

Pt/Silicalite 촉매의 제조특성 연구

안도희, 백승우, 이한수, 이성호, 정홍석

한국원자력연구소

요 약

수소동위원소 교환반응에 이용될 수 있는 소수성 백금촉매를 개발하기 위하여, 담체로서 실리카라이트를 합성하였으며, 합성된 실리카라이트가 활성탄이나 ZSM-5보다 더 강한 소수성을 가지는 것을 보였다. 또한, 일반적인 함침법과 이온교환법을 이용하여 백금을 담지시켰으며, 여러가지 방법으로 처리하여 제조한 백금담지 실리카라이트 촉매의 백금분산도를 수소흡착법을 이용하여 측정하였다. 함침법에 의해 제조된 촉매의 백금분산도는 매우 낮았으며, 이온교환법에 의해 제조된 촉매는 백금담지량은 적으나 분산도는 높음을 확인하였다.

1. 서론

수소-물 동위원소 교환반응에 이용되는 소수성촉매는 크게 활성탄 같은 친수성 담체에 소수화제인 PTFE (Polytetrafluoroethylene)등을 코팅시키는 방법과, PTFE와 SDB (Styrene divinyl benzene) 같은 유기고분자를 직접 소수성 담체로 사용하는 방법으로 제조되고 있다[1]. 1978년도에 Union Carbide사에서는 ZSM-5 계열이지만 알루미늄이 거의 포함되지않은 molecular sieve인 실리카라이트를 합성하였으며, 이 실리카라이트는 소수성이며 수중에서 유기물질을 선택적으로 흡착함을 보여주었다. 또한 캐나다의 Wanke등은 이러한 실리카라이트를 담체로 사용한 PTFE계 백금촉매를 이용하여 수소동위원소 교환반응 실험을 수행한 결과 PTFE계 백금-탄소 촉매와 유사한 물질전달계수를 얻을 수 있다고 보고한 바 있다[2].

그러나 물-수소 동위원소 교환반응은 촉매로 작용하는 백금에 수소가 흡착함으로써 이루어지며,

담체표면에 많은 양의 백금이 담지되고 분산이 잘 될수록 반응활성이 좋아진다. 즉, 담체 표면의 백금 담지량과 분산도가 반응활성에 중요한 인자가 된다. 분말형태인 백금담지 실리카라이트 촉매를 충전층에서 사용하기 위해서는 테프론 같은 소수성 바인더를 사용하여 불활성인 구조체에 도포시킨 집합체의 형태를 가져야한다. 따라서 촉매집합체내 백금함량은 촉매분말에 비해 매우 낮아지고, 일부의 백금표면은 바인더에 의해 가려질 가능성이 있으므로 상대적으로 백금표면적이 큰 소수성 촉매가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 중수생산과 삼중수소 제거공정의 핵심소재인 소수성 촉매개발의 일환으로 백금의 담지량(5wt% 이상) 및 분산도가 큰 Pt/Silicalite 촉매를 개발하기 위하여 촉매제조과정의 금속담지 조건 및 처리조건을 변화시켜가면서 촉매를 제조하고 수소흡착실험을 통하여 백금분산도를 조사하였다.

2. 실험

2.1 실리카라이트의 제조

수열합성법을 이용하여 실리카라이트를 결정화시키고, 600℃ 공기분위기의 Furnace에서 소성하여 실리카라이트를 제조하였다. 제조된 실리카라이트의 결정구조는 $CuK\alpha$ radiation을 이용한 Rigaku D/MAX-III Diffractometer를 통하여 얻은 XRD pattern으로부터 확인하였으며, BET 표면적은 $450m^2/g$ 이었다.

2.2 Pt/Silicalite 촉매의 제조

실리카라이트에 백금을 담지시키기 위하여 일반적인 함침법과 이온교환법을 사용하였다. 백금염과 용매의 종류를 변화시켰으며 담체의 염기처리 효과도 살펴보았다.

- 함침법 : 사용된 백금화합물은 H_2PtCl_6 와 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 이고 용매는 2차중류수와 에탄올을 각각 사용하였으며, 실리카라이트는 소성한 것과 이를 50℃의 2M NaOH 용액으로 염기처리한 것을 사용하였다.

