

메탄처리에 의한 알루미나 담지 백금 촉매의 활성화

이재의* · 윤기준 · 민경택 · 강문규

*아주대학교 공과대학 공업화학과
성균관대학교 공과대학 화학공학과
(1990년 4월 2일 접수, 1990년 10월 22일 채택)

Activation of an Alumina-Supported Platinum Catalysts by Methane Treatment

Jae Eui Yie*, Ki June Yoon, Kyung Taek Min and Mun Gyu Kang

**Department of Applied Chemistry, Ajou University
Department of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University
(Received 2 April 1990; accepted 22 October 1990)*

요 약

알루미나 담지 백금 촉매를 1% CH₄-N₂ 기체로 573 K, 673 K 및 723 K에서 처리하였을 때의 촉매 활성화에 대하여 조사하였다. 처리하는 동안 유출기체의 성분을 분석한 결과 H₂와 CO₂ 발생이 관찰되었다. 673 K에서 메탄처리한 촉매의 H₂ 및 O₂ 흡착량이 가장 높았으며, 수소처리한 촉매의 흡착량의 65%에 달했다. 573 K에서는 촉매중의 산소가 별로 제거되지 않았고, 723 K에서는 탄소퇴적이 많이 일어나서 흡착량이 작은 것으로 생각된다. 673 K에서 메탄처리한 촉매와 수소처리한 촉매에 대하여 시클로프로판 수소 첨가반응을 273 K, 상온, 328 K에서 수행하였는데, 비활성화속도는 온도가 높을수록 증가하였으며, 메탄처리한 촉매는 수소처리한 촉매와 비활성화 양상이 크게 다르지는 않았다.

Abstract—Activation of an alumina-supported platinum catalyst by methane treatment was investigated. The treating gas contained 1% CH₄ in N₂ and the treatment temperatures were 573, 673, and 723 K. The effluent gas was analyzed during the treatment and the evolution of H₂ and CO₂ was observed. The amounts of chemisorbed H₂ and O₂ were the largest on the catalyst treated at 673 K, and they amounted to 65% of the amounts chemisorbed on the hydrogen-treated catalyst. It is considered that at 573 K the oxygen in the catalyst was not removed sufficiently and that at 723 K a large amount of carbon deposit was built up. Hydrogenation of cyclopropane was carried out at 273 K, room temperature, and 328 K over both the catalyst treated with methane at 673 K and the catalyst treated with hydrogen. The deactivation rate increased with increasing temperature, and the deactivation pattern of the methane-treated catalyst did not appear to be different from that of the hydrogen-treated catalyst.

1. 서 론

Pt 촉매는 수소로 전처리하여 활성화시키는 것이 보편적이나 본 연구에서는 메탄으로 전처리하여 촉매의

활성화와 반응특성을 조사하여 보았다. Keller와 Bhasin[1]은 산소의 존재하에 메탄은 산화 백금 촉매에 의해 주로 CO₂와 미량의 C₂화합물로 변하면서 금속을 환원시킨다고 보고하였는데, 이는 메탄처리에 의하여

Pt 촉매의 precursor인 산화 백금이 환원되므로써 활성화될 가능성을 시사한다고 하겠다. 동시에 Pt의 탈수소 기능에 의해 탄소의 퇴적이 일어나는 것도 예상해 볼 수 있다.

Pt가 주로 사용되는 접촉개질반응이나 기타 크래킹 반응에서 관찰되는 탄소퇴적에 의한 비활성화 문제는 실제적인 면에서 뿐만 아니라 이론적인 면에서도 많은 관심을 끌어 활발한 연구가 진행되어 왔다[2-4]. 접촉개질반응 등에서 탄소퇴적 메카니즘은 초기단계에 Pt 위에서 탈수소에 의한 불포화종이 생성되고 이것이 이동하여 산점에서 중합종으로 된다고 설명되고 있다[4]. 퇴적탄소의 구조나 양은 탄화수소의 종류, 온도 촉매에 따라 달라지는 것으로 알려져 있으므로[4], 메탄처리한 Pt 촉매로 다른 탄화수소를 수소와 반응시킬 때 Pt위에 메탄처리시 이미 퇴적되어 있던 탄소가 반응도중의 탄소퇴적에 의한 비활성화에 어떤 영향을 미치는가 하는 것도 관심거리이다. 담지된 Pt 촉매에 의한 시클로프로판(cyclopropane)의 수소첨가반응에 대하여 여러 보문이 발표되었는데[5-9], 이 반응은 생성물이 프로판 하나이며, 특히 알루미늄에 담지된 Pt 촉매의 비활성화 속도는 상당히 빠른 것으로 보고되었다[9].

