

CO 수소화반응에서 철담지 모더나이트의 촉매특성 연구

이영섭 · 윤현기 · 정종식 · 김영걸

포항공과대학 화학공학과,
산업과학기술연구소 화공부
(1989년 3월 17일 접수, 1989년 6월 20일 채택)

Catalytic Properties of Mordenite-Supported Iron Catalysts for the CO Hydrogenation

Young S. Lee, Hyun G. Yoon, Jong S. Chung, and Young G. Kim

Department of Chem. Eng., POSTECH and RIST
(Received 17 March 1989; accepted 20 June 1989)

요 약

철담지 제올라이트 촉매가 Fischer-Tropsch 반응에서 올레핀의 선택도에 영향을 주는 인자를 알아보기 위해 철이 담지된 모더나이트의 제조방법에 따른 촉매특성을 X-선 회절분석, CO 화학흡착, 산소적정, Electron spin resonance(ESR), Mössbauer spectroscopy(MES) 등으로 관찰하고, 반응활성 및 선택성과의 관계를 연구하였다.

철담지 모더나이트는 환원된 후 α -Fe₂O₃, 초상자성 산화물, Fe⁺² 및 Fe⁰로 구성되어 있으며, Fe⁰는 대부분 α -Fe₂O₃로부터 환원되었고 일부가 초상자성 산화물에서 환원되었다. 철담지 모더나이트에서 함침 과정 중 부분적으로 이온교환이 가능하였다. NaM에서는 HM에서 보다 철의 분산도가 좋고 강산점이 적어서 올레핀에 대한 선택도가 높게 나타났다. 2.5 Fe/NaM에 소량의 백금을 첨가함으로써 모더나이트 외표면에 초상자성 산화물을 보다 많이 생성시킬 수 있었다. 이러한 결과들은 올레핀 선택도가 Fe/HM < Fe/SiO₂ < Fe/NaM < Pt/Fe/NaM 순으로 증가하는 데 큰 영향을 주었다. 비교적 분산도가 좋은 Fe/NaM의 외표면을 실리콘으로 증착시킴으로써 올레핀 선택도를 더욱 증가시킬 수 있었다.

Abstract—Catalytic properties of mordenite-supported iron catalysts prepared by various methods were characterized by means of several measurement techniques such as CO chemisorption, oxygen titration, Mössbauer spectroscopy (MES) and Electron spin resonance(ESR). Based on the characterization results, catalytic activity and selectivity toward olefin in the CO hydrogenation reaction were explained. Iron-loaded mordenites showed various forms of iron particles upon reduction; α -Fe₂O₃, superparamagnetic oxide, ion-exchanged Fe⁺², and Fe⁰. The reduced iron came mostly from α -Fe₂O₃, and from superparamagnetic oxide in minor amount. Iron on Na-mordenite showed higher olefin selectivity than that on HM because of higher dispersion of iron particles and less hydrogen-donating acidic site on NaM. Small amount of platinum added to iron enhanced both the production and reduction of superparamagnetic oxide particles. Olefin selectivity in the CO hydrogenation increased in the order of Fe/HM < Fe/SiO₂ < Fe/NaM < Pt/Fe/NaM. Vapor deposition of silicon on the external surface of Fe/NaM also increased the olefin selectivity.

1. 서 론

최근 Fischer-Tropsch 반응의 기술개발 동향은 고부가가치의 chemical feedstock 을 합성하기 위한 방향으로 진행되고 있으며[1], 특히 저급올레핀(C_2-C_4)의 선택성을 향상시키기 위한 촉매개발 연구는 상업적인 가치에 있어서 주목받고 있다[2-4]. 이에 실용성있는 촉매로는 철담지 촉매가 가장 유망한 것으로 보이며[5], 촉매개발 측면에서 저급올레핀 선택성의 향상에 무엇보다 중요한 것은 고분산성의 미립자가 담지된 촉매를 개발하는 것이다. 지금까지 연구되어지고 있는 대표적인 담체의 종류로는 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , carbon, zeolite 등이 있으며, 이 중에서 최근에는 제올라이트를 이용한 연구보고가 많이 나오고 있다[3, 6-8]. 특히 Rao 등[3]은 Fe/K/silicalite 상에서 syngas($H_2/CO=1$)로부터 합성한 결과 저급올레핀의 선택성이 대단히 우수하다고 하였으나, C^{+5} 화합물이 50% 이상 생성되는 단점을 갖고 있었다. 그리고 Harry 등[7]은 담체의 종류에 따라 사슬이 긴 α -olefin의 선택성을 비교한 연구에서 Na-ZSM-5가 Na-mordenite 보다 우수하다고 하였으나, 저급올레핀 선택성에 있어서는 Melson[8] 등이 H-mordenite가 H-ZSM-5 보다 좋다고 하였다. 그러나 아직까지 syngas 반응에서의 제올라이트의 기능이나 역할 및 담지된 금속의 촉매적 특성에 대한 연구가 철담지 모더나이트에서는 상세히 보고되지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 모더나이트를 담체로 선택하여 이들의 세공구조 및 산성도의 차이점과 담지량의 변화, 백금담지, 실리콘 증착에 의한 구조적 변화 등이 syngas 합성반응에서 저급올레핀의 선택성에 미치는 영향을 고찰하고, 제조된 촉매의 특성을 관찰하기 위해 CO 흡착, X-선 회절분석, 산소적정, Electron spin resonance(ESR), Mössbauer spectroscopy(MES) 등으로 분석하였다.

2. 실험

2-1. 촉매

2-1-1. 담체

사용한 담체 중에서 제올라이트는 Tosho 사 제품의 JRC-Z-M10 으로 Na 형 모더나이트(이하 NaM 으로 표기)이고, SiO_2/Al_2O_3 몰비는 9.8, 비표면적은 $373 m^2/g$ 이며, 모더나이트의 결정크기는 약 $1 \mu m$ 이었다.

그리고 SiO_2 gel 은 Mallinckrodt 사 제품으로 60/100 mesh, 세공용적 $0.75 cc/g$, 비표면적 $480 m^2/g$ 의 규격을 갖고 있다.

