

Microemulsion을 이용한 신규 촉매 제조법에서의 Pt-Cr 금속 입자의 상호 배치와 CO수소화반응특성

김원영[†] · 이태진

영남대학교 응용화학공학부
(1999년 8월 16일 접수, 1999년 10월 13일 채택)

Mutual Arrangement of Pt-Cr Particles and CO Hydrogenation over Novel Catalyst Preparation Method Using w/o Microemulsion

Won-Young Kim[†] and Tae-Jin Lee

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea
(Received 16 August 1999; accepted 13 October 1999)

요 약

Microemulsion을 이용한 신규 촉매 제조법에 의해서 제조되어진 Pt촉매에서의 CO수소화반응특성에 대한 연구를 수행하였다. ME법(microemulsion method)으로 제조한 Pt미립자의 평균 입자경은 종래의 함침법으로 제조한 입자경보다 현저히 작다는 사실을 알 수 있었다. 그로 인해서, ME법 촉매는 CO수소화반응에서 촉매 활성이 함침법 촉매보다 매우 높다는 것을 알 수 있었다. ME법으로 제조한 Pt-Cr/ZrO₂계 촉매의 경우에는 CO전환율이 담지순서에 의존하며 Pt를 나중에 합성하여 zirconia담지체에 고정화시킨 Pt/Cr/ZrO₂촉매에서 가장 높게 나타났다.

Abstract— The hydrogenation of carbon monoxide was carried out over platinum catalysts prepared by a novel preparation method using water-in-oil microemulsion. The average size of the platinum particles prepared by the microemulsion method was much smaller than that prepared by the impregnation method. The catalysts prepared by the microemulsion method were found to exhibit a much higher activity for the hydrogenation of carbon monoxide than the catalysts obtained from impregnation method. In the case of the Pt-Cr/ZrO₂ catalysts prepared by the microemulsion method, the CO conversion was dependent on the supporting procedures and became the highest with the Pt/Cr/ZrO₂ catalyst prepared by later Pt microparticles immobilization.

Key words: CO Hydrogenation, Metal, Microparticle, Microemulsion

1. 서 론

합성가스로부터의 메탄올 합성용 귀금속 담지 촉매로서는 Pd 및 Pt 촉매가 널리 알려져 있다. 이러한 귀금속 담지 촉매들을 microemulsion을 이용한 새로운 촉매 제조법(이하, Microemulsion method, ME법)에 의해 촉매를 제조해서, 금속입자경 제어와 CO수소화반응특성에 관해서 연구를 해왔다. 이러한 ME법에서는 액상 중에서 초미립자의 크기를 제어해서, 그 제어되어진 입자의 크기를 그대로 유지하는 상태로 임의의 금속량으로 고정화시킴으로써, 종래의 촉매 제조법에서는 불가능했던 촉매금속입자경의 제어에 성공했다. 이러한 방법으로써 담지금속입자경을 최적화시킨 촉매는 종래의 함침법 촉매보다도 현저히 높은 활성을 나타낸다는 사실을 제시했었다[1-5].

그러나, 이러한 Pd 또는 Pt 단독촉매의 활성 및 목적 생성물 선택성은 아직도 불충분한 것이기에 촉매의 한층 더 높은 활성화가 요구되어지고 있다. 촉매의 고활성화를 위해서는 Pd 또는 Pt 단독촉매에 금속조촉매를 첨가해야 할 필요가 있다. 금속조촉매의 첨가 효과로서

는, 촉매 활성의 향상과 목적 생성물 선택성의 향상이 기대되어진다. 종래의 함침법에 있어서의 금속조촉매의 첨가 방법에는, 담체에 금속을 함침시킨 후, 그것에 조촉매를 함침시키는 방법(이 방법의 역의 경우도 있다), 또는 지지체에 주촉매금속과 조촉매금속을 혼합시킨 후에 함침시키는 방법이 있다. 이러한 방법에서는 두 성분의 금속이 불규칙하게 담지되어지기 때문에 보다 유효한 첨가 방법의 연구는 매우 중요하다고 생각되어진다.

