

觸媒用 赤外線容器의 設計

文 相 翕

韓國科學技術院 表面化學研究室

(접수 1981. 2. 10)

Design of two infrared cells for catalytic research

Sang Heup Moon

*Advanced Surface Chemistry Laboratory,
Korea Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea*

(Received February 10, 1981)

요 약

불균일촉매의 표면흡착과 이의 반응활성을 진공 또는 반응조건하에서 측정하기 위한 두가지의 적외선용기가 설계되었다. 진공적외선용기는 10^{-6} Torr의 진공과 550°C 의 온도하에서 48시간 이상 사용가능하며 반응/적외선용기는 표면흡착과 반응활성을 동시에 측정할 수 있다. 이 논문에서는 두가지 용기의 상세한 설계와 이를 사용한 몇가지 실험결과를 소개함으로서 그 응용범위를 제시하였다.

ABSTRACT

Two infrared cells are designed for investigation of adsorption property and activity of heterogeneous catalysts under vacuum and reaction conditions. The vacuum IR cell is operable at 10^{-6} Torr and 550°C for more than 48 hours, and the reactor/IR cell simultaneously measures adsorption spectrum and activity of the catalyst. In this paper, detailed design of the cells and their initial applications are presented.

1. 서 론

촉매의 반응활성(Activity)과 선택성(Selecti-

vity)은 우선 사용되는 촉매물질과 이들의 표면 조성 그리고 반응 및 생성물의 촉매표면에서의 확산속도등에 의하여 결정되지만 이러한 거시적 인자(Macroscopic Factors)외에도 특히 불균일

촉매의 경우에는 표면의 특수한 결정구조(예를 들어 Ensemble Effect)와 반응물의 흡착에너지 등에 따라 그 반응특성이 크게 변하는 것으로 밝혀졌다.¹⁾ 이와같이 촉매표면 중에서도 특히 반응에 민감하게 참여하는 부분을 통상 “활성중심(Active Center)”이라고 하는데 최근에는 이 활성중심의 규명을 위하여 각종의 표면측정방법을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁾ 특히 적외선분광법(Infrared Spectrometry)은 비교적 실험장치가 간단하고 이의 조작이 쉬우며 표면 흡착물의 농도, 흡착속도 및 에너지와 반응생성물 등을 직접 측정할 수가 있어서 가장 많이 사용되고 있는 방법이다.^{3,4)} 적외선을 사용하여 담지촉매의 표면에 흡착된 물질의 농도와 이의 흡착에너지를 측정한 최초의 실험은 1950년 후반에 Eischens 등⁵⁾에 의하여 이루어 졌는데 이들의 가장 중요한 업적은 촉매시료를 얇은 막으로 제조하여 사용함으로써 담체에 의한 적외선의 흡수와 분산을 최소로 줄이고 그 결과로 흡착물질의 흡수스펙트럼을 비교적 선명하게 측정한 점이었다.

Eischens의 실험 이후에 적외선을 이용한 촉매연구는 크게 발전하여 촉매시료는 자체지지가 가능한 얇은 원판(Self-Supporting Disk 또는 Wafer)으로 제조사용되었으며 촉매의 전처리도 시료를 외부에 노출하지 않고 실험용기 내에서 직접 할 수 있도록 고안된 각종의 적외선용기(In-Situ IR Cells)가 설계되었다.⁶⁾ 대개의 흡착 실험은 소량의 흡착물(주로 기체)을 낮은 압력에서 사용하기 때문에 이때의 적외선 용기는 높은 진공(대개 10^{-6} Torr 이하)을 유지할 수 있고 불필요한 물질에 의한 촉매의 피독(Poisoning)이 없도록 설계하는 것이 중요하다. 한편 Tamaru⁷⁾ 등에 의하여 제안된 바와 같이 촉매의 흡착특성은 반응이 실제로 일어나고 있는 상태에서 직접 측정하는 것이 중요하다는 점을 감안하여 촉매의 반응활성과 흡착특성을 동시에 측정할 수 있는 소위 “반응/적외선용기(Simultaneous Reactor/IR Cell)”가 설계되었다.⁸⁾ 여기서는 용기의 진공유지능력보다도 반응의 정확한 형태유지(예를 들어 Integral Reactor 인지 아니면 Di-

fferential Reactor 인지)와 반응도중에 반응물의 유출이 없도록 유의하여야 한다.

그러나 이와 같은 지금까지의 연구에도 불구하고 이들 고안된 적외선용기는 아직도 몇 가지의 문제점을 가지고 있는데 첫째는 촉매시료를 용기 내에 넣거나 꺼내기 위하여 적외선창(IR Window)을 수시로 제거해야 하거나⁹⁾ 아니면 설계를 복잡하게 하여 장치의 내부용적이 필요이상으로 커지는 점¹⁰⁾과 둘째는 반응/적외선용기의 경우에 대개가 반응기체를 연속적으로 용기내에 회수시키는 회수반응기(Recycled Reactor)로 설계되었기 때문에^{9,11)} 별도의 기체순환장치가 필요하고 반응부산물이 용기내에 누적되며 반응조건의 조절이 힘들고 용기의 부피가 크다는 점들이다. 이들 문제가 생기는 주원인은 우선 용기가 시료의 출입이 쉬우면서도 높은 진공을 유지