2-1-2. 수소형 모더나이트 제조

상기 NaM 을 1N 염화암모늄 용액 속에 넣어 $80^\circ C$ 를 유지한 항온수조 내에서 16시간 방치한 후 상등액을 제거하고, 질산은용액으로 염소이온이 검출되지 않을 때까지 수차례 세척한 후 $120^\circ C$ 에서 3시간 건조하고 $500^\circ C$ 에서 5시간 소성시켰다. 이와 같은 과정을 4회 반복하여 수소형 모더나이트(이하 HM 으로 표기)를 제조하였다.

2-1-3. 철담지 촉매 제조

철담지는 incipient wetness 법으로 행하였다. 먼저 담체의 세공 용적을 계산하여 이에 상응하는 질산 철(Aldrich, 99.997%)용액을 $500^\circ C$ 에서 소성한 담체의 무게비로 일정량의 철을 함침시켰다. 이 과정을 거친 시료는 $50^\circ C$ 부터 $100^\circ C$ 까지 천천히 상승시키면서 건조하였다. 그 다음 $2^\circ C/min$ 승온속도로 $450^\circ C$ 까지 올려 건조공기 중에서 5시간 소성시켰으며, 금속담지량은 원자흡광분석기로 분석하였다. 모든 시료는 실험 전 환원처리과정으로 $450^\circ C$ 에서 수소의 유량을 $60 cc/min$ 속도로 15시간 처리하였다. 이상과 같이 제조된 촉매는 2.5 Fe/HM 과 같이 표기하였으며, 이때 2.5 는 담체 대비 2.5 wt%의 철담지량을 의미한다.

2-1-4. 백금담지 및 실리콘 증착 촉매 제조

제조된 촉매 중에서 2.5 Fe/NaM 을 선택하여 산화된 상태에서 H_2PtCl_6 (Aldrich, 99.995%)용액으로 백금을 함침시켜 주었다. 이때 담지량은 모더나이트에 대해 0.03%이며 Fe/Pt 원자비는 290이었다. 또한 chemical vapor deposition(CVD)법으로 실리콘 증착에 사용한 시약은 $Si(OCH_3)_4$ (Alfa, 98.0%)이었다. 먼저 산화상태의 2.5 Fe/NaM 을 $300^\circ C$ 에서 진공탈기 처리한 후 실온에서 silicon methoxide 를 증착시킨 후 공기 중에 방치하여 수분을 접촉시켰다. 이때 메틸기를 제거하기 위해 $350^\circ C$ 에서 1시간 산소로 산화시켜 주었으며, 이 촉매의 환원처리는 앞절과 같은 방법으로 하였다. 이와 같이 제조된 촉매는 2.5 Fe/NaM-Si 라고 표기하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 화학적 흡착 및 산소적정(oxygen titration)

일산화탄소의 화학적 흡착량 측정은 Micromeritics사의 Accusorb 2100E 를 이용하였다. 실험 전에 모든

촉매는 수소를 60 cc/min 유속으로 공급하면서 450°C에서 15시간 유지한 후 이 온도에서 1시간 진공 탈기처리하고 실온에서 흡착실험을 수행하였다. 일산화탄소의 흡착량은 50-400 torr 범위에서 약 15분 간격으로 측정하였으며, 비가역적 흡착량을 측정하기 위해 10분 탈기처리한 후 물리적으로 흡착된 가스를 제거하여 재실험을 수행하였다.

한편 산소적정은 flow system 하에서 수행하였다. 먼저 450°C에서 수소로 환원처리된 시료를 헬륨으로 1시간 purge 하고, 이 온도에서 pulse로 일정량의 산소를 촉매층에 포화될 때까지 주입하였다. 이때 촉매층을 통과한 산소는 TCD에서 분석되며 사용된 촉매량은 약 200 mg이었다. 환원된 철의 분율을 계산할 때 모더니이트 담체만의 산소 소비량을 보정하고 계산하였다.

2-2-2. MES 및 ESR

본 실험에서 사용한 Mössbauer spectrometer의 γ -ray source는 Rh 속에 들어있는 10 mCi Co(57) 동위원소로 되어 있으며, Mössbauer controller는 Austin Associates의 S-600이다. Source의 구동방식은 등가속도 방식이며, 흡수체를 통과하여 검출된 각 channel에 대한 count는 multichannel analyzer(MCA 7800, SEIKO EG and G)를 사용하여 데이터를 축적하고, 이와 같이 모아진 데이터는 computer에서 Lorentzian 분포곡선을 이용하여 fitting하였다. 실험은 in-situ cell을 이용하여 450°C에서 5시간 산화된 촉매와 450°C에서 15시간 환원시킨 촉매를 각각 실온에서 분석하였다.

한편 ESR은 Bruker사의 모델 ER 200D-SRC를 사용하였으며, 약 500 mg의 시료를 ESR cell(quartz tube, $\phi 4.7$ mm)에 넣어 142 K에서 360 K까지 측정온도를 변화시키면서 분광선을 얻었다.

2-2-3. XRD 및 ESCA

금속의 입자크기를 측정하기 위해 사용한 XRD(X-ray diffractometer)는 Rigaku DMAX-B이며, CuK α radiation(30 KV, 20 mA)을 이용하였다. 그리고 촉매표면의 화학적 조성을 분석하기 위해 사용한 ESCA(Electron spectroscopy for chemical analysis) 분석기기는 Perkin-Elmer 5400 \times PS spectrometer이며, X-ray source는 MgK α ($h\nu=1235.6$ eV)이다. 모든 촉매는 분석 전에 pellet으로 만들어 200°C에서 진공처리한 후에 측정하였으며, Perkin-Elmer 7700 data processor를 이용하여 실험결과를 분석하였다.

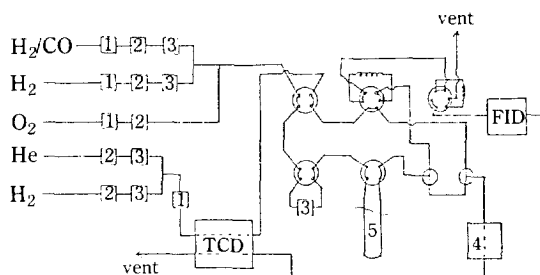


Fig. 1. Experimental system for activity and selectivity measurements.