- 이온교환법 : 0.06M $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 수용액에 실리카라이트를 넣고 72시간 동안 천천히 교반하였으며, 암모니아수를 가끔씩 첨가하여 혼합용액의 pH를 10.5이상으로 유지하였다. 백금담지량은 일반적인 화학분석법을 사용하여 측정하였다.

- 산화환원처리 : 실리카라이트에 담지된 백금염을 분해하고 순수한 백금상태로 만들기 위해서 300℃에서 100 ml/g.min 유량의 수소로 환원처리를 하였으며, 소성처리의 효과가 백금의 분산도에

미치는 영향을 알아보기 위하여 300℃에서 100 ml/g.min 유량의 산소로 소성처리 하였다. 제조된 Pt/Silicalite 촉매의 백금담지 및 처리조건을 요약하면 다음과 같다.

- 1) SWR5: 백금합침(H_2PtCl_6 수용액) → 환원
- 2) SWC5: 백금합침(H_2PtCl_6 수용액) → 소성 → 환원
- 3) SAR5: 백금합침(H_2PtCl_6 알콜용액) → 환원
- 4) SAC5: 백금합침(H_2PtCl_6 알콜용액) → 소성 → 환원
- 5) SN0M5: 백금합침($Pt(NH_3)_4Cl_2$ 수용액) → 소성 → 환원
- 6) SN2M5: 실리카라이트의 염기처리 → SN0M5와 동일
- 7) SIET: 백금이온교환($Pt(NH_3)_4Cl_2$ 수용액) → 소성 → 환원

2.3 수소흡착 실험

Pt/Silicalite 촉매의 백금 분산도를 측정하기 위해서 23℃에서 수소흡착실험을 수행하였다. Pt/Silicalite 촉매의 무게를 정량하여 cell에 넣고, 대기중에 노출되어 산화된 촉매를 재환원시키기 위하여 상온에서 진공처리한 후, cell내에 수소를 500Torr 정도 채우고 300℃까지 서서히 가열하였다. 수소흡착실험을 위해 400℃에서 진공처리(1×10^{-4} Torr)하여 수소를 탈착한 후 23℃로 냉각하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실리카라이트의 수분흡착 특성

활성탄과 ZSM-5 및 실리카라이트에 대한 수증기의 흡습실험 결과를 Fig.1 에 나타내었다. 시료 1g당 흡착한 수분의 양을 비교해보면 활성탄의 경우 가장 많고, 그다음 ZSM-5와 실리카라이트의 순서로 수분을 흡착함을 볼 수 있다. 제조된 실리카라이트의 경우 다른 담체에 비해 거의 수분을 흡착하지 않는 것으로 보아 수소-물 동위원소 교환반응의 소수성 담체로 활용이 가능한 물질임을 제시해 주고 있다.

3.2 Pt/Silicalite 촉매의 수소흡착특성

촉매에서 금속의 분산도 $D(\%)$ 는 금속입자들의 총 원자수중 입자표면의 금속원자수로 정의된다. 즉, $D = (\# \text{ of metal surface atoms}) / (\text{total } \# \text{ of metal atoms}) * 100$ 로 표시할 수 있는데, 금속의 함량이 일정할 경우 촉매반응의 활성점 (active site)의 수에 비례한다. Pt/Silicalite 촉

매에 대한 수소흡착등온선(23℃)을 Fig.2 에 나타내었다. 표면의 백금원자당 흡착되는 수소원자의 수가 1이라고 가정하면 백금표면에 대한 포화수소흡착량과 표면의 백금원자 수를 구할 수 있으며 백금의 총 원자수로 나누어주면 백금의 분산도를 구할 수 있는 데, 그 결과를 정리하면 Table 1과 같다.

H₂PtCl₆용액을 사용한 함침법에 의해 백금을 담지시킬 때 용매의 영향을 살펴보면 (SWR과 SAR5), 알콜을 사용한 것보다 물을 사용한 경우가 백금의 분산도에 유리하였다. 합성된 실리카라이트를 NaOH로 염기처리하면 실리카라이트의 구조가 약간 파괴되면서 분산도가 좋아진다는 보고가 있었으나[3] 실험결과(SNOM5와 SN2M5)에서 보듯이 백금분산도에 대한 실리카라이트의 염기처리 영향은 거의 없었다. 또한 산소에 의한 소성처리의 영향도 없었다(SWR5와 SWC5).

