

## 에틸렌 수소화 반응에서 다중성의 존재 가능성에 대한 이론적 연구

한도홍<sup>†</sup> · 박오옥\* · 김영걸\*\*

영남대학교 화학공학과  
\*한국과학기술원 화학공학과  
\*\*포항공과대학 화학공학과  
(1993년 11월 4일 접수, 1994년 8월 26일 채택)

## Theoretical Study on the Possible Existence of Multiplicity Features in Ethylene Hydrogenation

Do Hung Han<sup>†</sup>, O Ok Park\* and Young Gul Kim\*\*

*Department of Chemical Engineering, Yeungnam University*

*\*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology*

*\*\*Department of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science and Technology*

(Received 4 November 1993; accepted 26 August 1994)

### 요 약

에틸렌 수소화 반응에 대해서 발화점과 소멸점을 가지는 다중 현상의 존재 가능성을 열 및 물질 전달 제한이 배제된 순수한 속도 영역에서 이론적으로 조사하였다. 그리고 여러 연구들에 의해서 속도론적으로 다중 정상 상태가 가능하다고 밝혀진 CO 산화 반응과 비교하였다. 이론 및 수치 해석으로부터 에틸렌 수소화 반응에서 다중성의 존재 가능성에 대해서 다음과 같은 결과를 보여준다. 즉, 에틸렌 한 분자가 2개 미만의 촉매 활성점에 수소보다 강하게 흡착한다면 다중 정상 상태가 존재할 수 있지만, 2개 이상의 활성점에 강하게 흡착하면 다중 현상은 얻어질 수 없다. 본 흡착 실험과 다른 연구들로부터, 에틸렌의 화학 흡착은 한 분자당 3-4개의 활성점을 요구하며 수소보다 강한 흡착을 한다고 밝혀졌다. 따라서 에틸렌 수소화 반응에서는 속도론적으로 다중성이 존재할 수 없다고 사려된다. 반면에 CO 산화반응에 대해서는, 일산화탄소가 한 분자당 2개 미만의 활성점에 산소 보다 강하게 흡착을 한다는 사실로부터 속도론적으로 다중성이 존재할 수 있다고 본다. 본 연구로부터 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘을 따라 진행되는 반응에서, 각 반응물들의 흡착에서 촉매 활성점과의 화학적 결합수보다는 기하학적으로 점령하는 활성점 수가 다중성의 존재에 중요한 영향을 미친다고 밝혀졌다.

**Abstract**—The possible existence of multiplicity features, including ignition and extinction phenomena, is theoretically examined for ethylene hydrogenation in the kinetic region with the exclusion of heat and mass transfer limitations, and then the ethylene hydrogenation is compared with CO oxidation for which it has been claimed in several studies that multiple steady states can come from a purely kinetic process. From both theoretical and numerical analyses, it is concluded that if each chemisorbed ethylene occupies less than two active sites of catalyst more strongly than hydrogen the multiple steady states can exist, but the multiplicity features can not be obtained if an ethylene molecule adsorbs strongly upon more than two active sites. From our experiment and another studies for chemisorptions, it is confirmed that the chemisorption of ethylene requires geometrically 3-4 active sites per each molecule and that is much more strong than one of hydrogen. Therefore, the existence of kinetically induced multiplicity will not be possible for

ethylene hydrogenation. On the other hand, the kinetically induced multiplicity for CO oxidation will arise from the fact that carbon monoxide chemisorbs more strongly than oxygen upon less than two active sites. In our study, it is found that the number of geometrically occupied active sites rather than the chemical bonding number in the chemisorption of reactants might exert an important influence on the existence of the multiplicity features in the reaction proceeding via Langmuir-Hinshelwood mechanism.

## 1. 서 론

화학 반응계에서 불안정성(instability)현상 중의 하나인 정상 상태의 다중성(steady state multiplicity)은 어떤 계가 동일한 조작 조건하에서 둘 이상의 정상 상태가 존재할 때 일컫는 말이다. 실제로 이와같은 현상은 조작 변수들(반응온도, 반응물농도)을 연속적으로 증감시키는 경로상에서 발화점과 소멸점을 포함하는 히스테리시스가 나타남으로서 관찰된다. 불안정 현상으로서 이 외에도 'oscillation', 'sensitivity', 'creeping', 'run-away' 등[1]이 있으며, 이들은 강한 반응열을 수반하는 화학 반응계에서 운전 조작상 중요한 변수로 작용하고 있다.

다양한 기상 촉매 반응들에 대한 발화점과 소멸점을 포함하는 정상 상태의 다중성에 관해서 이론적 및 실험적 방법으로 그 존재 가능성을 많이 연구하여 왔다. 이와 같은 불안정 현상은 화학 반응 속도와 여러 형태의 열 및 물질 전달 공정들이 서로 결부되어 존재할 뿐만 아니라, 순수한 속도론적으로도 존재할 수 있다. 그러나 속도론적으로는 극히 제한된 반응 모델에서만 가능하며, 실험적으로도 한정된 반응에서 주로 관찰되어 왔다. 몇몇 이론가들이 열 및 물질 전달이 배제된 순수한 속도론적 조건하에서 정상 상태의 다중성이 가능한 반응 모델들을 제시하였다[2-6].

다공성 촉매상의 반응은 일반적으로 여러 전달 저항들을 수반하기 때문에, 순수한 촉매 표면 현상만을 실험적으로 도출하기는 용이하지 않다. 그래서 전달 제한이 존재하는 실험조건하에서 다중성에 대한 연구가 많이 수행되었다. 열 전달 제한 하에 놓여있는 높은 반응열을 가지는 비 등은 반응계에서는 간단한 1차 반응으로도 정상 상태의 다중성을 설명할 수 있다[7-12]. 이것은 반응 속도 상수의 Arrhenius 온도 의존성에 대한 비선형 관계와 여러 종류의 열 전달 제한들(촉매 입자의 내부 및 외부 열 전달 저항, 반응계 주위로의 열 전달 저항)의 상호 작용으로부터 기인된다. 반면에, 물질 전달 제한하에 있는 등은 반응에서는, 최대점과 변곡점을 가지는 특정한 형태의 반응 속도식(예를들면, 자동촉매 반응, 연속반응, Langmuir-Hinshelwood 반응 메카니즘 등)에서 다중성이 존재할 수 있다[13-19]. 다중성에

대한 원인이 다양하고 여러 원인들이 복잡하게 서로 작용할 수 있기 때문에 실험적으로 관찰된 다중성에 대해서 분명한 해석을 내리기는 용이하지가 않다.

산화 반응에서 다중성에 대한 실험적 연구가 특히 많이 행해져 왔다[20-23]. 그 중에서 CO 산화 반응에 대한 연구가 대부분을 차지하며 소수의 올레핀의 산화 반응과 H<sub>2</sub> 산화 반응 등에서도 연구되었다. CO 산화 반응에 대해서는 속도론적으로 다중성의 존재 가능성이 많은 연구자들에 의해서 밝혀졌으며 가능한 반응 메카니즘들이 제시되었다. 수소화 반응에서의 다중 정상 상태의 존재 가능성에 대한 실험적 연구는 산화 반응에 비해서 극히 적다. 이는 수소화 반응의 걸보기 활성화 에너지가 산화 반응보다 낮아서 반응성이 높지 않은 실험 조건들에서는 관찰하기가 어렵기 때문이다[2]. Furusawa [24]는 에틸렌 수소화 반응에서 다중성의 존재 가능성을 최초로 제시하였다. 그러나 강한 발열 반응으로 말미암아 열 전달 제한을 배제할 수가 없었기 때문에 열 및 물질 전달과 결부시켜 다중성을 설명하였다. 그러나 최근에 Han 등[25]은 백금담지 촉매상의 에틸렌 수소화 반응에서 각종의 전달제한이 배제된 순수한 촉매표면 현상으로는 다중성이 존재할 수 없음을 실험적으로 증명하였다.

본 연구에서는 에틸렌 수소화 반응과 일산화탄소의 산화반응에 대해서 가능한 반응 메카니즘을 제시하여 순수한 속도론적으로 다중성의 존재 여부를 이론적으로 검토하고자 한다.

## 2. 다중성의 존재 가능성에 대한 일반적 검토

고체 촉매상에서 반응물들의 경쟁적인 흡착으로부터 제시된 Langmuir-Hinshelwood 반응 메카니즘을 이용하여 정상 상태의 다중성을 설명할 수 있다. 물론 다른 형태의 메카니즘으로도 다중성의 존재 가능성을 설명할 수 있지만, 둘 이상의 반응물을 포함하는 반응들(예를들면 CO 산화 반응, 수소 산화 반응과, 여러 올레핀류의 수소화 반응 등)에서는 Langmuir-Hinshelwood 반응 메카니즘으로부터 다중성의 존재 가능성을 많이 조사하였다.