1. Mass flow controller, 2. Deoxo trap, 3. SiO₂ trap, 4. SiO₂ column, 5. Pyrex reactor.

2-2-4. 반응실험

일산화탄소의 수소화반응을 수행하기 위한 반응장치의 개략도는 Fig.1에 나타내었다. 반응 전 모든 시료는 수소 기류하에서 2°C/min 승온속도로 450°C까지 상승시키고, 이 온도에서 15시간 유지한 후 반응온도까지 낮추어 CO/H₂=1인 혼합가스를 공급하였다. 반응물 공급속도는 30 cc/min이고, 촉매량은 약 1-2g이며, 반응온도는 280°C이었다. 가스크로마토그래피에 on-line으로 설치한 두 개의 sampler를 이용하여 반응 후 일정시간마다 생성물을 채취하여 분석하였다. 즉 생성물은 우선 TCD(1 cc loop, SiO₂ column)로 보내어 CH₄, CO, CO₂를 분석하게 되며, 동시에 FID(0.5 cc loop)에서는 hydrocarbon을 분석한다. TCD는 GOW-MAC사(Model 40-200) 제품이며, FID는 Hewlett-Packard 5890 GC를 사용하였고, column material은 C₂-C₄ 올레핀과 파라핀의 분리가 가능한 RSL-160 capillary column ($\phi 0.32$ mm \times 30 m, Alltech)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매특성

3-1-1. 흡착특성

Fe/HM과 Fe/NaM에 대해 실온에서 측정한 일산화탄소의 흡착등온선을 Fig.2에 나타내었다. 그리고 Table 1에는 각 촉매에 대한 흡착특성 결과를 나타내었다. 여기서 CO(ir)은 비가역적 흡착량을, CO(t)는 가역 및 비가역 흡착량을 합한 것을 의미한다. 금속의 평균 입자크기 $d[CO(t)]$ 는 철 원자의 평균 표면적을 $9.33 \text{ Å}^2/\text{Fe atom}$ 으로[9], Fe/CO 화학양론계수를 1로[10] 가정하여 CO(t)로부터 계산한 것이다.

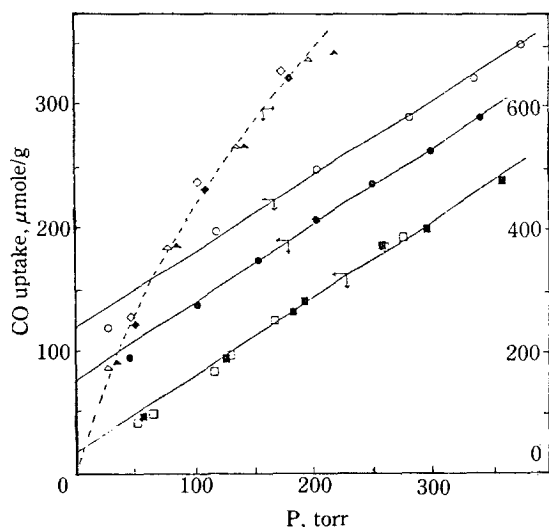


Fig. 2. CO adsorption isotherms for iron-mordenites:

○ ●; 2.5Fe/HM, △ ▲; 2.5Fe/NaM, □ ■; HM
◇ ◆; NaM, open keys; total adsorption isotherms, closed keys; reversible isotherms measured after evacuation for 10 min.

Table 1. Chemisorption and oxygen titration data for iron catalysts

Catalyst	2.5 Fe/HM	2.5 Fe/NaM	10 Fe/NaM	2.5 Fe/SiO ₂
CO(t)	103	ND	ND	45
CO(ir)	40	ND	ND	38
(μ mole/g cat)				
CO(ir)/CO(t)	0.4	—	—	0.8
d[CO(t)], (nm)	3.7	ND	ND	15.1
d(XRD) (nm)	ND	ND	28	
Reduction (%)	32	140	—	82

ND: can not be determined

CO(t): the amount chemisorbed irreversibly plus reversibly

CO(ir): irreversible CO

d(XRD): based on X-ray line broadening

표준시료로 사용된 2.5 Fe/SiO₂에서 Fe(110)의 X-선 회절 피크의 line-broadening으로부터 계산된 평균 입자크기는 12.6 nm이었으나, CO(t)로부터 측정된 값은 15.1 nm로써 비교적 비슷한 값을 보이고 있으며, 산소적정에 의한 환원도는 82%이었다.

그러나 2.5 Fe/HM 촉매에 대한 X-선 피크의 line-broadening으로부터의 입자크기는 철담지량이 낮을 뿐만 아니라 제올라이트 결정구조의 X-선 회절패

턴이 담지철의 그것과 겹치기 때문에 불행히도 분석할 수 없었다. 그러나 CO(t)로부터 추정된 입자크기는 3.7 nm로서 대단히 미세한 철입자로 판명되었으며 환원도는 32%로 아주 낮았다. 이 환원도는 다음 절의 MES 분석에 의해 계산된 32%와 잘 일치한다. 이와 같이 모더니이트에 담지된 철이 환원이 잘 안된 이유는 제올라이트의 결정 및 세공구조가 분산도 및 환원도에 큰 영향을 미친 것으로 간주할 수 있으며, 총 흡착량에 대한 비가역적 흡착량도 2.5 Fe/SiO₂에서 보다 상당히 낮은 것으로 보아서도 제올라이트 담체의 영향을 짐작할 수 있다.

Fe/NaM 촉매들은 Fig. 2의 점선으로 나타낸 바와 같이 2.5 Fe/HM과는 달리 우선 담체 자체의 CO 흡착량이 HM보다는 많고, 철입자의 비가역적 흡착량이 잘 구분되지 않을 뿐만 아니라 등온선도 분압에 따라 곡선으로 변해 외삽이 어렵기 때문에 입자크기를 측정하기가 불가능하였다. 그 뿐만 아니라 산소적정에 의한 환원도도 담지된 철이 환원될 수 있는 이론적인 최대치보다 40%나 많은 산소가 소비된 것으로 나타났다. 그러나 MES 결과에서 보면 환원도는 2.5 Fe/HM과 별 차이가 없는 37% 정도로 나타났다.

