

## 백금담지촉매의 금속-담체 상호작용

김재창 · 나병기 · 이태진\* · 김영걸

한국과학기술원 화학공학과

\*영남대학교 공과대학 화학공학과

(1984년 11월 12일 접수, 1984년 12월 14일 채택)

## A Study of SMSI in Supported Pt Catalysts.

Jae Chang Kim, Byung Ki Na, Tae Jin Lee\* and Young Gul Kim

Department of Chemical Engineering, KAIST, P. O. Box 150,  
Chongyangni Seoul 131, Korea

\*Department of Chem. Eng. Yeungnam University Gyongsan 632, Korea

(Received 12 November 1984; accepted 14 December 1984)

### 요 약

백금을 담지시킨  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  담체 촉매의 금속과 담체간의 강한 상호작용(Strong Metal-Support Interaction)을 연구하기 위해서 수소 흡착 실험과 반응기구가 다른 두 반응 즉 사이클로헥센의 수소화 반응과 사이클로헥산의 탈 수소화 반응이 수행되었다. 실험결과 고온에서 수소 처리되어 환원이 가능한 촉매에서는 담체의 환원에 의한 흡착 억제 현상과 함께 환원된 담체로부터 담지 금속으로의 전자이동이 가능해져서 흡착된 반응물의 자체 결합력이 약화된다는 것을 밝힐 수 있었다.

**Abstract**—Hydrogen chemisorption and two reactions with different mechanisms were carried out to investigate the effects of SMSI (Strong Metal-Support Interaction) in platinum catalysts supported on titania,  $\gamma$ -alumina, and silica.

From the experimental results, we can suggest the mechanism of SMSI with two controlling steps, a suppression of adsorption and a weakening effect of bond strength in adsorbate. The mechanism is based on the reduction of supports resulting in a flow of electrons from the reduced supports to the platinum.

### 서 론

금속 담지 촉매란 불균일상 촉매로서 넓은 표면적을 가진 담체에 금속을 분산시킨 촉매로서 금속이 귀금속일 경우 경제적인 것 뿐 아니라 생성물과의 분리등에도 유리한 촉매이다. 근래에 Tauster [1~3] 등에 의해서 보고된 바 있는 담체와 담지된 금

속간의 상호작용은 전처리 조건과 담체의 종류에 따라서 여러가지 흥미있는 현상을 보여주고 있다.

즉  $\text{TiO}_2$ 에 담지된 VIII족 귀금속 촉매의 상온 화학흡착실험에 있어서 200℃에서 환원시킨 촉매는  $\text{H}_2$ , CO의 정상적인 화학 흡착량을 가지는데 반해서 500℃에서 환원시킨 촉매는 화학흡착이 거의 일어나지 않고 있으며 이때 500℃에서 환원된 촉매를

500℃ 산소처리한 후 400℃ 환원을 거치면 다시 본래의 화학흡착능력을 회복하게 되는데 이는 TEM이나 X-ray 연구에서 밝혀진 바와 같이 금속 입자의 크기 변화에 기인한 것이 아니고 금속과 담체간에 일련의 상호 작용 때문일 것이라 생각되며 이러한 현상을 SMSI(Strong Metal-Support Interaction)라고 한다. 많은 연구[4~16]가 SMSI의 원인은 담체의 환원에 의한 금속과 담체의 결합 또는 금속의 구조적 변화에 기인한다고 밝히고 있으나 확실한 원인은 아직 밝혀지지 않고 있다. 본 연구에서는 고온에서 환원된 촉매의 흡착능력 변화를 관찰하기 위해서 수소와 CO의 흡착실험이 행하여졌고 반응물의 흡착능력이 환원도에 많은 영향을 끼치는 사이클로헥센의 수소화 반응을 수행하였다. 또한 반응에 영향을 주는 흡착 이외의 다른 인자를 관찰하기 위해서 사이클로헥산의 탈 수소화 반응을 수행하였는데 이 반응은 흡착 이외에도 흡착된 반응물로 부터 수소를 떼어내는 단계를 가지고 있어서 흡착물 자체 결합력과 관련이 있게 된다.