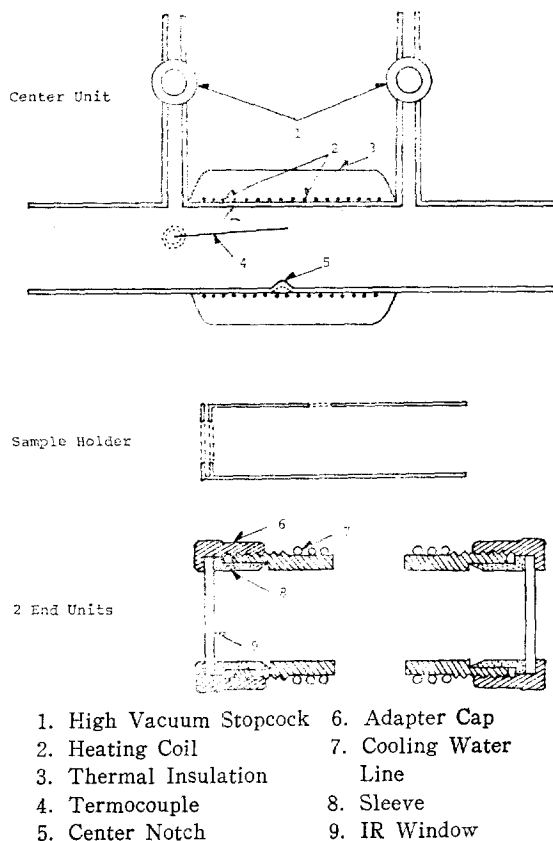


Fig. 1-a. Disassembled Vacuum IR Cell

할 수 있어야 하고 또한 반응기체가 촉매의 모든 표면과 접촉하면서 흘러 반응전환율(Conversion)이 높도록 해야 하기 때문이다.

본 연구에서는 이와같은 지금까지의 문젯점을 개선하여 비교적 제작이 간단하고 사용이 편리하며 그 성능이 우수한 진공적외선용기(Vacuum IR Cell)와 반응/적외선용기(Reactor/IR Cell)의 두가지를 각각 설계하였다. 특히 이들은 시판되는 부품들을 약간씩 개조하여 만들었기 때문에 그 제조가격이 낮은 장점을 갖는다. 이 논문에서는 이 두가지 용기의 상세한 설계와 이를 사용한 몇 가지 실험결과를 소개하고 그 응용범위에 대하여 설명하고자 한다.

2. 장치의 설계

2-1. 진공적외선용기(Vacuum IR Cell)

이 용기는 주로 촉매표면에 흡착하는 기체의 적외선 흡수스펙트럼을 측정하여 촉매의 표면구조와 흡착에너지 연구하기 위한 것으로 Fig. 1-a에 표시된 바와 같이 네부분으로 분리할 수가 있다. 즉, 시료의 온도조절장치와 기체의 출입관이 달린 중앙몸통(Center Unit)과 촉매시료를 용기내에 거치하기 위한 시료기(試料器: Sample Holder), 그리고 적외선창을 고정하여 중앙몸통의 양끝에 연결하는 두개의 끝뿔치(End Units)가 그것이다.

중앙몸통의 기본은 외경이 1인치이고 내경이 7/8인치인 석영관(Quartz Tube)으로 여기에 기체의 출입을 위하여 직경 1/4인치의 석영관과 진공마개(Vacuum Stopcock)가 연결되어 있다. 여기서 진공마개로는 Teflon과 고무링(O-Ring)만을 이용한 Teflon High-Vacuum Stopcock(Kontes K-826500)을 사용함으로써 구리스등에 의한 촉매의 피독을 방지하였다. 석영과 Pyrex 유리의 연결은 Graded Seal에 의하여 이루어졌다. 중앙몸통에는 또 하나의 1/4인치 석영관이 연결되어 있는데 이것은 시료의 온도측정을 위한 열전기쌍(Thermocouple)을 고정하기 위한 것이다. 그 방법은 우선 열전기쌍(Iron-Constantan; Omega Engineering SICSS-020G-6)을

1/4인치 튜브용 진공연결기(Vacuum Adaptor; Cajon SS-4-UT-A-4)에 은땀질(Silver Soldering)로 고정하고 다음에 이 연결기를 석영관에 연결한다. 이 때에 직경이 1/4인치인 얇은 고무판(Septum Rubber)을 잘라서 석영관의 끝과 연결기 사이에 놓고 열전기쌍만이 고무판을 투과하여 용기내로 들어가게 하면 용기의 내부기체가 연결기의 금속표면에 흡착하는 것을 방지할 수 있다. 열전기쌍은 직경이 1/50인치, 길이가 2인치 정도의 가는 선이기 때문에 그 표면에 흡착하는 기체의 양은 무시할 만하다. 열전기쌍의 끝은 촉매시료의 바로 뒤에 위치하여 시료의 온도를 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 오차범위 내에서 측정하게 된다. 한편 중앙몸통의 주위에는 니크롬전열선을 감고 이를 무기세멘트로 고정한 후 그 위에 보온용의 유리섬유(Glass Wool)를 두껍게 감아 시료의 온도조절이 가능토록 하였다. 중앙몸통의 중앙 아랫부분에는 작은 돌출부가 있는데 이것은 시료기의 위치를 고정하고 따라서 촉매시료가 용기의 중앙에 놓이도록 하기 위한 것이다.