기체의 흡착, 탈착, 표면 반응 단계들을 포함는 Langmuir-Hinshelwood 반응 메카니즘에서, 반응 기체가 해리 흡착이나 회합 흡착을 할 경우 둘 이상의 활성점을 점유하므로 각 흡착 반응물에 대한 물질 수지식은 복잡한 형태의 2차 이상의 비선형 방정식을 나타낸다. 다중 정상 상태가 존재하려면 흡착 단계들과 표면 반응 단계에서 적어도 둘 이상이 비 평형 상태를 유지하여야만 가능하다[2, 3]. 제시된 여러 개의 정상 상태의 물질 수지식들을 한 흡착 물질에 대한 단일 방정식으로 전환하기는 어렵다. 그래서 이런 복잡한 연립 비 선형 방정식들로부터 다중 정상 상태의 존재 가능성을 판정하기는 용이하지 않다.

실험적으로 관찰된 히스테리시스에 의한 2개의 안정한 정상상태(bistable steady states)가 존재하려면 이와같은 비 선형 방정식들로부터 3개의 해를 얻어야 하며, 이 중에서 중간값을 가지는 해는 불안정해야 한다. 따라서 비선형 연립방정식을 선형화시켜서 얻은 선형 연립 방정식에 대해서 'Routh-Hurwitz criterion'법을 적용하여 불안정한 중간값의 존재 유무로서 다중 정상 상태의 존재 가능성을 판정할 수 있다[8, 12, 13, 26, 27].

예를 들어 다음과 같은 반응에 대해서



반응물  $A_2$ 는 해리 흡착을, B는 n개의 활성점에 회합적 흡착을 한다고 가정하여 다음과 같은 반응 단계들을 제시한다.

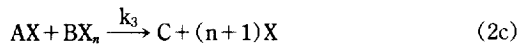
< $A_2$ 의 흡착 및 탈착 단계>



<B의 흡착 및 탈착 단계>



<표면 반응 단계>



여기서, X는 촉매의 활성점들, AX와  $BX_n$ 는 A와 B의 흡착된 상태를 나타낸다.

각 흡착 물질에 대한 물질 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{dY}{dt} = k_1 C_{A_2} C_x^2 - k_{-1} Y^2 - k_3 YZ \quad (3a)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_2 C_B C_x^n - k_{-2} Z - k_3 YZ \quad (3b)$$

여기서

$$C_x = 1 - Y - nZ, \quad Y = C_{AX}, \quad Z = C_{BX_n} \quad (4)$$

이다.  $C_{A_2}$ 와  $C_B$ 는 반응물  $A_2$ 와 B의 기상 농도를 나타내며,  $C_{AX}$ ,  $C_{BX_n}$ ,  $C_x$ 는 촉매의 총 활성점 수를 1로 정상화했을 때  $A_2$ 와 B의 흡착 농도, 비 점령 활성점(unoccupied active sites)농도를 각각 나타낸다.

식 (3)을 정상상태의 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$F(Y_s, Z_s) = k_1 C_{A_2} (1 - Y_s - nZ_s)^2 - k_{-1} Y_s^2 - k_3 Y_s Z_s = 0 \quad (5a)$$

$$G(Y_s, Z_s) = k_2 C_B (1 - Y_s - nZ_s)^n - k_{-2} Z_s - k_3 Y_s Z_s = 0 \quad (5b)$$

여기서 첨자 's'는 정상 상태를 의미한다. 비선형 연립 방정식 (3)을 정상 상태( $Y_s, Z_s$ ) 근방에서 선형화 하면 다음과 같은 선형 연립 미분 방정식으로 변환된다.

$$\begin{pmatrix} \frac{d\bar{Y}}{dt} \\ \frac{d\bar{Z}}{dt} \end{pmatrix} = \mathbf{A} \times \begin{pmatrix} \bar{Y} \\ \bar{Z} \end{pmatrix} \quad (6)$$

여기서,

$$\bar{Y} = Y - Y_s, \quad \bar{Z} = Z - Z_s,$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

$$a_{11} = \frac{\partial F(Y_s, Z_s)}{\partial Y_s}, \quad a_{12} = \frac{\partial F(Y_s, Z_s)}{\partial Z_s}$$

$$a_{21} = \frac{\partial G(Y_s, Z_s)}{\partial Y_s}, \quad a_{22} = \frac{\partial G(Y_s, Z_s)}{\partial Z_s} \quad (7)$$

미분방정식 (6)의 해는  $\bar{Y} = C_1 \exp(\lambda_1 t) + C_2 \exp(\lambda_2 t)$ ,  $\bar{Z} = C_3 \exp(\lambda_1 t) + C_4 \exp(\lambda_2 t)$ 이다. 따라서  $\lambda_1$ 과  $\lambda_2$ 가 모두 음의 값이면 정상 상태의 해는 안정하지만 이 중 적어도 하나가 양의 값을 나타내면 해는 불안정하게 된다.  $\lambda$  값은 다음의 특성 방정식으로부터 구한다.

$$\lambda^2 - \sigma\lambda + \Delta = 0 \quad (8)$$

여기서,

$$\sigma = a_{11} + a_{22} \quad (9a)$$

$$\Delta = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12} \tag{9b}$$

식 (5)와 (7)로부터 선형 연립 미분 방정식의 각 계수들은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} a_{11} &= -2k_1C_{A2}(1 - Y_s - nZ_s) - 2k_{-1}Y_s - k_3Z_s \\ a_{12} &= -2nk_1C_{A2}(1 - Y_s - nZ_s) - k_3Y_s \\ a_{21} &= -nk_2C_B(1 - Y_s - nZ_s)^{n-1} - k_3Z_s \\ a_{22} &= -n^2k_2C_B(1 - Y_s - nZ_s)^{n-1} - k_{-2} - k_3Y_s \end{aligned} \tag{10}$$

이들 식에서  $0 < (Y_s, Z_s) < 1$ 과  $0 < 1 - Y_s - nZ_s < 1$ 이므로 각 계수들은 모두 음의 값들을 가진다. 즉,

$$a_{11}, a_{12}, a_{21}, a_{22} < 0 \tag{11}$$

따라서 식 (9a)로부터  $\sigma$ 는 항상 음의 값만을 나타낸다 ( $\sigma < 0$ ). 특성 방정식 (8)의 두 근은  $\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}(\sigma \pm \sqrt{\sigma^2 - 4\Delta})$ 이므로 discriminant는  $\sigma^2 - 4\Delta = (a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}a_{21} > 0$ 이 되어 항상 실수값이다. 즉 미분방정식 (6)의 계수 행렬 **A**는 실수의 eigen 값만을 가진다.  $\Delta > 0$ 이면  $\lambda_{1,2} < 0$ 이고,  $\Delta < 0$ 이면  $\lambda_1 > 0$ 과  $\lambda_2 < 0$ 이므로 정상 상태의 연립방정식 (5)의 해의 형태는  $\Delta$ 의 부호에 따라 'unstable saddles'나 'stable nodes'이 된다. 즉  $\Delta > 0$ 이면 해는 항상 안정하며  $\Delta < 0$ 이면 불안정한 해가 존재할 수 있다. 따라서 반응 메카니즘 (2)의 형태를 가지는 기상 촉매 반응(1)이 히스테리시스에 의한 2개의 안정한 정상 상태를 가질려면, 식 (5)로부터  $Y_s$ 와  $Z_s$ 에 대해서 각각 3개의 해가 존재하고 이들 중에서 높은 값과 낮은 값을 가지는 해는 안정해야 하고( $\Delta > 0$ ) 중간 값을 가지는 해는 불안정해야 한다( $\Delta < 0$ ). 물론 단일 정상 상태가 존재할 경우에는  $Y_s$ 와  $Z_s$ 에 대해서 각각 한 개의 해가 얻어지고  $\Delta > 0$  조건을 만족하면 된다.

다음으로  $\Delta$ 값이 실제로 어떤 조건에서 양 혹은 음이 될 수 있는지를 살펴보기로 한다. 식 (9b)와 (10)으로부터

$$\begin{aligned} \Delta &= a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \\ &= 2k_{-1}k_{-2}Y_s + 2k_{-1}k_3Y_s^2 + k_{-2}k_3Z_s + 2k_1k_{-2}C_{A2}(1 - Y_s - nZ_s) + 2k_1k_3C_{A2}Y_s(1 - Y_s - nZ_s) + 2n^2k_{-1}k_2C_B Y_s(1 - Y_s - nZ_s)^{n-1} + n^2k_2k_3C_B Z_s(1 - Y_s - nZ_s)^{n-1} - 2nk_1k_3C_{A2}Z_s(1 - Y_s - nZ_s) - nk_2k_3C_B Y_s(1 - Y_s - nZ_s)^{n-1} \end{aligned} \tag{12}$$

식 (5)를 다음과 같이 변형하고

$$k_1C_{A2}(1 - Y_s - nZ_s)^2 = k_{-1}Y_s^2 + k_3Y_sZ_s \tag{13a}$$

$$k_2C_B(1 - Y_s - nZ_s)^n = k_{-2}Z_s + k_3Y_sZ_s \tag{13b}$$

식 (12)의 양변에  $(1 - Y_s - nZ_s)$ 를 곱하여 식 (13)을 대

입해서 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta \cdot (1 - nY_s - Z_s) = O_n(Y_s, Z_s) + P_n(Y_s, Z_s) + R_n(Y_s, Z_s) \tag{14}$$

