

솔-젤법을 이용한 2-propanol 탈수소화 반응 Pt 촉매의 제조

이영권 · 이화웅* · 송형근* · 나병기**†

JSR Micro Korea

363-911 충북 청원군 옥산면 남촌리 1111-5

*한국과학기술연구원 청정기술연구센터

136-791 서울 성북구 하월곡동 39-1

**충북대학교 화학공학부

361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 12

(2007년 3월 6일 접수, 2007년 3월 20일 채택)

Preparation of Pt Catalysts for 2-propanol Dehydrogenation using Sol-gel Method

Yeong-Kweon Lee, Hwaung Lee*, Hyung Keun Song* and Byung-Ki Na**†

JSR Micro Korea Co., Ltd., 1111-5, Namchon-ri, Cheonwon-gun, Chungbuk 363-911, Korea

*Clean Technology Center, KIST, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-791, Korea

**School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 12, Gaesin-dong, Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received 6 March 2007; accepted 20 March 2007)

요 약

2-propanol/acetone/hydrogen 계 화학반응 열펌프 시스템은 발전소의 폐열 등을 이용하기 위한 가장 적합한 반응계로 알려져 있다. 솔-젤법을 이용하여 2-propanol 탈수소화 반응용 5 wt% Pt-alumina 촉매를 다양한 형태로 제조하여 각각의 특성을 알아보았고 각각의 반응성을 비교하였다. Pt-alumina xerogel 촉매는 기존의 담지촉매보다 우수한 반응성을 보였으며 또한 지속성도 우수한 것으로 나타났다. 또한, Pt-alumina aerogel 촉매가 반응속도 면에서 가장 우수한 결과를 보였다. Aerogel 촉매의 지속성을 유지시키기 위해서는 충분한 시간의 숙성과정이 필요한 것으로 나타났으며 이 과정을 통해서 높은 반응성은 물론 안정적인 지속성도 얻을 수 있었다. Pt-alumina aerogel 촉매의 가장 큰 특징은 높은 반응성은 물론, 일반적으로 반응전에 필수적으로 거쳐야 하는 고온의 열처리가 전혀 필요 없다는 것으로서 이는 경제적으로 큰 이점을 가진다. 또한 alumina xerogel에 초기함침법으로 Pt를 담지시킨 촉매는 기계적 강도 및 반응성 면에서 우수한 성능을 보였으며 이를 통하여 alumina xerogel은 금속촉매의 지지체로서도 이용할 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

Abstract – Chemical heat pump system of 2-propanol/acetone/hydrogen is most suitable to the recovery of waste heat of power plant. various types of 5 wt% Pt-alumina catalysts were prepared for 2-propanol dehydrogenation using sol-gel method. The characteristics and the dehydrogenation reaction rate of each catalyst were investigated. Pt-alumina xerogel catalyst has excellent reaction rate and good durability in comparison with the existing alumina supported Pt catalysts. Pt-alumina aerogel catalyst had the highest reaction rate in all prepared catalysts, but sufficient aging time was necessary to maintain its reaction rate. A potential advantage of the aerogel catalyst is the fact that the high temperature heat treatment is not required. Without heat treatment or with low temperature heat treatment, the Pt-alumina aerogel catalyst has excellent reaction rate as well as durability and this gives us the economic advantage. Alumina xerogel supported Pt catalyst prepared by incipient wetness method showed good reaction rate, and had good mechanical strength. Blank alumina xerogel prepared by sol-gel method can be used for the support of metal catalysts.

Key words: Sol-gel Method, 2-Propanol Dehydrogenation, Pt Catalyst, Chemical Heat Pump

1. 서 론

화학반응 열펌프 시스템은 에너지의 절약 및 효율적인 이용 방법의 하나로 주목받고 있는 공정이다. 화학반응 열펌프는 저온의 열

원에서 열을 흡수하여 고온으로 방출하기 위하여 화학반응의 가역성 및 그에 수반되는 반응열을 이용하게 된다[1-3]. 2-propanol/acetone/hydrogen 계 화학반응 열펌프 시스템은 발전소 폐수 등 100 °C 근처의 폐열을 이용하기 위한 가장 적합한 반응계로 알려져 있다. 이 반응계 중, 발열반응인 아세톤의 수소화 반응은 200 °C 이상의 고온에서 이루어지므로 반응의 수율이 높아 촉매의 선정이 비

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

교적 용이하지만, 흡열반응인 2-propanol의 탈수소화 반응은 80~90 °C에서의 전환율이 10% 이하로 매우 낮기 때문에, 저온 흡열반응에서 높은 활성을 나타내는 촉매의 개발이 시스템 구성에 가장 중요한 문제이다[4]. 이러한 이유에서 본 연구에서는 2-propanol 탈수소화 반응용 촉매의 제조를 그 목적으로 하였다.

2-propanol의 탈수소화 반응에 대해 지금까지 발표된 실험 결과에 의하면, Ru와 Pt가 저온의 2-propanol 탈수소화 반응에 가장 유망하다. 활성탄에 담지된 Ru 촉매는 초기 반응속도가 매우 우수한 반면, Pt 촉매는 반응 생성물인 acetone 흡착에 의해 반응이 지연되는 정도가 적다. Ito 등[5]의 연구에 의하면 Ru와 Pt를 1:1로 혼합하여 침전법으로 제조한 촉매가 80~90 °C의 낮은 온도에서 활성이 높았으며, Kim 등[6]의 연구에서는 NaBH₄를 침전제로 이용하여 제조한 촉매의 성능이 좋았고, Lee 등[7]의 연구에서는 침전법과 초기함침법을 결합하여 제조한 Ru 촉매가 높은 활성을 보였다.

본 연구에서는 2-propanol 저온 탈수소화 반응을 위한 촉매를 솔-겔법을 이용하여 제조하였다. 이 방법의 특징은 표면적이 매우 큰 다공질의 산화물을 만들 수 있다는 것과 균일한 용액(homogeneous solution)으로부터 고체를 만들어 낸다는 것이다. 이 특징을 촉매 제조에 응용하면, 단지 금속 전구체 뿐만이 아니라 담체의 전구체까지도 모두 포함해 균일한 용액으로부터 표면적이 큰 다공질 촉매를 일시에 만들 수 있으므로 두 가지 이상의 성분이 고루 혼합된 균일한 고체를 제조할 수 있다는 이점이 있다. 또한 용매와 첨가제의 종류, 수화반응, 생성된 솔의 비안정화에 따른 겔화, 얻어진 겔의 처리 방법, 용매의 제거 방법 등 여러 가지 변수에 의해 다양한 형태의 생성물을 만들 수 있다는 솔-겔 공정의 성질을 이용하면 기존의 촉매 제조 방법에 비해 보다 나은 미세구조 제어(microstructure control)를 할 수 있다. 이러한 제어 능력은 촉매를 해당 반응시스템에서 높은 반응성과 선택성을 나타내도록 제조할 수 있음을 의미한다[8].