촉매시료를 담은 시료기는 역시 석영관으로 외경이 7/8인치보다 약간 작아서 중앙몸통내에 겨우 들어갈 수 있게 하였다. 이 석영관의 한쪽 면에는 중앙몸통의 기체출입구 위치와 일치하도록 구멍을 뚫고, 다른쪽 끝에는 3/8인치의 구멍을 가진 환상(Annular)의 석영관 두 개를 좁은 간격으로 부착하여 이 간격내에 얇은 원판의 촉매시료가 적외선방향과 수직으로 놓이게 된다. 촉매시료를 얇은 원판으로 제조하는 방법은 다음 장에서 상세히 설명하므로 여기서는 생략한다. 제조된 시료원판을 시료기에 담고 용기내에 넣은 다음 기체를 통과하면 기체는 거의가 시료의

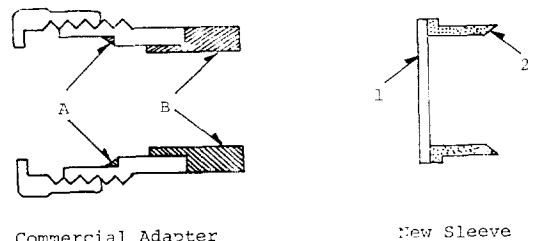
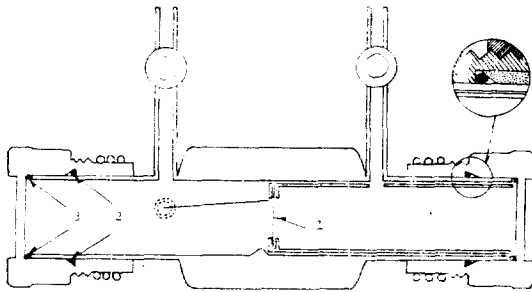


Fig. 1-b. Modification of Commercial Vacuum Adapter



1. Catalyst Wafer
2. 1st O-Ring
3. 2nd O-Ring

Fig. 1-c. Assembled Vacuum IR Cell

중심을 통과하면서 촉매표면과 반응하거나 흡착된다.

적외선창을 고정하기 위한 끝물치는 시판되는 1인치 튜브용의 진공연결기(Cajon SS-16-UT-A-20)를 아래와 같이 약간 개조하여 만들었다. 먼저 Fig. 1-b에 보는 바와 같이 연결기의 빗금친 부분(A와 B)을 제거하였다. A부분을 제거한 이유는 연결기를 Fig. 1-c에서와 같이 시판용의 경우와는 반대방향으로 중앙몸통에 연결하기 위해서이고 B부분은 연결방향이 바뀔에 따라 경사각이 불필요하기 때문이다. 다음, 시판되는 연결기의 슬리브(Sleeve)대신에 새로운 슬리브를 Fig. 1-b에서와 같이 제조하였다. 새로운

슬리브는 한쪽 끝이 내부로 경사지어 있고(Tapered) 다른쪽 끝은 편편해서(Flat) 그 편편한 면에 적외선창(NaCl 결정판)을 Glyptal에나멜(General Electric) 등으로 부착한다. 이와같이 개조된 연결기와 새로운 슬리브를 조립하여 중앙몸통에 연결하면 Fig. 1-c의 확대부분에 보인 바와 같이 단면이 삼각형인 환상의 공간이 생기는데 여기에 고무링(O-Ring)이 들어가서 압축되면서 진공밀폐(Vacuum Sealing)의 역할을 하게 된다. 고무링의 압축방향은 시판되는 연결기의 경우와는 반대로 슬리브의 경사면과 중앙몸통의 외면 사이에서 조여지는데 이것은 진공의 방향이 바뀌었기 때문이다. 고무링은 내온성(耐溫性)이 좋은 Viton O-Ring을 사용하였다. 한편 연결기의 한쪽끝에는 냉각수관으로 구리관을 은땜질하여 중앙몸통의 열이 적외선창에 전도되는 것을 방지하였다.

중앙몸통 석영관의 끝부분과 적외선창 사이에는 외경이 1인치이고 내경이 7/8인치인 또하나의 고무링을 넣었는데(Fig. 1-c 참조) 이것은 끝물치와 용기내부를 차단하여 적외선창의 부착에 사용된 Glyptal의 증기가 용기내부로 유입하거나 내부기체가 끝물치의 금속표면에 흡착되는 것을 방지하기 위해서이다. 이 고무링은 또 용기내에 진공이 걸림에 따라 압축되어 진공밀폐의 역할도 하게 되는데 이와같이 두가지의 고무링