여기서,

$$O_n(Y_s, Z_s) = (2k_{-1}k_{-2}Y_s + 2k_{-1}k_3Y_s^2 + k_{-2}k_3Z_s)(1 - Y_s - nZ_s) \tag{15a}$$

$$P_n(Y_s, Z_s) = 2k_{-1}k_{-2}Y_s^2 + 2k_{-1}k_3Y_s^3 + 2n^2k_{-1}k_{-2}Y_sZ_s + n^2k_{-2}k_3Z_s^2 \tag{15b}$$

$$R_n(Y_s, Z_s) = 2n(n-1)k_{-1}k_3Y_s^2Z_s + (2-n)k_{-2}k_3Y_sZ_s + (2-n)k_3^2Y_s^2Z_s + n(n-2)k_3^2Y_sZ_s^2 \tag{15c}$$

$0 < (Y_s, Z_s) < 1$ 과  $0 < 1 - nY_s - Z_s < 1$ 이고, 반응물들의 화학흡착시 보통 한 개 이상의 활성점을 점유하므로( $n \geq 1$ ) 식 (15a, b)로부터  $O_n$ 과  $P_n$ 은 항상 양의 값을 나타낸다.

$$O_n(Y_s, Z_s) > 0 \tag{16a}$$

$$P_n(Y_s, Z_s) > 0 \tag{16b}$$

따라서 식 (14)에서  $R_n < 0$ 인 경우에만  $\Delta < 0$ 일 가능성이 있다.  $R_n$ 값의 부호는 식 (15c)에서 보듯이  $n$ 값에 따라 결정될 수 있다. 예를 들어 다음의 몇가지 경우를 살펴보자.

**(i)  $n = 1$  일 때**

식 (15c)로부터

$$R_1 = k_{-2}k_3Y_sZ_s - k_3^2Y_sZ_s(Z_s - Y_s) \tag{17}$$

이 된다. 이 식에서  $Z_s < Y_s$ 이면  $R_1 > 0$ 이므로 식 (14)로부터  $\Delta = P_1 + O_1 + R_1 > 0$ 이 된다. 따라서 불안정한 해는 존재하지 않으므로 다중 정상 상태는 존재할 수 없다. 반면에  $Z_s > Y_s$ 인 경우에는 식 (17)의 두번째 항은 음의 값을 가진다. 더구나  $Z_s \gg Y_s$ 일 때  $\Delta < 0$ 일 반응조건이 제시될 수 있으므로 다중 정상 상태가 존재할 수 있다. 실질적으로 이와 같은 경우는 반응물 B의 흡착이  $A_2$ 보다 매우 강해서 촉매 표면이 B로 거의 덮혀 있을 반응 조건이 제시되어야만 다중성이 존재할 수 있음을 의미한다.

**(ii)  $n = 2$  일 때**

반응물 B가 2개의 활성점에 회합적 흡착을 할 경우인데, 식 (15c)로부터  $R_2 = 4k_{-1}k_3Y_s^2Z_s > 0$ 이므로 항상  $\Delta = P_2 + O_2 + R_2 > 0$ 이 되어 다중 정상 상태는 존재하지 않는다.

**(iii)  $n \neq 1$ 과  $n \neq 2$  일 때**

식 (15b)와 (15c)를 하나로 묶어서 정리하면 다음과 같이 된다.

$$P_r(Y_s, Z_s) + R_r(Y_s, Z_s) = 2k_{-1}k_{-2}Y_s(Y_s + n^2Z_s) + 2k_{-1}k_3Y_s^2\{Y_s + n(n-1)Z_s\} + k_{-2}k_3Z_s\{n^2Z_s + (2-n)Y_s\} + (2-n)k_3^2Y_sZ_s(Y_s - nZ_s) \quad (18)$$

이 경우에도 마찬가지로 아래와 같이 n값에 따라 식 (18)이 음 혹은 양일 수가 있다.

**(a) 1 < n < 2인 경우**

이 경우에는 식 (18)은 마지막 항  $\{(2-n)k_3^2Y_sZ_s(Y_s - nZ_s)\}$ 을 제외하고는 모두 양의 값을 가진다. 만약에  $Y_s > nZ_s$ 이면 마지막 항은 양의 값이다. 따라서  $\Delta > 0$ 이 되어 안정한 해만 존재한다. 반면에  $Z_s > Y_s$ 이면  $(2-n)k_3^2Y_sZ_s(Y_s - nZ_s) \cong -n(2-n)k_3^2Y_sZ_s^2 < 0$ 으로부터  $\Delta < 0$ 일 가능성이 제시된다.

**(b) n > 2인 경우**

식 (18)의 마지막 두 항  $[k_{-2}k_3Z_s\{n^2Z_s + (2-n)Y_s\} + (2-n)k_3^2Y_sZ_s(Y_s - nZ_s)]$ 을 제외하고 모두 양의 값을 가진다. 마지막 두 항이 모두 양의 값을 가질 필요 조건은  $Z_s > (n-2)Y_s/n^2$ 이다. 따라서 이 경우에는  $\Delta > 0$ 이므로 단일 정상 상태가 존재한다. 반면에 반응물 A<sub>2</sub>의 강한 흡착으로 말미암아  $Y_s \gg Z_s$ 이면 식 (18)의 마지막 두 항은  $k_{-2}k_3Z_s\{n^2Z_s + (2-n)Y_s\} + (2-n)k_3^2Y_sZ_s(Y_s - nZ_s) \cong -(n-2)k_{-2}k_3Y_sZ_s - (n-2)k_3^2Y_s^2Z_s < 0$ 이 되므로  $\Delta < 0$ 일 가능성이 있다.

이상의 결과를 정리하면 다음과 같다.

\* 반응물 B가 두개 미만의 활성점에 화학적 흡착을 하고 (1 < n < 2), B가 A<sub>2</sub>보다 강한 흡착을 하여  $Z_s \gg Y_s$ 인 반응조건이 제시되면 다중 정상 상태가 존재할 가능성이 있다.

\* 반응물 B가 두 개의 활성점에 회합적 흡착할 경우 (n=2)는 다중 정상 상태는 존재할 수 없다.

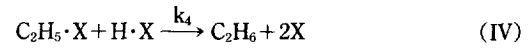
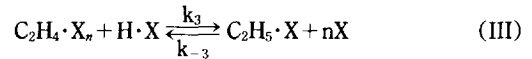
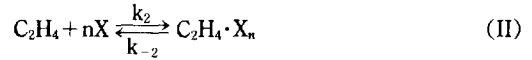
\* 반응물 B가 두 개이상의 활성점에 회합적 흡착할 경우는 (n > 2), 반응물 A<sub>2</sub>가 B 보다 강한 흡착을 하여  $Y_s \gg Z_s$ 인 반응 조건이 제시되면 다중 정상 상태가 존재할 가능성이 있지만 반응물 B의 강한 흡착으로부터  $Z_s > (n-2)Y_s/n^2$ 인 반응 조건이 제시되면 다중 정상 상태가 존재할 가능성은 없다.

**3. 에틸렌 수소화 반응과 CO 산화 반응에서 다중성이 가능한 반응 메카니즘에 대한 검토**

**3-1. 에틸렌 수소화 반응에 대한 반응 메카니즘**

대표적인 에틸렌 수소화 반응 메카니즘은 Horiuti-Po-

lany 반응 메카니즘이다. 이 메카니즘에 따르면 수소 분자는 해리 흡착을, 에틸렌 분자는 n개의 활성점에 회합적 흡착을 한다. 흡착된 에틸렌은 수소 원자와 결합하여 에틸 라디칼을 형성하고 다시 수소 원자와 결합하여 에탄을 생성한다.



Soma[28]에 의하면 에틸렌의 반응 속도는 흡착된 에틸렌과 흡착된 수소 농도의 곱에 비례하였다. 즉, Rate = kC<sub>H</sub>·C<sub>E</sub>이다. 또한 적외선 분광기로서 관찰한 결과 반응이 진행되는 과정에서 촉매 표면 상에서는 에틸 라디칼(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·X)이 존재하지 않았다. 이는 (III)단계가 에틸렌 수소화 반응의 율속 단계(rate controlling step)이고 (IV)단계는 상대적으로 매우 빨리 진행됨을 의미한다[28, 29]. 이와 같은 결과는 Horiuti와 Polanyi[30]가 제시한 연구 결과와 일치한다.

그래서 촉매 표면상에서 에틸 라디칼의 흡착 농도를 무시하고 흡착된 수소와 에틸렌에 대해서 각각 물질 수지식을 세우면 다음과 같다.

$$\frac{dY}{dt} = k_1C_{A_2}(1 - Y - nZ)^2 - k_{-1}Y^2 - k_3YZ$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_2C_B(1 - Y - nZ)^n - k_{-2}Z - k_3YZ$$

여기서 Y와 Z는 각각 흡착된 수소와 에틸렌의 농도이고 C<sub>A2</sub>와 C<sub>B</sub>는 각각 기상에서의 수소와 에틸렌의 농도를 나타낸다. 이 식은 2절에서 제시한 식 (3)과 동일하므로 흡착 활성점 수 n에 따른 Δ값의 부호에 의해서 다중성의 존재 가능성을 판정할 수 있다.

