《報文》 HWAHAK KONGHAK Vol. 21, No. 3, June 1983, pp. 127—134
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

# 不均一系 觸媒의 昇温脫着 및 反應에 關한 硏究 (Ⅰ)
## (TPD 法에 의한 觸媒의 活性點 硏究)

文昇鉉・李華榮・李賢九・文相鎔*
서울大學校 化學工學科
*한국과학기술원

(1983년 3월 14일 접수)

# Temperature Programmed Desorption and Reaction on Heterogeneous Catalysts (Ⅰ)

**Seun-Hyeon Moon, Wha-Young Lee, Hyun-Ku Rhee, and Sang-Heup Moon***
*Department of Chmical Engineering, Seoul National University*
**Korean Advanced Institution of Science and Technology*

(Received; January 14, 1983)

## 要 約

不均一系 觸媒表面의 특성을 파악하기 위하여 TPD法(Temperature Programmed Desorption)을 프로필렌-觸媒系에 적용하였다. 이를 위해 溫度調節裝置와 적절한 流路系가 설계 제작되었으며 시료로서 헤테로폴리산(12-Molybdophoric Acid)과 알루미나에 담지된 0.7 wt% 백금 촉매(0.7wt% $Pt/Al_2O_3$)를 이용하였다. 두 觸媒는 실온 흡착된 프로필렌에 대하여 각각 두 개의 吸着種을 갖음을 확인 하였다.

0.7 wt% $Pt/Al_2O_3$는 전체표면적 중 1.0%만이 프로필렌을 화학흡착하는 활성점이 었으며 그 중 75%는 12.9 kcal/mole의 탈착활성화에너지를 가지며 25%는 14.7 kcal/mole의 탈착활성화에너지를 갖는다. 헤테로폴리산은 전체 표면적 중 6.9%의 면적이 활성점이며 프로필렌의 탈착활성화에너지가 5.24 kcal/mole이 되는 면적이 80%, 8.64 kcal/mole이 되는 면적이 20% 이었다.

## ABSTRACT

The temperature programmed desorption method was applied to the propylene-catalysts system in order to investigate the active sites of heterogeneous catalyst surface. From the desorption curves obtained, the existence of two different kinds of active sites on $Pt/Al_2O_3$ and heteropoly

acid was confirmed.

It was found that active sites of 0.7wt% $Pt/Al_2O_3$ occupy 1.0% of the total surface, 75% of which has 12.9 kcal/mole of the activation energy of propylene desorption, and 25% of which has 14.7 kcal/mole. The active site for propylene chemisorption on heteropoly acid was also found to be 6.9% of the total surface area, 80% of which has 5.24 kcal/mole of activation energy and 20% of which 8.64 kcal/mole for propylene desorption.

## 1. 서 론

흡착상태 및 흡착물질에 관한 연구는 촉매반응의 규명을 위한 중요한 과제이다. 특히 촉매표면의 활성점(Active site)에서 화학흡착과 반응이 일어날 수 있음이 알려진 후 활성점의 면적, 흡탈착활성화 에너지 및 활성점의 균일성 등이 연구되어 왔다. 탈착현상의 온도의존성 연구는 Smith Aranoff가 균일계 표면에 대한 탈착식을 제시함으로서 시작되어, Redhead 등은 진공 상태의 금속 filament에서 탈착하는 기체를 분석하여 탈착량을 측정하였으며 최대탈착온도와 탈착에너지의 관계식을 밝혔다. Cvetanovic과 Amenomya는 상압의 불활성 기체 흐름에서 탈착시킴으로써 연속적인 감지가 가능하며 외부에서 열을 가하여 비금속촉매에 대하여도 적용할 수 있는 탈착실험을 제안 하였다.[1~4]

TPD 법(승온탈착법)은 촉매표면에 화학 흡착하였던 기체가 일정하게 상승하는 온도의 분위기에서 탈착되는 것을 감지하여 온도와 탈착속도의 관계를 파악하는 실험방법이다. 본 연구는 프로필렌을 흡착제로 승온탈착법을 적용하여 0.7 wt% $Pt/Al_2O_3$ 촉매와 헤테로폴리산 촉매의 화학흡착 특성을 밝혔다.