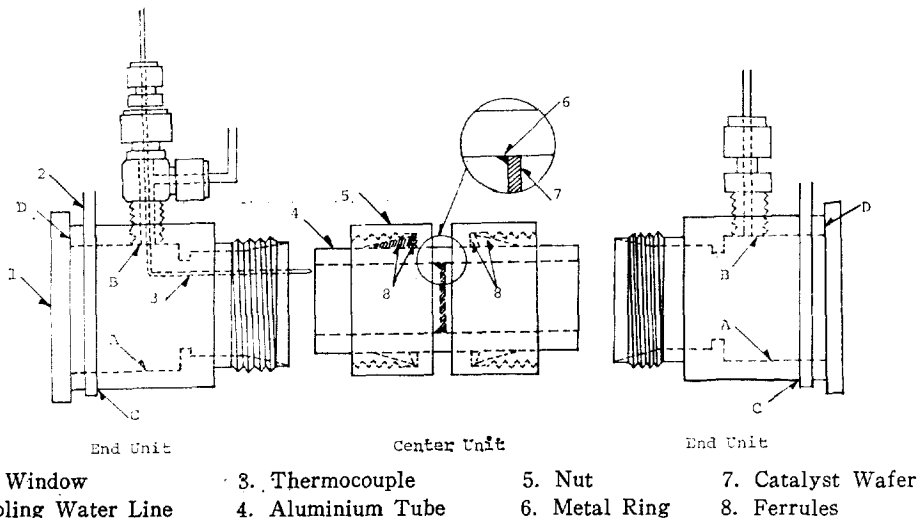


Fig. 2-a. Disassembled Reactor/IR Cell

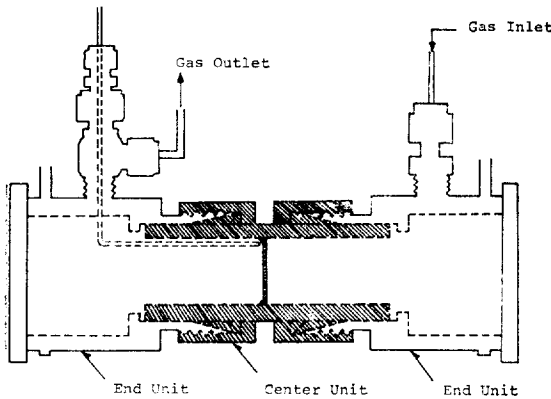


Fig. 2-b. Assembled Reactor/IR Cell

을 사용함으로써 쉽게 진공을 얻을 수 있고 얻어진 진공은 연속적인 배기없이도 오래 유지가 된다. 실제로 10^{-6} Torr의 진공과 550°C 의 온도에서 48시간 이상의 실험이 가능하였다. 이 용기의 가장 큰 특징은 진공밀폐가 고무링의 압축에 의하여 이루어 지기 때문에 내부의 진공이 높을수록 밀폐는 더욱 좋아진다는 점이다. 따라서 흡착실험에서는 우선 촉매시료가 담긴 용기를 3~4시간 배기하여 고무링이 압축되게 한 다음, 실험에 필요한 흡착기체를 주입하는 것이 좋다. 실험이 끝난 후에 연결기마개(Cap)를 풀면 끝뿔치는 분해되어 중앙몸통으로부터 쉽게 분리되며 따라서 용기내의 시료를 꺼낼 수 있다. 여기서 설명한 용기는 550°C 이상의 고온실험을 위하여 석영관을 사용한 것이지만 400°C 이하의 실험을 위하여는 석영대신에 Pyrex를 사용하여도 무방하다.

2-2. 반응/적외선용기(Reactor/IR Cell)

앞서도 언급한 바와 같이 촉매의 흡착특성은 반응이 직접 일어나고 있는 상태하에서 동시에 측정하는 것이 중요한데 이러한 동시측정을 위하여 고안된 용기가 Fig. 2-a, b에 표시되어 있다.

이 용기는 Fig. 2-a에서와 같이 세부분으로 분리가 되는데 촉매시료의 고정을 위한 중앙몸통과 적외선창의 고정 및 기체의 출입을 위한 두 개의 끝뿔치이다.

우선 끝뿔치에 대하여 설명하면 이것은 시판되는 1인치 튜브용의 암접속기(Female Connector; Swagelok SS-1610-7-16)를 다음과 같이 개조하여 만들었다. 접속기의 A면(Fig. 2-a 참조)에 있는 나사부분은 불필요하기 때문에 제거하였고, B부분에는 나사구멍을 뚫어 수나사접속기(Male Connector; Swagelok SS-200-1-2)나 수나사티(Male Run Tee; SS-200-3TMT)를 연결함으로써 기체출입관(1/8인치 SS 튜브)과 열전기쌍(1/16인치직경 : Omega Engineering ICSS-116G-12)을 연결토록 하였다. 또한 직경 1/8인치의 구리관을 접속기의 C면에 은땜질하여 냉각수관으로 쓰면 중앙의 온도가 400°C 일 때에 적외선창은 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 로 유지가 된다. 적외선창은 Glyptal을 사용하여 접속기끝의 D면에 부착시킨다. 이 용기는 비교적 높은 압력의 반응기체를 사용하기 때문에 Glyptal의 증기에 의한 촉매시료의 피독은 일어나지 않는다.

중앙몸통은 외경 1인치, 내경 5/8인치의 알미늄판과 1인치 튜브용의 나트(Nut; Swagelok SS-1612-1), 앞페룰(Front Ferrule; Swagelok SS-1613-1), 뒷페룰(Back Ferrule; Swagelok SS-1614-1) 등으로 이루어 지는데 먼저 1인치 직경의 알미늄봉(棒)에 한쌍의 나트와 페룰을 연결하고 다음에 봉의 중앙으로 5/8인치 직경의 구멍을 뚫는 순서로 제조하였다. 알미늄판의 중앙내부벽에는 가는 금속링이 고정되어 있고 여기에 촉매시료의 원판이 부착되는데 그 방법은 아래에 설명된 바와 같다.