**3-2. CO 산화 반응에서 다중성이 가능한 반응 메카니즘에 대한 검토**

여러 연구자들은 CO 산화 반응에 대한 다중 정상 상태의 존재 가능성을 한 개의 촉매 활성점에 화학 흡착을 한 CO와 해리 흡착한 산소가 서로 반응을 하는 Langmuir-Hinshelwood 반응 메카니즘을 포함하는 형태의 반응 메카니즘으로부터 검토하였다. CO 산화 반응은 기상의 CO와 해리 흡착된 산소와의 반응을 무시할

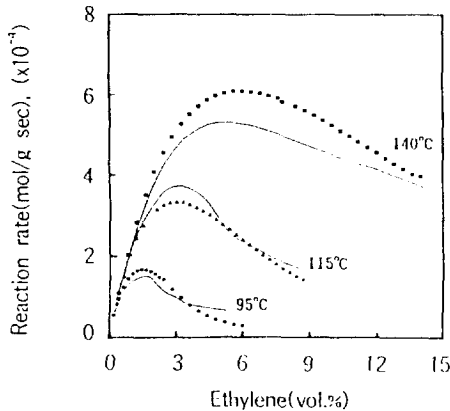
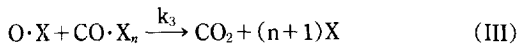


Fig. 1. Experimental and calculated reaction rates over 0.05 wt% Pt/boehmite(5 mg, H<sub>2</sub>= 10 vol%). — calculated; ● ▲ ■ experimental.

수 없다고 주장하는 연구자들도 많지만, 이와 같은 Eley-Rideal반응 메카니즘만으로는 다중성을 설명할 수가 없다[2, 3]. 그래서 간단한 L-H 반응 메카니즘을 도입하고 CO기체는 실제로 n개의 활성점을 점령한다고 하여 다음과 같은 메카니즘으로부터 속도 다중성의 존재를 확인해 보기로 한다.



CO 흡착 농도를 Z, 해리된 산소 원자의 흡착 농도를 Y라 두고 각 흡착물에 대한 물질 수지식을 세우면 식 (3)과 동일한 식이 된다.

$$\frac{dY}{dt} = k_1 C_{A_2} (1 - Y - nZ)^2 - k_{-1} Y^2 - k_3 YZ$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_2 C_B (1 - Y - nZ)^n - k_{-2} Z - k_3 YZ$$

여기서 C<sub>A2</sub>와 C<sub>B</sub>는 각각 기상에서의 산소와 CO 농도이다.

CO기체는 산소보다 강하게 흡착을 하며, 흡착시 점령하는 활성점 수는 여러 논문에 의하면 일반적으로 1 ≤ n < 2 범위에 있다. 그래서 앞절에서 논했듯이 Δ < 0인 반응조건이 제시되면 다중 정상 상태가 가능할 것이다.

Table 1. The frequency factors and activation energies for rate constants of Eq. (5)

Frequency factor	Activation energy(cal/mol)		
k <sub>10</sub>	3.01 × 10 <sup>7</sup>	E <sub>1</sub>	8360
k <sub>-10</sub>	2.28 × 10 <sup>11</sup>	E <sub>-1</sub>	17750
k <sub>20</sub>	4.53 × 10 <sup>3</sup>	E <sub>2</sub>	-427
k <sub>-20</sub>	7.26 × 10 <sup>3</sup>	E <sub>-2</sub>	11800
k <sub>30</sub>	2.14 × 10 <sup>6</sup>	E <sub>3</sub>	12060

#### 4. 다중성의 존재 가능성에 대한 수치 해석적 검토

Fig. 1에서 보듯이, 반응 온도 95, 115, 140°C 범위에서 0.05 wt% Pt/Boehmite 촉매상의 에틸렌 수소화 반응은 다중 정상 상태가 존재하지 않는 일반적인 Langmuir-Hinshelwood 형태의 반응 속도식을 나타내고 있다. 그래서 식 (5)의 속도 상수값들은 에틸렌이 2개의 활성점에 최적 흡착을 한다고 가정하여 Fig. 1의 실험치들을 사용하여 'nonlinear regression'법[31]으로 구하였다. Arrhenius식에 의한 각 속도 상수들에 대한 활성화 에너지와 빈도 인자 값들(frequency factor)은 Table 1에 있다.

각 흡착물의 물질 수지식 (3)에 대한 정상 상태 식 (5)로부터 앞절의 해석적 분석 결과를 수치 해석적 결과와 비교하였다. 특히 반응물이 점령하는 흡착 활성점 수(n)에 따른 다중성의 존재 가능성에 대해서 조사하였다. 연립 비선형 대수 방정식의 식 (5)는 Newton-Raphson법[32]을 이용하여 해를 구하였다. 계산 과정은 다음과 같다. 반응 온도는 0°C 에서부터 2°C 간격으로 단계적으로 증가시키면서 발화점이 존재하는 지를 조사한 후 높은 활성 상태에 도달하면 다시 온도를 감소시키면서 소멸점의 존재 여부를 조사하였다. 만약에 다중성이 존재하면 발화점과 소멸점을 포함하는 2개의 정상 상태를 가지는 히스테리시스가 나타났다. 계산 시작점(0°C)에서의 조건은 Y<sub>s</sub>=0.0001, Z<sub>s</sub>=.999/n이며 그 이후의 온도에서 초기 조건은 바로 전 단계의 값으로 하여 다중 정상 상태가 존재하는 히스테리시스 루프를 제시할 수 있는 실험적 방법[34, 35, 66]과 비슷한 과정을 거쳤다. 수치 해석 결과들을 Fig. 2-18에 나타내었다.

Fig. 2는 에틸렌이 한 개의 활성점에 흡착할 때, n=1, 반응온도에 따른 촉매 표면 반응 속도(R=k<sub>3</sub>Y<sub>s</sub>Z<sub>s</sub>)를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 한 반응온도에서 3개의 서로 다른 상태가 존재하는 구간이 나타나고 있다. 정상

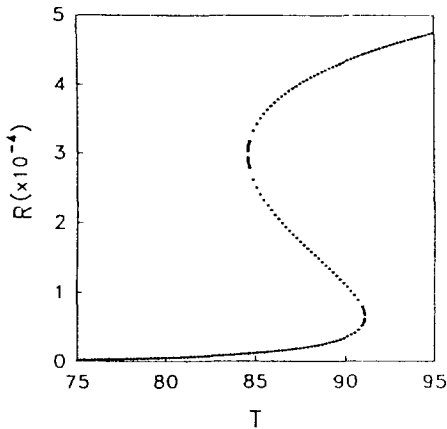


Fig. 2. Dependence of surface rate(R) on temperature(T) in the case of one site-adsorption per each molecular B(n=1, C<sub>A2</sub>=20 vol%, C<sub>B</sub>=2 vol%).

상태에서 불안정한 중간값은 실제로 존재하지 않으므로 Newton-Rapson법을 이용한 수치 해석적 방법으로는 그

해를 구할 수가 없다. 그래서 n=1일 때 식 (5a, b)로부터 한 개의 변수를 소거하면 Y<sub>s</sub>나 Z<sub>s</sub>에 대한 4차 대수 방정식으로 변환되므로 4차 방정식의 근의 공식을 이용하여 구한다. 식 (9)로부터 구한 σ와 Δ의 값은 Fig. 3의 (a)와 (b)에 나타났다. σ값은 단일 정상 상태가 존재하거나 다중 정상 상태가 존재하거나 관계없이 항상 음의 값을 가진다. Δ값은 단일 정상 상태를 나타내는 구간에서는 항상 양의 값을 가지며, 다중 정상 상태가 존재하는 구간에서는 2개의 양의 값과 1개의 음의 값을 나타낸다. 음의 값은 불안정한 중간값에 해당하며 실제로는 존재하지 않는다. 따라서 반응 온도의 증감에 따른 2개의 정상 상태를 가지는 히스테리시스 존재하게 된다. 이 때 히스테리시스는 발화점과 소멸점을 포함한다. Fig. 3의 (c)와 (d)는 n=1에서 각각 수소와 에틸렌의 표면 흡착 농도(Y<sub>s</sub>, Z<sub>s</sub>)를 나타낸 그림이다. 단일 정상 상태가 존재하는 낮은 반응 온도 구간에서는 에틸렌 흡착 농도는 매우 높으며 반대로 수소 흡착 농도는 매우 낮다. 즉 촉매 표면은 거의 에틸렌으로 덮혀있음을 알 수가 있다. 다중 정상 상태가 존재하는