솔-겔법은 제조 과정중 용매의 제거 방법에 따라 xerogel, aerogel 및 cryogel로 구분한다. 용매를 대기압이나 진공 하에서 가열하여 제거하였을 때는 xerogel이라 하며 이때 모세관 압력에 의한 겔 구조의 수축을 수반한다. 용매를 임계조건 이상의 온도, 압력을 사용하여 초임계 추출 방법으로 제거하였을 때 aerogel이라 하는데 aerogel은 기공 내부의 용매가 증발할 때 겔 구조의 변형이 일어나지 않는다. 냉각 또는 승화를 이용하여 용매를 제거하였을 때는 cryogel이라 일컫는다. Aerogel의 형태로 제조하면 고온의 열처리 후에도 내구성이 뛰어난 촉매를 제조할 수 있다[9]. Brinker and Scherer[10]는 솔-겔 공정의 물리, 화학적인 전 분야에 대해 정리해 놓았으며, Pajonk[11]는 촉매와 촉매의 지지체로서 큰 표면적을 가지는 aerogel에 대해 연구하였다. Aerogel 촉매의 제조 방법에 대해서는 Schneider and Baiker의 총설과[12] Campbell 등[13]과 Amiridis 등[14]의 논문에서 잘 나타나 있으며 또한 Balakrishnan and Gonzalez [15]는 논문에서 솔-겔법을 이용한 Pt/alumina 촉매의 제조 및 특성을 연구한 바 있다.

본 연구에서는 Pt 전구체와 담체 전구체를 혼합하여 겔을 제조하는 혼합겔의 형태로 Pt-alumina 혼합겔 촉매를 xerogel과 aerogel 각각의 형태로 만들어 각 조건에서의 촉매의 활성, 표면적, XRD 등을 측정하여 비교하였으며, 기존의 담지촉매와도 비교해 보았다. 특히 본 연구에서는 촉매의 구조적인 비교와 함께, 실제 화학반응 열펌프 공정에 응용할 수 있도록, 제조한 촉매의 반응속도를 측정하여 그 성능을 비교하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

250 ml 비이커에 sec-butanol 100 ml를 넣고 질소분위기의 글로브 박스로 옮겨 자석교반막대를 이용하여 교반하면서 ATB(aluminum tri-sec-butoxide, Al[O(CH₂)C₂H₅CH] : Aldrich Chem. Co.) 50.0 ml를 가해 섞어 주었다. 100 ml 비이커에 아세톤 10 ml를 넣고 염화백금산(H₂PtCl₆·6H₂O : Aldrich Chem. Co.) 해당량(1.4 g)을 가해 녹였다. 또 다른 250 ml 비이커에 증류수 10.6 g과 메탄올 100 ml를 넣고 잘 섞었다. 세 비이커에 각각의 용액이 다 준비되면 ATB 용액을 회전증발기(rotary evaporator, [Rotavapor R-124, BÜCHI]) 용기에 옮긴 후, 교반되고 있는 상태에서, 먼저 정량펌프(503S, Watson-Marlow)를 이용하여 회전증발기의 상부로 염화백금산 용액을 가하였다. 그리고 이어서 메탄올 수용액을 첨가하였다. 회전증발기에서 교반하는 상태로 상온에서 10분, 그리고 40 °C에서 1시간을 유지시켰다. 이는 균일한 겔을 만들기 위한 과정이다. 계속해서 60 °C로 가열한 뒤 20시간 동안 계속 교반시켜 아세톤과 같은 휘발성 용매를 제거하면서 숙성시킨 뒤, 80 °C에서 1시간, 그리고 100 °C에서 30분 동안 더 교반하여 나머지 용매들을 제거하였다. 마지막으로 120 °C에서 10시간 이상 건조시킨 후, 관형로(tubular furnace)로 옮겨 400 °C에서 2시간 동안 산화시켜 소결하였다.

Aerogel 촉매를 제조하기 위해서 위의 제조과정 중에서 40 °C의 온도로 1시간 동안 교반하는 과정을 마친 후, 가압용기(autoclave) 용기에 시료를 옮겼다. 여기에 250 ml의 과량의 메탄올을 가한 후, 가압용기 내부의 온도와 압력을 메탄올의 임계점(240 °C, 1,172 psig) 이상인 260 °C, 1,500 psig로 4시간에 걸쳐 올리고 이 상태에서 1시간을 유지시켰다. 가압용기의 배기 밸브를 열어 용기내의 모든 기체를 제거한 후 질소로 퍼지하면서 상온까지 냉각하였다. 용매가 제거된 분말 상태의 시료를 관형로로 옮겨 400 °C에서 2시간 동안 소결하였다.

250 ml 비이커에 에탄올 70.6 ml를 넣고 질소 분위기의 글로브 박스로 옮겨 교반하면서 ATB 50 ml를 가해주었다 또 다른 비이커에 에탄올 70.2 ml와 증류수 10.6 ml, 그리고 암모니아수 0.6 ml를 넣고 잘 섞어주었다. 암모니아-에탄올 수용액을 회전증발기에 옮기고 교반시키면서 ATB-에탄올 용액을 2시간 15분에 걸쳐 한방울씩 가해주었다. 15분간 더 교반한 후 50 °C로 온도를 올려 30분간 교반하였다. Alumina xerogel은 100 °C로 가열하여 30분간 추가로 교반시키고 건조기에서 12시간 동안 건조시켜 제조하고 alumina aerogel은 가압용기를 이용하여 제조하였다.

해당 담체(γ -alumina, alumina xerogel 등)의 세공부피 만큼의 증류수에 염화백금산을 녹인 후 피펫으로 한 방울씩 떨어뜨리면서 잘 저어 균일하게 혼합하였다. 건조기로 옮겨 120 °C에서 한 하루 동안 건조시켜 나머지 용매들을 제거한 뒤 관형로로 옮겨서 400 °C에서 2시간 동안 산화시켰다.