## 2. 탈착활성화에너지의 관계식

고체촉매의 표면에서 일어나는 기체 물질의 흡착과 탈착속도식은 확산효과를 무시하여 다음과 같이 표시 될 수 있다.

$$r_d = -v_m\frac{d\theta}{dt} = v_m k_d\theta^n - k_a c(1-\theta)^{n'}$$

우변의 첫째 항은 탈착속도를, 두번째항은 기상에서 고체표면으로의 재흡착을 의미한다. 고체표면과 평형을 이루는 기상의 물질수지는 비슷한 형태가 된다.

$$FC = V_s v_m k_d\theta^n - V_s k_a C(1-\theta)^{n'}$$

위의 물질수지에서 재흡착이 무시되는 경우에는 우변의 두번째 항이 소거될 수 있다. 이는 실험조건에서 불활성기체의 유속을 크게하고 촉매층의 두께를 줄여 체류시간을 최소화하였다($F \gg V_s k_a(1-\theta)$). 또 기상의 농도는 촉매표면의 기체농도에 비하여 매우 작은 값이므로 재흡착은 무시될 수 있다. 탈착속도가 피복율에 1차인 계를 생각하면 촉매표면 및 기상의 물질수지는 다음과 같다.

$$-v_m\frac{d\theta}{dt} = v_m k_d\theta \tag{1}$$

$$FC = V_s v_m k_d\theta \tag{2}$$

탈착속도 상수는 Arrhenius 형태로 표시되고 온도상승속도는 Programmer에 의하여 일정하게 유지된다.

$$\frac{dT}{dt} = \beta = \text{constant}$$

그런데 감지되는 기상의 농도는 절대값보다 온도에 따른 곡선을 해석하기 위해 최대탈착온도에 주목한다. 최대탈착점에 대하여는 다음의 식으로 표시된다.

$$\frac{dc}{dT} = 0$$

또는

$$\frac{dc}{dT} = \frac{V_s v_m A}{F}\exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)\left\{\frac{d\theta}{dT} + \frac{Ed}{RT^2}\theta\right\} = 0 \tag{3}$$

$T = T_m(\theta = \theta_m)$에서

$$\frac{d\theta}{dT} + \frac{E_d}{RT^2}\theta = 0 \qquad (4)$$

로 된다.

(1)(2)(4)식을 결합하면 (5)식이 된다.

$$\exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right) = \frac{E_d\beta}{ART_m^2}$$

또는

$$2\ln T_m - \ln\beta = \left(\frac{E_d}{R}\right)\frac{1}{T_m} + \ln\frac{E_d}{AR} \qquad (5)$$

(5)식은 균일한 표면흡착에 대하여 탈착에너지, 온도상승속도 및 최대탈착온도의 관계를 보여준다.

많은 촉매들은 다른 탈착활성화에너지를 갖는 두 가지 이상의 활성점이 존재하며 따라서 이 경우에는 최대탈착온도는 두점 이상이 나타난다. 연속적으로 나타난 탈착곡선은 각각 독립적이며 흡착 형태가 다른 것으로 볼 수 있다.[8]