본 연구에서는 알루미늄에 담지된 Pt의 메탄처리에 의해 Pt의 환원이 가능한지를 조사하고 활성화에 미치는 영향을 생성기체분석과 화학흡착을 통하여 살펴 보며, 시클로프로판 수소첨가반응을 통하여 촉매의 반응특성 및 비활성화 특성을 조사하여 보고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약 및 촉매

전처리 기체는 동진가스에서 공급한 CH_4 를 1% 함유하는 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 혼합기체를 그대로 사용하였으며, 수소는 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ trap, Oxytrap, 5A molecular sieve trap을 통과시켜 산소와 물을 제거하여 사용하였다. 반응기체는 동진가스에서 공급한 $\text{H}_2/\text{cyc-C}_3\text{H}_6$ 의 비가 9인 혼합기체($\text{cyc-C}_3\text{H}_6$, H_2 , He의 조성이 각각 5.11%, 45.4%, 49.49%)를 사용하였다. 담체로 사용한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Harshaw Al-3996R)는 비표면적이 $188 \text{ m}^2/\text{g}$, 세공부피가 $0.64 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 70 mesh 이하로 분쇄하였으며, Pt source로 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)를 사용하였다. 분말 상태의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 염화 백금산 수용액을 초기함침법(incipient wetness method)으로 함침시켜 건조한 후

723 K에서 3시간 소성시켜 5.0 wt% $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 를 제조하였다.

2-2. 전처리

전처리는 가열기가 장착된 부피형 흡착장치와 반응기에서 행하여 졌다. 가열기는 온도프로그램머(RKC Instrument REX-P100)로 조절하였다. 외경 16 mm의 U자관에 0.5g의 촉매를 넣고 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 기체를 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ 로 흘리면서 90분에 걸쳐 최종 온도까지 일정한 속도로 승온시킨 후 2시간 동안 처리하였다. 최종 온도로는 573 K, 673 K, 723 K의 세 온도를 설정하였다. 수소로 처리한 경우에도 같은 방법으로 하였으나, 최종 온도로는 673 K에서만 처리하였다. 메탄으로 처리하는 동안 생성된 성분을 분석하기 위하여 유출 기체를 가스 크로마토그래프(Intersmat사 IGC-120MB)로 분석하였다. 칼럼은 1/8 inch \times 3m 스테인레스 강관, 충전물은 Porapak Q 80/100 mesh, 검출기 TCD, 운반기체는 N_2 를 유량 $27 \text{ cm}^3/\text{min}$ 로 사용하였고, 오븐온도는 323 K로 하였으며, 유출기체를 6-way injection port를 이용하여 일정시간 간격으로 주입하였다. CO와 H_2O 는 따로 분석하지 않았다.

2-3. 흡착실험

매번 새로운 촉매를 넣고 메탄 또는 수소로 전술한 바와 같이 전처리한 촉매를 전형적인 방법으로 부피형 흡착장치를 사용하여 상온에서 H_2 와 O_2 의 흡착실험을 행하였으며, 흡착량은 Benson과 Boudart[10]의 방법으로 구하였다.

2-4. 시클로프로판의 수소첨가반응

U자관형 유통반응기가 사용되었으며, Table 1에 나와 있는 바와 같이 촉매는 25 또는 50 mg을 사용하였으며, 반응열에 의한 온도 상승을 최소화하고 미량의 촉매 사용으로 인한 channeling을 극소화하기 위하여 담체로 사용한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말 400 mg을 회색제로 섞었다. 메탄 전처리는 최종 온도가 673 K인 경우만 행하였으며, 반응은 273 K, 상온, 328 K에서 행하였고, 반응기체의 유량은 273 K에서 $25 \text{ cm}^3/\text{min}$, 기타 온도에서는 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ 로 유지하였다. 반응기를 나온 기체는 2-2에서 기술한 바와 같은 가스 크로마토그래프에 주입하여 분석하였다. 여기서 운반기체는 He를 유량 $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ 로 사용하였으며, 오븐 온도는 393 K로 하였다.