촉매의 비표면적은 반응성과 밀접한 관계가 있으며 여러 방법으로 제조한 촉매는 우선 BET 흡착장치(ASAP 2000, Micrometrics)를 이용하여 비표면적을 측정하여 비교하였다. 또한 촉매상의 활성물질인 백금입자의 크기 및 분포 상태를 비교하기 위하여 X-ray 회절 분석(D/MAX-III A, Rigaku)을 실시하였는데 X-ray는 Cu-K α (wavelength 1.540598 nm)를 이용하였고 3~90 ° 범위에서 scanning 하였다. Pt 및 alumina의 *d-spacing*과 2 θ 값은 Table 1에 정리하였다.

Table 1. *d*-spacing and 2 θ values of Pt and alumina

Pt			Alumina		
<i>d</i>	2 θ	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	2 θ	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
2.27	69.67	100	2.39	37.60	100
1.96	46.28	50	1.98	45.78	100
1.18	81.50	30	1.40	66.76	80

2-2. 반응 실험

촉매의 환원, 산화, 온도 조절시 퍼지기체로 사용되는 질소, 수소, 산소는 실린더로부터 압력조절기를 거쳐 공급된다. 그 중에서 환원에 사용되는 질소와 수소는 MFC(mass flow controller, [B-5534-FA, Bronkhorst High-Tec.])에서 유량이 조절된 후 공급되며, 필요에 따라서는 합쳐져 혼합기체의 형태로도 공급될 수 있도록 하였다. 산화에 사용되는 산소는 주로 촉매의 재생시 산화과정에 사용되며 계량밸브로 30 ml/min로 유량이 조절된 뒤 반응기로 보내진다. 반응기의 운전 범위가 90 °C~600 °C 정도로 넓으므로 넓은 범위의 온도 조절이 가능한 가열로를 반응기의 가열에 사용하였으며, 비례 적분 미분 제어 온도조절기(PID temperature controller)를 사용하여 온도를 조절하였다. 예열기는 코일 형태로 가공된 직경 1/8 inch, 길이 2 m의 스테인레스 관을 사용하였고, 실리콘오일 bath 안에 잠긴 채로 가열관과 계폐식 온도조절기(on-off temperature controller)를 이용하여 온도가 조절되었다. 반응기는 직경 3/8 inch 스테인레스 관을 사용하였다. 반응기의 온도는 1/8 inch 열전대를 촉매의 표면에 위치시켜 온도를 측정하고 제어하였으며, 예열기와 반응기 사이에서의 응축을 방지하기 위하여 예열기와 반응기 사이에도 가열밴드를 감고 관의 내부에 열전대를 꽂아 반응기와 같은 온도로 유지하였다. 또한 반응기의 유출부에도 가열밴드를 감고 반응물의 끓는점 이상으로 유지하여, 관 내부에서의 갑작스런 응축에 의한 압력강하를 방지하였다.

산화과정까지 마친 촉매의 일정량(0.5 g)을 반응기에 채웠다. 이때 촉매의 앞과 뒤는 유리섬유와 스테인레스 망을 이용하여 고정시키고, 열전대의 끝부분이 촉매와 접할 수 있도록 설치하였다. 반응기의 온도를 해당 환원온도(400 °C)로 유지시킨 후 수소를 30 ml/min의 유량으로 2시간 동안 흘려 촉매를 환원시킨 후에 계속 질소를 흘리면서 원하는 반응온도로 맞추었다. 반응기가 원하는 온도로 유지되면 질소를 끊고 정량 펌프를 이용하여 일정한 유속(10 ml/min)으로 2-propanol을 공급하였다. 공급된 2-propanol은 예열기에 의해 기화되고 반응기를 통과하면서 반응이 일어나 수소와 아세톤으로 분리된다. 응축기를 통과하면서 분리된 수소는 기체 상태로 배출되고, 아세톤과 미반응 2-propanol은 응축기에서 액체 상태로 응축된다. 이 때 응축기엔 4 °C의 냉각수를 빠른 속도로 흘려주었다. 응축된 액체를 일정시간 간격(15 min)으로 채취하여 GC(5890, Hewlett Packard)로 분석하였다. 반응온도 90, 100, 110 °C에서 각각 1시간씩 반응시켰으며, 반응에서 생성된 아세톤의 양을 기준으로 하여 반응속도를 구하였다.

3. 결 과

3-1. Pt-Alumina Xerogel 촉매의 전처리 조건에 따른 성능

촉매에 있어서 전처리는 불순물을 제거하고 활성점을 늘려 주는 등 그 촉매의 성능을 최선으로 만들어 주는 과정이다. 그러므로 적

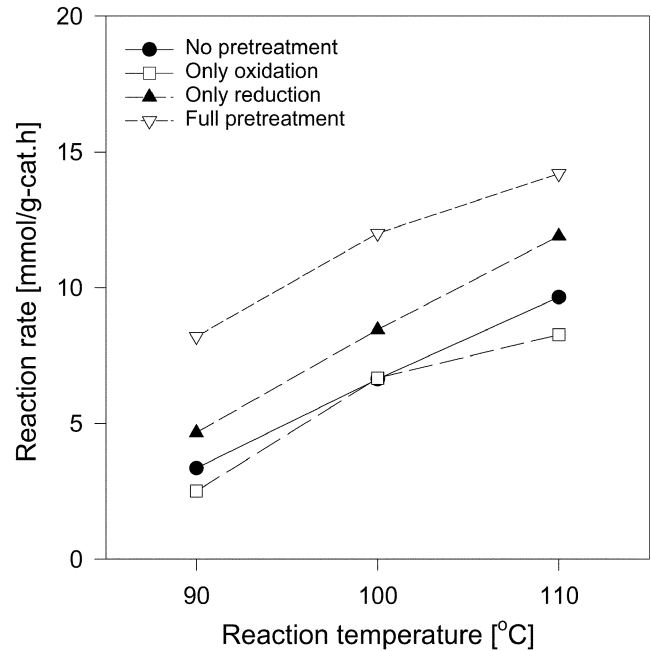


Fig. 1. Effect of pretreatment condition on reaction rate of 5 wt% Pt-alumina xerogel catalysts reduced at 500 for 2 h.

