판단된다.

반응기의 부피, 플라즈마의 밀도와 메탄의 C₂₊수율에 관한 관계를 Fig. 11에서 나타내었다. 사용한 cavity에 따라 반응기 내의 마이크로웨이브 플라즈마 출력밀도는 5, 10 W·cm³의 두 가지가 사용되었다. 100 W에서 C₂₊수율이 33%와 49%로 출력을 증가하여 에너지의 밀도를 높여주는 것이 C₂₊ 수율을 향상 시켜 주었다. 유량, 출력, 반응압력으로 나타낸 값(pressure × power/flow rate)으로 나타낸 그림은 Fig. 10은 유량의 감소와

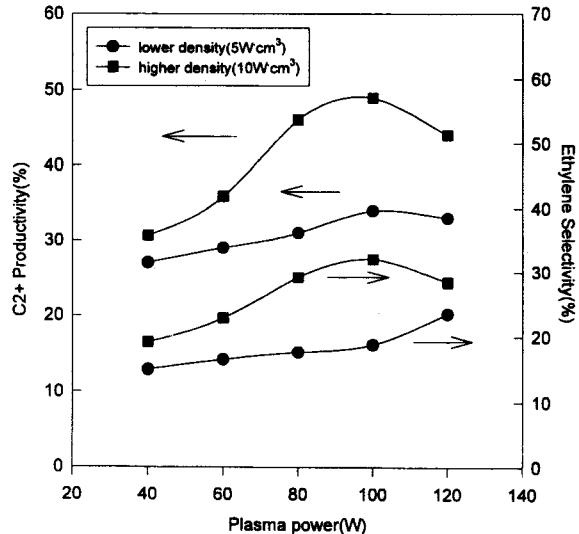


Fig. 11. Comparison of the C₂₊ productivity and ethylene selectivity on plasma power density ($P = 5$ torr, F.R. = 20 ml/min).

Table 1. Methane Conversion and Coking Phenomena in the Microwave Plasma Reactor

Pressure (torr)	Flow (ml/min)	Power (W)	Conversion (%)	Catalysts	Coking
1	5	40	32.2	-	not detectable
2	10	60	32	-	not detectable
3	40	120	32.5	-	light
5	20	80	20.3	KGC-3	light
5	20	120	16.3	KGC-3	heavy
5	20	80	35.4	KGC-5	not detectable
5	20	120	17.8	KGC-5	heavy

マイクロ 웨이브 출력의 증가에 의한 영향을 잘 나타내고 있다. 또한 40 W~120 W에서 C₂₊수율과 플라즈마 출력과의 관계를 Fig. 11에 도시하였다. 플라즈마 출력의 증가는 C₂₊수율의 증가를 가져왔으며, 또한 메탄의 C₂₊수율과 에틸렌의 선택도는 거의 유사한 거동을 나타내었다. 에틸렌의 선택도에 있어서는 출력밀도를 증가한 것이 2배에 가까운 성능 향상을 가져다 줌을 알 수 있었다. 따라서 메탄의 C₂₊수율과 에틸렌의 선택도는 플라즈마의 출력과 반응 압력에 비례하고 유량에 반비례하는 관계가 있으며 저출력의 플라즈마에서 전환율을 높이기 위해서는 반응압력을 최적 범위 내에서 높여주는 방법과 유량을 감소시키는 방법이 있다.

Kawahara[6, 7], Suib[10, 11]등의 결과와 비교한 결과를 Table 2에 나타내었다. 본 실험은 Suib 등의 실험과 유사한 반응특성을 보이나 메탄분자의 C₂화합물로의 전환비율이 보다 높게 나타났다. 또한 Kawahara등의 실험에서는 플라즈마의 고출력(~2 kW) 범위에서 에탄의 선택도보다 아세틸렌과 에틸렌의 선택도가 높게 나타났는데 이는 본 연구와 유사한 결과로 고출력, 즉 80 W 이상에서 에틸과 아세틸 라디칼 생성이 메틸

Table 2. Comparison of Several Works for Microwave Plasma Processes

	Kawahara[6,7]	Suib[10,11]	This work
Feedstock tested	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄ , C ₂ H ₆	CH ₄
Microwave radiation	Continuous	Continuous	Continuous
Catalyst	Without	With/Without	With/Without
Operating conditions			
Pressure(Torr)	High Low	40 10	100 5
Residence time(msec)	High Low	10 25 1	25 4 1
Incident power(W)	High Low	2000 80 40	120 40
Conversion % (CH ₄)	27~88	3~38	20~49
Selectivities			
CH ₄ feed			
C ₂ H ₂	45~89	0~24	0~34
C ₂ H ₄	3~42	19~25	2~29
C ₂ H ₆	1~7	40~77	8~77
CO ₂	-	-	31~90(KGC-5)

Table 3. Comparison of the Plasma Reactions Between Methane and Natural Gas(plasma power : 80 W, F. R. : 20 ml/min, P : 5 torr)

Components	Productivity (%)	Products Selectivity(%)		
		Ethylene	Ethane	Acetylene
Methane	33.3	21.8	47.7	30.5
Natural Gas	46	29.2	46.7	24.1

라디칼보다 지배적으로 일어난다는 것을 확인할 수 있다.