Table 1. Reaction conditions

Pretreatment gas & temp. (K)	Reaction temp. (K)	Feed flow rate (cm ³ /min)	Amount (mg)		Conversion at 10 min (%)
			Catalyst	Diluent	
CH ₄ (1%)	273	25	50	400	7.5
-N ₂	R.T.	50	50	400	82
(673 K)	328	50	25	400	72
H ₂	273	25	50	400	69
(673 K)	R.T.	50	25	400	86
	328	50	25	400	79

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 메탄 전처리중의 생성물 분석

메탄으로 전처리할 때 CH₄의 소모와 H₂와 CO₂의 생성을 확인할 수 있었다. 최종 처리온도가 573 K일 때 CO₂는 거의 검지되지 않았으나 소량의 H₂ 생성을 관찰할 수 있었다. 처리온도가 573 K로 유지되는 2시간 동안 출구 기체의 H₂/CH₄ 몰비는 대략 0.04로 거의 일정하였다. 최종 처리온도가 673 K일 때는 600 K 부근부터 673 K까지 상승하는 동안 상당히 많은 양의 H₂와 소량의 CO₂가 검지되었는데, H₂/CH₄의 비는 0.3-0.4 정도이었으며, CO₂/CH₄는 0.03-0.05이었다. 673 K에서 시간이 지남에 따라 H₂의 생성은 서서히 감소하여 2시간 후에는 H₂/CH₄비가 약 0.1이었으며, CO₂는 거의 검지되지 않았다. 최종 처리온도가 723 K일 때의 추이는 최종 처리온도가 673 K일 때와 비슷하였다. 633 K 부근서 H₂/CH₄의 비는 약 0.3, CO₂/CH₄는 약 0.04이었다. 723 K에 도달하였을 즈음 H₂의 생성량은 매우 많아 H₂/CH₄의 비는 1.2 정도이었으나 CO₂는 거의 검지되지 않았으며, 그 이후 H₂의 발생은 상당히 감소하여 H₂/CH₄의 비는 1시간 후에는 약 0.3, 2시간 후에는 약 0.2가 되었다.

이상의 결과에서 H₂와 CO₂는 600 K 부근에서부터 비교적 빠른 속도로 생성되며, 특히 CO₂가 생성될 때 H₂의 생성도 많았으므로, 이들은 메탄이 산화 백금의 산소와의 부분산화나 완전산화반응에 의해 생성되는 것으로 생각된다. 최종 온도로 유지되는 동안 CO₂는 생성되지 않았지만 상당한 양의 H₂가 생성되는 것은 CH₄와 남아있는 산소와의 부분산화 또는 Pt에 의한 탈수소반응에 의한 것으로 생각되는데[11], 이에 대한 고찰은 뒤에 흡착실험결과와 함께 다루기로 한다. H₂와 CO₂의 발생은 메탄에 의하여 Pt 촉매가 활성화가 됨을 나타내는 증거이며, 생성된 H₂에 의해서도 산화백금의

Table 2. H₂ and O₂ chemisorption results

Gas	Pretreatment Final temp. (K)	Amount chemisorbed (μmol/g-cat.)	
		H ₂	O ₂
CH ₄ (1%)	573	11	0.5
-N ₂	673	80	45
	723	22	11
H ₂	673	124	69

환원이 진행되었을 것이 틀림없다.

3-2. 흡착실험

메탄 및 수소로 처리한 촉매의 H₂와 O₂ 흡착량을 Table 2에 나타내었다. 수소처리한 촉매의 수소 흡착량에서 구한 Pt의 분산도(dispersion)는 0.98로 매우 높았다. H₂와 O₂의 흡착량의 비는 573 K에서 처리한 경우를 제외하고는 약 2 : 1로 나타났는데, 이것은 Pt의 경우 H_{ad}/Pt_s나 O_{ad}/Pt_s는 보통 1이나 Pt 입자가 매우 작을 때는 O_{ad}/Pt_s는 0.5가 된다고 한 보고[12]와 일치한다.

