

## 금속담지촉매의 벤젠수소화반응에서의 수소 Spillover 현상

이태진·김윤갑

영남대학교 공과대학 화학공학과  
(1987년 2월 18일 접수, 1988년 1월 14일 채택)

### H<sub>2</sub> Spillover Phenomena in the Hydrogenation of Benzene over Supported Metal Catalysts

Tae-Jin Lee and Yoon-Kap Kim

Department of Chem. Eng., College of Eng., Yeungnam University, Gyongsan 713-800, Korea  
(Received 18 February 1987; accepted 14 January 1988)

#### 요 약

다양한 금속담지촉매에서 수소 spillover 현상을 수소흡착과 벤젠의 기상수소화반응으로 조사하였다. 금속으로부터 담체나 회석제 위로 이동하는 수소에 기인하여 촉매와 접촉하고 있는 회석제의 양을 증가시키면 수소흡착량은 증가했다. 그러나 반응활성도는 회석제로 회석함에 따라 증가하다가 더 많이 회석하면 감소하였다. 얻어진 결과들을 double spillover 효과, 이동거리 및 담체나 회석제 위에서 이동하는 수소끼리의 재결합으로 설명하였다. 회석율이나 반응온도에 따라 반응활성도는 영향을 받지만 수소 spillover가 일어나더라도 활성화에너지나 반응기구는 변화가 없었다.

**Abstract**—Hydrogen spillover phenomena on various supported metal catalysts were studied by means of hydrogen chemisorption and vapor phase hydrogenation of benzene. Enhancement of the adsorption of hydrogen by increasing the amount of diluents in contact with the catalysts was the result of migration of the spillover hydrogen from the metal to the support and diluent. However, the reaction activity increased with the degree of dilution of the catalysts with the diluents and then decreased in more diluted systems. The results obtained could be interpreted by the double spillover effect, the migrating distance and the recombination of hydrogen on the supports and diluents by collision. The reaction activity was influenced by the dilution ratio and the reaction temperatures, but the activation energy and the reaction mechanism did not change even if hydrogen spillover occurred.

#### 1. 서 론

수소 spillover 현상은 수소가 너무 강하게 흡착하지 않는 금속담지촉매계에서 널리 인정되고 있는데, 금속 활성점에서 해리흡착된 수소원자가 담체표면이나 기체 상으로 확산하여 다른 활성점으로 이동하는 것을 말한다[1]. 이러한 수소 spillover 현상은 기량의 금속성분

이 존재할 때 전이금속산화물들(WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등)의 색깔변화를 수반하는 환원온도를 훨씬 낮아지게 하는 실험적 증거[2~5]가 보고된 이후로 여러가지 방법으로 입증되어 왔지만[6~13], 수소이동을 위한 활성점의 본성이나 확산이동기구는 아직까지 잘 알려져 있지 않다[14]. 이동하는 수소의 종류도 H·, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>· 등으로 다양하게 보고되고 있고, 이동된 수소를

받아들이는 활성점도 산점과 염기점으로 논란이 많다 [15~20].

수소 spillover 현상의 증거로는 수소흡착량이 담지된 금속촉매표면에 이론적인 단분자층으로 흡착하는 양보다 과잉으로 측정되는 것과 반응활성도가 금속촉매를 희석제로 희석하였을 때, 증가하는 경우를 대표적으로 들 수 있다[21]. 과잉의 수소흡착은 금속입자 속으로 침투하는 양, 담체에 흡착하는 양, 담체 속으로 확산하는 양(부분적인 환원), 금속-담체-기체의 3상 경계면(three phase boundary)에 흡착하는 양들에 기인한다 [22, 23]. Fig. 1의 B 또는 D가 수소 spillover에 관계되지만, 이에 대한 반론도 제시되고 있다. Saltsbury[21] 등은 금속만으로는 과잉의 수소흡착을 설명하지 못하여 수소 spillover를 고려한 반면에, Candy [24] 등은 담체에는 수소흡착이 무시되고 같은 분산도에 대하여 백금의 함량의 증가에 해당하는 만큼 정확한 수소흡착이 증가되고 순수한 백금이나 백금과 Na-Y Zeolite의 혼합물이 같은 양의 수소흡착을 하는 것으로 수소 spillover가 없다고 주장하였다. Spillover된 수소가 반응활성도에 미치는 영향에 대하여도 상반된 결과들이 보고되어 있다. 해리흡착된 수소의 이동에 의해서 수소화 반응활성도가 증가한다는 주장[15, 25, 26]과 spillover된 수소는 비활성이라는 주장[13, 27]으로 상반되고 있으며 반응활성도에 대한 수소 spillover의 효과를 전혀 밝히지 못한 연구도 있다[28, 29]. 또한 최근에 spillover된 수소는 반응성이 없는 반면에 수소화 반응활성도가 높아지는 것은 담체로부터 금속입자로 역 spillover(back-spillover, reverse spillover)되기 때문이라는 주장도 있다[12, 30, 31].