24 Gauge(두께 : 0.51mm)의 가는 금속선(알미늄 또는 구리)을 잘라서 직경이 5/8인치인 고리모양을 만든 다음, 이것을 알미늄판의 중앙에 내벽에 밀착하도록 넣고, 두개의 피스톤으로 양쪽에서 60000 psi의 압력으로 약 15분간 누른다. 여기서 한 피스톤은 끝면이 편평하지만(Flat Piston) 다른 피스톤은 가장자리가 약간 경사져 있어 있기 때문에(Tapered-Edge Piston) 이로 인하여 두 피스톤의 접촉부분에 단면이 삼각형인 환상의 공간이 생기게 되는데 이 공간내에 금속링이 들어가 압축된다. 압축된 금속링은 그 단면이 삼각형으로 변형되면서 알미늄판의 내부벽

쪽으로 밀리게 되고 그 밀리는 압력 때문에 내부벽에 반영구적으로 밀착, 고정된다. 다음에는 윗피스톤(Flat Piston)을 꺼내고 여기에 촉매시료를 50~200 mg 가량 넣어서 약주걱(Spatula) 등으로 고르게 깔은 다음 다시 윗피스톤을 넣고 역시 60000psi로 약 15 분간 누른다. 이때에 압축된 압력은 갑자기 낮추지 말고 우선 10000 psi로 낮춘 다음 다시 45000 psi, 10000 psi, 30000 psi, 10000 psi, 15000 psi, 10000 psi 등과 같이 주기적으로 서서히 낮추어서 마지막으로 압력이 없는 상태에서 5 분가량 방치하였다가 양쪽 피스톤을 동시에 서서히 꺼내면 중앙몸통의 가운데에 얇고 균열이 없는 원판이 생기게 된다. 주기적으로 압력을 낮추는 이유는 최초의 압력으로 시료중에 형성된 국부응력(Local Stress)을 완화시키기 위해서이다. 실제로 40~80mesh의 촉매분말 60~70mg을 사용하여 두께가 약 0.25mm이고 적외선의 투과율(Transmission)이 2600 cm^{-1} 에서 5%, 1800 cm^{-1} 에서 15%인 원판을 만들 수가 있는데 이것은 반응기체의 유속이 20 cc/min 일 때 원판의 양쪽에 걸리는 5 Torr의 압력차에도 부서지거나 금이 가지 않고 잘 견디는 것으로 나타났다. 금속링 때문에 촉매시료의 단면이 반응기체의 흐름으로부터 차단되는 부분은 약 10%로 이것은 다른 실험오차에 비하여 무시할 만하다.

시료가 고정된 중앙몸통은 Fig. 2-b에서와 같

이 양쪽의 끝뿔치와 연결된다. 즉, 중앙몸통의 나트를 끝뿔치의 접속기나사에 연결하여 손으로 조이고 다시 바이스(Vise)위에서 $1\frac{1}{4}$ 회전 만큼 더 조이면 실험중에 용기가 고온과 저온과정을 여러번 거치더라도 내부기체가 용기밖으로 유출되지 않는다. 용기를 연결한 후 중앙몸통의 주위에는 전기절연테푸를 감고 그위에 가열테푸를 감은 다음 다시 단열재로 보온을 하여 400°C 이상의 고온실험이 가능토록 하였다. 용기물질인 스텐레스강과 알루미늄등은 실험반응(여기서는 메탄화반응)에 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀졌다.¹²⁾ 이 용기의 제조가격은 적외선창을 제외하고 약 100 불 정도이다.

3. 장치의 응용

3-1. 보조장치

앞에서 소개한 두가지의 적외선용기를 사용하여 흡착 및 반응실험을 하기 위하여는 우선 진공장치와 반응측정장치가 필요하다. 흡착실험용의 진공장치는 이미 다른 문헌¹³⁾에 많이 인용되어 있으므로 여기서는 Fig. 3-a에서와 같이 기본설계만을 표시하였다. 이 장치는 용도에 따라 좀더 다양하게 변형시킬 수 있다. 여기서 유의할 점은 진공선(Vacuum Line)의 개폐를 위하여는 구리스가 없는 Teflon Stopcock을 사용하였다는 점이다. 실험중에는 두개의 동일한 적