## 실험방법

### 1. 촉매제조

TiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>를 담체로 이용하고 염화

백금산 용액(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O)을 이용하여 2 wt%의 백금 담지 촉매를 impregnation 방법에 의해서 제조하였다. 제조된 촉매는 45~60메쉬 크기이고 완전 건조된 후 전기로에서 산소를 통하면서 1시간 동안 400℃에서 처리된 후 같은 온도에서 5시간 동안 수소로 처리되었다.

### 2. 수소흡착실험

흡착 실험은 capacitance manometer를 부착한 B-ET 장치로 행하였으며 sample port는 고온에서 견딜수 있도록 수정관으로 제조하였고 재현성을 위해서 2 번이상의 실험을 거쳤다. 촉매는 rotary pump를 이용해서 진공으로 뽑으면서 300℃에서 1시간 동안 수분이 제거되었고 이후 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매는 300℃에서 이외의 다른 촉매들은 400℃에서 2시간 동안 수소처리되었다. 전처리된 촉매는 실험에 필요한 온도로 조정되어 각각 1시간씩의 환원과 diffusion pump를 이용한 진공( $6 \times 10^{-7}$  torr) 과정을 거쳐서 25±3℃에서 흡착 실험이 행하여졌다.

분산도의 측정방법은 H/Pt의 비를 1로 가정하고 [17, 18, 19] 분산도를 Pt/Pt(total atoms)로 생각하여 화학 흡착된 수소의 양으로 측정했고 화학 흡착된 수소량은 촉매 전체에 흡착된 수소량에서

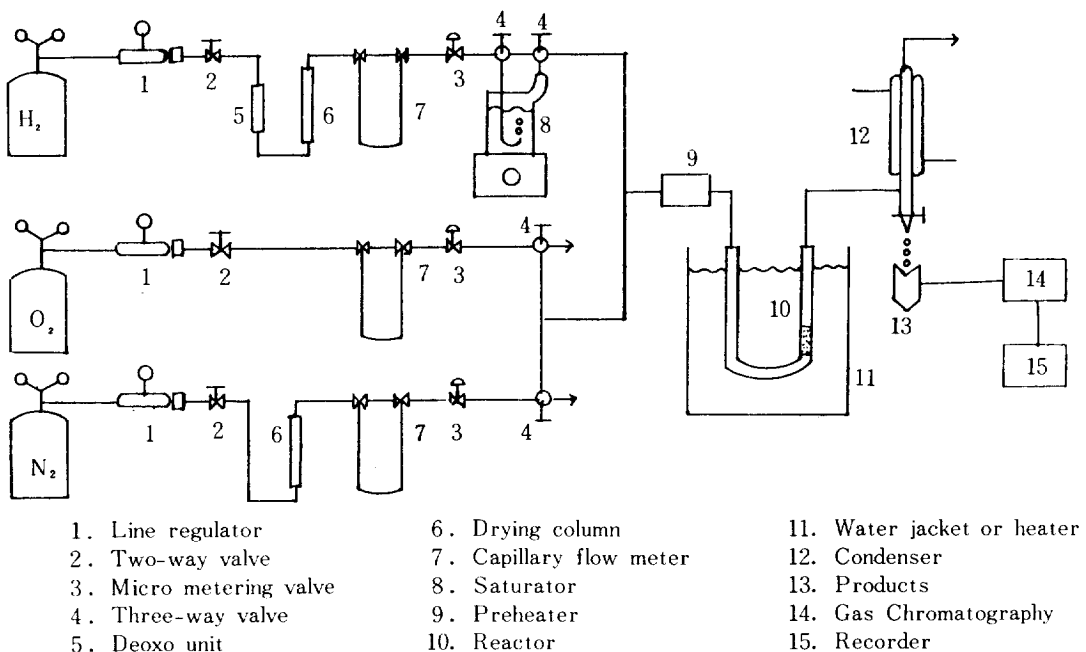


Fig. 1. Experimental apparatus.

담체에 물리 흡착된 수소량을 제거함으로써 얻어졌다.