수소 spillover가 일어나려면 수소분자를 해리할 수 있는 금속성분이 반드시 존재해야 하며 또한 금속에서 해리된 수소원자를 받아들일 수 있는 담체나 희석제의 활성점이 존재해야 한다. 금속을 M, 담체를 S, 희석제를 D로 표기할 때, M+S, M/S, M/S+D와 같은 촉매반응계에서 수소 spillover 현상을 기대할 수 있다. Cavanagh[32] 등은 수소 spillover 과정을 기체 상태의 수소가 M에서의 빠른 해리(fast dissociation), M과 S의 인접 부분으로의 빠른 전달(fast transfer), S를 통한 활성점까지의 흡착된 수소의 느린 이동(slow migration), 활성점에서의 빠른 반응(fast rxn or fast exchange)으로 설명하였다.

본 연구에서는 벤젠의 수소화 반응을 통하여 금속담지촉매와 희석제의 비율을 변화시켜 각 금속담지촉매의 수소 spillover 능력을 조사하고 이에 따르는 반응활성

도나 반응기구를 관찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매제조

담체나 희석제로  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 Alfa Products (89372)에서, 활성탄은 Fisher Products(5-690-A)에서 구입하여 사용하였다. 촉매제조에 사용된 시약은  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{ReCl}_5$ 이며 20~40 mesh로 분쇄된 담체를 회전증발기에 넣고 함침법으로 2 wt%의 금속함량이 유지되도록 제조하였다. 제조된 촉매는 120°C에서 16시간 건조시킨 다음 400°C에서 4시간 소성하고 400°C에서 12시간 환원시키고 상온으로 냉각시켜 데시케이트에 넣어 사용하기 전까지 보관한다. 5 wt% Ru/C, 5.2 wt% Pd/C, 5 wt% Rh/C은 Engelhard Ind.에서 구입하여 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 실험방법

벤젠의 수소화 반응은 미세반응기에서 행하여 졌는데 자세한 장치의 설명은 이전의 연구에 묘사되어 있다 [33]. 수소(50 ml/min)가 30°C로 유지되고 있는 sathrator로 들어가서 증기압에 해당되는 양만큼의 벤젠을 동반하여 ( $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ 의 몰비=5.33) 비활성 가스로 사용되는 질소와 섞여서 반응기 내로 들어간다. 생성물의 분석은 Chromosorb W에 Carbowax 20 M을 20% 한 column을 사용하였다.

수소흡착실험은 Pyrex로 제작된 BET 흡착장치로 행하였는데 자세한 실험방법이 이전의 연구에 묘사되어 있다[23]. 투과전자현미경(Hitachi H-600)으로 금속입자의 크기를 아울러 조사하였다.

## 3. 실험결과 및 검토

### 3-1. 예비실험

$\text{WO}_3$ 와 같은 환원성 산화물은 lower valence state로 환원되면 색깔이 변하게 된다[2~5].  $\text{WO}_3$  혼자 또는  $\text{WO}_3$ 와  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 혼합물일 때는 200°C 이상에서 환원되지만 Pt-black이나 Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를  $\text{WO}_3$ 와 혼합할 경우에는 50°C보다 낮은 온도에서도 노란색에서 푸른색으로 변한다. 담체들 자체가 수소흡착이나 반응성이 있는지의 여부를 알아보기 위하여 여러 번의 실험을 행하였으나 감지할 만큼의 반응은 일어나지 않았으며 수소흡착은 가역흡착 뿐이었다.