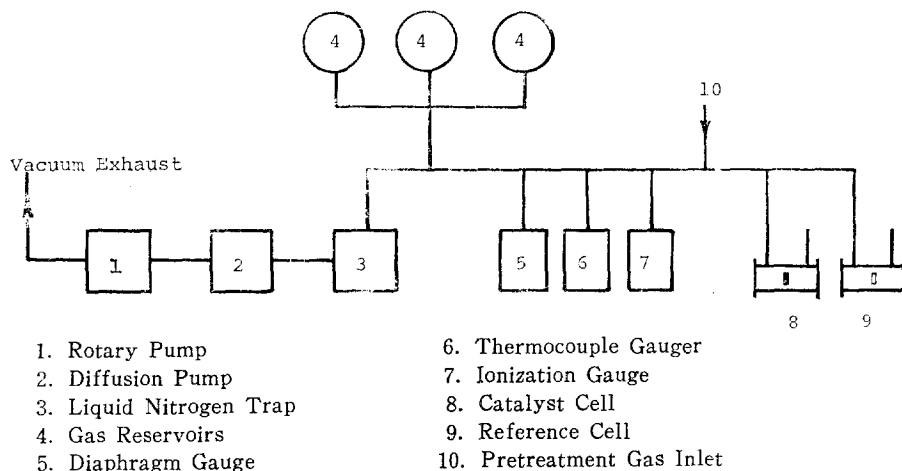
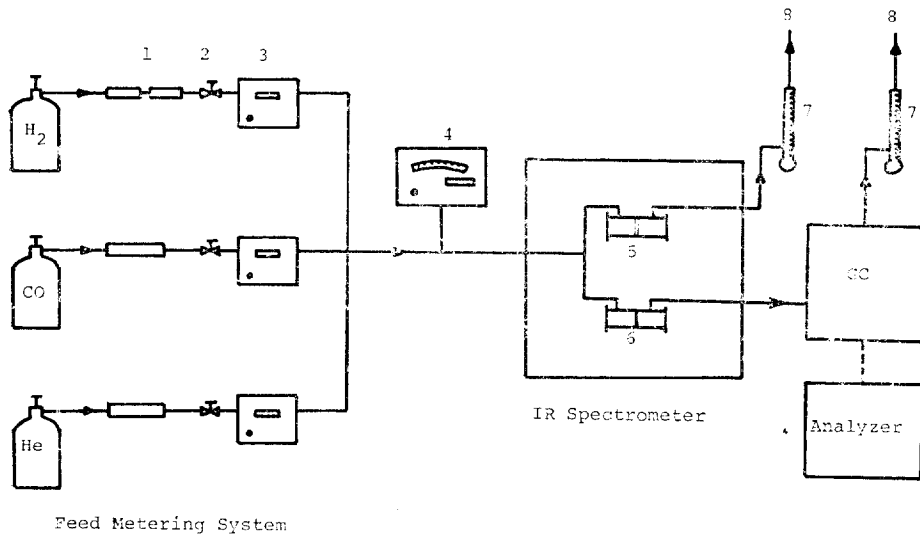


Fig. 3-a. Schematic Diagram of Vacuum System



- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1. Purification Traps | 5. Reference Cell |
| 2. Flow Control Valves | 6. Catalyst Cell |
| 3. Mass Flowmeter | 7. Bubble Flowmeter |
| 4. Pressure Gauge | 8. Exhaust |

Fig. 3-b. Schematic Diagram of Reaction System

외선용기를 진공연결기 (Vacuum Adaptor; Cajon SS-4-UT-6)와 가변튜브(Flexible Tubing; Cajon G321-4-GXG-2) 등을 사용하여 진공장치에 연결하고 그중의 반응기에는 촉매시료, 다른 용기에는 같은 양의 담체원판을 각각 넣어서 단체에 의한 적외선 흡수스펙트럼이 상쇄되도록 하였다.

한편 반응장치로는 Fig. 3-b에서와 같이 반응기체의 저장탱크, 유량조절밸브, 유량계, 그리고 압력계 등을 사용하였으며 반응기체는 물로 갈라져서 촉매용기와 담체용기에 각각 유입되고 촉매용기에서 나온 기체는 직접 기체크로마토그래프(GC; Perkin-Elmer Sigma 3)로 들어가 그 조성이 분석된다. 여기서도 담체와 반응기체에 의한 흡수스펙트럼은 상쇄되고 촉매표면의 흡착기체 만이 측정된다. 적외선측정기로는 Perkin-Elmer Model 580을 사용하였다. 실험에 사용된 기체는 H_2 , CO , He 의 세가지인데 이들은 각각 아래와 같이 정화되었다. 수소(Linde: 99.999%)중에 미량포함된 산소는 Deoxo(Engelhard Industries)와 Oxytrap(Alltech Associates,

Inc)에 의하여 제거하고 일산화탄소(Linde: 99.99%)중의 물은 Molecular Sieve로 제거, Carbonyl 화합물은 $200^\circ C$ 에서 활성탄으로 분해하였으며 헬륨(Linde: 99.9999%)중의 산소는 역시 Oxytrap으로 제거하였다.

3-2. Ni/Al_2O_3 촉매의 CO 흡착

Fig. 4는 앞에서 소개한 진공적외선용기를 사용하여 Ni/Al_2O_3 촉매표면에 흡착하는 CO 의 적외선 흡수스펙트럼을 CO 의 분압에 따라 측정할 결과이다. 여기서 Ni/Al_2O_3 촉매는 Al_2O_3 담체를 $Ni(NO_3)_2$ (Baker Reagent Grade)의 수용액으로 함침시켜 제조하였으며 금속함량(Metal Loading)은 5%이다. 흡착실험전에 촉매는 용기 내에서 $400^\circ C$ 와 수소분위기하에서 15시간 환원되었다. 실험결과를 보면 CO 의 분압이 가장 낮은 17 Microns(1Micron = 10^{-3} Torr)일 때에 이미 3개의 흡수띠를 나타낸다. 이중에 2065와 $1940cm^{-1}$ 의 흡수띠는 Eischens 등⁵⁾의 주장과 같이 촉매표면에 각각 단일결합(Linearly-bonded)

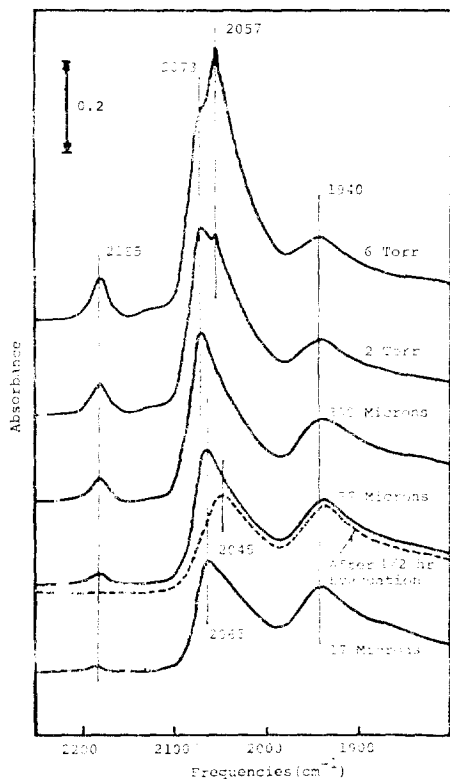


Fig. 4. CO Adsorption on Ni/Al₂O₃ Catalyst.