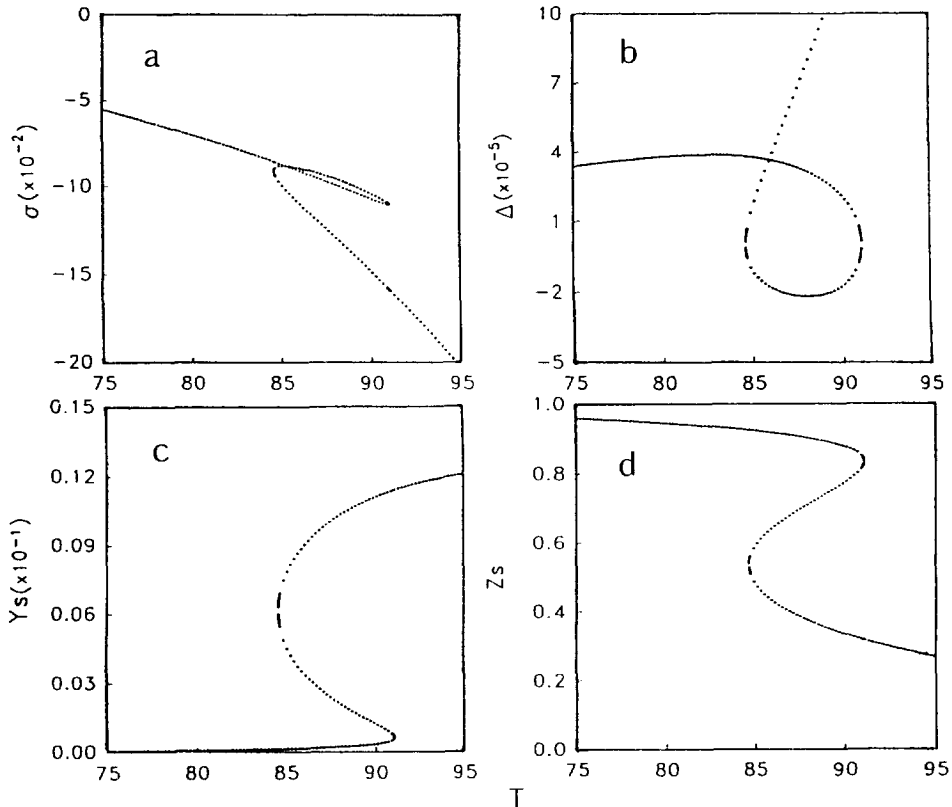


Fig. 3. Dependence of σ, Δ, Y<sub>s</sub>, and Z<sub>s</sub> on T in the case of one site-adsorption per each molecular B(n=1, C<sub>A2</sub>=20 vol%, C<sub>B</sub>=2 vol%).

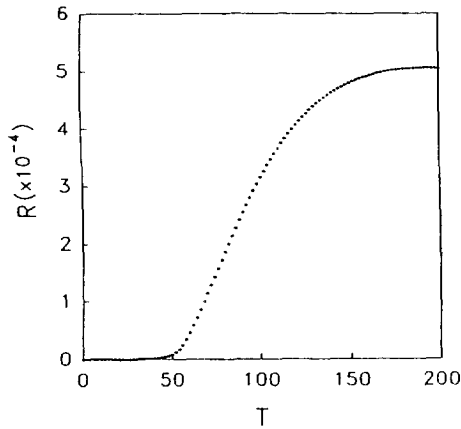


Fig. 4. Dependence of surface rate(R) on temperature(T) in the case of two site-adsorption per each molecular B(n=2, C<sub>A2</sub>=20 vol%, C<sub>B</sub>=2 vol%).

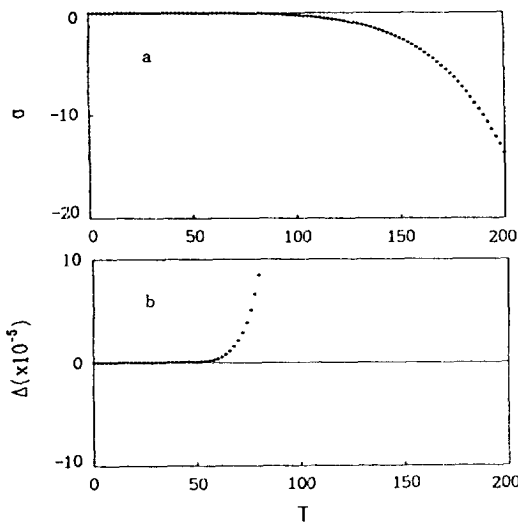


Fig. 5. Dependences of  $\sigma$ (a) and  $\Delta$ (b) on T in the case of two site-adsorptions per each molecular B(n=2, C<sub>A2</sub>=20 vol%, C<sub>B</sub>=2 vol%).

영역에서 낮은 정상 상태에서는 여전히 촉매 표면은 에틸렌으로 덮여 있다. 불안정한 중간 상태에서는 반응 온도가 증가함에 따라 에틸렌 흡착 농도가 점진적으로 감소하고 수소 흡착 농도는 반대로 증가하지만 수소 흡착 농도에 비해서 매우 높다( $Z_s \gg Y_s$ ). 이는 앞절에서 논했듯이, n=1일 때 다중 정상 상태가 존재하려면 에틸렌의 강한 흡착으로 말미암아  $Z_s \gg Y_s$ 인 조건이 제시되어야 한다는 사실과 잘 부합된다.

n=2일 때, 즉 한 분자의 에틸렌이 두 개의 활성점에

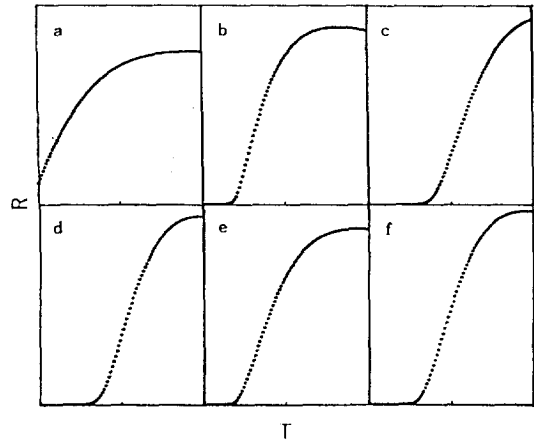


Fig. 6. Examination for the possible existences of multiplicity in the case of two site-adsorptions per each molecular B(n=2).

- (a) C<sub>A2</sub>=20 and C<sub>B</sub>=0.1; (b) C<sub>A2</sub>=20 and C<sub>B</sub>=1;
- (c) C<sub>A2</sub>=20 and C<sub>B</sub>=5; (d) C<sub>A2</sub>=20 and C<sub>B</sub>=15;
- (e) C<sub>A2</sub>=40 and C<sub>B</sub>=2; (f) C<sub>A2</sub>=40 and C<sub>B</sub>=15.

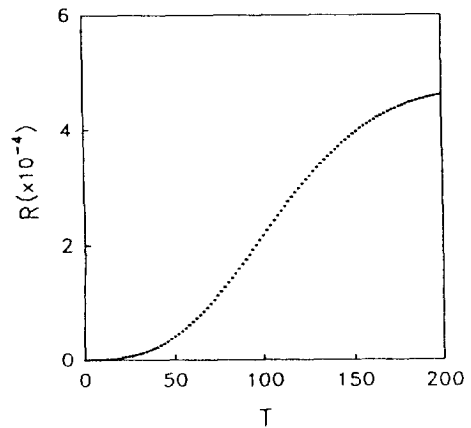


Fig. 7. Dependence of surface rate(R) on temperature(T) in the case of three site-adsorptions per each molecular B(n=3, C<sub>A2</sub>=20 vol%, C<sub>B</sub>=2 vol%).

회합적 흡착을 할 때, 앞의 n=1에서와 같은 반응 조건에 대한 수치 해석 결과를 Fig. 4-6에서 보여주고 있다. 발화점과 소멸점은 존재하지 않고 단일 반응 속도를 나타내고 있다(Fig. 4). 또한 Fig. 5에서 보듯이 반응 온도에 관계없이 항상  $\sigma$ 는 음의 값(a),  $\Delta$ 는 항상 양의 값(b)을 가지므로 안정한 단일 정상 상태만 존재하게 된다. Fig. 6은 n=2일 때 다중 정상 상태의 존재 가능성을 조사한 것이다. 반응 조건에 관계없이 한 개의 정상 상태가 존재하였다. 이는 n=2일 때는 항상 다중 정상



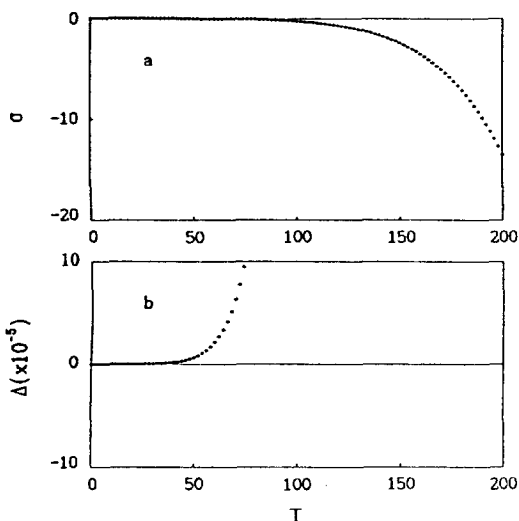


Fig. 8. Dependences of  $\sigma$ (a) and  $\Delta$ (b) on  $T$  in the case of three site-adsorption per each molecular  $B(n=3, C_{A2}=20 \text{ vol\%}, C_B=2 \text{ vol\%})$ .