음이온형태의 H₂PtCl₆ 용액에 비해 양이온 형태의 Pt(NH₃)₄Cl₂ 용액의 함침이 분산도에 매우 유리하였는 데(SWR5와 SNOM5), 이는 실리카라이트내에 SiO⁻에 백금양이온이 Pt²⁺-ammonia complex 형태로 교환되기 때문인 것으로 판단된다.[4]

Table 1에서 나타난 바와 같이 이온교환법에 의한 SIET를 제외한 모든 Pt/Silicalite 촉매의 백금함량은 5%이며 SIET의 경우는 1%인 데, 이온교환법의 경우는 최대로 담지할 수 있는 백금 함량이 담체내 이온교환 site의 수에 의해 제한되기 때문이다. SIET를 제외한 Pt/Silicalite 촉매의 백금분산도는 모두 16%이하로 낮은 수준이었는데, 이는 백금의 대부분이 실리카라이트의 내부 세공이 아닌 외부 표면에 큰 입자로 형성되어 있음을 의미한다. 촉매 SIET의 백금 분산도는 120%로 이온교환법에 의해 제조된 Pt/Zeolite 촉매의 수소흡착실험 결과와 같이[4] 대부분의 백금이 매우 작은 입자로 형성되어 있음을 일반적으로 입증하는 결과이다. 일반적으로 백금이 10Å 이하의 작은 입자로 형성된 경우 XRD spectra상에 백금결정의 구조가 나타나지 않으므로, 이를 확인하기 위하여 CuK α radiation을 이용하여 분석한 실리카라이트와 Pt/Silicalite 촉매들의 XRD spectra를 Fig.3 에 도시하였다. 함침법에 의해 제조되어 분산도가 낮은 촉매들은 2 θ =39.8° 에서 Pt(111) line을 보이므로 실리카라이트 세공이 아닌 외부 표면에 상당히 큰 백금 입자가 형성됨으로써 백금분산도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이온교환법에 의해 제조된 촉매 SIET는 실리카라이트와 마찬가지로 Pt(111) line이 나타나지 않으므로 백금의 대부분이 실리카라이트 세공내에 작은 입자로 형성되어 있음을 알 수 있다.

4. 결론

수소동위원소의 교환반응공정에 필수적인 백금촉매 개발의 일환으로 담체로서 실리카라이트를 합성하고, 금속담지 조건 및 처리조건을 변화시켜가면서 백금을 담지시켜 처리한 Pt/Silicalite

촉매를 제조하고, 수소흡착실험을 통하여 백금의 분산도를 조사하였다.

표면적이 넓은 다공성의 실리카라이트를 제조하였으며, 수증기 흡습실험을 통하여 수분흡착량이 적은 즉, 소수성을 확인함으로써 수소-물 동위원소 교환반응용 촉매로서 이용 가능성을 확인하였다. 함침법에 의해 제조된 촉매의 백금분산도는 낮은 수준인 데, 이는 XRD spectra에서 확인한 바와 같이 대부분의 백금이 실리카라이트 세공이 아닌 외부표면에 큰 입자상태로 형성되었기 때문이다. 또한 이온교환법에 의해 제조된 촉매는 이온교환 용량에 의해 백금의 함량이 약 1%이하로 제한되지만, 대부분의 백금의 실리카라이트의 세공내에 매우 작은 입자로 잘 분산되어 형성됨을 확인하였다.