및 복합결합(Bridged-bonded)으로 흡착된 CO에 의한 것이고, 2185cm⁻¹의 흡수띠는 촉매의 전처리과정에서 완전환원이 되지 않고 남아있는 산화니켈에 흡착된 CO를 나타낸다.

CO의 분압이 증가함에 따라 스펙트럼은 약간의 변화를 보이는데, 즉, 2185cm⁻¹의 흡수띠는 강도가 증가하고 애초에 2065cm⁻¹에 보이던 단일결합 CO의 흡수띠는 강도의 증가와 동시에 모양이 비대칭으로(Asymmetric)되면서 그 위치가 높은 진동수(Higher Frequencies)쪽으로 이동한다. 흡수띠의 강도증가는 CO의 분압증가에 따라 촉매 표면의 CO 흡착량이 증가하기 때문인 것으로 풀이된다. 단일결합 흡수띠의 모양과 위치변화는 두가지에 기인하는 것으로 볼 수 있는데 첫째는 CO의 흡착량증가에 따라 흡착된 CO간의 상호반발이 심해지는 점이고 둘째는 촉매표면의 불균일로 인하여 CO가 점차로 약한 흡

착력을 갖는 표면에 흡착하는 점이다. CO의 분압이 2 Torr 이상으로 증가하면 2057 cm⁻¹의 위치에 새로운 흡수띠가 나타나고 6 Torr에서는 그 강도가 단일결합 흡수띠보다도 훨씬 크게 된다. 이 새로운 흡수띠는 니켈의 Carbonyl 화합물인 Ni(CO)₄의 흡수띠의 위치와 일치하고, 또한 적외선용기를 진공배기했을 때에 사라지는 것으로 보아 CO의 분압이 높을 때에는 CO와 니켈촉매가 반응하여 Ni(CO)₄기체가 발생하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 흡착실험에서는 CO의 분압을 300 Microns 이하로 유지하여 Ni(CO)₄의 발생으로 인한 촉매금속의 유실을 방지해야 한다.

한편 77 Microns의 분압에서 CO를 흡착시키고 용기를 10⁻⁶ Torr의 진공에서 배기하였을 때 스펙트럼은 Fig. 4에 점선으로 표시한 것과 같이 변하게 된다. 즉, $\frac{1}{2}$ 시간 배기후에 2185cm⁻¹의 흡수띠는 없어지고 2065cm⁻¹의 흡수띠는 강

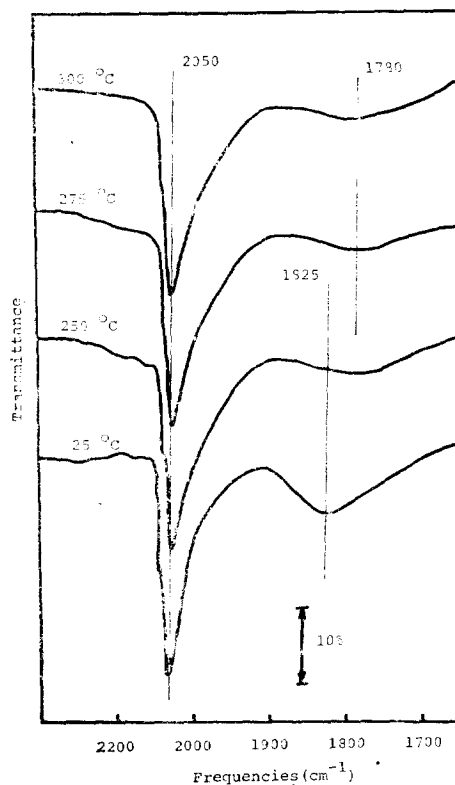


Fig. 5. CO Adsorption on Pt/Al₂O₃ Catalyst

Table 1. Methanation Activity of 2% Pt/Al₂O₃.*

Temperature(°K)	573	548	523
CO Flow Rate(cc/min)	1.7	1.5	2.1
Total Flow Rate(cc/min)	7.65	6.75	9.45
Conversion(%)	0.92	0.43	0.16
Turnover Number:N _{CH₄} (10 ³ /sec)	2.00	0.87	0.44
N _{CH₄} (10 ³ /sec) in Ref. 15	2.20	1.15	0.55

* Total Pressure=1 atm., H₂/CO Ratio=3.5

도의 감소와 함께 2045 cm⁻¹으로 이동하며 1940 cm⁻¹의 흡수띠는 강도 및 위치가 크게 변하지 않는다. 1 시간 배기후의 스펙트럼은 $\frac{1}{2}$ 시간 배기의 경우와 거의 동일하다. 2185cm⁻¹의 흡수띠가 사라지는 것은 산화니켈에 흡착한 CO가 흡착력이 약해서 진공배기에 의하여 쉽게 탈착되기 때문이다. 2065 cm⁻¹ 흡수띠의 변화는 Garland¹⁴⁾의 결과와 일치하는데 그에 의하면 니켈은 표면의 결정구조에 따라 두 종류의 단일결합 CO를 흡착하며 이중 높은 진동수의 CO는 흡착력이 약해서 쉽게 탈착되는 것으로 보고되었다. 한편 1940cm⁻¹의 복합 결합 CO는 흡착력이 강해서 장시간의 배기에 의하여도 쉽게 탈착되지 않는 것을 알 수 있다.