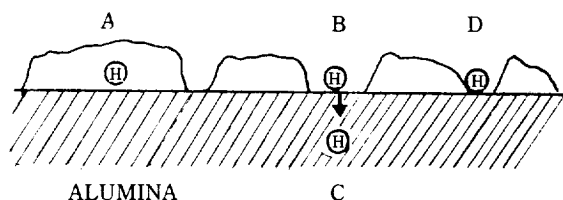


Fig. 1. Possible hydrogen storage.

이전의 연구결과[23]에 의하면 백금담지촉매의 과잉의 수소흡착은 Fig. 1처럼 세분화될 수 있다. 사용된 모든 촉매계에서  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 희석할 경우 수소의 가역 흡착량이 증가하는 것으로 보아 금속입자에서 해리흡착된 수소가  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 흡착site로 이동하기 때문이라 생각된다. 또한 희석율을 50배까지 증가하였을 때 가역 흡착량은 계속적인 증가를 나타내었다.

Pt-black을 50mg으로 일정하게 하고 quartz로 희석한 경우(No)와  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 10, 20, 50배로 희석하였을 경우에 벤젠 수소화 반응의 반응속도를 관찰한 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 희석율이 증가할수록 반응속도는 증가하여 거의 일정한 값으로 수렴한다. 이는 벤젠의 수소화 반응이 백금에서만 반응하는 것이 아니라 희석제로 사용한  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에서도 일부 진행된다는 것을 시사하고 있다. 이러한 실험결과를 Antonucci 등 [15]이나 Sancier[26]의 실험결과와 잘 일치한다.

희석제에서의 반응여부를 확인하기 위하여 Fig. 3과

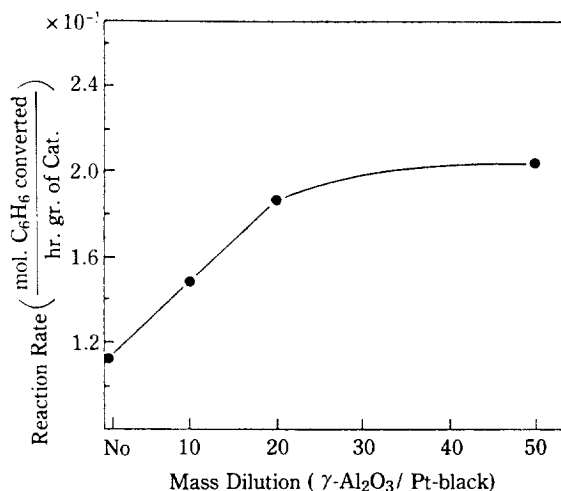


Fig. 2. Effect of diluent ratio on the catalytic activity of Pt black diluted with  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60-80mesh) at 100°C.

$\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6$  (mole ratio) = 5.33

$\text{FC}_6\text{H}_6$  (flow rate) =  $2.26 \times 10^{-2}$  mole/hr

Catalyst charge; 0.05 g.

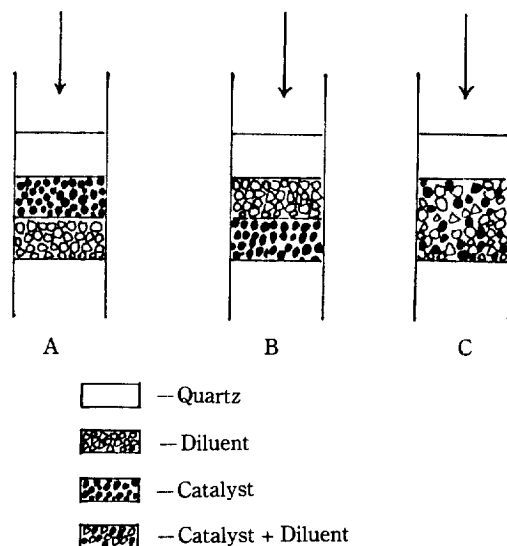


Fig. 3. Effect of the different arrangement of catalyst layer (catalyst and diluent) in benzene hydrogenation.