메탄처리한 촉매도 활성화가 상당한 정도로 이루어졌음을 알 수 있는데, 최종 처리온도가 673 K인 경우의 흡착량이 가장 높았으며, 이는 수소처리한 촉매 흡착량의 65%에 달했다. 573 K에서 처리한 촉매의 흡착량은 상당히 작는데, 메탄처리시의 생성 기체분석에서 분자와 같이 CO₂의 생성이 거의 없었고, 또한, O₂의 흡착량이 H₂의 흡착량에 비하여 매우 낮은 결과로 볼 때 이것은 온도가 낮아 산화 백금의 산소가 조금밖에 제거되지 않았기 때문으로 결론지을 수 있다. 723 K에서 처리한 것도 673 K에서 처리한 것보다 상당히 낮는데 그 이유는 탄소의 퇴적때문이라고 생각된다. 즉 메탄의 산화에 의해 CO₂와 H₂가 동시에 생성된다고 본다면 CO₂의 생성없이 H₂가 생성되는 것은 주로 탈수소화

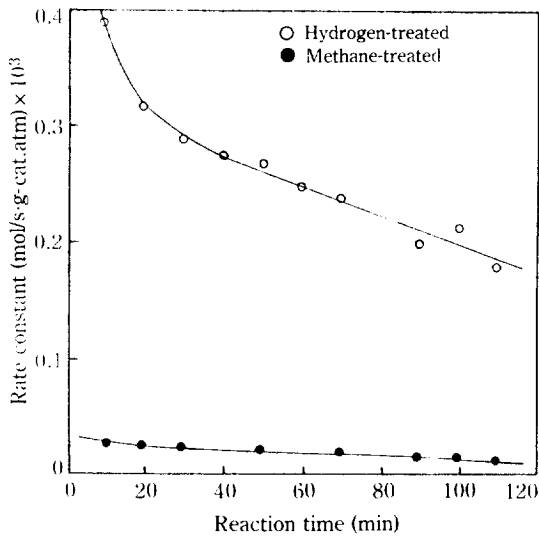


Fig. 1. Rate constants versus reaction time at 273 K.

○: Hydrogen treated sample, ●: Methane treated sample

반응에 의한 것이라고 볼 수 있는데, 탈수소화반응에는 탄소의 퇴적이 동반된다[1, 4]. Somorjai와 Zaera[13]는 Pt 촉매에 탄화수소 화합물을 접촉시키면 탄소질 퇴적이 일어나며, 이것은 낮은 온도에서는 반응의 촉매작용을 하는 유용한 물질로 작용하기도 하나 673 K 이상에서는 수소를 거의 다 잃고 graphitic layer를 형성하여 촉매의 활성을 저하시킨다고 보고하였다. 3-1에서 본 바와 같이 수소의 생성은 온도가 높을수록 더 많아지는 것을 알 수 있는데, 그만큼 탄소의 퇴적이 많이 일어났을 것이며, 특히 723 K에서는 graphitic layer가 많이 형성되어 흡착량이 줄어든 것으로 볼 수 있다. 673 K나 723 K에서 시간이 흐름에 따라 수소의 생성량이 감소하는 것도 탄소퇴적에 따른 비활성화에 기인하는 것으로 설명될 수 있다.

3-3. 시클로프로판의 수소첨가반응

Table 1에 나와 있는 바와 같이 시클로프로판 전하율이 상당히 높아서 적분형 플러그 흐름 반응기로 보고 반응차수를 수소에 대하여 0차, 시클로프로판에 대하여 1차로 하여[14] 단위 촉매질량당 반응속도상수를 구한 결과를 각 온도별로 Fig. 1, 2, 3에 나타내었다.

반응온도 273 K에서 수소처리한 촉매는 반응초기에 활성이 다소 빨리 감소하였고, 30분 이하에는 비활성화속도가 둔화되었으며, 메탄처리한 촉매는 수소처리한

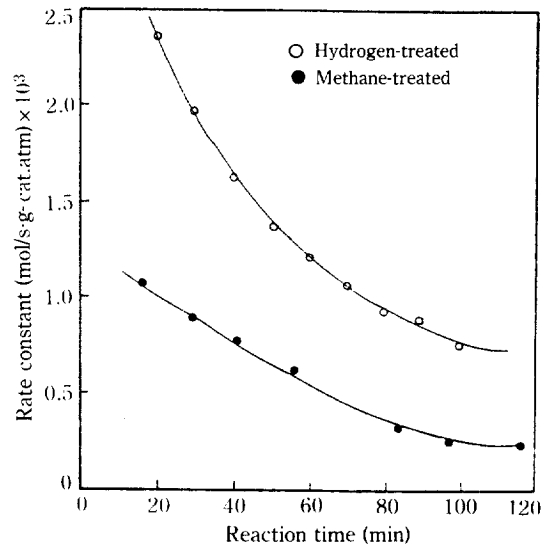


Fig. 2. Rate constants versus reaction time at room temperature.