산소적정은 450°C에서 flow system 하에서 pulse로 촉매층에 통과시켜 산소가 촉매에 의해 소모되어 없어진 양을 TCD로 측정하였기 때문에 촉매 내의 탄화수소와 같은 불순물과 반응하여 추가로 없어진 양은 쉽게 분리가 가능한 데도 불구하고 실험오차 범위 내에서 탐지되지 않았다. 환원된 담체만의 산소적정 결과를 보면 SiO₂나 염으로 처리된 HM에서는 산소 소모량이 전혀 없었으나, NaM은 2.5% Fe의 15% 정도에 해당하는 산소 소모량을 보이는 것으로 보아 NaM에는 수소에 의해 환원될 수 있는 불순물이 많은 것을 알 수 있다. 따라서 Fe/NaM의 경우 수소환원시 Fe가 환원촉매로 작용하여 NaM에 존재한 불순물들이 모더니이트 담체만에서 보다 더 환원되어 산소적정시 Fe 기준으로 40%나 초과된 것으로 나타난 것이 아닌가 여겨진다. 아무튼 이 결과는 철담지량이 낮고 불순물이 많은 NaM에서는 철 입자크기나 환원도를 측정하는 것이 불가능하다는 것을 보여준다.

3-1-2. MES 및 ESR

전 절에서 밝힌 문제점을 해결하기 위한 방법으로 본 연구에서는 MES를 이용하여 철담지 촉매의 특성을 관찰하고자 하였다. Mössbauer effect라고 하는 것은 고체 원자핵이 저급 에너지의 γ -선을 흡수하여 되튀김이 없는 방출(recoil-free emission)이 되어 나타나는

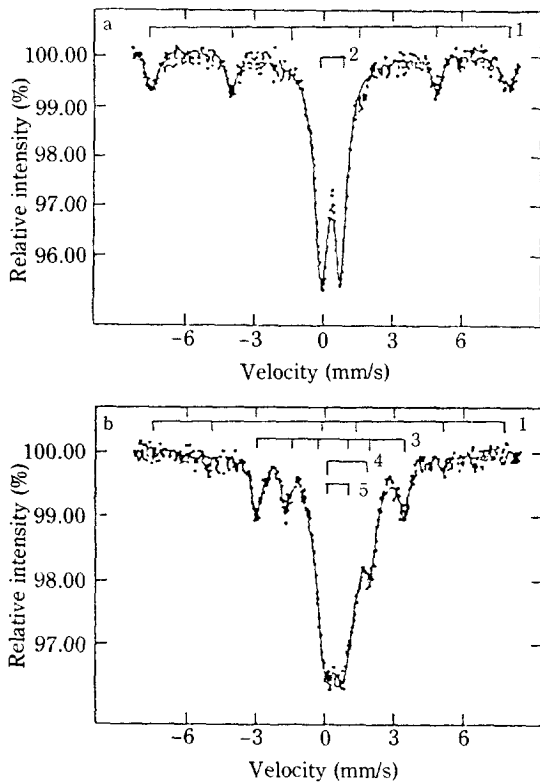


Fig. 3. The room-temperature Mössbauer spectra of 2.5Fe/NaM after a) O₂, 450°C, 5hr, b) H₂, 450°C, 15hr.

1) α -Fe₂O₃; 2) superparamagnetic oxide & Fe³⁺; 3) Fe⁰; 4) Fe²⁺; 5) superparamagnetic oxide.

현상을 말하는 것으로써 주로 철을 함유하는 고체물질의 화학적 상태변화와 같은 특성을 연구하는 데 많이 이용되고 있다[11].

Fig. 3은 2.5Fe/NaM의 산화 및 환원상태에 대한 Mössbauer spectra를 나타낸 것이다. 산화상태의 촉매는 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 six-line pattern과 spectrum 중앙부분에 나타나는 doublet peak가 중첩되어 있다. Six-line pattern의 isomer shift와 quadrupole splitting은 각각 0.34, -0.10 mm/sec이며, 이는 α -Fe₂O₃를 나타내는 것이다[12]. 그리고 central doublet에 대해 Kundig[13]는 Fe/SiO₂ 촉매상에서 10 nm 이하의 초상자성 산화물(superparamagnetic oxide)에 의한 피크라고 해석하였으며, 이러한 결과는 Lin[12]에 의해 Fe/Y zeolite에서도 관찰되고 있다. 그러나 이 doublet 피크는 Mössbauer parameter에서 Fe³⁺이온과 유사하기 때문에 피크상

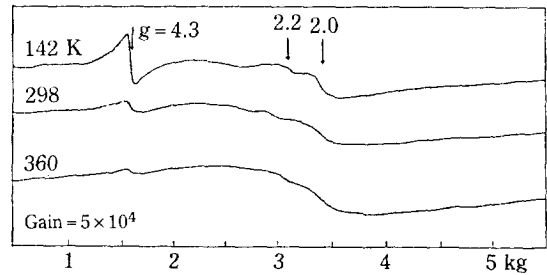


Fig. 4. ESR spectra of 2.5Fe/NaM measured at different temperatures after O₂, 450°C, 5hr.

에서 분리가 어려운 점이 있다.