Catalyst; Pt black 0.05g

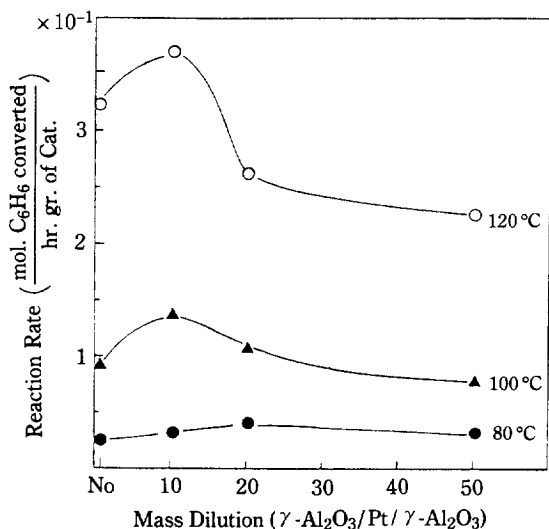
Diluent;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60-80mesh) 0.5 g.

같이 촉매층의 배열을 다르게 한 실험을 행하였다. 반응속도는  $\text{C} > \text{A} > \text{B}$ 순으로 감소하였다.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 희석할 경우, 가역흡착량이 증가한 수소흡착실험과  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 OH와  $\text{D}_2$ 의 교환이 금속이 존재할 경우에만 가능하다는 Cavangh 등[32]의 실험결과와 관련지우면, A에서는 백금에 의해서 해리된 수소가  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 이동하여  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에서도 반응하기 때문에 B의 경우보다 활성도가 증가되며 C에서는 수소를 공급해줄 수 있는 백금과 희석제의 거리가 인접할수록 수소 spillover가 잘 일어나 가장 큰 활성을 나타내리라 생각된다.

이러한 실험결과들은 희석제 자신은 반응성이 없지만 금속촉매가 존재하면 수소를 해리시키고 그 해리된 수소가 희석제로 이동하여 희석제를 활성화 시킬 수 있다는 것을 시사하고 있다.

### 3-2. 담지촉매에서 희석제의 영향

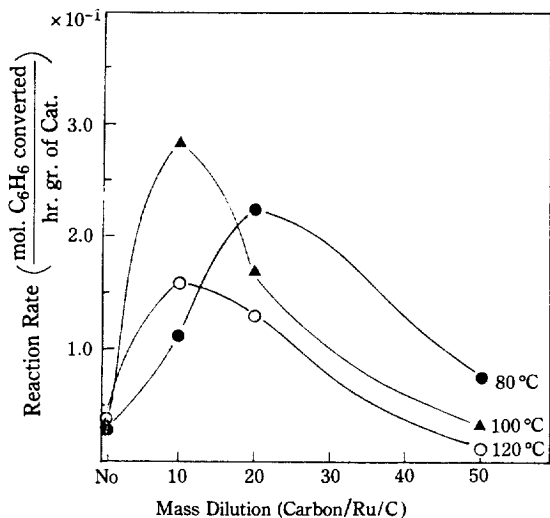
담지촉매인 2wt% Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  50mg과 희석제  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하여 희석율을 달리 하였을 때, 반응온도에 따른 반응속도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 반응온도가 80°C일 때는 희석율이 20배까지 약간 증가하는 상태를 보이지만 전반적으로 거의 큰 변화를 볼 수 없고 반응온도가 100°C 또는 120°C일 때는 희석율이 10배까지 현저하게 증가하지만 그 이상의 희석율에



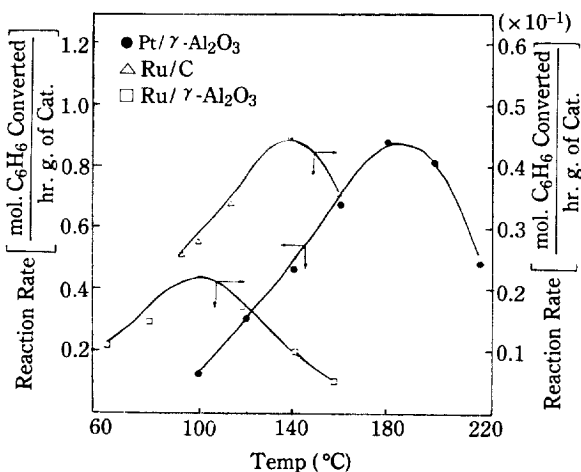
**Fig. 4.** Effect of diluent ratio on the catalytic activity of 2wt% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluted with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Catalyst charge; 0.05 g.

서는 감소하는 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 다른 연구자들[15, 26]의 실험결과와 일치하지 않는 현상이다.