### 3. Cyclohexene의 수소화 반응과 Cyclohexane의 탈 수소화 반응

실험 장치는 Fig. 1에 나타나 있으며 반응기는 U형의 미분 반응기가 이용되었고 수소화 반응일 경우 산소 trap과 molecular sieve를 거쳐 정제된 수소가 saturator를 거쳐 질소로 희석된 후 반응기로 도입되었다. saturator의 온도를 조정하여 반응물과 수소의 비율을 조정하였고 45~60 메쉬의 quartz로 희석되어 있는 촉매층은 원하는 온도에서 산화·환원의 전처리를 1시간 동안 반응기내에서 행하였으며 60°C의 온도에서 반응이 진행되었다. 생성물은 얼음-메탄올 trap을 이용해서 15분 간격으로 취해서 GC로 분석되었다. 탈수소화 반응에서는 cyclohexane을 포함한 반응물을 반응기로 도입시키기 전에 300°C로 예비가열하여 반응기로 도입했으며 반응의 온도는 300°C에서 행해졌고 생성물은 얼음 trap을 이용해서 모았으며 다른 실험 조건은 수소화 반응과 동일했으며 이용된 column은 chromasorb W에 10% carbowax 20M을 입힌 것이

이용되었다. 수소화 반응의 생성물은 cyclohexane 이었고 탈 수소화 반응에서는 benzene이 생성되었다.

### 결과 및 고찰

SMSI 현상은  $\text{TiO}_2$  등과 같은 전이 금속의 산화물을 담체로한 귀금속 촉매에서 잘 나타난다고 알려져 있다. 본 연구는 이를 확인하고 기존의 저온 온도 구간뿐 아니라 800°C까지의 고온 구간에서의 현상을 관찰하기 위해서 수소흡착 실험을 행하였는데 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Pt/ $\text{TiO}_2$ 의 경우 SMSI 현상이 뚜렷이 나타나고 있다. 즉 고온에서 수소 처리된 촉매는 수소의 흡착이 없어지며 흡착능력이 거의 없어진 촉매를 500°C 산소처리 후 300°C 수소처리하면 수소흡착능력이 재발생하는 현상이 관찰되었다. 이때 고온에서 환원된 촉매의 흡착능력의 저하는 금속의 소결이나 문침에 의한 것이 아니라는 것이 X-Ray나 TEM 등에 의해 잘 밝혀져 있으며 [2] 또한 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매를 제외한 다른 촉매들의 흡착량의 증가는 귀금속의 재분산 영향이 아니라는 것이 Fig. 3에서 잘 나타난다. 즉 각 촉매의 산소처리 실험에서 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 500°C에서 산소처리한 후 400°C 환원을 거친 후의 수소흡착량은 300°C에서의 산소처리 촉매보다 많은데 이것은  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  담체 이외에서는 발견되지 않는 현상으로 500°C에서의 산소처리가 귀금속을 재분산시킨 것을 잘 나타내고 있다 [20]. 본 실험을 통해서 SMSI의 전형적인 현상을 확인할 수 있었고 이의 주된 원인은 아직은 확실할 수 없지만 담체의 환원에 의한 귀금속과 담체의 상호 작용에 의한 것이라는 것을 예측할 수 있다. Pt/ $\text{SiO}_2$ 의 경우에는 800°C로 환원 후에 500°C에서 산소처리를 하면 분산도가 별로 영향을 받지 않고 있다. 그러나 Pt/ $\text{SiO}_2$  촉매를 이용해서 수소화 반응을 시킬 경우 900°C에서 환원시킨 촉매의 전화율보다 900°C 환원 후 500°C로 산소처리했을 때 전화율이 높다는 것을 관찰할 수 있었다 (Fig. 5). 800°C와 900°C의 환원 후에 나타나는 위와 같은 차이는 다음과 같은 사실을 암시하고 있다. 즉  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{SiO}_2$ 가 환원 가능한 온도 구간이 다르며  $\text{SiO}_2$ 는  $\text{TiO}_2$ 보다 환원 가능한 온도 구간이 높아서 SMSI의 파괴에 의한 재생능력

