

PE2) ZnO/Al₂O₃에 담지된 bimetallic Pt-Au 촉매의 톨루엔 완전산화: 전처리 조건에 의한 영향

Complete Oxidation of Toluene over the Bimetallic Pt-Au Catalysts Supported on ZnO/Al₂O₃: Effect of Pretreatment Conditions

김기중 · 최서희 · 신형식 · 안호근
순천대학교 화학공학과

1. 서 론

일반적으로 Pt는 탄화수소류에 대하여 활성이 우수하다고 알려져 있고, Pt에 Au를 첨가함으로써 촉매의 활성도와 선택성을 증가시켜 탄화수소류 제거에 널리 이용되고 있다(Bond, 1999). VIII 그룹의 백금과 IB그룹 금 사이에 형성되는 합금이 새로운 활성점을 형성하여 선택성을 증가시키고 불활성화율을 줄인다고 알려져 있으며(Ponec, 2001), bimetallic Pt-Au 촉매의 Pt와 Au의 입자크기는 제조방법에 크게 의존하고 입자크기에 따라 촉매활성이 달라진다. 본 연구에서는 incipient wetness impregnation법을 이용하여 bimetallic Pt-Au 촉매를 제조하여 입자크기와 톨루엔에 대한 활성도의 관계를 평가하였다.

2. 연구 방법

Bimetallic Pt-Au 촉매를 제조하기 위하여 incipient wetness impregnation법을 이용하였다. 담지체는 ZnO[4wt%]/Al₂O₃를 사용하였으며(Kim, 2006), Pt와 Au의 전구체는 H₂PtCl₆ · 5H₂O와 HAuCl₄ · 3.7H₂O를 각각 사용하였다. Pt와 Au의 담지율은 2.1wt%이고 물비는 1:1로 정하였다. γ-Al₂O₃ (JRC-ALO-4, >120mesh)의 세공부피(0.66ml/g)에 해당하는 전구체 수용액을 상온에서 ZnO/Al₂O₃ 분말에 첨가한 후 강하게 교반시킨 후, 약 20분 동안 섞어준 다음, 100℃ 오븐에서 24시간 건조하고 수소흐름상태에서 3시간 소성하였다. 제조된 bimetallic Pt-Au 촉매의 입자크기는 CO 선택적 화학흡착법과 XRD(D/Max 2200, Rigaku, Japan)의 line broadening을 이용하여 결정하였다.

제조된 촉매의 산화특성을 조사하기 위한 실험 장치는 상압유동식으로 구성하였고, 톨루엔의 농도는 항온조를 이용하여 1.80mol%로 일정하게 유지하였다. 총 유량은 40ml/min으로 조절하였으며, 사용된 촉매의 양은 0.1g이었다. 반응물의 촉매산화 시 반응온도에 따른 반응물과 생성물의 분석은 on-line으로 샘플을 채취하여 가스크로마토그래프(GC, HP-6890, USA)의 열전도도검출기(TCD)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 ZnO/Al₂O₃에 담지된 Pt와 Au의 입자크기를 각각 나타내었다. 유량변화에 의한 Pt와 Au의 입자크기는 유량이 빠를수록 감소하였고, 소성온도가 증가할수록 증가하였다. 그러나 승온속도가 증가할수록 Pt의 입자크기는 증가하지만, Au의 입자크기는 감소하였다. Incipient wetness impregnation법으로 제조된 Pt/ZnO/Al₂O₃ 촉매와 Au/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 3.5nm와 6.1nm로 각각 제조되었다. 그림 1은 다양한 파라메타에 따른 톨루엔의 활성도를 온도의 함수로 나타낸 것이다. 유량변화에 따른 활성도는 유량이 증가할수록 약간 감소하였고, 소성온도는 400℃와 500℃는 비슷한 활성도를 보이고 있지만, 600℃에서는 활성이 크게 감소하였다. 또한 승온속도는 5℃/min에서 최대의 활성도를 보여 상관관계가 거의 없는 것으로 나타났으나, Pt의 입자크기가 10nm보다 크게 되면 활성도가 낮아진다는 것을 알 수 있었다. 전체적으로 Pt/ZnO/Al₂O₃ 촉매보다 톨루엔에 대한 활성도가 증가되었으며, 참고로, Au/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 370℃에서 약 40%의 전환율을 보여 톨루엔에 대한 활성도가 현저히 낮았다. 이 결과로부터 Pt와 Au의 입자크기가 상반된 관계에서 최대의 활성도를 보였다. 일반적으로 나노크기로 존재하는 금은 활성도가 증가하는 반면, Pt는 입자가 크면 산화과정에서 좋은 반응성을 나타내게 된다고 알려져 있다. 결론적으로 다양한 파라메타에 따라서 Pt와 Au의 입자크기를 달리 제조할 수 있었고, bimetallic Pt-Au 촉매의 톨루엔에 대한 활성도는 입자크기에 강하게 의존함을 알 수 있었으며, 탄화수소류에 대하여 활성이

우수한 Pt에 Au를 첨가함으로써 톨루엔에 대한 활성도를 향상시킴을 알 수 있었다.