5 wt% Ru/C에 대한 실험결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 반응온도가 80°C일 때 반응속도는 회석율이 20배까지 증가하다가 감소하였고 100°C 또는 120°C일 때는



**Fig. 5.** Effect of diluent ratio on the catalytic activity of 5wt% Ru/Carbon diluted with active carbon. Catalyst charge; 0.01 g.



**Fig. 6.** Rate of benzene hydrogenation as a function of reaction temperature.

H<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(mole ratio) = 5.33  
F<sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></sub> =  $2.26 \times 10^{-2}$  mol/hr.

회석율 10배까지 증가한 후 감소하였다. Ru촉매의 경우는 Pt의 경우와 달리 소량의 중간체인 cyclohexene이 관찰되었는데 회석율에 따른 중간체 생성량의 일률적인 변화는 볼 수 없었다. Fig. 6에서 나타난 바와 같이 Ru촉매의 경우는 180°C 근처에서 최대속도점이 나타나는 Pt 촉매와는 달리, 140°C 미만에서 최대속도점이 나타났다. Nakano 등[4]이 발표한 수소의 흡착평형상수( $K_H$ )와 반응속도상수( $k$ )의 온도 의존성으로 구해진 최대속도점은 Pt의 경우 180°C 근처이고 Ru의 경우는 130°C 근처로 본 실험과 잘 일치하고 있다.

5 wt% Rh/C와 2 wt% Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 회석율이 5배까지 증가하다가 감소하였다. 그의 조사된 모든 담지촉매계에서는 비담지촉매인 Pt-black의 경우처럼 회석율에 따른 반응활성도의 계속적인 증가는 관찰할 수 없고 회석율 10배 정도까지 증가한 후 감소하는 경향을 보였다.

### 3-3. 회석율 증가에 따른 활성도 감소에 대한 검토

담지촉매계에서는 반응활성도가 회석율의 증가에 따라 계속 증가하지 않고 일정 회석율 이상에서는 감소하는 이유에 대하여 언급하고자 한다. 회석율을 증가시키면서 실험한 결과와 회석율을 감소시키면서 실험한 결과가 거의 유사하고, 반응온도를 증가시키며 실험한 결과와 반응온도를 감소시키면서 실험한 결과가 실험오차 정도로 차이가 나며 모든 반응속도 데이터를 Sinfelt 등[34]이 추천한 'Bracketing Method'로 보정하였으

므로 비활성은 이유에서 제외시켜도 될 것이다.

희석율이 커지면 벤젠이  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 세공구조에 capillary condensation이 일어나 액상반응을 하게 되어 반응활성도가 줄어들 것이라는 가능성[35]은 본 연구에서 대부분 반응온도가 벤젠의 비등점 이상이며 비활성인 질소를 반응혼합물과 같이 사용하여 벤젠의 분압을 훨씬 낮게하여 capillary condensation이 진행되지 않을 것이므로 배제하여도 되리라 생각한다.

수소 spillover의 과정에서 율속단계는 해리된 수소가 희석제상의 활성점까지의 이동단계이고[32] 확산의 활성화에너지는  $24\sim 30\text{ Kcal/g}\cdot\text{mol}$ 로 아주 크므로[16] 희석율이 증가하면 수소 spillover되는 양은 확산 이론상 점차 증가하여 일정한 값에 수렴하게 될 것이다. Sancier[26]은 수소 spillover되는 거리가  $0.5\sim 20\text{ mm}$  정도라고 주장하였으므로 금속표면에 해리 흡착된 수소는 상당히 많은 갯수의 담체나 희석제 위를 이동할 수 있다고 생각된다. 그러나 활성점에서 진행되는 반응이 아주 늦은 반응이라면 수소 spillover 과정의 율속단계와 경쟁적으로 작용하여 이동되는 수소거리의 재결합(recombination)이 희석제상에서나 금속상에서 진행되므로 반응활성도를 저하시킨다고 생각할 수 있다. 본 실험에서 조사된 벤젠의 수소화 반응은 올레핀의 수소화 반응에 비하여 수천배 정도 느린 반응이고[27], 벤젠 1몰당 6개의 spillover된 수소 원자가 필요하므로 수소화와 동시에 기체상태의 수소탈착을 기대할 수 있다.