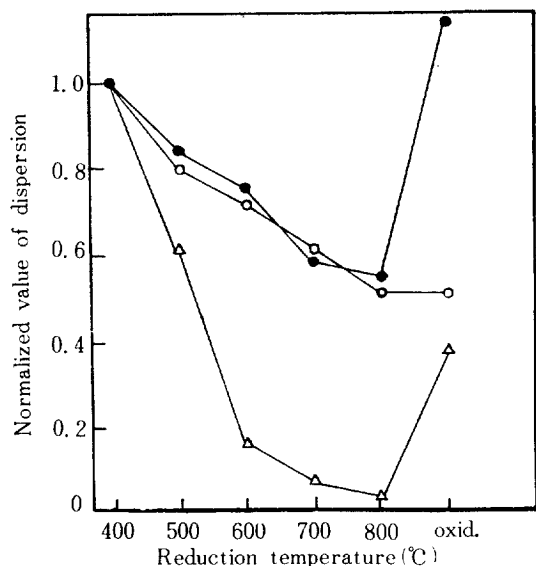


Fig. 2.  $D/D_0$  of Pt/ $\text{TiO}_2$  (Δ), Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (●), Pt/ $\text{SiO}_2$  (○) as a function of reduction temperature. Oxid. is oxidation at 500°C followed by reduction at 400°C.

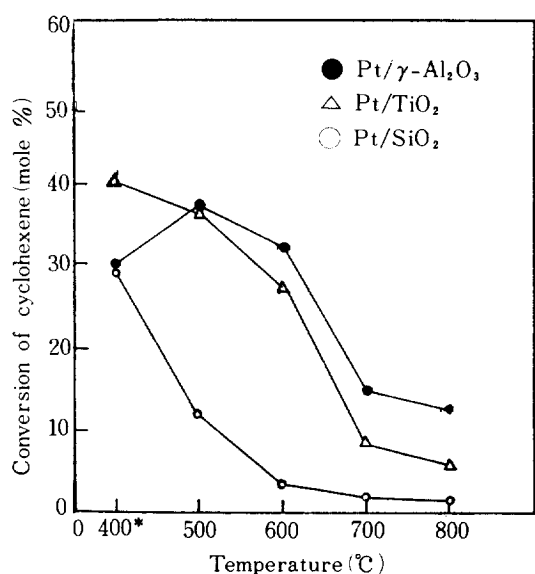


Fig. 3. The activities of catalysts in hydrogenation of cyclohexene as a function of oxidation temperature. \* is reduction at 400°C only and others are oxidation at given temperature followed by reduction at 400°C.

의 차이를 나타낼 수 있는 것이다. 또한 소결등의 원인에도 불구하고 800°C에서 환원된 촉매의 산소처리후의 흡착량이 별로 영향을 받지 않는다는 것은 (Fig. 2) 800°C에서 SiO<sub>2</sub>담체의 환원이 약간은 이루어졌다는 것을 보여주며 그 환원 정도가 매우 적어서 SMSI 파괴에 의한 재생 능력이 적다는 것을 알 수 있고 900°C 이상에서 SiO<sub>2</sub>는 환원이 좀더 진행되어서 (Fig. 5) 수소화 반응에서 TiO<sub>2</sub>와 유사한 현상을 보여주는 것이라 생각되며 이러한 반응 실험 결과는 Martin등의 실험과 잘 일치하고 있다. [12, 21, 22].