절한 전처리 조건을 찾는 것은 높은 활성의 촉매물질을 찾는 것만큼이나 중요하다. 대표적인 전처리과정으로는 촉매의 합성 중에 생긴 불순물을 고온의 산소분위기에서 태워 제거하는 산화과정과 산화된 촉매표면에 수소를 흘려 다시 환원시키는 환원과정을 들 수 있다. 술-겔법으로 제조한 5 wt% Pt-alumina xerogel 촉매의 전처리 과정에 따른 반응속도를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 전처리를 하지 않은 촉매, 산화과정만, 혹은 환원과정만 거친 촉매와 산화과정과 환원과정을 순서대로 모두 마친 촉매의 반응속도를 비교하였다. 이때, 모든 전처리과정은 500 °C의 일정한 온도에서 2시간 동안 이루어졌으며, 산화과정에서는 순수한 산소를, 환원과정에서는 순수한 수소를 30 ml/min의 같은 유량으로 흘려 보냈다. 결과적으로 산화-환원과정을 순서대로 거친 촉매의 활성이 월등히 높은 것으로 나타났다. 2-propanol의 탈수소화 반응용 Pt-alumina xerogel 촉매의 전처리엔 산화, 환원과정이 모두 필요함을 알 수 있었다. 산화과정만을 거친 촉매보다 환원과정만을 거친 촉매가 활성이 높았는데, 이것은 산화과정보다 환원과정이 촉매의 활성에 보다 많은 영향을 미친다는 것을 나타내는 결과이다. 또한, 산화과정만으로 전처리를 마치면 전처리를 전혀 거치지 않은 촉매보다도 활성이 떨어짐을 알 수 있었는데, 이는 백금 산화물의 활성이 매우 낮음을 말해준다.

3-2. 초임계 조건에 따른 Aerogel 촉매의 반응성

술-겔법으로 제조한 촉매의 형태에는 대기상태에서 용매를 제거하는 xerogel과 용매의 임계점 이상의 조건인 초임계 상태에서 용매를 제거하는 aerogel이 있다. 후자의 경우가 전자의 경우보다 표면적이 넓다고 알려져 있다[13, 14]. Aerogel을 제조하기 위해서는 용매의 초임계 조건에서 용매를 제거하는 초임계건조(SCD, super critical drying) 공정이 필수적이다. 이를 위하여 촉매 제조시 초임계 조건을 만들어 주어야 하는데, 그 방법은 여러 가지가 있을 수 있다. 본 연구에서는 이들 조건들 중에서 가열 전에 질소로 일정한

Table 2. Effect of super critical drying methods on BET surface area and reaction rate of 5 wt% Pt-alumina aerogel catalysts (Calcination: 400 °C, 2 h; Reduction: 400 °C, 2 h with H₂)

BET surface area [m ² /g]	Initial pressurization with N ₂ Excess methanol		
	380	530	
Reaction rate [mmol/g-cat.h]	90 °C	17.8	21.5
	100 °C	21.6	24.8
	110 °C	22.8	24.7

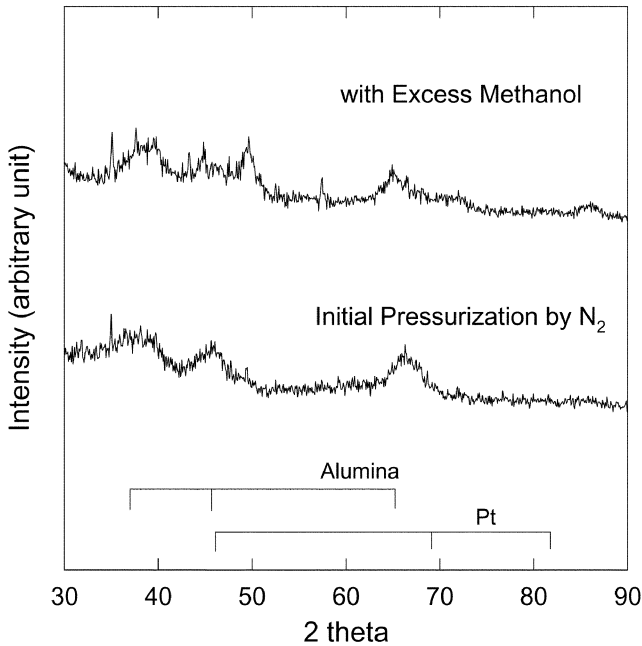


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 5 wt% Pt-Alumina aerogel catalysts according to supercritical drying condition.

력(400 psig)을 가한 후 가열하는 방법과 주 용매인 메탄올을 과잉으로 가한 후 가열하는 두가지 방법으로 5 wt% Pt-alumina aerogel 촉매를 제조하여 그 성능을 비교해 보았다. 이때 이용한 초임계 조건은 250 °C, 1,500 psig로써 메탄올의 임계점(240 °C, 1,172 psig)보다 높은 값으로 조절하였다.

이 두가지 방법으로 제조한 aerogel 촉매를 400 °C에서 2시간 열처리한 BET 표면적과 이를 2시간 동안 400 °C에서 수소로 환원시켜 반응시킨 반응속도를 비교한 결과를 Table 2에 나타내었다. 표에서 볼 수 있는 바와 같이 과잉 메탄올을 이용한 경우가 각 반응온도에서 모두 우수한 반응성을 보였으며 비표면적 또한 높음을 알 수 있었다. 다만 XRD 분석에 의한 표면 구조에는 두가지 경우가 큰 차이가 없이 비슷한 정도의 Pt 분산도를 가지는 것으로 나타났으며 이를 Fig. 2에 보였다. 따라서 본 연구에서 제조하여 비교한 aerogel 촉매는 모두 과잉 메탄올을 이용한 초임계 건조를 이용하였다.

3-3. Pt-Alumina Xerogel 및 Aerogel 촉매, 담지 Pt/Alumina 촉매의 성능 비교

메탄올을 과잉으로 첨가하여 초임계 조건을 만들어 제조한 Pt-alumina aerogel 촉매의 비표면적을 앞절에서 제조한 Pt-alumina xerogel 촉매와 비교하여 일반적인 경향과 같은 경향을 나타내는지 알아보았고, 활성에서도 그에 상응하는 결과를 보이는지 실험해 보았다. 또, 기존의 방법에 의해 제조한 Pt/alumina 촉매의 비표면적, 반응성정도도 비교해 보았다. 이때 제조한 담지 Pt/alumina 촉매는 Lee 등[7]의 연구에서 이용한 방법에 따라, 상용되는 γ -alumina에 염화 백금산을 초기함침법으로 담지시켜 제조한 것이다.

400 °C에서 산화시킨 5 wt% Pt-alumina aerogel 및 xerogel 촉매와 초기함침법으로 제조한 5 wt% Pt/alumina 담지촉매의 BET 표면적을 측정된 결과, Table 3과 같았다. Aerogel 촉매의 BET 표면적이 xerogel 촉매의 BET 표면적에 비해 컸으며, 담지 촉매는 솔-겔법에 의한 촉매에 비해 낮은 BET 표면적을 나타내었다.