따라서 여기서는 합침과정 중 Fe³⁺이온이 격자 내에 존재할 수 있는가 하는 점을 확인하기 위해 산화된 2.5Fe/NaM 촉매의 ESR spectrum을 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 모더나이트가 합성 당시에 불순물로써 존재하는 Fe³⁺이온은 (i) 제올라이트 격자(framework)상에 위치하는 경우($g=4.3$), (ii) 무정형 산화물이나 수산화물 형태로 침적된 상태($g=2.3$), (iii) 이온교환할 수 있는 site에 있는 경우($g=2.1$) 등과 같이 크게 3가지 종류로 구분하고 있다[14]. 그러나 본 연구에서 사용한 NaM은 철담지 전에 500°C에서 5시간 소성시켰으며, 이를 분석한 ESR에서는 이러한 signal을 전혀 얻을 수 없었으나, 철담지 촉매는 산화 후 Fig. 4에서 보는 바와 같이 g -value가 각각 4.3, 2.2, 2.0에서 3개의 signal이 나타나고 있다. 이러한 결과로부터 알 수 있는 것은 철담지 촉매에서 $g=4.3$ signal은 제올라이트 격자 내에 존재하는 이온이라기보다는 site의 위치는 다를지 모르지만 $g=2.0$ signal과 같이 이온교환성이 강한 성질을 갖고 있다고 할 수 있다[15, 16]. 측정온도가 증가함에 따라 intensity가 감소하는 상자성적인 특성이 이를 뒷받침하고 있다. 따라서 이상의 결과로 보아 합침법에 의해 제조한 철담지 촉매는 부분적으로 이온교환이 가능하다고 할 수 있으며, 이로부터 Mössbauer spectrum상의 central doublet은 초상자성 산화물과 이온교환에 의해 생성된 Fe³⁺이온의 중첩된 피크라고 판단된다.

Fig. 3(b)에 나타낸 환원된 2.5Fe/NaM에서는 환원이 안된 상태로 남아있는 미립자의 초상자성 산화물과 α -Fe₂O₃가 있으며, 피크폭이 좁은 six-line pattern의 Fe⁰ metal과 doublet의 Fe²⁺이온이 보이고 있다. 이상과 같은 성분들은 Fig. 5에서 보는 바와

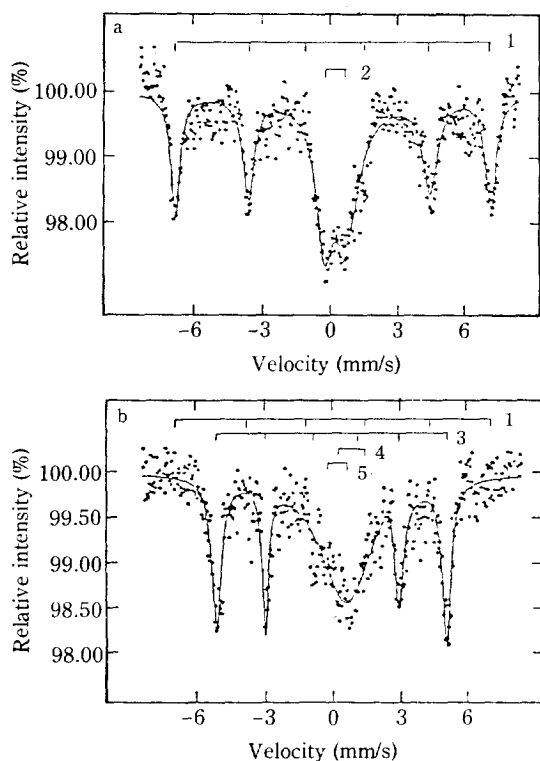


Fig. 5. The room-temperature Mössbauer spectra of 10Fe/NaM after a) O_2 , 450°C, 5hr, b) H_2 , 450°C, 15hr.

1) $\alpha-Fe_2O_3$; 2) superparamagnetic oxide and Fe^{+3} ; 3) Fe^0 ; 4) Fe^{+3} ; 5) superparamagnetic oxide.

같이 10Fe/NaM에서도 나타나고 있는 데, 차이점이 라고 하면 산화 및 환원상태에서 각 성분의 피크 면적 비가 다르다고 하는 점이다.

각각의 촉매들에 대한 MES의 분석결과들로부터 여러 가지의 철성분에 대한 피크면적을 초미세 자기장의 세기(hyperfine field strength)와 함께 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 산화 후 초상자성 산화물(superparamagnetic oxide; S.O.)과 Fe^{+3} 이온의 peak가 중첩이 되어 면적을 함께 나타내었다. 그러나 제올라이트에 이온교환된 Fe^{+3} 이온은 Fe^{+2} 이온과 가역적으로 산화환원이 가능하기 때문에[17], 이로부터 촉매 환원 후 나타난 Fe^{+2} 이온은 모두 Fe^{+3} 이온에서 환원된 것으로 가정할 수 있다. 따라서 초상자성 산화물과 Fe^{+3} 이온의 중첩 peak의 면적에서 환원 후 Fe^{+2} 이온의 면적을 빼면 산화 후 형성된 초상자성 산화물의 면적을 알 수 있으며 그 값은 별도로 괄호 안에 표시되어 있다.

Table 2. Mössbauer spectral parameters of iron-mordenites

Catalysts	Iron state	H* (KOe)	Relative area
2.5Fe/HM			
1) oxidized	α -Fe ₂ O ₃	450	0.49**
	S.O. and Fe ⁺³		0.51(0.16)
2) reduced	Fe [°]	318	0.32
	Fe ⁺²		0.35
	S.O.		0.16
	α -Fe ₂ O ₃		0.17
2.5Fe/NaM			
1) oxidized	α -Fe ₂ O ₃	480	0.38
	S.O. and Fe ⁺³		0.62(0.38)
2) reduced	Fe [°]	280	0.37
	Fe ⁺²		0.24
	S.O.		0.28
	α -Fe ₂ O ₃		0.11
10Fe/NaM			
1) oxidized	α -Fe ₂ O ₃	440	0.73
	S.O. and Fe ⁺³		0.27(0.14)
2) reduced	Fe [°]	318	0.71
	Fe ⁺²		0.13
	S.O.		0.08
	α -Fe ₂ O ₃		0.08
0.03Pt/2.5Fe/NaM			
1) oxidized	α -Fe ₂ O ₃	440	0.16
	S.O. and Fe ⁺³		0.84(0.68)
2) reduced	Fe [°]	318	0.69
	Fe ⁺²		0.16
	S.O.		0.11
	α -Fe ₂ O ₃		0.04

S.O.: superparamagnetic oxide

*: internal hyperfine field

** : relative area of S.O. alone

MES에 나타난 피크의 면적이 중량%에 비례한다는 가정하에[18] 종류가 다른 철들의 산화-환원시의 면적 차이로부터 환원도와 함께 환원된 철이 $\alpha-Fe_2O_3$ 와 초상자성 산화물 중 어느 것으로부터 더 많이 도래되었는지 Table 2의 결과로부터 계산할 수 있으며 결과를 Table 3에 나타내었다. 여기서 초미세 자기장의 세기(hyperfine field strength; H)는 금속의 입자가 작을수록 감소하는 것으로 알려져 있으며[15, 18, 19] 참고로 iron foil의 H는 담지된 철들의 H 값보다 훨씬 큰 330 KOe였다.