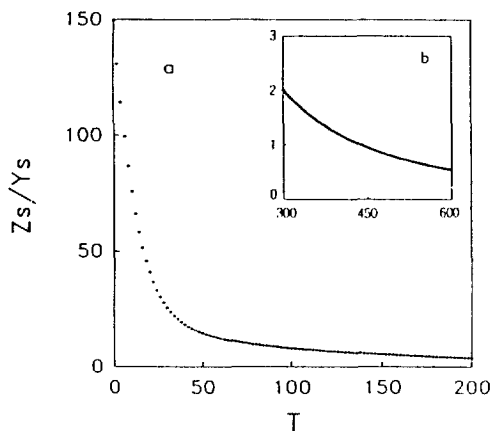


Fig. 9. Dependence of  $Z_s/Y_s$  on  $T$  in the case of three site-adsorptions per each molecular  $B(n=3, C_{A2}=20 \text{ vol\%}, C_B=2 \text{ vol\%})$ . (a)  $0-200^\circ\text{C}$ ; (b)  $300-600^\circ\text{C}$ .

상태의 존재 가능성을 배제한 이론적 해석 결과를 잘 뒷받침한다.

에틸렌의 흡착 활성점 수가 1과 2가 아닌 경우의 다중 정상 상태의 존재 가능성에 대한 수치해석 결과들을 Fig. 7-11에서 살펴보았다. Fig. 7-10은 에틸렌의 점령하는 활성점 수가  $n=3$ 일 때의 결과들이다. 그림에서 보듯이 단일 반응 속도를 나타내며  $n=2$ 일 때 보다 더 완만한 형태를 보이고 있다(Fig. 7). 또한  $n=2$ 일 때와 같이  $\sigma$ 와  $\Delta$ 는 각각 음과 양의 값만 가진다(Fig. 8). 이론적 해석

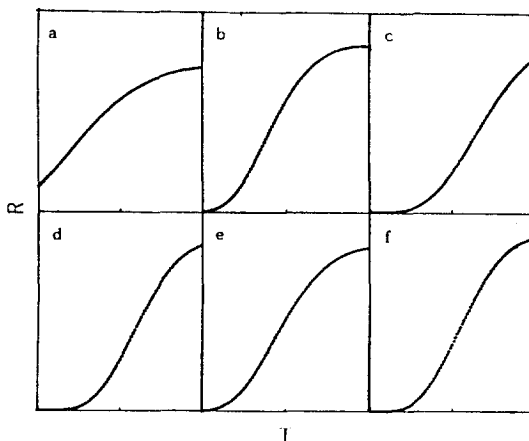


Fig. 10. Examination for the possible existences of multiplicity in the case of three site-adsorptions per each molecular  $B(n=3)$ .

- (a)  $C_{A2}=20$  and  $C_B=0.1$ ; (b)  $C_{A2}=20$  and  $C_B=1$ ;
- (c)  $C_{A2}=20$  and  $C_B=5$ ; (d)  $C_{A2}=20$  and  $C_B=15$ ;
- (e)  $C_{A2}=40$  and  $C_B=2$ ; (f)  $C_{A2}=40$  and  $C_B=15$ .

결과에서  $n>2$ 일 때  $\Delta$ 가 양의 값을 가질 조건은  $Z_s > (n-2)Y_s/n^2$ 이었다. 즉  $n=3$ 에서는  $Z_s/Y_s > 1/9$ 이다. Fig. 9에서 보듯이  $Z_s/Y_s$ 비가 반응 온도  $600^\circ\text{C}$ 에서도 약 0.5이므로, 일반적인 반응 온도 구간에서는 단일 정상 상태가 존재할 조건을 만족한다. 여러 반응 조건들에서 다중 정상 상태의 존재 가능성에 대한 조사 결과는 Fig. 10에 있다. 반응 조건에 관계없이  $n=3$ 일 때 단일 정상 상태가 존재함을 알 수 있다.

$n=4$ 인 경우에도  $n=3$ 일 때와 마찬가지로 완만한 형태의 단일 반응 속도를 나타낸다. 이는 앞절의 이론적 해석에서 언급했듯이  $\sigma$ 는 음의 값( $\sigma < 0$ ),  $\Delta$ 는 양의 값( $\Delta > 0$ )을 가지고, 반응 온도에 관계없이  $Z_s/Y_s > (n-2)/n^2$ 을 만족하기 때문이다.

Fig. 11에서 보듯이  $n=1.5$ 에서는 단일 반응 속도를 나타내지만  $n$ 이 1에 접근함에 따라 다중 정상 상태가 존재하고 그 존재 영역이 점점 넓어짐을 알 수 있다. 이론적 해석 결과에서  $1 \leq n < 2$ 일 때 다중 정상 상태의 존재 가능성을 잘 뒷받침한다고 할 수 있다.

이상의 수치 해석 결과로부터 수소가 해리 흡착을 하고, 만약에 에틸렌한 분자가 둘 이상의 활성점에 흡착을 한다면( $n \geq 2$ ), 에틸렌이 수소보다 강한 흡착을 하기 때문에 다중 정상 상태가 존재할 가능성은 없다고 할 수 있다. 반면에 에틸렌의 흡착 활성점 수가 2미만일 때는 두 개의 정상 상태가 존재하는 히스테리시스가 가능하다.

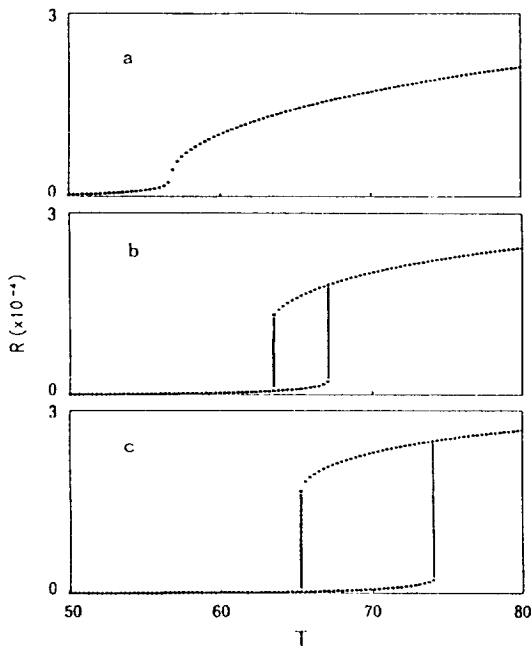


Fig. 11. Effect of  $n$  on multiplicity ( $C_{A2} = 20$  vol%,  $C_B = 1$  vol%). (a)  $n = 1.5$ ; (b)  $n = 1.2$ ; (c)  $n = 1$ .

## 5. 반응물 기체들의 흡착 활성점 수에 대한 검토

### 5-1. 기존 연구들에 대한 검토

두 반응물의 경쟁적 흡착으로부터 반응이 진행되는 Langmuir-Hinshelwood 반응 메커니즘에서는, 다중 정상 상태의 존재 여부는 각 반응물의 흡착시 점령 활성점 수가 주요 변수이다. 기존의 연구에서는 일반적으로 반응물의 흡착 수를 촉매의 활성점과의 결합 수와 연관시켜 생각하였다. 그러나 각 반응물의 분자 구조와 관련된 기하학적인 면에서, 실제 반응물이 점령하는 활성점 수는 활성점과의 결합 수와는 달라질 수가 있다. 특히 분자의 크기가 큰 반응물에 대해서는 점령하는 활성점 수가 결합 수에 비하여 클 수가 있다. 그래서 각 반응물의 실제 점령하는 활성점 수를 제시함으로써 순수한 속도론적으로 다중 정상 상태의 존재 가능성을 검토하여야 한다고 본다.

#### 5-1-1. 에틸렌 흡착

에틸렌의 흡착시 점령하는 활성점 수는 흡착 형태에 따라 달라진다고 알려졌다. 즉  $\pi$ -형태는 한 개의 백금 원자에 단일 결합을 하고[28, 33],  $\sigma$ -형태는 두 개의 백금 원자와 결합을 하고[34-37], 해리 흡착은 두 개 이상의 원자들과 결합을 한다고 알려졌다[38, 39]. 그

런데 한 개의 백금 원자와 단일 결합하는  $\pi$ -형태의 에틸렌 흡착인 경우에도 분자 구조상 실질적으로 두 개 이상의 활성점을 점령할 수가 있다. 몇몇 연구자들은 LEED를 사용하여 Pt(111)상에서 높은 피복률로 흡착된 에틸렌을 분석한 결과  $2 \times 2$  배열을 하였다[40, 41]. Smith 등[40]은 이와 같은 분자 배열로부터 기하학적으로 에틸렌의 한 분자당 차지하는 면적을 계산한 결과  $27 \text{ \AA}^2$ 이었으며, 이는 Pt(111)구조에서 한 개의 백금 원자의 면적을  $6.64 \text{ \AA}^2$ 으로 잡았을 때 각 에틸렌 분자는 4개의 백금 원자를 점령하는 경우에 해당된다. 한편 Harmsberger 등[42]도 활성탄 상에서 흡착된 에틸렌이 거의 회합적이며 한 분자당  $23 \text{ \AA}^2$ 의 면적을 차지한다고 주장하였다. 이것은 회합적 흡착인 경우에도 에틸렌 한 분자는 3-4개의 백금 원자를 점령한다고 볼 수 있다. Soma[28]는  $-78^\circ\text{C}$ 의 백금담지 촉매상에서  $\pi$ -형태로 흡착된 에틸렌의 흡착량이 수소의 흡착량에 비해서 체적 단위로 약 반이 되었다. 그래서 수소의 한 분자당 두 개의 백금 원자를 점령할 때 에틸렌은 4개의 백금 원자를 점령한다고 하였다. 이는 한 개의 촉매 활성점에 단일 결합을 하는  $\pi$ -형태의 에틸렌 흡착도 기하학적으로 4개의 활성점 수를 점령함을 의미한다.