촉매 활성의 경우도 Table 3에서 볼 수 있듯이, BET 표면적이 큰 aerogel 촉매가 다른 촉매들에 비해 높은 반응속도를 나타내었다. 이와 같은 결과의 원인은 BET 표면적뿐 아니라 X-ray 회절 분석결과인 Fig. 3에서도 찾아볼 수 있다. 담지 촉매의 경우, 다른 두 혼합젤 촉매에 비해 백금 입자의 크기가 큰 것을 알 수 있다. 이는 백금입자가 알루미나 지지체의 전표면에 걸쳐 고르게 분포되지 않았다는 것을 의미하므로 반응성도 그런 영향으로 낮아진 것이다. 혼합젤 촉매의 경우, xerogel 촉매가 aerogel 촉매에 비해 다소 좋은 백금 분

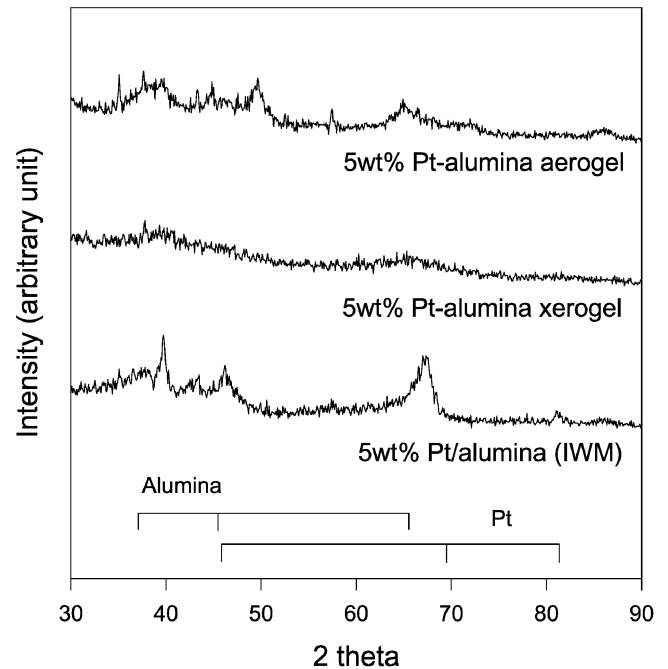


Fig. 3. X-ray diffraction patterns according to preparation methods.

Table 3. Comparison of dehydrogenation rate for different catalysts prepared by sol-gel methods (Samples were reduced at 400 °C for 2 h with H₂)

Sample	BET surface area [m ² /g]	Reaction rate [mmol/g-cat.h]		
		90 °C	100 °C	110 °C
5 wt% Pt-Alumina Aerogel	527	21.2	24.8	24.7
5 wt% Pt-Alumina Xerogel	360	8.2	11.6	12.9
5 wt% Pt/Alumina IWM	183	6.8	7.6	7.4

포를 나타내고 있지만, aerogel의 BET 표면적이 월등히 크기 때문에 반응성에서는 aerogel이 높은 결과를 나타낸 것으로 보인다.

3-4. Pt-Alumina Aerogel 촉매의 전처리 온도에 따른 성능

앞에서 Pt-alumina xerogel 촉매의 전처리에는 산화-환원과정이 모두 필요함을 밝힌 바 있다. 이번에는 Pt-alumina aerogel 촉매의 전처리 조건에 따른 영향을 알아보기 위하여 5 wt% Pt-alumina aerogel 촉매를 120 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C에서 산화-환원과정을 각각 2시간씩 거쳐 전처리하고 반응실험을 행하여 각 촉매의 반응속도를 구하였는데 이 결과를 Table 4에 나타내었다. 전처리과정을 전혀 거치지 않은 촉매의 반응성도 함께 비교하였다.

이 결과에서 주목할 만한 사실은 전처리 온도가 500 °C 이하인 경우는 촉매의 활성이 크게 차이나지 않는다는 점이다. 수치적으로는 500 °C에서 전처리한 촉매가 가장 높은 반응속도를 나타내었고, 600 °C 이상의 고온에서 전처리하면 활성이 급격히 떨어지는데, 이는 소결에 의한 결과로 보여진다. 120 °C에서 400 °C에 이르기까지 넓은 전처리 온도범위에서 비슷하면서도 높은 활성을 나타내었다. 120 °C나 200 °C와 같은 저온에서 전처리한 촉매가 고온에서 전처리 한 것에 버금가는 활성을 나타낸다는 것은 에너지 비용이나 장치비 면에서 매우 유리한 결과이다. 더욱 중요한 사실은 전혀 전처리하지 않은 촉매가 전처리한 촉매의 85% 이상에 해당하는 높은 반응속도를 나타낸다는 것이다. 이는 전처리를 하지 않은 Pt-alumina xerogel 촉매의 활성이 전처리한 촉매에 30% 정도에 그친 것에 비해 매우 뛰어난 성능이며, 전처리 과정을 모두 생략할 수 있다는 점에서 경제적으로 매우 유리한 결과이다. 이러한 전처리 온도는 실제 화학반응 열펌프와 같은 시스템을 설계하는 과정에서 매우 중요한 차이를 나타내게 된다. 저온 흡열반응을 필요로 하는 반응기에 전처리를 위한 추가의 열원을 설치할 필요가 없기 때문이다. 이와 같은 추가의 열원은 장치비 면에서도 큰 손실이지만, 전체 촉매층을 균일하게 가열하기 위한 특수한 설계가 필요하기 때문이다.

Table 3에서 보는 바와 같이, 400 °C에서 산화, 환원시켜 전처리한 5 wt% Pt-alumina aerogel 촉매의 110 °C에서의 반응속도가 100 °C의 경우와 비슷하거나 약간 낮은 현상을 보인다. 또한 Table 4에서도 300 °C 이상의 온도에서 전처리한 촉매의 110 °C에서의 반응속도도 100 °C의 경우보다 낮아지는 현상을 볼 수 있다. 이는 110 °C의 고온에서 활성 낮아지는 것이 아니라, 반응시간이 길어짐에 따라 활성이 저하되는 현상이 강하게 나타나 반응온도의 상승에 따른 활성 증가를 상쇄시킨 결과로 보여진다. 본 연구에서는 반응 실험 절차상 같은 촉매를 90 °C, 100 °C, 110 °C의 순서로 승온시키면서 각각 2시간씩 반응을 시킨 것이기 때문에, 고온에서의 반응은

Table 4. Effect of pretreatment temperature on the reactivity (5 wt% Pt-alumina aerogel catalysts)