본 실험에서는 SMSI하에서 흡착능력 이외에 반응의 특성에 따라서 반응의 활성에 미치는 SMSI의 현상을 관찰하기 위해서 반응기구조적으로 상반되는 cyclohexene의 수소화 반응과 cyclohexane의 탈수소화 반응이 진행되었다. 수소화 반응은 수소와 cyclohexene이 촉매의 활성점에 흡착해서 두 흡착물사이의 반응으로 [23] 흡착이 중요한 역할을 하는 반응이다. 이에 반해서 탈수소화반응은 반응물의 흡착 이외에 흡착된 cyclohexane에서 수소를 떼어

내는 단계가 중요한 지배기구가 되고 있다. 수소화 반응의 경우 Pt/TiO<sub>2</sub>촉매는 Fig. 4에서 보듯이 수소흡착실험과 비슷한 온도구간에서 SMSI 현상을 잘 나타내고 있다. 즉 수소화 반응을 지배하는 기구가 흡착과 관련이 깊고 SMSI하에서 활성도의 감소는 수소흡착 억제현상에서와 같이 반응물의 흡착억제에서 기인된다고 볼 수 있다. 이 실험은 온도 구간을 900°C까지 환원 온도를 증가시켜 실험이 행하여 졌으며 특히 900°C 환원후 산소 처리된 촉매에 대한 연속적인 실험으로 다시 800°C까지 환원한 후 산소처리를 하면 새로운 촉매로 바꾸지 않았는데도 불구하고 산소처리에 의한 전환율의 증가는 이전의 900°C에서 산소처리 후의 증가량보다 크다는 것을 알 수 있었다. 이로부터 TiO<sub>2</sub>담체는 800°C 이하에서 이의 충분한 환원이 진행되었다는 것을 밝힐 수 있었다. Fig. 5에서 Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Pt/SiO<sub>2</sub>에 대한 전환율을 나타내었다. Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 재분산 현상을 뚜렷이 나타내고 있으며 Pt/SiO<sub>2</sub>의 경우 앞에서 언급한대로 산소처리에 의해 전환율의 증가를 보여주고 있다. 계속된 실험에서 다시 900°C로 환원해서 25°C로 부터 온도를 올리면서 산소처리를 하였는데 상온에서도 전환율이 증가하였으며 400°C에서 최고 전환율을 나타내었다.

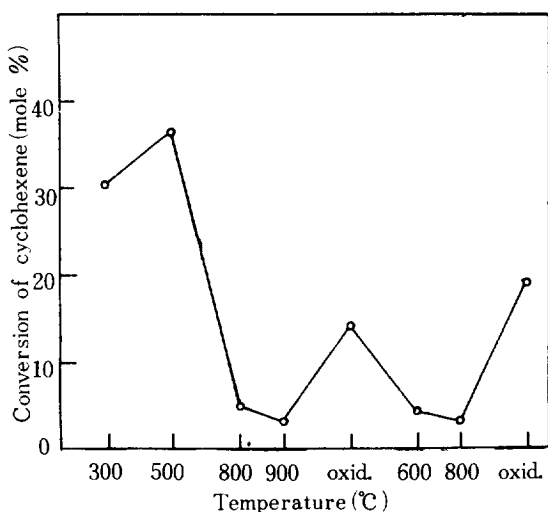


Fig. 4. The activity of Pt/TiO<sub>2</sub> in hydrogenation of cyclohexene as a function of reduction temperature. Oxid. is oxidation at 500°C followed by reduction at 400°C.

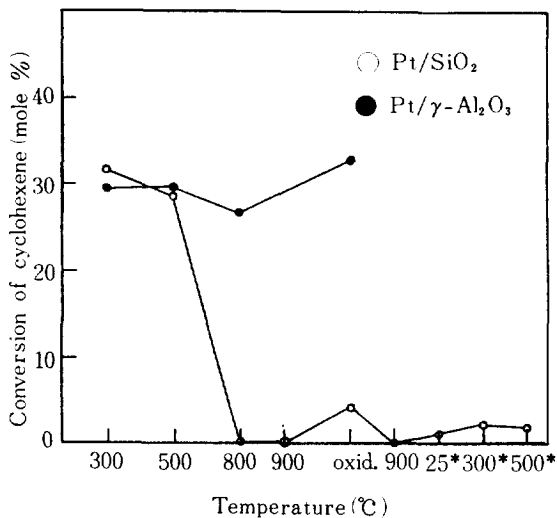


Fig. 5. The activities of Pt/SiO<sub>2</sub> and Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in hydrogenation of cyclohexene as a function of reduction temperature. Oxid. is oxidation at 500°C followed by reduction at 400°C. \* is oxidation at each temperature followed by reduction at 400°C.