3.3. 천연가스의 플라즈마에 의한 전환실험

순수한 메탄을 이용한 플라즈마에 관한 실험과 천연가스를 이용한 실험결과를 Table 3에 나타내었다. 메탄과 천연가스의 플라즈마에 의한 반응을 비교하면 80 W에서 메탄의 경우 33.2% 전환율인데 비해서 천연가스의 경우는 46%까지 향상됨을 알 수 있다. 이는 천연가스는 메탄이 약 90%, 에탄이 8%, 프로판 등이 2%로 구성되어 에탄과 프로판등의 C₂+이상의 탄화수소가 플라즈마에 의해 메탄보다 쉽게 해리되므로 C₂화합물로의 전환을 높게해 주는 효과 때문으로 사료된다. 즉 에탄 성분이 플라즈마에 의해서 커플링반응이 가속화되어서 에틸렌으로 전환되어 에틸렌 선택도 향상을 갖져온 것으로 사료된다.

또한 천연가스의 경우 저출력에서는 메탄 원료의 반응과 거의 유사한 거동을 하나 80 W 이상에서는 49% 이상의 높은 전환율을 보여주고 있으며 생성물중에 에틸렌의 전환율이 크게 향상됨을 알 수 있다(Fig. 12). 80 W 이하의 저출력에서는 순수한 메탄이 원료였을 때 10% 미만인 에틸렌의 수율도 크게 향상이 되어 16%까지 높일 수 있었다. 이는 마이크로웨이브

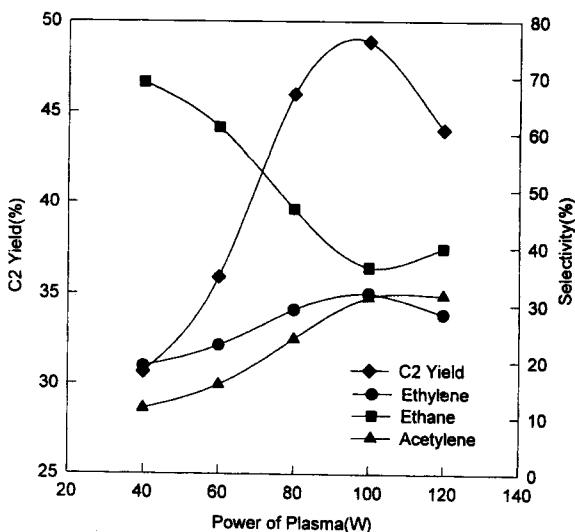


Fig. 12. Conversion and selectivity of natural gas via non-catalytic microwave plasma reactor(P = 5 torr, F. R. = 20 ml/min).

플라즈마에 의하여 천연가스로부터 석유화학의 중요한 기초원료인 에틸렌등의 고품위 석유화학원료로의 실용화의 가능성을 보여주는 중요한 결과로 판단된다.

4. 결 론

저온 저출력의 마이크로웨이브 플라즈마에 의해 연속적으로 메탄을 활성화하여 C₂+생성물로 전환하는 반응에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

메탄으로부터 C₂+생성물을 얻는데는 80 W이하의 저출력 플라즈마 시스템에서도 라디칼이 형성되어 에탄, 에틸렌, 아세틸렌 등의 탄화수소를 생성하는 것이 가능하고 실험 결과는 80 W 이상의 출력을 가하면 고출력(~2 kW)을 사용한 이전의 연구결과에 비하여 경제적 효율 향상을 기대할 수 있다고 사료된다. 또한 플라즈마와 촉매와의 혼용실험에서 촉매가 반응 과정에서 생성물의 선택도에 영향을 미침을 고찰할 수 있었다.

또한 플라즈마에 의한 전환 반응에서 C₂+수율과 에틸렌 선택도는 플라즈마 출력, 유량 및 반응 압력등에 크게 영향을 받는다는 것을 확인하였으며, 에너지 효율의 향상을 위해 유량을 증가시키면서도 저출력에서도 높은 C₂+ 수율을 기대할 수 있는 촉매 실험조건을 제시하였다. 천연가스를 원료로 한 실험의 결과 50%에 가까운 C₂+ 수율을 보여 줌으로써 실제 실용화 원료인 천연가스의 고급탄화수소로의 전환반응의 실용화 가능성을 확인하였다.

감 사

본 연구는 1997년 한국가스공사 연구비에 의하여 수행되었으며 한양대학교 신소재 공학원의 장학금 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Amenomiya, Y., Birss, V. I., Goledzinowski, M., Galuszka, J., and Sanger, A. R., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **32**, 163(1990).
2. Kharas, K. C. C., and Lunsford, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2336(1989).
3. Lunsford, J. H., *Langmuir*, **5**, 12(1989).
4. Magali, B. K., and Sven G. J., *Appl. Catal. A:General*, **147**, 1(1996).
5. Ioffe, M. S., Pollington, S. D. and Wan, J. K. S., *J. Catal.*, **151**, 349(1995).
6. Kawahara, Y., U. S. Patent No. 3,663,394(May 16, 1972).
7. Kawahara, Y., *J. Phys. Chem.*, **73**, 1648(1969).
8. Wan, J. K. S. Patent 4,574,038(Mar. 4, 1986).
9. McCarty, R. L., *J. Chem. Phys.* **22**, 1360(1954).
10. Suib, S. L., and Zhang, Z., U.S. Patent 5,015,349(May 14, 1991).
11. Suib, S. L. and Zerger, R. P., *J. Catal.*, **139**, 383(1993).
12. Bolouri, K. S., and Amouroux, J., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **6**, 4,335(1986).