Pretreatment temperature [°C]	Reaction rate [mmol/g-cat.h]		
	90 °C	100 °C	110 °C
No pretreatment	15.5	17.1	22.6
120	18.0	20.2	21.1
200	18.1	19.8	22.2
300	15.7	18.8	17.5
400	17.0	19.1	16.2
500	20.9	23.0	22.2
600	6.0	7.5	7.0

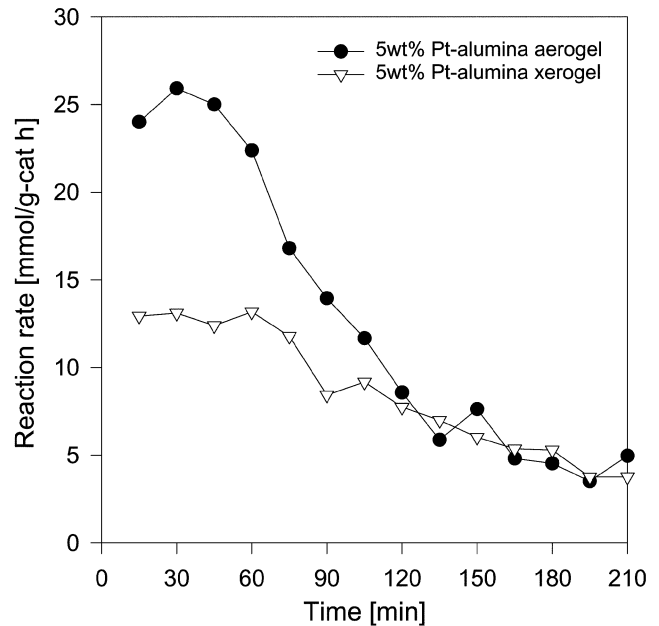


Fig. 4. Time-on-stream test of 5 wt% Pt-alumina xerogel and aerogel catalysts reduced at 400 °C for 2 h. Reaction temperature is 110 °C.

저온 반응보다 반응시간이 항상 긴 상태에서 측정되었기 때문이다. 반면, xerogel의 경우는 지속적인 반응에 있어서도 촉매의 활성이 유지되는 현상을 Table 3에서 볼 수 있었다. 이러한 현상을 확인하기 위하여 장시간의 반응을 통한 촉매의 안정성 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Pt-alumina aerogel 및 xerogel 촉매를 처음부터 반응온도를 110 °C로 유지하고 210분간 반응시키면서 그 활성의 변화를 관찰한 것으로서, aerogel 촉매의 경우, 초기 반응속도는 우수하지만 시간의 경과에 따라 활성의 감소가 급격히 진행되어 반응속도가 떨어지는 현상을 볼 수 있다. Aerogel 촉매의 활성이 감소하는 경향은 xerogel 촉매의 반응속도 감소와 비교해 볼 때 매우 큰 차이이며, 이러한 이유로 110 °C에서의 반응속도가 다소 낮아지는 결과를 가져온 것이다.

전처리 온도에 따른 촉매 활성 비교에서도 마찬가지로 현상을 보였는데, 300 °C 이상의 온도로 전처리한 촉매는 반응성은 높지만 안정성이 떨어지는 현상이 나타났다. 300 °C 이상으로 전처리한 촉매의 반응성을 보면 반응온도 110 °C에서의 반응성이 반응온도 100 °C의 경우보다 떨어지는 현상을 볼 수 있다. 이는 지속성이 현저히 감소하는 현상으로서 300 °C 미만의 온도에서 전처리한 경우와 비교하면 알 수 있다. 300 °C 미만의 온도에서 전처리한 촉매는 한결같이 반응온도 110 °C에서의 반응성이 안정적이며 지속적으로 증가하고 있다. 이와같은 현상은 저온에서 전처리한 Pt-alumina aerogel 촉매가 고온에서 전처리한 촉매에 비해 안정하다는 사실을 말해준다.

결과적으로, Pt-alumina aerogel은 500 °C라는 최적의 전처리 온도를 가지지만 이는 단지 초기 반응성에 한정된 결론이며, 비활성화 현상이 강하게 나타나 지속성이 약하다는 약점을 가진다. 그러나 저온에서 전처리하거나 전처리 과정을 거치지 않은 aerogel 촉매는 높은 반응성을 나타내며, 오히려 안정적이면서도 긴 지속성을 나타내었다.

3-5. Aerogel 촉매에 있어서 숙성시간의 영향

앞절에서 aerogel 촉매가 시간의 경과에 따라 활성이 급격히 감소함을 확인하였다. 이러한 현상을 방지하기 위하여 여러 가지 조건을 변화시켜 실험을 한 결과, aerogel 촉매 제조시 장시간 숙성시키면 이러한 문제가 현저히 줄어들음을 알 수 있었다. 앞절에서 이용한 방법은 2.1에서 설명한 방법을 이용한 것으로서 xerogel을 만들 때 포함되는 20시간의 숙성 과정이 생략된 경우이다. 숙성시간을 거친 aerogel 및 xerogel 촉매의 지속성을 확인하기 위하여 110 °C에서 210분간 반응을 시켰을 때의 반응속도를 측정하여 숙성시간 유무에 따라 Fig. 5에 나타내었다. Aerogel을 만드는 과정에서 이 시간을 첨가하여 충분히 숙성시킨 후 autoclave에 옮겨 aerogel을 만들게 되면 계속적인 반응실험에서도 활성이 떨어지지 않고 계속 유지되는 현상을 발견할 수 있었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 60 °C에서 20시간 숙성시킨 후 제조한 경우 110 °C에서의 활성이 떨어지지 않고 안정적임을 알 수 있었다. Xerogel의 경우도 이 숙성시간의 영향을 알아보기 위하여 같은 실험을 수행하였는데 지속성 면에서는 큰 차이가 없었지만 숙성시간을 거친 xerogel 촉매가 전반적으로 좋은 반응속도를 보임을 알 수 있다. 숙성시간을 거친 aerogel 촉매가 높은 활성을 가짐은 물론 안정성이 현저히 증가하며 xerogel 촉매는 반응속도는 증가하지만 활성이 감소하는 경향은 변화가 없는 것을 알 수 있다.