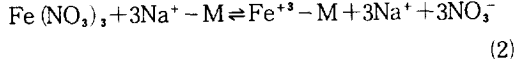
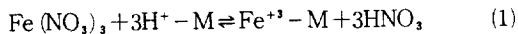
Table 3에서 보면 동일담지량(2.5% Fe)에서 모더나이트가 H형에서 Na형으로 바뀌게 되면 H 값이 적어지는 것으로 보아 HM보다는 NaM에서 철입자의

Table 3. Fraction of the iron reduced from α -Fe₂O₃ and superparamagnetic oxide by Mössbauer spectral area

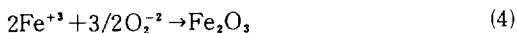
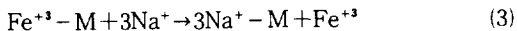
Catalysts	α -Fe ₂ O ₃ (%)	S.O.(%)	H(KOe)	% reduced
2.5Fe/HM	100	0	318	32
2.5Fe/NaM	73	27	280	37
10Fe/NaM	92	8	318	71
0.03Pt/2.5Fe/NaM	17	83	318	69

S.O.: superparamagnetic oxide

크기가 작은 것을 알 수가 있다. 이것은 2.5Fe/HM에서 모든 Fe³⁺가 입자크기가 큰 α -Fe₂O₃에서 환원되었으나 2.5Fe/NaM은 Fe³⁺ 중 73%만 α -Fe₂O₃에서 환원되었고 나머지 27%는 미립자의 초상자성 산화물로 부터 환원되었기 때문으로 사료된다. 그러나 어떤 이유에서 NaM에 존재하는 초상자성 산화물이 HM에서 보다 더 잘 환원이 되는지는 확실하지 않다. 하나의 가능성은 질산철 용액을 제올라이트에 담지시에 HM과 NaM에서 이온교환되는 철의 형태의 상이함에서 오는 것일 수 있다. 이온교환시 HM에서는 철과 교환된 수소이온은 용액 중에서 HNO₃를 형성하고 건조 및 산화-환원처리에 H₂O와 NO_x로 분해되어 기화해 버릴 수 있으나, NaM에서의 Na 이온은 건조/산화환원으로 기화할 수가 없으므로 제올라이트 내에 Na⁺이온으로 그대로 남게 된다.



따라서 건조/산화처리과정에서 Na⁺이온의 농도가 높아지면 이온교환된 철과 재교환되어



(M=mordenite)

격자에 느슨하게 결합된 산화철을 만들 수가 있다. 이러한 산화철은 철담지시에 모더나이트 내의 격자와 강하게 결합한 산화철보다는 비교적 환원이 쉬운 것이다. 실제로 Table 2에서 보면 HM에서 환원된 Fe²⁺는 전체 철함량 중 35%이나 NaM에서는 24%로 11% 낮으며, 초미세 상자성 산화물은 HM에서 16%이나 NaM에서는 38%로서 22%가 높은 것으로 나타나 건조/산화처리과정 중 반응식 (3)과 (4)의 반응이 일어난 것으로 사료된다.

금속의 담지량을 증가시키면 10Fe/NaM에서 보는 것처럼 산화된 시료에서 α -Fe₂O₃가 73%나 생성되었으며, Fe³⁺는 90% 이상이 α -Fe₂O₃에서 환원되었고, H는 318 KOe이었다. 이는 Table 1의 X-선 회절분석에 의한 입자크기가 28 nm로 다른 촉매에 비해 월등히 큰 결과와 일치하는 것이며, 모더나이트 외표면에 존재하는 많은 양의 산화물이 환원과정 중 소결(sintering)이 일어났기 때문에 2.5Fe/NaM보다 분산도가 감소하였다고 할 수 있다.

비교적 분산도가 좋고 미세한 초상자성 입자가 많은 NaM의 환원도를 높이기 위해 산화된 2.5Fe/NaM에 물비로 철의 3.4×10^{-3} 의 양에 해당하는 아주 적은 양의 백금을 추가로 담지하였다. Table 3의 결과에서 보면 산화상태에서 백금의 추가담지로 인해 α -Fe₂O₃량이 줄어들고 초상자성 산화물이 늘어난 것을 알 수 있다. 또한 환원 후 환원도가 2.5Fe/NaM의 37%에서 69%로 증가하였을 뿐만 아니라 환원된 철의 대부분도 초상자성 산화물에서 온 것으로 나타났다. 이것은 Niemantsverdriet 등[20]이 PtFe/SiO₂ (Pt/Fe=1) 촉매에 대한 MES 연구에서 산화된 시료는 100% Fe³⁺이온으로 되어 있다고 한 것과 비슷한 결과로써, 이들에 의하면 철이 백금과 합금이 되는 과정에서 매우 미세한 입자로 분산된 Fe³⁺이온의 특성을 갖는 산화물로 되었기 때문으로 설명하고 있다. 그러나 본 연구에서 제조한 백금 담지촉매는 Fe/Pt 원자비가 290이기 때문에 합금이 될 수 있는 양은 아니며, 단지 첨가된 소량의 백금이 2.5Fe/NaM 촉매가 본래 외표면에 갖고 있던 산화물을 균열시켜 나타난 효과로 볼 수 있다. 따라서 α -Fe₂O₃는 수소흡착을 원활히 해 줄 수 있는 백금입자에 의해 수소원자의 spillover가 진행되어 [21] 환원이 용이하게 되어 환원도가 증가하였으며, 초미세 자기장 H의 증가는 균열된 산화물이 환원과정 중 응집되었기 때문으로 추측된다.