Table 1. Particle size determination of Pt and Au by the XRD line broadening and CO chemisorption, respectively.

Pretreatment conditions		Pt			Au	
		CO uptake (umol/g)	Dispersion (%)	Mean diameter (nm) ^b	FWHM ^c	Mean diameter (nm) ^d
Flow rate(ml/min)	15	15.4	14.4	7.9	1.031	8.2
	30	23.7	22.3	5.1	1.745	4.8
	50	26.5	14.9	4.6	2.005	4.2
	80	27.6	25.9	4.4	2.013	4.1
Calcination temperature(°C)	500	19.0	17.8	6.4	0.850	9.9
	600	14.1	13.3	8.6	0.668	12.6
Heating rate(°C/min)	3	29.8	28.0	4.4	0.673	12.5
	5	27.5	25.8	5.1	0.891	9.4
^a Pt/ZnO/Al ₂ O ₃		35.2	33.0	3.5	-	-
^a Au/ZnO/Al ₂ O ₃		-	-	-	1.379	6.1

^aBase on 15ml/min, 400°C, 10°C/min. ^bCalculated from the CO chemisorption. ^cFull width at half maximum of the peak in radians. ^dEstimated by line broadening of XRD at 2θ=38.2° using the Scherrer equation.

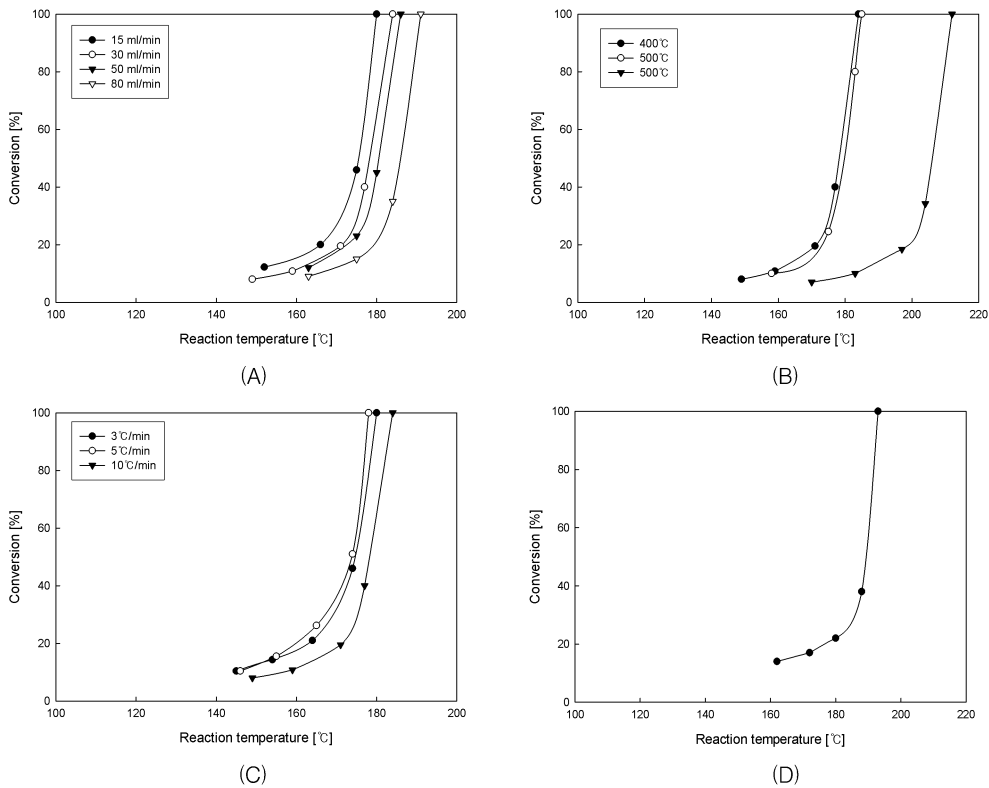


Fig. 1. Catalytic activity with reaction temperature for toluene oxidation: (A) Effect of flow rate, (B) Effect of calcination temperature, (C) Effect of heating rate, (D) Pt/ZnO/Al₂O₃ catalyst.

참 고 문 헌

- Bond, G.C. and D. Thompson (1999) Catalysis by Gold, *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 41, 319-388.
- Ponec, V. (2001) Alloy Catalysts: the Concept, *Appl. Catal. A*, 222, 31-45.
- Kim, K.-J. et al. (2006) Effect of nanosized gold particle addition to supported metal oxide catalyst in methanol oxidation, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6, 3589-3593.