탈수소화 반응의 경우에는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 TiO<sub>2</sub>의 SMSI현상 온도 구간이 수소화 반응의 500~600°C 구간에서 700°C 이상으로 상승하는 결과를 보인다. 즉 소결과 SMSI현상등의 원인에도 불구하고 TiO<sub>2</sub>를 담체로 한 촉매는 700°C 환원 온도까지 계속 활성도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 SiO<sub>2</sub>의 경우 수소화 반응에서 보여졌던 고온에서 환원된 촉매가 산화에 의해서 활성도가 증가하는 현상을 관찰할 수 없었다. 이러한 실험결과와는 수소화 반응과는 상반되는 점을 많이 보여주는데 일반적으로 전이금속담체의 경우 고온에서 환원이 가능한 TiO<sub>2</sub>와 같은 담체는 환원되어 TiO<sub>2</sub>에서 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3, 10] 등으로 구조적 변화가 일어날 수 있으며 이때 담체에서 담지된 금속에 전자가 이동되어지기 쉬운 상태에 놓이게 된다[11]. 이러한 상태에서 흡착된 물질이 받는 영향은 CO메탄화 반응의 연구에서 보고된 바 있다[24, 25]. 즉 CO메탄화 반응의 경우 700°C 정도의 고온에서 촉매를 환원시키면 그 활성도가 커지는데 이는 SMSI하에서 C와 O의 결합력이 약화되는 크기가 흡착억제현상을 능가하기 때문에 일어나는 현상으로 보이며 결과적으

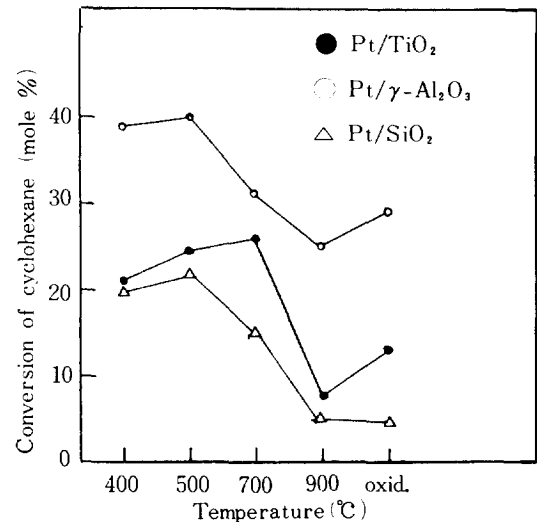


Fig. 6. The activities of catalyst in dehydrogenation of cyclohexene as a function of reduction temperature. Oxid. is oxidation at 500°C followed by reduction at 400°C.

로 메탄화 반응의 활성이 증가하게 되는 것으로 생각되어진다. 탈수소화 반응의 경우에도 SMSI하에서 물론 흡착억제 현상이 일어나지마는 CO 반응과 유사하게 탈 수소화 반응에 있어서 SMSI하에서는 C와 H의 결합력이 약화되리라는 것을 생각할 수 있으며 이는 탈수소화 반응의 활성도를 높이게 되는 결과를 낳을 것이다. 위와 같은 추론은 Fig. 6의 실험결과에서 잘 나타나고 있는데 TiO<sub>2</sub>의 경우 500~600°C 이상에서 SMSI현상이 관찰되며 흡착이 중요한 수소화 반응에서는 이 온도 구간에서 전형적인 SMSI현상을 보이지마는 탈수소화 반응과 같이 흡착된 물질의 결합력이 중요한 인자로 될 때 SMSI하에서 흡착 현상의 억제가 일어나지마는 이와는 상반되는 흡착물의 결합세기 약화라는 반대 작용이 동시에 일어남으로 해서 700°C까지 계속 활성도의 증가를 보여주고 있으며 이는 이 온도구간까지 결합세기의 약화가 흡착억제 현상의 영향보다 크게 미친다고 할 수 있다. SiO<sub>2</sub>의 경우도 마찬가지로 수소화 반응에서 보여지던 산화에 의한 활성도 증가가 탈수소화 반응에서는 안 보여지는 현상은 SMSI가 파괴되면서 흡착능력은 증가하나 SMSI하에서 크게 영향을 행사하던 결합력이 SMSI의 파괴에 의해서 다시 강해지기 때문에 활성도의

감소를 가져 오고 이 두 현상의 평형 상태 때문에 겉보기로는 수율이 증가하지 않는 것으로 보여진다.