3-2. 촉매활성

3-2-1. 철담지촉매

이상과 같이 물리적 특성을 관찰한 모든 촉매에 대해 일산화탄소의 수소화반응에 관한 활성을 측정하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 반응활성은 MES로 분석한 환원된 Fe²⁺를 기준으로 하여 반응 중 생성된 일산화탄소를 제외한 나머지 생성물들에 대한 전환된 CO 양으로 나타내었으며, 올레핀/파라핀 비는 C₂에서 C₄까지의 올레핀과 파라핀의 물비를 나타낸 것이다.

담체에 따른 촉매활성의 변화는 NaM < HM < SiO₂ 순

Table 4. Activities and selectivities of iron/mordenites for CO hydrogenation at 0.09% CO conversion

Catalysts	N(t), α $\times 10^4$	Selectivity, β					Olefin/ paraffin ratio, γ
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ ⁺	
2.5Fe/HM	2.60	31	16.8	33	18.5	0.7	0.2
2.5Fe/NaM	2.20	24	25.0	27.4	15.1	8.5	4.7
10Fe/NaM	0.60	23	29.0	23.0	13.5	12.0	3.8
Pt/2.5Fe/NaM	5.70	28	26.0	24.0	14.0	8.0	5.4
2.5Fe/SiO ₂	2.90	19	22.0	28.3	16.7	14.0	3.8
2.5Fe/NaM-Si	1.80	22	24.5	24.9	16.6	12.0	6.8
10Fe/NaM-Si	0.01	20	24.4	26.5	15.1	14.0	6.3

α : Activity based on the reduced iron measured by Mössbauer spectroscopy, (mole CO/mole Fe sec)

β : $\text{C}_i/\Sigma\text{C}_i$

γ : C₂-C₄ fraction

으로 증가하고 있으며, 올레핀/파라핀 비는 $\text{HM} < \text{SiO}_2 < \text{NaM}$ 순으로 증가하였다. 이러한 결과는 Y형 제올라이트상에서 철 촉매활성의 변화에 대한 Lin 등 [12]의 연구결과와 일치하는 것이며, HM이 NaM에 비해 올레핀/파라핀 비가 현저히 감소하는 이유는 모더나이트가 갖고 있는 Brönsted 산점에 의해 올레핀 protonation이 진행되어 고체표면에 carbenium 표면종을 생성하였기 때문이고 [22], 더구나 가스흡착 및 MES 분석에서 살펴 본 바와 같이 HM은 NaM에 비해 분산도가 떨어지고 모더나이트 외부 표면에 존재하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 환원된 비교적 큰 입자들이 많기 때문으로 생각된다. 이와 같은 금속의 분산도와 올레핀/파라핀 비의 비례관계는 Fe/carbon [23]이나 Fe/MgO 촉매 [24]에서도 이미 밝혀진 바 있다.

철담지량의 증가는 올레핀/파라핀 비의 감소 뿐만 아니라 활성도 감소시켰다. 이러한 현상은 MES 분석에 의해 10 Fe/NaM에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 많이 생성되었으며, X-선 회절분석에서 평균적인 입자가 대단히 크다는 점으로 설명이 가능하다. 즉 환원은 2.5 Fe/NaM보다 많이 되었으나 대부분 외표면에 존재한 굵은 철입자로부터 활성이 나오고 따라서 활성과 선택성이 함께 감소하는 것으로 보여진다. 그리고 0.03 Pt/2.5 Fe/NaM은 10 Fe/NaM과 환원도는 비슷함에도 불구하고 활성이 월등히 크게 나타나고 있다. 이것은 MES 분석에서 확인한 바와 같이 0.03 Pt/2.5 Fe/NaM 촉매는 모더나이트 외표면에 존재하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 고분산성의 초상자성 산화물로 많이 변했고, 환원시 이것들이 환원된 미세한 철 입자가 결과적으로 많아졌으며, 그 결과 올레핀/파라핀 비가 증가하였다고 생각된다.

Table 5. Atomic concentration (%) measured by ESCA

	2.5 Fe/NaM	2.5Fe/NaM-Si
Na(1s)	6.67	5.81
Fe(2p)	3.10	2.80
O (1s)	59.05	59.49
C (1s)	8.07	8.77
Si(2p)	19.42	20.02
Al(2p)	3.68	3.11

3-2-2. 실리콘 증착 효과

2.5 Fe/HM은 평균 입자크기가 3.7 nm이고 그 중 32%의 환원된 철이 전부 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 왔으므로 활성에 관여되는 Fe가 거의 모두 모더나이트의 외표면에 있는 것으로 생각된다. 그러나 NaM에서는 일부 환원된 철이 초상자성의 산화철이 환원되어 생긴 것인데, 과연 이 미세입자가 모더나이트의 세공 내에 존재하는지 또는 외표면에 존재하는지는 알 수가 없다. 한편 Niwa 등 [25]이 수소형 모더나이트에 silicon methoxide를 증착하여 세공 입구경을 정밀 제어할 수 있다고 한 보고에 의하면 이 분자경은 약 8 Å 정도이기 때문에 모더나이트 세공 내의 침투는 어렵고 주로 외표면에 증착하며, 세공 입구경을 약 0.2 Å 정도 감소시키기 때문에, o-xylene을 흡착시키면 원시료보다 흡착량이 크게 감소한다고 하였다. 따라서 실리콘을 증착시켜 외표면의 철을 피복함으로써 세공 내의 철의 활성을 알아보고자 하였다.