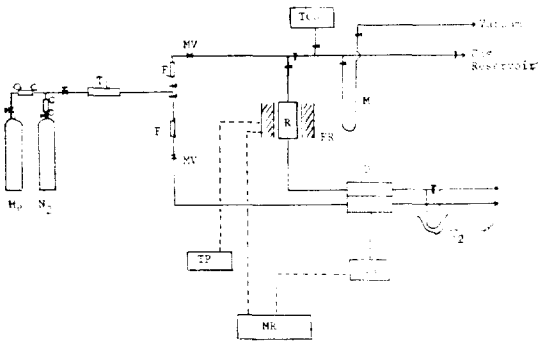
## 3. 실 험

### 3.1. 촉매의 제조 및 분석

헤테로폴리산(12-Molybdophosphoric acid)의 제조는 G.A. Tsidinos의 방법을 따랐다.[10,11] 생성된 결정은 공기건조한 후 분쇄하여 시료로 이용하였다. 0.7 wt%의 백금이 담지된 알루미나는 Amoco(미국)에서 제조된 것으로 직경 3 mm, 길이 5~10 mm의 펠렛 형태인데 분쇄하여 활성화한 후 이용하였다. 열분석 결과 $Pt/Al_2O_3$는 90~100°C에서 13% 포함된 수분이 모두 증발하며 700°C까지 열변화없이 안정한 형태로 존재한다. 헤테로폴리산은 70°C 103°C 116°C에서 각각 1.2.3차 탈수를 보이며 434°C에서 4차탈수와 함께 발열반응으로 구조가 파괴되었다. X선 회절분석($2\theta$, Cu-K$\alpha$)에서 $Pt/Al_2O_3$는 순수한 $\gamma$-$Al_2O_3$와 일치하였으며, 헤테로폴리산은 7~10°의 저각도에서 최대강도를 보이며 Keggin 구조의 특성치와 일치하였다.[14]

### 3.2. 실험장치

본 연구에 이용된 실험장치는 *Fig. 1.*에 나타나 있다. 주요 구성부분은 촉매의 흡착량 측정을 위한 BET 장치, 온도를 일정하게 상승시키기 위한 온도조절기와 불활성 기체에 포함된 탈착기체의 농도를 연속적으로 감지하기 위한 TCD (Thermal Conductivity Detector)의 세분으로 구성되어 있다.




$T_1$, Molecular Sieve and Silica gel Trap
$T_2$, Liquid Nitrogen Trap
*F*, Flow Meter
*MV*, Metering Valve
*TP*, Temperature Programmer
*FR*, Furnace
*R*, Reactor
*D*, Thermal Conductivity Detector
*TA*, TCD Adjustment Part
*M*, Manometer
*TCG*, Thermocouple Vacuum Gauge
*MR*, Multipen Recorder

**Fig. 1.** Schematic Diagram of Apparatus

유로계는 가스크로마토그라프에서 분석 Column이 제거된 상태와 비슷하다. 유로는 내경

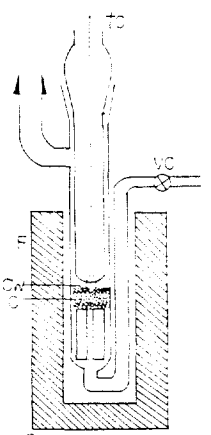



**Fig. 2.** Reactor;
TC: Themocouple, F:Furnace, VC Vacuum Cock, CW: Ceramic Wool
C: Catalyst

1 mm의 스테인레스관을 이용하여 지연시간을 최소화하였다. TCD Cell은 Yanaco(日本) 제품이며 70±0.1°C에서 항온을 유지했다. TCD Cell의 필라멘트 회로구성은 교차결선법을 택하였다.[9]

*Fig. 2.*는 흡착관의 상세도이다. 촉매의 상하에 Ceramic Wool을 얇게 덮어 유체나 진공흡입시 동반되지 않도록 하였다. Ceramic Wool에 흡착하는 프로필렌은 배기과정에서 모두 탈착하여 탈착곡선에 영향을 주지는 않았다. 시료의 양은 0.1~0.3 g으로 하여 충전하며 흡착관은 BET 장치 중의 시료관 위치에 연결되어 진공계와 유로계를 공통적으로 이용하였다.

### 3.3 실험방법

시료를 활성화시키기 위하여 $Pt/Al_2O_3$는 600°C에서 4시간, 헤테로폴리산은 350°C에서 2시간 동안 헬륨을 통과하였다. 시료를 냉각한 후 프로필렌을 주입하여 평형압력이 400~500 mm Hg에 이르도록하여 20 분간 흡착시킨 다음에 흡착된 기체중 물리흡착 또는 응축된 기체를 제거하는 배기 과정을 거쳤다. 배기 시간은 20~30 분인데 기록계의 TCD 응답이 기선을 유지할 때, 표면에 화학흡착된 기체만 남은 것으로 가정하고 온도를 상승시켜 탈착시켰다. 배기 온도는 최초에는 상온에서 실시하였고 탈착곡선이 나타나는 상황으로 보아 다른 활성점의 탈착곡선을 얻기위해 필요한 온도에서 실행했다. 헬륨의 유량은 시료배관에서 42~45 ml/mm, 기준배관에서 10 ml/min로 유지하였다. 탈착되는 기체는 액체질소 트랩에서 모아져 분석되었다.