특히, 벤젠 수소화 반응에서 수소 spillover가 반응활성도에 미치는 영향에 대해 논란이 많은 것도 위와 같은 이유일 것이다. Sancier[26]와 Antonucci 등[15]은 희석율의 증가에 따라 계속적인 반응활성도의 증가를 보고한 반면에 Vannice 등[29]과 del Angel 등[27]은 그와 같은 현상을 관찰하지 못하였다. Spillover된 수소의 반응성은 금속입자의 반응성에 비하여 아주 작고[13] 이동되는 수소의 표면농도는 희석제의 최대 가능한 OH 표면농도에 비해 아주 작으므로 ( $\sim 10^{-3}$ 배)[16]  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 희석하였을 때 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 만에 비하여 6배 정도까지 증가한 Antonucci 등[15]의 실험결과는 의심스럽다.

수소 spillover에 의해서 과잉의 수소흡착량은 증가하지만 반응활성도는 계속적으로 증가하지 않고 일정 희석율 이상에서는 감소하는 이유를 설명하기 위하여 Fig. 7과 같이 spillover를 세분하였다. 반응이 진행되는 부분을 금속입자(M), 금속입자와 담체의 경계면(M-S boundary), first spillover(S), second

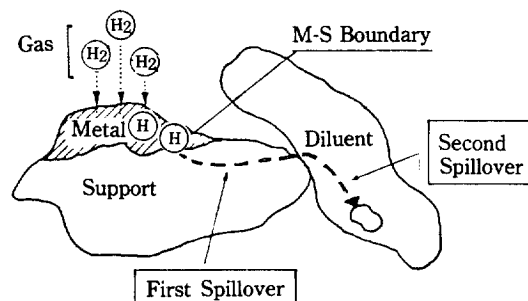


Fig. 7. Double spillover effect.

spillover(D)의 4영역으로 나누어 생각할 수 있다. 이러한 double spillover 효과는 Lamatine 등[35]에 의해 제안되었다. 반응성의 크기를  $M \approx M\text{-S boundary} > S > D$ 의 순으로 고려하는 것은[13, 21] 타당하리라 생각된다. 담지촉매인 경우에는 희석율이 증가하면 M, M-S boundary, S는 일정하고 D만 증가한다. D의 효과는 희석율이 커질수록 점차 증가하여 일정한 값에 도달하겠지만 벤젠 수소화 반응과 같이 아주 느린 반응에서는 수소의 재결합에 의한 기체상상태로의 탈착이 가능하고[32], 재결합이 진행된 활성점들(S나 D위의)은 수소를 해리할 능력이 없어서 다시  $M \rightarrow M\text{-S boundary} \rightarrow S \rightarrow D$ 의 과정을 거쳐야 하므로 반응활성도의 감소를 초래할 수 있다. 즉, 희석율이 증가할수록 반응활성도에 양의 방향으로 작용하는 D의 효과도 커지지만 음의 방향으로 작용하는 S나 D위에서 이동하는 수소의 재결합 가능성도 커지므로 전체적으로 반응활성도는 증가하다가 감소할 수 있을 것이다.

비담지촉매인 Pt-black의 경우는 희석율이 증가할수록 반응활성도가 증가하였다(Fig. 2). 이 경우는 Fig. 7에서 S가 없고 M과 D의 두 영역만 존재하는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 8의 first spillover 효과와는 완전히 같지는 않지만 second spillover 효과는 없다. 따라서 M에서 해리 흡착된 수소가 D로 곧바로 전달되므로 Fig. 4에 비하여 Fig. 2는 반응활성도의 증가 폭도 더 크며 반응활성도의 감소현상도 관찰되지 않는 것으로 생각할 수 있다. 이는 Pt-black이  $100\text{ mesh}$ 보다 더 작은 입자이기 때문에 D와의 접촉면적이 크므로 담지촉매에서  $S \rightarrow D$ 로 전달되는 경우보다 더 빠른 수소 spillover에 의해서 반응활성도가 더욱 증가하며 D에서 수소의 재결합 효과도 크지 않기 때문일 것이다.