이상의 결과에서 5 wt% Pt-alumina aerogel 촉매가 전처리 과정을 생략하여도 좋은 반응성을 보임을 확인하였고, 충분한 시간 동안 숙성과정을 거치면 지속성이 향상됨을 알 수 있었다. 이 두가지 효과를 모두 얻기 위하여 60 °C에서 20시간 동안 숙성시켜 제조한 5 wt% Pt-alumina aerogel 촉매를 400 °C에서 전처리한 경우와 전처리 과정을 모두 생략한 경우를 반응실험을 통하여 비교하였다. 반응 온도 110 °C에서 210분간의 지속성 실험을 수행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 반응속도를 보면, 전 반응온도에 걸쳐 거의 같은 반응성을 보이는 것으로 나타났으며 지속성 면에서는 반응속도가 거

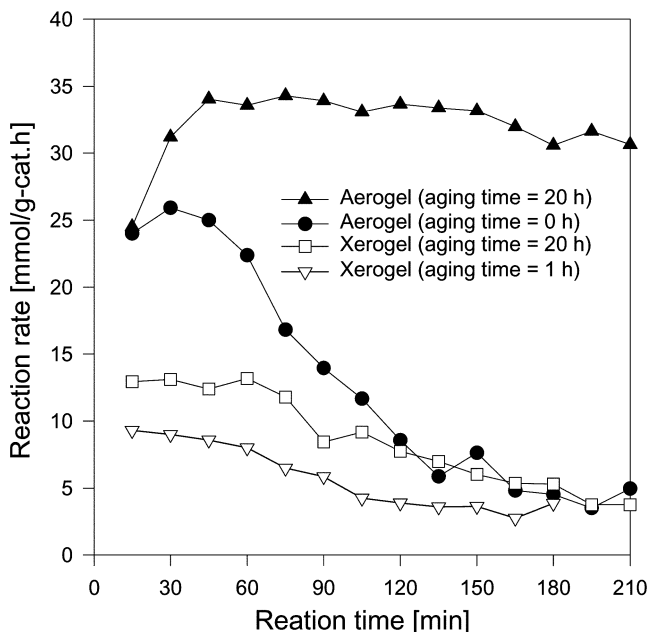


Fig. 5. Time-on-stream test of 5 wt% Pt-alumina aerogel and xerogel catalysts reduced at 400 °C for 2 h according to aging time. Reaction temperature is 110 °C.

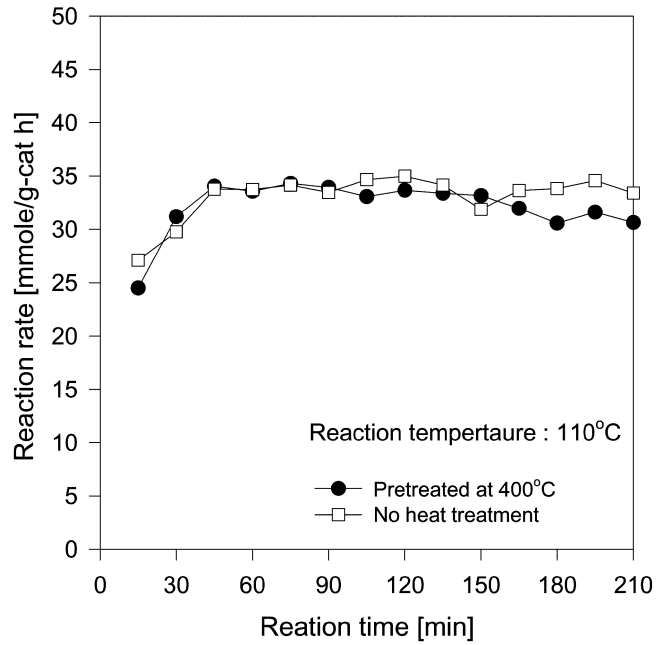


Fig. 6. The time-on-stream test of the 5 wt% Pt-alumina aerogel catalysts according to the pretreatment temperature.

의 일치함은 물론이고 150분 이후에는 오히려 전처리를 하지 않은 촉매가 더욱 안정적으로 반응성을 유지하고 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 Pt-alumina aerogel 촉매는 장시간의 숙성과정이 필수적이며 반응 전 전처리를 하지 않는 것이 가장 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있었다.

3-6. 지지체로서의 Alumina Xerogel 및 Aerogel

앞의 결과에서 기존의 Pt/alumina 담지촉매가 Pt-alumina xerogel 및 aerogel 촉매에 비해 반응성이 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 기존의 γ -alumina를 지지체로 사용한 경우로서 표면적이 혼합젤 촉매들에 비해 현저히 낮은 경향을 보였다. 그렇다면, 그 자체로서 큰 표면적을 가지는 xerogel 및 aerogel을 지지체로 사용하면 보다 높은 반응성을 얻을 수 있을 것으로 기대되며, 이를 확인하기 위해 실험 방법에서 기술한 alumina xerogel 및 aerogel을 담체로 이용하여 기존의 초기합침법으로 Pt 담지 촉매를 제조하였다.

5 wt% Pt(alumina xerogel) 담지촉매는 예상대로 기존의 담지촉매나 Pt-alumina xerogel 촉매보다 높은 반응성을 나타냈으나 Pt-alumina aerogel 촉매의 반응성에는 미치지 못했다. 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이는 솔-겔법으로 제조한 alumina xerogel이 상용 γ -alumina에 비해 큰 표면적과 잘 발달된 다공질 구조를 가지고 있으며 금속에 대한 강한 결합력을 가지기 때문으로 보여진다. 반면 5 wt% Pt(alumina aerogel) 담지촉매의 경우는 가장 낮은 반응성을 나타냄을 볼 수 있다. 이는 alumina aerogel에 Pt 전구체 용액을 섞어주는 과정에서 큰 기공구조가 파괴되어 표면적이 현저히 감소하기 때문에 나타나는 현상이라고 생각되는데 그 이유는 aerogel의 경우, 초임계 조건에서 제조되기 때문에 열적 안정성은 우수하지만 다공질 구조 자체의 기계적 강도가 약하기 때문이다. 반응 온도 110 °C에서 장시간 반응시켜 지속성을 관찰한 결과, Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 5 wt% Pt(alumina xerogel) 담지촉매는 지속성에서도 좋은 결과를 나타내었다.