## 4. 결과 및 검토

### 4.1. 프로필렌 흡착량

200°C로 가열하여 수분이 제거된 시료에 상온에서 프로필렌 흡착량을 BET 장치에 의하여 측정했다. *Fig. 3*은 이 결과이며 Freundlich 흡착등온식에 잘 일치하고 있다.[12,13]

· 0.7 wt% $Pt/Al_2O_3$의 경우

$\theta = 0.00382\ P^{1/1.735}$

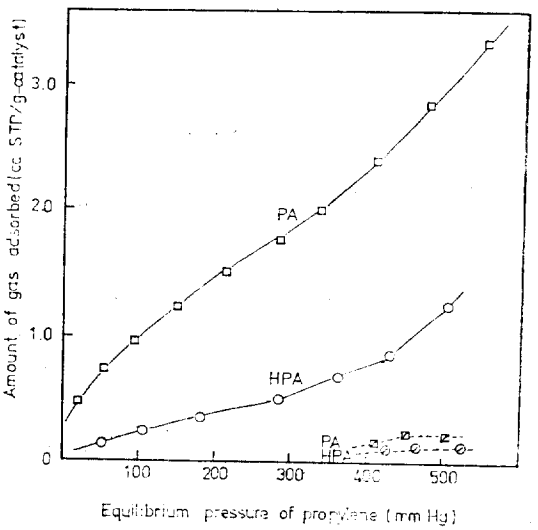



**Fig. 3.** Adsorption Isotherm of propylene at 20°C

· 헤테로폴리산의 경우

$\theta = 0.00185P^{1/1.061}$

액체질소 트랩에서 분석된 탈착량을 같은 표에 도시하여 흡착량과 비교하였다. 여기에서 흡착량의 일부 만이 화학흡착하는 것을 알 수 있으며 400~500 mmHg의 범위에서 흡착평형압력에 따른 탈착량의 차이는 거의 없었다.

### 4.2 0.7wt% $Pt/Al_2O_3$의 활성면적

상온에서 배기한 후의 탈착곡선이 *Fig. 4*에 나타나 있다. 110°C 근처에서 최대 탈착속도를 보이고 있다. 80°C 근처에서 보이는 변곡점은 소량의 異種 흡착점에 흡착된 프로필렌이므로 80°C에서 배기한 후 온도상승속도를 변화하여 최대탈착온도를 조사하였다(*Fig. 5*). 이 흡탈착계의 탈착반응은 1차반응이며 탈착 활성화에너지는 피복율에 무관하게 일정하다고 가정하였다.

탈착된 양으로부터 표면피복면적을 계산함에 있어서 프로필렌 한 분자가 차지하는 면적은 Hexagonal Close Packing으로 가정하여, 프로필렌의 투시면적($\alpha$)은 $28.619 \times 10^{-16}cm^2$로 하였다.[12,13] (5)식에 따라 그래프를 그리고 최소자승법에 의하여 기울기와 절편으로 부터 탈착활성화에너지와 frequency factor를 계산하여 각각 12.9 kcal/gmole 및 $1.029 \times 10^7 min^{-1}$를 얻

**Tabel. 1.** Results for the Ist Peak of 0.7wt% $Pt/Al_2O_3$

| $\beta$ (°C/min) | $T_m$ (°C) | $\frac{1}{T_m(K)}\times 1000$ | $\ln\frac{T_m^2(K)}{\beta(°C/min)}$ | Amount of gas desorbed | coverage(%) | Equilibrium Pressure(mmHg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10.3 | 110 | 2.611 | 9.564 | 0.027 | 1.04 | 507 |
| 13.2 | 116 | 2.571 | 9.347 | 0.032 | 1.07 | 455 |
| 16.1 | 119 | 2.551 | 9.164 | 0.031 | 0.9 | 410 |