○: Hydrogen treated sample, ●: Methane treated sample

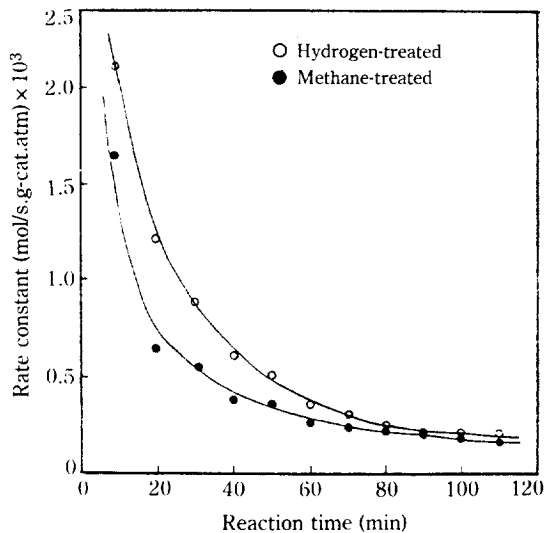


Fig. 3. Rate constants versus reaction time at 328 K.

○: Hydrogen treated sample, ●: Methane treated sample

촉매에 비하여 활성이 매우 낮은 값을 보이며, 비활성화속도가 비교적 완만하였다. 반응온도가 더 높은 경우에도 초기에는 비활성화 속도가 빠르나 시간이 갈수록 그 속도가 둔화되는 것을 보였는데, 이것은 반응초기

Table 3. Comparison of the turnover frequencies at 20 min of reaction time

Pretreatment gas	Catalyst	Reaction temp. (K)	$P_{\text{cyc-C}_3\text{H}_6}$ (atm)	TOF $\times 10$ (s^{-1})	Dispersion (%)	Ref.
H ₂	5 wt% Pt/Al ₂ O ₃	273	0.0511	0.65	98	This study
CH ₄				0.08		"
H ₂		R.T.		5.0		"
CH ₄				3.4		"
H ₂		328		2.5		"
CH ₄				2.0		"
H ₂		323	0.10	0.22	63	[9]
H ₂	1 wt% Pt/C			1.9	69	"
H ₂	2 wt% Pt/SiO ₂			1.0	33	"

에는 깨끗한 활성점이 많아서 탄소퇴적이 빨리 일어나 깨끗한 활성점 수가 줄어들음에 따라 비활성화 속도도 느려지기 때문으로 생각된다. 수소처리한 촉매의 비활성화 속도가 메탄처리한 촉매보다 빠른 것도 같은 이유 때문이라고 생각된다. 반응온도가 높을수록 비활성화 속도가 더 빨라졌으며, 328 K에서의 비활성화 양상은 비슷한 조건하에서 실험한 Ihm 등[9]의 연구결과와 유사하다. 조사한 세 온도에서 수소처리한 촉매의 활성이 메탄처리한 것보다 더 높았다. 비활성화 속도가 비교적 느린 273 K의 경우를 보면 반응초기의 단위 촉매질량당 반응속도상수는 수소처리한 촉매가 메탄처리한 촉매의 12배 이상이 되며, turnover frequency(TOF)로 비교하여도 8배 이상이 된다. Pt 촉매에 의한 시클로프로판 수소첨가반응은 structure-insensitive reaction으로 알려져 있지만[15] Pt/SiO₂ 촉매에 의한 시클로프로판 수소첨가반응[9]이나 다른 structure-insensitive reaction으로 알려진 Pd 촉매에 의한 저압에서의 CO 산화반응[16] 등에서 금속의 분산도가 매우 높은 경우에는 분산도가 낮은 금속에 비하여 TOF가 2-3배 정도 높다고 보고되었다. 이 정도로는 structure-sensitive에 의한 것이라기 보다는 형태학적 변화(morphological changes)나 또는 모서리나 꼭지점에 위치한 원자의 비율이 높은 미세 입자나 cluster에서는 평평한 표면보다 기체 분자의 접근이 더 용이하기 때문에 나타나는 결과라고 설명될 수 있다고 하였다[9, 15]. 그러나 structure-insensitive reaction이라고 하여도 본 연구와 같이 메탄처리를 하는 동안 탄소가 퇴적되어 모서리나 꼭지점 원자가 덮혀버리거나 형태학적 변화가 일어났다면 메탄처리한 촉매에 비하여 수소처리한 촉매의 TOF가 수배 높을 수 있다고 생각된다. 상온과 328 K에서는 탄소퇴적 속도가 빠르기 때문에 그 차이가 273 K에서 만큼 두드러지게 나타나지는