## 결 론

1. SMSI현상은 담체의 환원에 의해서 일어나고 Pt/TiO<sub>2</sub>나 Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매에서 관찰되었듯이 그 기구는 반응물 혹은 흡착물질의 흡착억제와 흡착물의 자체 결합력 약화에 의해서 설명되어진다.

2. SMSI현상이 일어나는 온도구간은 촉매의 종류와 반응의 종류에 따라 변화하며 환원이 가능한 담체에서는 일반적인 현상으로 기대되며 흡착이 중요한 조건에서는 600°C 이상에서 흡착 이외의 인자가 영향을 끼칠때는 700°C 이상에서 관찰될 수 있다.

3. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우에는 재분산현상으로 활성도의 증가·흡착량의 증가를 설명할 수 있었다.

## REFERENCES

1. Tauster, S.J. and Fung, S.C.: J. Catal. **55**, 29 (1978).
2. Tauster, S.J., Fung, S.C. and Garten, R.L.: J. Amer. Chem. Soc. /100:1/, 170 (1978).
3. Tauster, S.J., Fung, S.C., Baker, R.T.K. and Horsley, T.A.: Science, **211**, 1121 (1981).
4. Horsley, J.A.: J. Amer. Chem. Soc., /101: 11/, 2870 (1979).
5. Vannice, M.A. and Garten, R.L.: J. Catal. **56**, 236 (1979).
6. Lee, B.U., Inoue, Y. and Yasumory, I.: Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 13 (1981).
7. Lee, B.U., Inoue, Y. and Yasumory, I.: Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 3711 (1981).
8. Burch, R. and Flambard, A.R.: React. Kinet. Catal. Lett. Vol. **17**, No. 1-2, 23 (1981).
9. Sexton, B.A., Hughes, A.E. and Foger, K.: J. Catal. **77**, 88 (1982).
10. Baker, R.T.K., Prestidge, E.B. and Garten, R.L.: J. Catal. **59**, 293 (1979).
11. Meriaudeau, P., Ellestad, O.H., Duaux, M. and Naccache, C.: J. Catal. **75**, 243 (1982).
12. Martin, G.A. and Dalmon, J.A.: React. Kinet. Catal. Lett. **16**, 325 (1981).
13. Den Otter, G. and Dautzenberg, F.M.: J. Catal. **53**, 116 (1978).
14. Dautzenberg, F.M. and Wolters, H.B.M.: J. Catal. **51**, 26 (1978).
15. Chung, Y.W. and Lo, W.J.: Somorjai, Surf. Sci. **64**, 588 (1977).
16. Demuth, J.E.: Chem. Phys. Lett. **45**, 12 (1977).
17. Gruber, H.L.: Phys. Chem. Vol. **66**, 48 (1962).
18. Freil, J.: J. Catal. Vol. **25**, 149 (1972).
19. McVicker, G.B., Baker, R.T.K., Garten, R.L., and Kugler, E.L.: J. Catal. Vol. **65**, 207 (1980).
20. Lee, T.J.: Ph.D. Thesis, KAIST (1983).
21. Chen, M. and Schmidt, L.D.: J. Catal. **55**, 348 (1978).
22. Martin, G.A., Dutartre, R. and Dalmon, J.A.: React. Kinet. Catal. Lett. Vol. **16**, No.4, 329 (1981).
23. Gonzo, E.E. and Boudart, M.: J. Catal. **52**, 462 (1978).
24. Vannice, M.A.: J. Catal. **74**, 199 (1982).
25. Vannice, M.A., Wang, S.Y. and Moon, S. H.: J. Catal. **71**, 152 (1981).