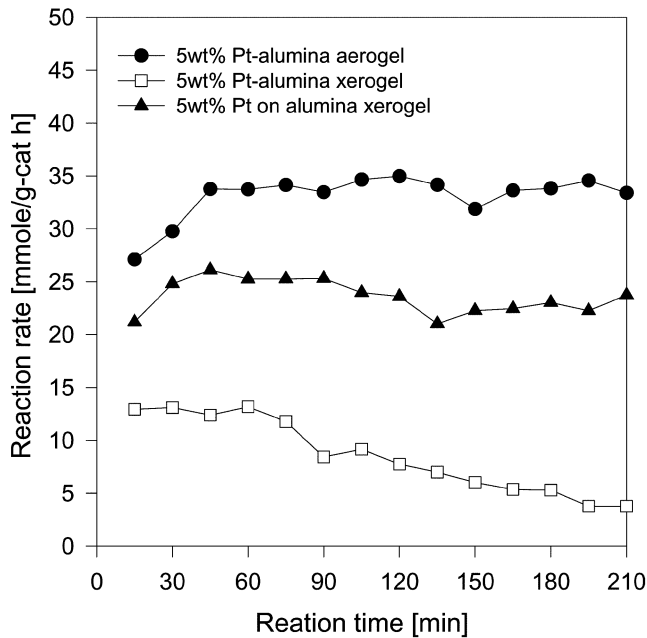


Fig. 7. The time-on-stream test of the various Pt/alumina catalysts according to the support types. Reaction temperature is 110 °C.

이상의 결과에서 2-propanol 탈수소화 반응용 촉매로서 Pt-alumina aerogel 촉매가 우수한 반응성은 물론 지속성을 가지는 것을 확인할 수 있었으며 이 촉매는 기존의 촉매와 달리 고온의 전처리가 전혀 필요치 않기 때문에 경제적으로도 매우 우수한 촉매임을 알 수 있었다. 또한 우수한 기계적 강도를 지니면서 매우 큰 표면적을 가지는 alumina xerogel은 지지체로서 훌륭한 역할을 할 수 있으며 이렇게 제조된 담지촉매 역시 Pt-alumina aerogel 촉매의 반응성 및 지속성에는 미치지 못하지만 다른 모든 제조 촉매들에 비해 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결 론

솔-겔법을 이용하여 5 wt% Pt-alumina 혼합젤 촉매를 xerogel 및 aerogel의 형태로 제조하였다. 이 촉매를 2-propanol의 탈수소화 반응에 직접 응용하여 그 반응성을 중심으로 여러 가지 성능을 비교하였다. Pt-alumina 혼합젤 촉매는 기존의 방법으로 제조한 촉매 중에서 우수하다고 알려진, 초기합침법으로 제조한 Pt/alumina 담지 촉매보다도 높은 반응성을 나타내었다. Pt-alumina 혼합젤 촉매의 경우, aerogel 촉매는 가장 높은 반응성을 나타내지만 비활성화 속도가 빨라 지속성이 약했으며, xerogel 촉매는 그에 비해 안정적인 지속성을 나타내었다. Aerogel 촉매의 지속성 향상을 위해 촉매 제조시 60 °C에서 숙성시간을 주고 반응성을 비교한 결과 20시간 숙성시켰을 때 xerogel 촉매는 반응성이 향상된 반면에 aerogel 촉매는 지속성이 향상됨을 알 수 있었다. Pt-alumina aerogel 촉매는 500 °C의 고온에서 전처리할 때 반응성이 가장 좋았으나 지속성에 문제가 있는 반면, 300 °C 미만의 저온에서 전처리하거나 전처리 과정을 거치지 않아도 고온에서 전처리한 촉매의 반응성과 유사한 높은 반응성을 나타내었으며, 오히려 지속성에서는 고온에서 전처리한 촉매보다 대단히 안정적이었다. 솔-겔법으로 제조한 alumina

xerogel은 담지촉매의 지지체로서도 높은 성능을 보였으며 5 wt% Pt(alumina xerogel) 담지촉매는 기존의 Pt/alumina 담지촉매나 Pt-alumina xerogel 촉매보다도 뛰어난 성능을 나타내었다.

감 사

이 논문은 2006학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음에 감사드립니다.

참고문헌

- Han, J. H., Cho, K. W., Lee, K. H. and Lee, H. K., "Optimal Metallic Salt-Ammonia Reaction Couple for Single Effect Solid-Gas Chemical Heat Pump," *KJChE*, **17**(2), 248-251(2000).
- Han, J. H., Cho, K. W. and Lee, K. H., "Manufacture and Characteristics of Heat Conductive Blocks for Chemical Heat Pump," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(6), 757-764(1996).
- KlinSoda, I. and Piumsomboon, P., "Isopropanol-Acetone-hydrogen Chemical Heat Pump: A Demonstration Unit," *Energ. Convers. Manage.*, **48**(4), 1200-1207(2007).
- Karaca, F., Kincay, O. and Bolat, E., "Economic Analysis and Comparison of Chemical Heat Pump Systems," *Appl. Therm. Eng.*, **22**(16), 1789-1799(2002).
- Ito, E., Yamashita, S., Hagiwara, S. and Saito, Y., "A Composite Ru-Pt Catalyst for 2-Propanol Dehydrogenation Adoptable to the Chemical Heat Pump System," *Chem. Letters*, **20**, 351-354 (1991).
- Kim, T. G., Lee, H., Chung, Y., Na, B. K., and Song, H. K., "A Kinetic Study of the Dehydrogenation of 2-Propanol," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(5), 598-604(1995).
- Lee, H., Na, B. K., Chung, Y., and Song, H. K., "A Study on Dehydrogenation of 2-propanol for Chemical Heat Pump System," *Proceeding of APCCHE '96*, **3**, 1247-1248(1996).
- Zou, W. Q. and Gonzalez, R. D., "The Preparation of High-Surface-Area Pt/SiO₂ Catalysts with Well-Defined Pore-Size Distributions," *J. Catal.* **152**(2), 291-305(1995).
- Hench, L. L. and West, J. K., "The Sol-Gel Process," *Chem. Rev.*, **90**, 33-72(1990).
- Brinker, C. J. and Scherrer, G. W., "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," Academic Press, San Diego, CA(1990).
- Pajonk, G. M., "Aerogel Catalysts," *Appl. Catal.*, **72**(2), 217-266 (1991).
- Schneider, M. and Baiker, A., "Aerogels in Catalysis," *Catal. Rev., Sci. Eng.*, **37**(4), 515-556(1995).
- Campbell, L. K., Na, B. K. and Ko, E. I., "Synthesis and Characterization of Titania Aerogels," *Chem. Mater.*, **4**(6), 1329-1333 (1992).
- Amiridis, M. D., Na, B. K. and Ko, E. I., "Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Aerogels of Titania, Silica and Vanadia," Ozkan, U.S. et al Ed., ACS Symposium Series **587**, ACS, Washington, DC, 32-36(1995).
- Balakrishnan, K. and Gonzalez, R. D., "Preparation of Pt/Alumina Catalysts by the Sol-Gel Method," *J. Catal.* **144**(2), 395-413 (1993).