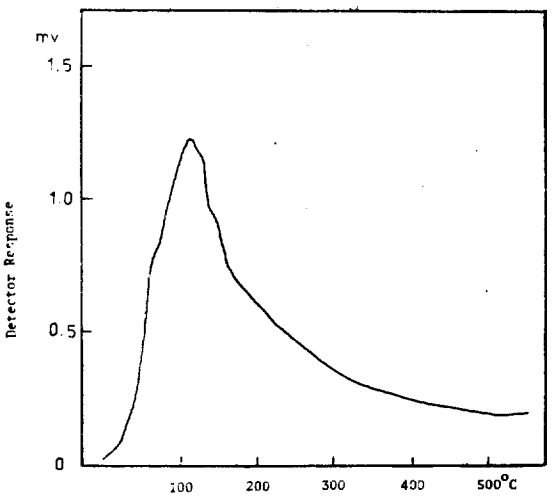



**Fig. 4.** Desorption Chromatogram of Propylene on 0.7 wt% $Pt/Al_2O_3$

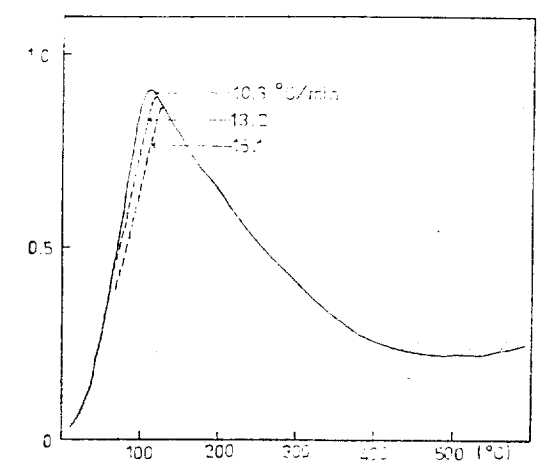



**Fig. 5.** Desorption Chromatogram on 0.7 wt% Pt/$Al_2O_3$ after Evacuation at 80°C

었다.

또 다른 탈착활성화에너지를 갖는 활성점을 확인하기 위해 130°C에서 배기한 후 승온탈착하였다. 200°C 근처에서 완만한 탈착곡선을 보였

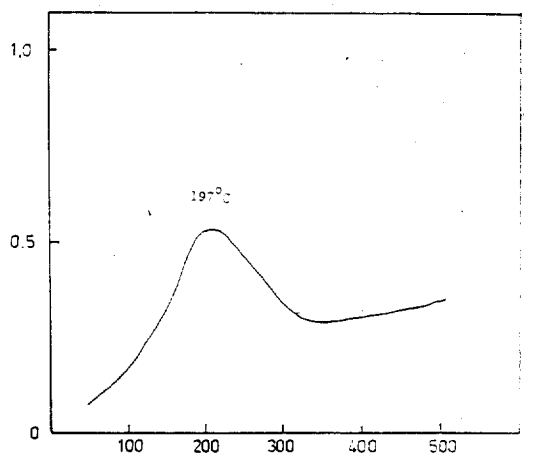



**Fig. 6.** Desorption Chromatogram of Propylene on 0.7 wt%$Pt/Al_2O_3$

으며 온도상승속도를 변화하여 반복하였다. 그러나 탈착량이 적고 곡선이 완만하여 정확한 최대점을 읽기 어려웠고 결과도 Redhead 식에 선형관계를 만족하지 않았다. 따라서 일정한 촉매표면에서 각 활성점에 대한 frequency factor A는 같다고 보아[6], 첫번째 탈착곡선의 A 값을 적용하였다. 즉 *Fig. 6*의 결과에서

$$\exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right)=\frac{E_d\beta}{1.029\times 10^7 RT_m^2}$$

이 되어 $\beta$와 $T_m$의 실험치에서 시행착오법으로 $E_d$가 계산되어 14.7 kcal/gmole을 얻었다.