참고 문헌

1. 後藤繁雄, “固體觸媒表面の疎水化”, 表面, 27, 689-700(1989)
2. H.A. Rangwala, et al., Can. J. of Chem. Eng., 72, 296-303(1994)
3. M.T. Staniulis, et al., US Patent 5013703(1991)
4. A.W. Chester, et al., J. Chem. Soc. Commun., 289-290(1985)
5. D.H. Ahn, et al., J. Catal., 133, 191-201(1992)

Table 1. Pt dispersion by hydrogen adsorption

Sample	Pt content (wt %)	H ₂ -mole/sample-g	D* (%)
SWR5	5.0	5.36x10 ⁻⁶	4.2
SWC5	5.0	4.93x10 ⁻⁶	3.9
SAR5	5.0	5.15x10 ⁻⁷	0.40
SAC5	5.0	5.28x10 ⁻⁷	0.41
SN0M5	5.0	1.78x10 ⁻⁶	14
SN2M5	5.0	2.02x10 ⁻⁶	16
SIET	1.0	2.78x10 ⁻⁵	120

*) Platinum dispersion

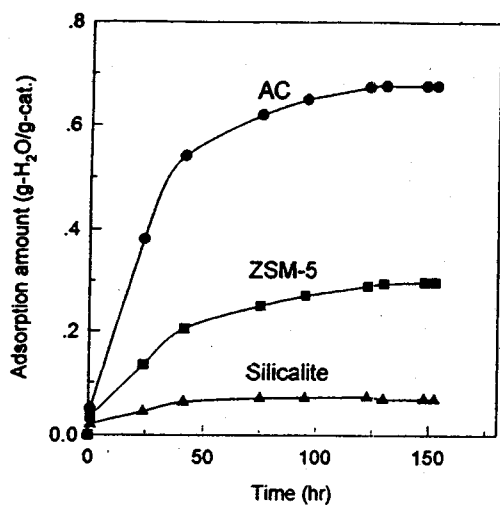


Fig. 1. Water vapor adsorption for supports.

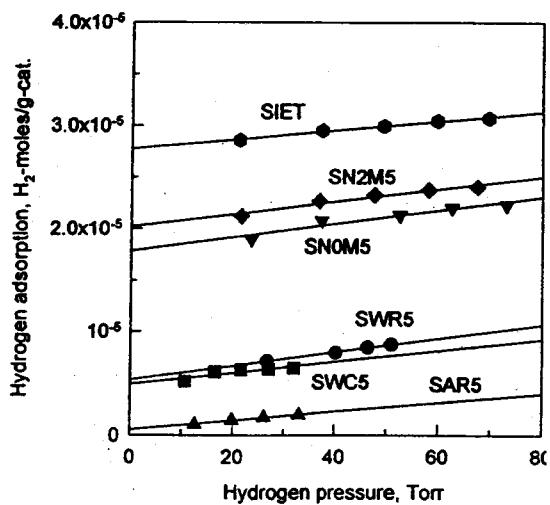


Fig. 2. Hydrogen adsorption isotherms for Pt/Silicalite catalysts.

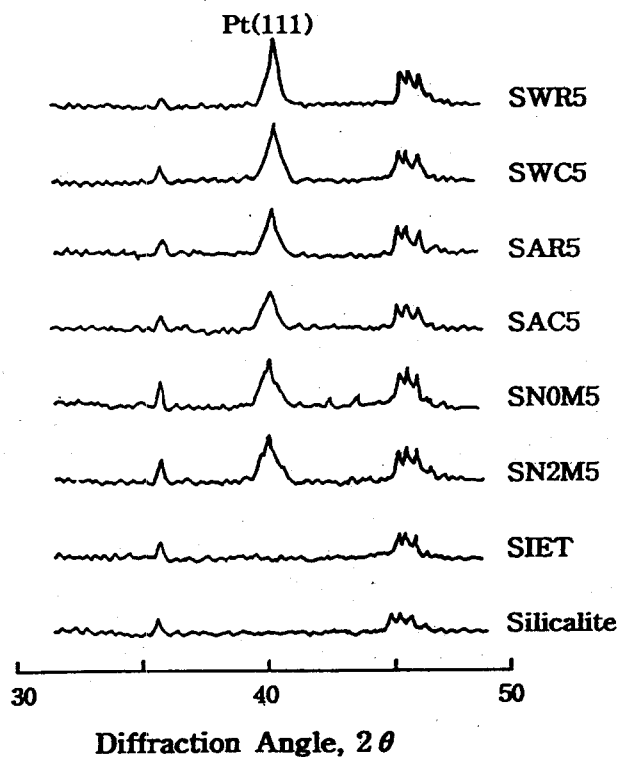


Fig. 3. XRD spectra for Silicalite and Pt/Silicalite catalysts.