본 실험에서는 실리콘의 증착량을 높이기 위해 증착 후 수분에 의한 silicon methoxide의 가수분해 방법을 사용하였으며 실리콘 증착시의 압력감소로부터 측정

한 증착량을 외표면에 피복된 양으로 계산하면 피복두께는 약 10\AA 이었다. 증착 전후 촉매표면의 ESCA에 의한 성분분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 이 표에서 보면 실리콘 증착 후 산소와 카본을 제외하고 모든 성분의 농도가 감소하는 것을 볼 수 있으며 피복 후 2.5 Fe/NaM-Si 촉매를 ESCA 분석에 의해 증착된 촉매표면의 성분변화를 살펴본 결과 2p의 Si/Al의 비가 원시료는 5.3인 데 비해 실리콘 증착 후 6.5로 증가하였고, Fe는 표면농도가 3.1%에서 2.8%로 감소하였다. 2.5 Fe/NaM-Si 촉매의 활성은 원시료보다 20% 정도 감소한 반면에, 10 Fe/NaM-Si는 거의 모든 활성을 상실하였으며, 올레핀/파라핀 비는 두 촉매에 대해 비슷하게 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과로부터 알 수 있는 것은 실리콘은 주로 모더니이트 외표면에 증착되기 때문에 이곳에 있던 금속은 활성을 상실할 수 있으나, 2.5 Fe/NaM 촉매의 세공 내에 존재하는 금속은 활성을 유지할 수 있었으며, 그 결과 올레핀/파라핀 비가 상당히 증가한 것으로 추측된다. 그러나 실리콘 증착 후 외표면의 피복 뿐만 아니고 세공의 크기도 변하였을 것으로 추정되기 때문에 실리콘 증착이 담지된 금속촉매에 미치는 영향은 앞으로 보다 더 구체적으로 연구가 되어야 할 것이다.

4. 결 론

이상과 같이 철담지촉매에 대한 일련의 실험결과로부터 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

1. 철담지 모더니이트 촉매에서 이온교환이 아닌 일반적 담지 (impregnation) 방법에 의해서도 부분적으로 이온교환이 일어날 수 있었다.
2. 담지량이 동일한 촉매에서는 HM 보다 NaM 상에서 초상자성 산화물이 많이 생성되었고, 이 산화물은 Na^+ ion의 영향으로 환원이 더욱 용이하여 분산도를 향상시켰다.
3. 동일한 담체에서 담지량이 증가하면 소결현상에 의해 큰 입자의 산화물이 촉매 외표면에 생성되기 때문에 환원도가 상승하였다.
4. 2.5 Fe/NaM에 소량의 백금을 담지하면 모더니이트 외표면에 존재하는 큰 입자의 산화물을 초상자성 산화물로 분산시켜 주며, 이들은 모더니이트 세공 내에 존재하는 산화물보다 환원이 용이하기 때문에 환원도의 증가를 가져다 주었고, 반응활성과 올레핀/파라핀 비가 2.5 Fe/NaM 보다 증가하게 되었다.

5. 분산도가 좋은 2.5 Fe/NaM 촉매에 실리콘을 증착시켜 주면 모더니이트 외표면에 존재하는 금속을 선택적으로 피복하게 되며 따라서 활성이 감소하였으나 올레핀/파라핀 비는 크게 증가하였다.

감 사

본 연구의 수행을 위해 연구비를 지원해주신 한국과학재단에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Haggin, J.: *C and EN*, Oct., **26**, 22 (1981).
2. Bussemeier, B., Frohning, C.D., and Cornils, B.: *Hydrocarbon Process*, November, 105 (1976).
3. Rao, V.U.S. and Gormley, R.J.: *Hydrocarbon Process*, November, 139 (1980).
4. Snel, R.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29**(4), 361 (1987).
5. Koelbel, H. and Ralek, M.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **21**(2), 225 (1980).
6. Frankel, D. and Gate, B.C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2478 (1980).
7. Harry, L.W. and Dayton, C.C.: European patent 0,037,213 (1981).
8. Melson, G.A., Crawford, J.E., Crites, J.W., Mbadcam, K.J., Stencel, J.M., and Rao, V.U.S.: "Intrazeolite Chemistry", *ACS Symp. Ser.*, **218**, 397 (1983).
9. Podgurski, H.H.: Ph.D. Dissertation, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania (1951).
10. Sinfelt, J.H. and Yates, D.J.C.: *J. Catal.*, **8**, 82 (1967).
11. Gager, H.H. and Hobson, Jr., M.C.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **11**(1), 117 (1975).
12. Lin, T.-A., Schwartz, L.H., and Butt, J.B.: *J. Catal.*, **97**, 177 (1986).
13. Kündig, W. and Bommel, H.: *Phys. Rev.*, **142**(2), 327 (1966).
14. McNicol, B.D. and Pott, G.T.: *J. Catal.*, **25**, 223 (1972).
15. Hidaka, S., Ino, A., Nita, K., Maeda, Y., Morinaga, K., and Yamazoe, N.: Proc. 7th Inter. Zeolites Conf., (Eds. Y. Murakami, A. Lijima, and J.W. Ward), Tokyo, p. 329 (1986).
16. Wichterlova, B.: *Zeolites*, **1**, 131 (1981).
17. Garten, R.L., Delgass, W.N., and Boudart, M.: *J. Catal.*, **18**, 90 (1970).
18. Raupp, G.B. and Delgass, W.N.: *J. Catal.*, **58**, 337 (1979).
19. Unmuth, E.E., Schwartz, L.H., and Butt, J.B.: *J.*

- Catal.*, **61**, 242 (1980).
20. Niemantsverdriet, J.W., van Kam, J.A.C., Flipse, C.F., and van der Kraan, A.M.: *J. Catal.*, **96**, 58 (1985).
 21. Garten, R.L. and Ollis, D.F.: *J. Catal.*, **35**, 232 (1974).
 22. Dejaifve, P., Vedrine, J.C., Babis, V., and Derouane, E.G.: *J. Catal.*, **63**, 331 (1980).
 23. Jung, H.-J., Walker, Jr., P.L., and Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **75**, 416 (1982).
 24. McDonald, M.A., Storm, D.A., and Boudart, M.: *J. Catal.*, **102**, 386 (1986).
 25. Niwa, M., Kato, S., Hattori, T., and Murakami, Y.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **80**, 3135 (1984).