### 3-4. 반응기구

Antonucci 등[15]은 벤젠의 수소화 반응에 있어서

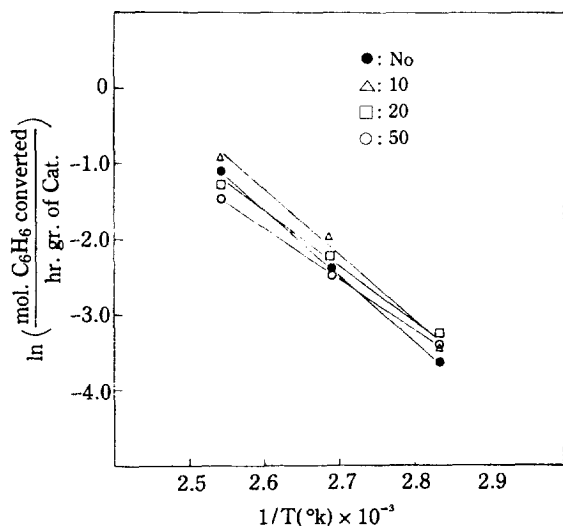


Fig. 8. Arrhenius plots of specific reaction rates for Pt/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

희석율을 달리 하더라도 반응속도는 달라지지만 활성화 에너지는 변함이 없다고 보고하였다. 이는 본 실험의 모든 촉매계에서 희석율을 변화시켰을 때 14~17 Kcal/mol 정도로 거의 큰 변화가 없는 Fig. 8의 결과와 잘 일치한다. 벤젠의 수소화 반응은 구조에 불감한 반응으로 알려져 있으므로 활성화에너지의 큰 변화가 없다는 것은, 반응기구가 금속에서 일어나는 경우와 spillover된 수소가 존재하는 담체나 희석제 표면에서 일어나는 경우가 동일하다고 가정하는 것이 타당하다 [15, 23].

벤젠과 수소가 같은 활성점에 경쟁적으로 흡착한다는 주장[15, 36]과 다른 활성점에 비경쟁적으로 흡착한다는 주장[4, 37, 38]이 상반되어 있고, 반응에 관여하는 벤젠과 수소의 흡착형태가 다양하게 보고되어 있어 수많은 반응기구가 제안되어 있다[36, 38]. 본 연구의 실험결과를 바탕으로 하여 Van der Steen 등[39]이 제안한 Fig. 9와 같은 반응기구를 나타내어 보았다. 많은 연구자들에 따르면[36~39], 벤젠 수소화 반응은 원자 상태로 흡착한 수소와 흡착된 C<sub>6</sub>H<sub>6+n</sub> (n=0~5 :

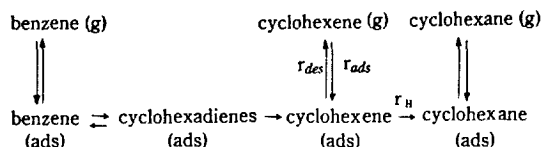


Fig. 9. Schematic mechanism of benzene hydrogenation over metals.

hydrogenated species)사이의 반응이고 몰속단계는 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>이 마지막 수소 원자와 반응하는 단계, 즉 r<sub>H</sub>이다. 금속이 없으면 수소가 원자상태로 흡착하지 못할 뿐만 아니라 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>이 생성될 수 없으므로 담체나 희석제만으로는 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다.

Van der Steen 등[39]은 Ru위에 cyclohexene의 흡착 엔탈피는 단지 -12 Kcal/mol로 아주 적어서 cyclohexene의  $\pi$ -electrons와 Ru 표면원자의 d-orbitals간의 중첩이 없어져 결합력의 약화로 r<sub>des</sub>이 커지기 때문에 중간체의 생성이 감지된다고 주장하였다.

반응온도가 높아지면 반응속도상수는 증가하지만 흡착된 수소원자와 C<sub>6</sub>H<sub>6+n</sub>의 표면점유율이 감소하기 때문에 최대속도점이 나타나게 되는데, Parravano [40]에 의하면 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>의 표면점유율이 온도의 증가에 따라 가장 큰 감소 효과가 있으므로 몰속단계에 영향을 주어 r<sub>H</sub>를 감소시키는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