#### 5-1-2. 수소흡착

일반적으로 백금상에서 해리된 수소원자는 한 개의 백금원자를 점령한다고 주장되어 왔는데, 이는 흡착된 수소 원자와 백금 원자의 비(H/Pt)가 거의 1에 가까운 수치로서 확인할 수 있었다[43-46]. Poltorak 등[47]은 Pt/SiO<sub>2</sub>에서의 수소흡착에 대한 온도의 영향을 조사하였다. 그들에 의하면  $-196$ - $200^\circ\text{C}$  온도 범위에서 H/Pt의 비가 1.5에서부터 0.5까지 변화하였으며 실온 부근에서는 거의 1에 가까웠다.

#### 5-1-3. 일산화탄소와 산소

한 분자의 CO가 기하학적으로 점령하는 실제 활성점 수도 선형 혹은 가교형에 따라 달라질 수 있다. Nishiyama 등[48]은 CO의 흡착량은 백금 한 원자당의 비(CO/Pt)가 약 3/4정도로 계산된다고 하였다. 이는 대부분의 CO 분자가 각각 한 개의 백금 원자를 점령한다고 볼 수 있다. 다른 연구자들도 백금 촉매상에서 수소와 CO의 화학 흡착을 서로 비교했는데 H/Pt와 CO/Pt의 비가 거의 같았다[44, 49-51]. 반면에 Komers 등[52]은 TPD 실험으로부터 4.6 wt% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매상에서 H/CO의 비가 1.76임을 밝혔다. Cormack 등[53]은 Pt/CO의 비는 실리카상에서 백금 함량에 따라 1-2 범위에서 변할 수 있다고 했다.

O<sub>2</sub>의 화학 흡착은 일반적으로 실온 이상에서는 해리 흡착이라고 여러 연구자들은 주장한다. 백금 촉매상에서 흡착된 H/O의 비는 1.25[54, 55]와 1.5[56] 등이 제시

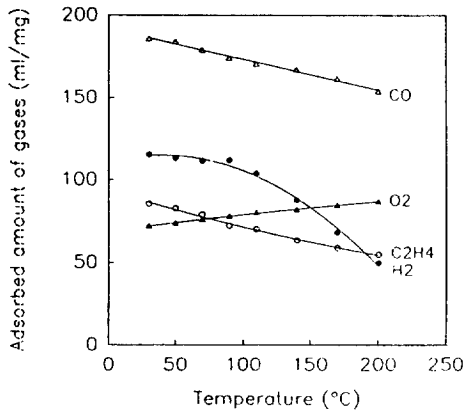


Fig. 12. Adsorbed amount of gases with respect to temperature on 0.7 wt% boehmite.

되고 있다. 그러나 Palazov 등[57]은 Pulse법으로부터 5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 H/O의 비가 약 0.62이며 CO/O의 비는 약 0.68이라고 주장하였다.

5-2. 실험적 검토

촉매상에서 각 반응물의 흡착량은 pulse법으로부터 측정한다. 에틸렌, 일산화탄소, 수소와 산소에 대해서 각각 흡착 실험을 행하였다. 흡착 장치는 gas chromatograph(Simadzu Co. Model GC-9A)의 컬럼, TCD, Auto injector를 이용하였다. 흡착 촉매는 0.7 wt% Pt/boehmite (80-100 mesh)이며, stainless steel column(길이: 2 m, 내경 3 mm)에 3.07 g을 충전한다. 흡착 기체는 3.03 ml의 sample loop를 가지는 six port valve로서 column에 주입된다. 보통 5-6회 정도 주입하면 포화 흡

착량에 도달하였고 TCD로서 흡착량을 측정했다.

실험전 촉매는 300°C 와 50 ml/min 조건하에서 30분 동안 산소로 산화시킨 후, 다시 같은 조건에서 수소로 한시간 동안 환원시킨다. 그리고 400°C 에서 헬륨을 흘리면서 촉매에 흡착된 기체를 제거한다. Carrier gas는 수소가외의 기체에 대해서는 헬륨을 사용한다. 헬륨의 열전도도는 수소와 비슷하므로 수소 흡착 실험에서는 질소를 carrier gas로 사용하였다.

Pulse법에 의한 각 기체들의 흡착량은 Table 2와 Fig. 12에 있다. 에틸렌과 일산화탄소의 흡착량은 흡착 온도가 증가함에 따라 다소 감소한다. 반면에 수소흡착량은 110°C 까지는 서서히 감소하다가 110-140°C 사이에서 급격히 떨어진다. 이는 이 온도부근에서 수소의 약한 결합으로 많은 양의 수소가 탈착한다고 볼 수 있다. 에틸렌의 흡착량은 수소의 흡착량에 비해서 적고 흡착 온도가 낮을수록 그 차이는 커짐을 알 수 있다. 백금 촉매상에서 에틸렌이 수소 보다 강한 흡착을 함에도 불구하고 이와 같은 결과는 한 분자당 에틸렌의 흡착 활성점 수가 수소 보다 많음을 의미한다고 할 수 있다. CO와 산소의 흡착량을 비교해 보면 CO 흡착량이 산소 보다 많으므로 한 분자당 산소의 흡착 활성점 수가 CO보다 많다고 할 수 있다. 담체(boehmite)상에서 각 기체들의 흡착량은 백금 촉매에 비해 거의 무시할 수가 있어서(Table 2의 30°C 에서 \*표), 화학 흡착은 백금상에서만 주로 일어난다고 볼 수 있다.

Table 3은 30°C 에서 해리흡착한 수소 한 원자를 기준으로 하여 각 기체들의 점령 활성점 수의 비를 나타낸다. 일반적으로 금속 촉매의 활성점 수는 해리된 수소 한 원자가 한 개의 금속 원자에 흡착한다고 하여 결정

Table 2. Adsorbed amount of gases on 0.7 wt% Pt/boehmite(ml/mg)

Adsorbate	Temperature(°C)							
	30	50	70	90	110	140	170	200
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	85.5(1.2)*	82.6	79.0	72.4	70.2	63.5	58.9	55.0
H <sub>2</sub>	115.3(0.4)*	113.3	111.5	111.9	103.8	87.7	68.2	49.7
CO	186.1(3.2)*	184.3	179.2	174.3	170.7	167.2	161.7	154.2
O <sub>2</sub>	72.1(0.5)*	73.8	76.2	78.1	80.1	82.1	84.6	87.0

\*: adsorbed amount of gases on boehmite(ml/mg)

Table 3. Ratios of adsorbed amount of dissociated hydrogen atoms at 30°C to gases on 0.7 wt% Pt/boehmite

Adsorbate	Temperature(°C)							
	30	50	70	90	110	140	170	200
H°/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.70	2.79	2.92	3.19	3.28	3.63	3.92	4.19
H°/CO	1.24	1.25	1.29	1.32	1.35	1.38	1.43	1.50
H°/O	1.60	1.54	1.46	1.43	1.30	1.07	0.81	0.57

H°: amount of hydrogen atoms adsorbed at 30°C.

하므로, 30°C 에서 수소 분자들이 거의 모든 촉매 활성점에 해리 흡착을 한다고 했을 때, 이 표에서 제시한 결과는 각 기체들이 점령하는 백금 촉매의 활성점 수로 간주할 수 있다. 표에서 보듯이 주어진 흡착 온도 구간에서 H<sup>o</sup>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 비가 2.7에서 4.2정도 범위에 있다. 이는 한 분자의 에틸렌이 3-4개의 백금원자에 화학 흡착을 한다는 여러 연구자들의 결과와 일치한다. 흡착한 H<sup>o</sup>/CO의 비는 흡착 온도가 증가함에 따라 1.24에서부터 1.50까지 증가한다. 즉 한 분자의 CO가 점령하는 백금원자의 수는 1.24-1.50 범위에 있다. 이 역시 다른 연구들의 결과와 잘 부합된다.