### 4-3 헤테로폴리산의 활성면적

같은 과정을 헤테로폴리산에 대하여 실행하였다. *Fig. 7*은 상온에서 배기 한 후 얻은 탈착곡선이다. 100°C 근처에서 최대탈착 보이고 있어 80°C에서 evacuation하여 온도상승속도를 변화시켜 실행하였다.(*Fig. 8*)

(5)식에 적용하여 그래프를 그려 구한 탈착활

**Table. 2.** Results for the 1st Peak of HPA

| $\beta$ (°C/min) | $T_m$ (°C) | $\frac{1}{T_m(K)}\times 100$ | $\ln\frac{T_m^2(K)}{\beta(°C/min)}$ | Amount of gas desorbed($cm^3$ at STP) | Coverage(%) | Equilibrium Pressure(mmHg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 13.3 | 103.5 | 2.656 | 9.274 | | | |
| 15.0 | 112 | 2.597 | 9.198 | 0.016 | 5.34 | 430 |
| 17.9 | 115.5 | 2.574 | 9.040 | 0.027 | 9.02 | 525 |
| 20.0 | 122 | 2.532 | 8.962 | 0.019 | 6.35 | 472 |

성화에너지는 5.24 kcal/gmole 이었다.

또 다른 탈착활성화에너지를 갖는 활성점을 찾기 위해 130°C에서 배기하여 승온탈착한 결과 180~200°C 근처에서 최대탈착속도를 보였으나 온도상승속도를 변화시켜 반복실험한 결과 (5)식에 의한 도시에서 선형관계를 이루지 않아 4.2와 같은 방법으로 *Fig. 9*의 결과를 이용하여 첫번째 탈착곡선의 A 값을 적용하여 $E_d$를 계산하여 8.64 kcal/gmole 을 얻었다.

### 4.4 탈착기체의 분석

액체질소 트랩에 모아진 탈착기체는 가스크로마토그라프에 의한 분석으로, 탈착기체 중에 포함된 프로필렌 외의 기체는 $Pt/Al_2O_3$의 경우 2~3%, 헤테로폴리산의 경우 4~5%가 포함되어 뚜렷한 반응성은 없었다. $Pt/Al_2O_3$의 활성면적이 다른 방법으로 연구된 알루미나의 활성면적 보다 작게 측정된 것은 액체질소 트랩에서 Carrier gas에 동반하여 유출된 프로필렌의 영향으로 추정된다.[6,7,8]