않았을 것이다. 수소처리한 촉매의 비활성화가 메탄처리촉매의 비활성화에 비해 빠른 것을 제외하고는 두 경우의 양상에 큰 차이가 없었다. 전처리 후의 수소흡착량을 사용하여 구한 TOF를 이미 보고된 문헌[9]에 나온 수치와 비교하여 Table 3에 정리하였다. 비슷한 조건하에서 얻어진 Pt/Al₂O₃ 촉매의 TOF는 본 연구의 것이 월등히 높았으며, 비활성화가 거의 일어나지 않는 Pt/SiO₂나 Pt/active carbon과는 비견할만 했다. 본 연구에 사용된 촉매의 활성이 높은 것은 분산도가 매우 높고 제조과정이 달라 표면 결정구조가 다르기 때문으로 생각된다. 상온보다 328 K에서의 TOF가 더 낮은 것으로 나타난 것은 328 K에서의 비활성화 속도가 훨씬 더 빨랐기 때문으로 보여진다.

4. 결 론

알루미늄에 담지된 산화 백금을 메탄으로 처리하면 CO₂와 H₂의 발생과 더불어 환원이 일어나 활성화가 이루어짐을 생성기체 분석과 흡착실험을 통하여 관찰하였다. 673 K에서 메탄처리한 촉매의 흡착량은 수소처리한 촉매의 흡착량의 65%에 달했으나 573 K에서는 산소가 효과적으로 제거되지 못한 것 때문에 723 K에서는 탄소퇴적이 많은 것 때문에 흡착량이 작은 것으로 생각된다. 시클로프로판 수소첨가반응에서 메탄처리한 촉매도 높은 활성을 나타내었다. 수소처리한 촉매와 메탄처리한 촉매의 비활성화 양상이 특이하게 다른 점은 없었으며, 비활성화 속도는 온도가 높을수록 증가하였다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원해 주신 한

국과학재단(831-1008-013-1)에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Keller, G.E. and Bhasin, M.M.: *J. Catal.*, **73**, 9 (1982).
2. Baker, R.T.K. and Harris, P.S.: "Chemistry and Physics of Carbon" (P.L. Walker, Jr. and P.A. Thrower, Eds.), Vol. 14, pp83-165, Dekker, New York (1978).
3. Trimm, D.L.: "Deactivation and Poisoning of Catalysts" (J. Oudar and H. Wise, Eds.), Chap. 4, Dekker, New York (1985).
4. Franck, J-P. and Martino, G.P.: "Deactivation and Poisoning of Catalysts" (J. Oudar and H. Wise, Eds.), Chap. 6, Dekker, New York (1985).
5. Uchijima, T., Herrmann, J.M., Inoue, Y., Burwell, Jr., R. and Butt, J.B.: *J. Catal.*, **50**, 464 (1977).
6. Bond, G.C. and Turkevich, J.: *Trans. Farad. Soc.*, **50**, 1335 (1954).
7. Addy, J. and Bond, G.C.: *Trans. Farad. Soc.*, **53**, 338 (1957).
8. Bond, G.C. and Newham, J.: *Trans. Farad. Soc.*, **56**, 1501 (1960).
9. Ihm, S.K., Lee, D.K. and Yeum, Y.S.: *KJChE.*, **5**, 14 (1988).
10. Benson, J.E. and Boudart, M.: *J. Catal.*, **4**, 704 (1965).
11. Langeveld, A.D. Van., Delft, F.C.M.J.M. Van. and Ponec, V.: *Surf.*, **135**, 93 (1983).
12. Wilson, G.R. and Hall, W.K.: *J. Catal.*, **17**, 190 (1970).
13. Somorjai, G.A. and Zaera, F.: *J. Phys. Chem.*, **86**, 3070 (1982).
14. Bond, G.C. and Sheridan, J.: *Trans. Farad. Soc.*, **48**, 713 (1982).
15. Boudart, M. and Djega-Mariadassau, G.: "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reaction", Chap. 5, Princeton Univ. Press, Princeton (1984), and Reference therein.
16. Ladas, S., Poppa, H. and Boudart, M.: *Surf. Sci.*, **102**, 151 (1981).