## 6. 결 론

이론 및 수치 해석적 결과로부터 에틸렌 수소화 반응에서 다중 정상 상태가 존재할려면 제시된 Horiuti-Polanyi 반응 메카니즘으로부터 에틸렌은 강한 흡착으로 말미암아 한 분자당 흡착 활성점 수가 2 미만일 때에 가능하였고, 반면에 흡착시 2개 이상의 활성점이 필요할 때는 단일 정상 상태가 존재하였다. 흡착 실험결과에서 에틸렌의 흡착량은 수소 보다 적었다. 이는 한 분자당 에틸렌의 흡착 활성점 수는 수소보다 많음을 의미하며 에틸렌의 흡착 활성점은 두 개의 활성점에 해리 흡착하는 수소를 기준으로 해서 한 분자당 3-4개가 필요했다. 따라서 에틸렌의 수소화 반응에서 속도론적으로 다중성의 존재 가능성을 배제한 Han 등[25]의 실험결과를 잘 반영한다고 할 수 있다. 반면에 CO는 흡착 활성점 수가 2미만이고 일산화탄소는 산소보다 강하게 흡착을 하므로, CO 산화 반응에 대해서 속도론적으로 다중성의 존재 가능성을 주장한 기존의 연구 결과들의 타당성을 확인할 수 있었다.

본 연구로부터 반응물들의 경쟁적인 흡착으로부터 진행되는 반응들에 대해서는, 각 반응물의 실제 점령하는 활성점 수를 제시함으로써 순수한 속도론적으로 다중 정상 상태의 존재 가능성을 검토하여야 한다고 본다.

## 사용기호

A : coefficient matrix with elements of  $a_{ij}$   
 $a_{ij}$  : elements of matrix A in Eq. (7),  $i, j=1, 2$   
 $A_2, B$  : reactants  
 AX, BX<sub>n</sub> : adsorbed species of A<sub>2</sub>, B  
 C : product  
 $C_{A2}$  : concentration of reactant A<sub>2</sub>  
 $C_B$  : concentration of reactant B

$C_{AX}, C_{BX}$  : normalized concentrations of AX, BX<sub>n</sub>  
 CX : adsorbed species of product C  
 $C_r$  : normalized concentration of unoccupied active sites  
 F : function related to Eq. (5a)  
 G : function related to Eq. (5b)  
 $k_i$  : rate constant  
 n : number of occupied active sites for reactant B  
 $O_n$  : function related to Eq. (15a)  
 $P_n$  : function related to Eq. (15b)  
 R : surface reaction rate(mol/g sec.),  $R=k_3 Y \cdot Z$   
 $R_n$  : function related to Eq. (15c)  
 T : temperature [°C]  
 t : time  
 Y : normalized concentration of adsorbed AX(=  $C_{AX}$ )  
 $\bar{Y}$  :  $=Y - Y_s$   
 $Y_s$  : normalized concentration of adsorbed AX at steady state  
 Z : normalized concentration of adsorbed BX<sub>n</sub>(=  $C_{BX_n}$ )  
 $\bar{Z}$  :  $=Z - Z_s$   
 $Z_s$  : normalized concentration of adsorbed B at steady state

## 그리스 문자

$\Delta$  : determinant related to Eq. (9b)  
 $\lambda_i$  : roots of characteristic Eq. (8),  $i=1, 2$   
 $\sigma$  : transport related to Eq. (9a)

## 참고문헌

- Endo, I., Furusawa, T. and Matsuyama, H.: *Catal. Rev.*, **18**, 297(1978).
- Eigenberger, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1263(1978).
- Eigenberger, G.: *Int'l. Chem. Eng.*, **21**, 17(1981).
- Takoudis, C. G., Schmidt, L. D. and Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1795(1981).
- Takoudis, C. G., Schmidt, L. D. and Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 377(1981).
- Kang, K. S. and Ihm, S. K.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **6**, 46(1989).
- Uppal, A. and Ray, W. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 205(1976).
- Kubicek, M., Hofmann, H., Hlavacek, V. and Sinkule, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 987(1980).
- Svoronos, S., Aris, R. and Stephanopoulos, G.:

- Chem. Eng. Sci.*, **37**, 357(1982).
10. Morbidelli, M. and Varma, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1211(1981).
  11. Pereira, C. J., Carberry, J. J. and Varma, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 249(1979).
  12. Lin, K. F.: *J. Chem. Eng. Japn.*, **13**, 292(1980).
  13. Gray, P. and Scott, S. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1087(1984).
  14. Uppal, A. and Ray, W. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 649(1977).
  15. Matsuura, T. and Kato, M.: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 171(1967).
  16. Hegedus, L. H., Oh, S. H. and Baron, K.: *AIChE J.*, **23**, 632(1977).
  17. Pereira, C. J., Wang, J. B. and Varma, A.: *AIChE J.*, **25**, 1036(1979).
  18. Vega, J. M. and Linan, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 1319(1979).
  19. Jorgensen, D. V., Farr, W. W. and Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1741(1984).
  20. Razon, L. F. and Schmitz, R. A.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 89(1986).
  21. Beusch, H., Fieguth, P. and Wicke, E.: *Adv. Chem. Ser.*, **109**, 615(1972).
  22. Beusch, H., Fieguth, P. and Wicke, E.: *Chem. Ing. Techn.*, **44**, 445(1972).
  23. Kunimori, K., Uchijima, T., Yamada, M., Matsu-moto, H., Hattori, T. and Murakami, M.: *Applied Catal.*, **22**, 115(1986).
  24. Frusawa, T. H. and Kunii, D. J.: *Chem. Eng. Japan*, **4**, 274(1971).
  25. Han, D. H., Park, O. O. and Kim, Y. G.: *Applied Catalysis*, **86**, 71(1992).
  26. Denn, M. M.: "Stability of Reaction and Transfer Process", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1975).
  27. Nicolis, G. and Prigogine, I.: "Self-Organization in Nonequilibrium Systems", John Wiley & Sons, New York(1977).
  28. Soma, Y.: *J. Catal.*, **59**, 239(1979).
  29. Masi, M., Sangalli, M., Carra' S., Cao, G. and Mor-didelli, M.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1849(1988).
  30. Horiuti, J. and Polanyi, M.: *Trans. Faraday. Soc.*, **30**, 1164(1934).
  31. Kuester, J. L. and Mize, J. H.: "Optimization Tech-niques with Fortran", McGraw-Hill, New York (1973).
  32. Carnahan, B., Luther, H. A. and Wilkes, J. O.: "Ap-plied Numerical Methods", John Wiley & Sons, New York(1969).
  33. Soma, Y.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1004(1976).
  34. Beebe, E. R. and Yates, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 663(1986).
  35. Albert, M. R. and Sneddon, L. G.: *Surface Sci.*, **120**, 19(1982).
  36. Steininger, H., Ibach, H. E. and Lehwald, S.: *Sur-face Sci.*, **117**, 685(1982).
  37. Morrow, B. A. and Sheppard, N.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 2406(1966).
  38. Beeck, O., Smith, A. E. and Wheeler, A.: *Proc. Roy. Soc., A*, **177**, 62(1940).
  39. Sabatier, P.: "La Catalyse en Chimie Organique", Lib. Polytechnic, Paris.
  40. Smith, D. L. and Merrill, R. P.: *J. Chem. Phys.*, **52**, 5861(1970).
  41. Stair, P. C. and Somorjai, G. A.: *J. Chem. Phys.*, **66**, 2036(1977).
  42. Harnsberger, H. F. and McClellan, A. L.: *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 577(1967).
  43. Spenadel, L. and Boudart, M.: *J. Chem. Phys.*, **66**, 48(1962).
  44. Renouprez, A., Hoang-Van, C. and Compagnon, P. A.: *J. Catal.*, **34**, 411(1974).
  45. Wilson, G. R. and Hall, W. K.: *J. Catal.*, **17**, 190(1970).
  46. Hall, W. K. and Lutinski, F. E.: *J. Catal.*, **2**, 518(1963).
  47. Poltorak, O. M. and Boronin, V. S.: *Russ. J. Phys. Chem.*, **39**, 781(1965).
  48. Nishiyama, Y. and Wise, H.: *J. Catal.*, **32**, 50(1974).
  49. Yates, D. J. C. and Sinfelt, J. H.: *J. Catal.*, **14**, 182(1969).
  50. Sinfelt, J. H.: *Ann. Rev. Mat. Sci.*, **2**, 641(1972).
  51. Gruber, H.: *J. Phys. Chem.*, **66**, 48(1963).
  52. Komers, R., Amenomiya, Y. and Cvetanovic, R. J.: *J. Catal.*, **15**, 293(1969).
  53. Cormack, D. and Moss, R. L.: *J. Catal.*, **13**, 1(1969).
  54. Freel, J.: *Catalysis*, **25**, 149(1972).
  55. Isaacs, B. H. and Petersen, E. E.: *J. Catal.*, **85**, 1(1984).
  56. Serrano, C. C., Wolf, E. E. and Caberry, J. J.: *J. Ca-tal.*, **52**, 507(1978).
  57. Palazov, A., Bonev, C., Shopov, D., Lietz, G., Sar-kany, A. and Volter, J.: *J. Catal.*, **103**, 249(1987).