수소 spillover에 의해 수소흡착량은 계속 증가하였지만 반응활성도는 일정 희석율까지는 증가하다가 감소하는 추세를 보였는데, 이동거리와 수소원자끼리의 재결합 가능성을 고려한 double spillover 효과로 설명하였다. 수소 spillover가 일어나더라도 활성화에너지나 반응기구는 변함이 없는 것으로 생각되며 반응활성도는 희석율이나 금속종류 및 반응온도 등에 따라 상당히 많이 변하므로 어떤 특정조건에서 수소 spillover의 정도를 반응활성도로 비교할 수 없다는 것을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. Sermon, P.A. and Bond, G.C.: "Catalysis Review", 8,211 Dekker, New York (1974).
2. Khoobiar, S.J.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 411 (1964).
3. Benson, J.E., Kohn, H.W. and Boudart, M.: *J. Catal.*, **5**, 307 (1966).
4. Nakano, K. and Kusunoki, K.: *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 99 (1985).
5. Lee, T.J. and Kim, Y.G.: *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 277 (1985).
6. Gruber, H.L.: *J. Phys. Chem. Eng. Commun.*, **68**, 411 (1985).
7. Hunt, C.E.: *J. Catal.*, **11**, 162 (1968).
8. Wilson, G.R. and Hall, W.K.: *J. Catal.*, **24**, 306 (1972).

9. Hobbs, B.S. and Tseung, A.C.C.: *Nature*, **222**, 556 (1969).
10. Boudart, M., Aldag, A.W. and Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **18**, 46 (1970).
11. Carter, J.L., et al.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 3070 (1965).
12. Sermon, P.A. and Bond, G.C.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **72**, 730 (1976).
13. Bianchi, D., et al.: *J. Catal.*, **38**, 135 (1975).
14. Keren, E. and Soffer, A.: *J. Catal.*, **50**, 43 (1977).
15. Antonucci, P., et al.: *J. Catal.*, **75**, 140 (1982).
16. Kramer, R. and Andre, M.: *J. Catal.*, **58**, 287 (1979).
17. Levy, R.B. and Boudart, M.: *J. Catal.*, **32**, 304 (1974).
18. Bianchi, D., et al.: *J. Catal.*, **68**, 141 (1981).
19. Gnep, N.S., Martin de Armando, M.L. and Guisnet, M.: "Spillover of Adsorbed Species", 309, Elsevier, Amsterdam (1983).
20. Dalmon, J.A., et al.: "Spillover of Adsorbed Species", 169, Elsevier, Amsterdam (1983).
21. Saltsburg, H. and Mullins, M.E.: "Spillover of Adsorbed Species", 295, Elsevier, Amsterdam (1983).
22. Taylor, G.F., Thomas, S.J. and Webb, G.: *J. Catal.*, **12**, 150 (1968).
23. Lee, T.J.: *Hwahak Konghak*, **23**, 43 (1985).
24. Candy, J., Fouilloux, P. and Renouprez, A.J.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **76**, 616 (1980).
25. Sinfelt, J.H. and Lucchesi, P.J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3365 (1963).
26. Sancier, K.M.: *J. Catal.*, **20**, 106 (1971).
27. del Angel, G., et al.: "Spillover of Adsorbed Species", 301, Elsevier, Amsterdam (1983).
28. Schlatter, J.C. and Boudart, M.: *J. Catal.*, **24**, 482 (1972).
29. Vannice, M.A. and Neikam, W.C.: *J. Catal.*, **23**, 401 (1971).
30. Sermon, P.A. and Bond, G.C.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **76**, 889 (1980).
31. Augustine, R.L.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**, 2639 (1983).
32. Cavanagh, P.R. and Yates, Jr. J.T.: *J. Catal.*, **68**, 22 (1981).
33. Kim, Y.G., Han, D.H. and Lee, T.J.: 영남대학교 공업기술연구소 연구보고, **13(1)** (1985).
34. Yates, D.J.C., Taylor, W.F. and Sinfelt, J.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2996 (1964).
35. Lamartine, R. and Perrin, R.: "Spillover of Adsorbed Species", 251, Elsevier, Amsterdam (1983).
36. Yoon, K.J.: Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University (1982).
37. Nakano, K. and Kusunoki, K.: *Int. Chem. Eng.*, **23**, 675 (1983).
38. Van Meerteen, R.Z.C. and Coenen, J.W.E.: *J. Catal.*, **46**, 13 (1977).
39. Van der Steen, P.J. and Scholten, J.J.F.: "Proceedings 8th ICC", vol. II, 695 (1984).
40. Parravano, G.: *J. Catal.*, **16**, 1 (1970).