3.3. Pt/Al₂O₃촉매의

메탄화반응(Methanation)

반응/적외선용기를 사용하여 Pt/Al₂O₃촉매의 메탄화반응에 대한 활성과 그때의 표면스펙트럼을 반응온도에 따라 동시에 측정하였다. 백금촉매는 H₂PtCl₆의 수용액을 사용하여 앞에서의 니켈촉매와 같은 방법으로 제조하였고 금속함량은 2%, 분산율(Dispersion)은 96%이다. 수소에 의한 촉매의 환원조건은 275°C에서 2시간이고 반응기체중 H₂/CO의 비는 3.5를 사용하였다.

먼저 Fig. 5의 적외선결과를 보면 상온(25°C)에서 2050과 1825cm⁻¹의 위치에 두개의 흡수띠가 보이는데 이것은 각각 단일결합과 복합결합의 CO 흡착에 의한 것이다.¹⁵⁾ 반응온도가 높아짐에 따라 단일결합 흡수띠는 크게 변하지 않지만 복합결합 흡수띠는 강도가 감소하고 위치도 낮

은 진동수쪽으로 이동하는 것으로 나타났다. 흡착과정은 발열반응이므로 온도의 상승에 따라 평형흡착량은 감소하는데 이것은 흡착에너지가 높은 복합결합의 경우에 더욱 심해서 실험결과와 같이 복합결합의 흡수띠가 작아지는 것으로 볼 수 있다. 온도상승에 따른 복합결합 흡수띠의 이동에 대하여는 좀더 연구가 필요하지만 여기서는 흡착기체의 분자운동이 격렬해짐에 따라 특정한 촉매표면의 복합결합흡착이 힘들어지기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

적외선과 동시에 촉매의 반응활성을 측정한 결과가 Table 1에 표시되어 있다. 여기서의 반응 전환율(Turnover Number)결과는 이미 보고된 문헌¹⁵⁾의 결과와 잘 일치하며 Arrhenius Plot에 의하여 산출된 활성화에너지(Activation Energy)는 17.8 kcal/gmol로서 이것도 발표결과¹⁵⁾ 16.7±0.8 kcal/gmol과 잘 맞는다. 이와 같이 반응측정결과가 다른 실험치와 잘 일치하는 것은 설계된 반응/적외선용기의 성능을 입증하는 것이다.

4. 결 론

여기서 소개된 두가지 적외선용기는 앞의 실험외에도 다양한 촉매연구에 사용될 수 있는데 그 응용범위를 열거하면 아래와 같다.

- 1) 전처리조건에 따른 촉매의 변화.
- 2) 촉매의 표면적 측정
- 3) 촉매의 산도 및 염기도 측정
- 4) 유황 및 탄소에 의한 촉매의 비활성화 연구

5) 저온에서의 촉매연구—이 연구는 소개된 용기에서 가열장치 대신에 냉각장치를 부착하여 가능하다.

감 사

이 논문의 내용은 저자가 Pennsylvania State University 와 University of Delaware 에서 수행한 연구의 일부를 수록한 것이다. PSU 의 M. A. Vannice 교수와 UD 의 J.R. Katzer 교수에게 감사한다.

참고 문헌

1. M. Boudart, Adv. in Catal., **20** (1969), 153.
2. J.T. Yates, Jr., Chem. & Eng. News, Aug. **26** (1974), 19.
3. L.H. Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species," Academic Press, N.Y., 1966.
4. M.L. Hair, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry," Marcel Dekker, N. Y., 1967.
5. R.P. Eischens and W.A. Pliskin, Adv. in Catal., **10** (1958), 1.
6. G. Blyholder, p. 323 in "Experimental Methods in Catalytic Research," by R.B. Anderson, Academic Press, N.Y., 1968.
7. K. Tamaru and T. Onishi, Applied Spectro. Rev., **9** (1) (1975), 133.
8. R. Leaute and I.G. Dalla Lana, p. 3 in "Chemical Reaction Engineering-Houston," by V.W. Weekman, Jr. and D. Luss, ACS, Washington, 1978.
9. G. Blyholder and L.D. Neff, J. Phys. Chem., **66** (1962), 1464.
10. J.B. Peri and R.B. Hannan, J. Phys. Chem., **64** (1960), 1526.
11. J.W. London and A.T. Bell, J. Catal., **31** (1973), 32.
12. M.A. Vannice and R.L. Garten, J. Catal., **56** (1979), 236.
13. W.B. Innes, p. 45 in "Experimental Methods in Catalytic Research," by R.B. Anderson, Academic Press, N.Y., 1968.
14. C.W. Garland, J. Phys. Chem., **63** (1959), 1423.
15. M.A. Vannice, J. Catal., **37** (1975), 449.