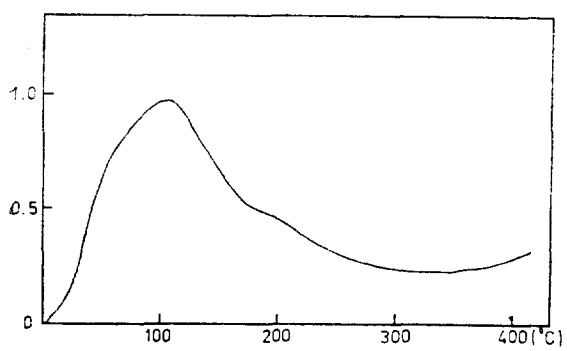



**Fig. 7.** Desorption Chromatogram of propylene on Heteropoly Acid.

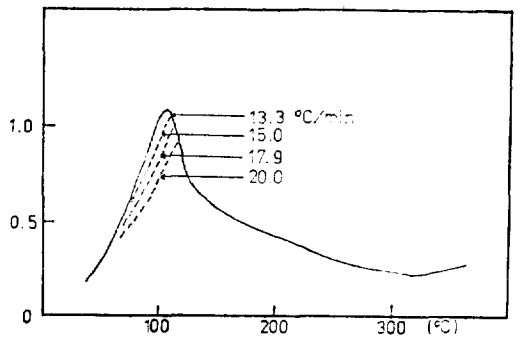



**Fig. 8.** Desorption Chromatogram on Heteropoly Acid after Evacuation at 80°C

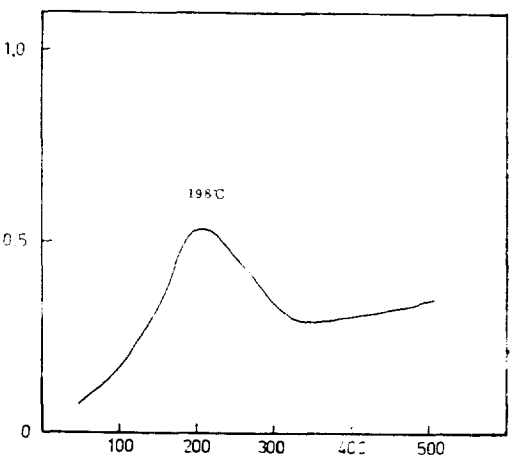



**Fig. 9.** Desorption Chromatogram of Propylene on HPA

## 5. 결 론

0.7 wt% $Pt/Al_2O_3$ 촉매는 비표면적이 151.3 $m^2/g$ 이었으며 전체 표면적 중 0.9~1.1% 만이 프로필렌을 화학흡착 시키는 활성점이었다. 그 중 약 75%는 12.9 kcal/g mole, 25%는 14.7 kcal/gmole의 탈착활성화에너지를 갖는다.

헤테로폴리산($H_3PMo_{12}O_{40}\cdot xH_2O$)의 비표면적은 11.5 $m^2/g$ 인데 그 중 5~9%의 면적이 활성점이며 프로필렌의 탈착활성화에너지는 활성면적 중 80%가 5.24 kcal/gmole, 20%가 8.64 kcal/gmole 이었다.

## 사용 부호

$A$ 탈착속도상수($k_d$)의 frequency factor, $min^{-1}$
$C$ 기상의 농도, gmole $cm^{-3}$
$E$ 탈착활성화에너지, kcal $gmole^{-1}$
$F$ 불활성기체의 유량, $cm^3$ $min^{-1}$
$k_d$ 탈착속도상수, $min^{-1}$
$k_a$ 재흡착속도상수, $cm^3$ $g\text{-}cat^{-1}$ $min^{-1}$
$n$ 탈착속도의 차수
$n'$ 재흡착속도의 차수
$P$ 흡착평형압력 mmHg
$R$ 기체상수, $1.987 \times 10^3$ kcal $gmol^{-1}K^{-3}$
$r_d$ 탈착속도, gmole $min^{-1}$ $g\text{-}cat^{-1}$
$T$ 촉매의 절대온도, K 또는 °C
$T_m$ 최대탈착온도, K 또는 °C
$t$ 온도상승시간, min
$V_s$ 고체상의 체적, $cm^3$
$v_m$ 고체상의 단위체적당 최대흡착량, gmole $cm^{-3}$
$\alpha$ 분자의 투시면적, $cm^2$
$\beta$ 온도상승속도, °C $min^{-1}$
$\theta$ 피복율
$\theta_m$ 최대탈착속도에서의 피복율

## 참 고 문 헌


1. Y. Amenomiya, J. Phys. Chem., 68(1964), 52.
2. E.E. Ibok and D.F. Ollis, J. Catal., 53 (1980), 391.
3. J. Kondo, T. Uchijima and Y. Yoneda, Bull. Chem. Soc. Japan, 40(1967), 1040.
4. Y. Tokora, etc, Bull. Chem. Soc. Japan, 51(1978), 85.
5. Y. Amenomiya and R.J. Cvetanovic, J. Phys. Chem., 67(1963), 144
6. Y. Amenomiya and R.J. Cvetanovic, J. Phys. Chem., 67(1963), 2046.
7. Y. Amenomiya and R.J. Cvetanovic, J. Phys. Chem., 67(1963), 2705
8. J.M. Thomas and W.T. Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalyst," Academic Press, London, 1967, p. 67.
9. M. Dimbart, P.E. Parter, and F.H. Stross, Anal. Chem., 28(1956), 291.
10. G.A. Tsigdinos, Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten, Climax Molybdenum Bull. cdb-12a(1969).
11. G.A. Tsiginos, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 13(1974), 267.
12. S. Brauner, P.H. Emmett., and E. Tell, J. Am. Chem. Soc., 60(1938), 309
13. J.R. Anderson, "Structure Metalic Catalysts," Academic Press, London, 1975. p. 289
14. 이화영, 화학공학, 17(5), 1979, 317.


## 감 사

본 연구는 문교부 학술연구비의 지원으로 행해진 것으로 문교부 당국에 심심한 감사를 드립니다.