따라서, 본 연구에서는 우선적으로 함침법 촉매를 이용해서 각종의 조촉매금속의 첨가 효과를 조사했다. ME법에 의한 주촉매금속으로의 금속조촉매의 첨가 방법을 검토하고, 제조되어진 촉매의 금속미립자의 상호배치에 관해서 고찰하여, 주금속촉매의 활성 향상에 관해서 연구를 하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조법

Pt 단독촉매의 제조에 이용되어진 microemulsion계는, polyoxyethylene dodecyl ether[C₁₂H₂₅(OC₂H₄)₂₃OH, Brij35]/1-hexanol/H₂PtCl₆ · 6H₂O

[†]E-mail: wykim@ynuucc.yeungnam.ac.kr

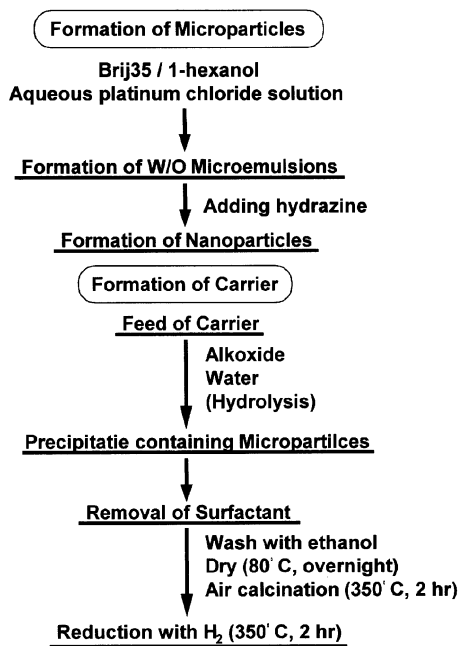


Fig. 1. Preparation procedure for Pt/ZrO₂ catalysts using w/o microemulsion.

를 사용했다. Fig. 1에서와 같이 microemulsion 중에 hydrazine(N₂H₄)을 직접 넣어서 금속미립자를 형성시켰다. 그 다음에, 위 용액에 지지체 원료인 zirconium butoxide[Zr(Obu)₄] 및 물을 첨가하고, 실온(25 °C)에서 1시간동안 가수분해를 실행한 결과, 금속미립자를 함유하는 침전물을 얻었다. 여기에서의 여과액에 잔류하는 금속염의 농도를 ICP(Inductively Coupled Plasma mass spectrometry, Nippon Jarell-Ash ICP575II)에 의해서 분석한 결과, 첨가한 금속염의 1% 이하밖에 검출되지 않아서 대부분의 금속이 담지되어 있다는 사실을 알 수 있었다. 다음으로, 그 침전물을 알코올 세척 및 원심 분리를 하였고, 80 °C에서 12시간동안 건조한 후에 공기 하에서 소성시켜 계면활성제를 제거했다. 그 후에, 16-28 mesh로 압축성형해서 수소 환원을 한 다음에 반응에 사용하였다.

한편, Fig. 2에 담지 순서를 바꾸어서 제조한 Pt-Cr/ZrO₂계 촉매의 제조 순서를 나타내었다. 촉매 제조에서 금속염으로는 H₂PtCl₆·6H₂O와 CrCl₃·6H₂O를 사용하였다. 그리고, 여기에서의 Pt 담지량은 5.0 wt%이고, Pt : Cr의 몰 비는 1 : 1이었다. Fig. 2에 있어서의 촉매 표기법은 다음과 같다.

2-1-1. Pt-Cr/ZrO₂촉매

두 개의 microemulsion 중에서 Pt와 Cr을 함유하는 미립자를 각각 합성시켜서, 그것들을 혼합시킨다. 그 후에 가수분해를 해서 zirconia 지지체에 고정화시키는 방법으로 제조한 촉매.

2-1-2. Pt/Cr/ZrO₂촉매

Pt이온과 Cr이온이 혼합되어 있는 microemulsion 중에서 우선적으로 Cr을 함유하는 미립자를 합성한 후에 Pt를 함유하는 미립자를 나중에 합성시켰다. 그 후에 가수분해를 해서 zirconia지지체에 고정화시키는 방법으로 제조한 촉매.

2-1-3. Cr/Pt/ZrO₂촉매

Pt이온과 Cr이온이 혼합되어 있는 microemulsion 중에서 우선적으로 Pt를 함유하는 미립자를 합성한 후에 Cr을 함유하는 미립자를 나중에 합성시켰다. 그 후에 가수분해를 해서 Zirconia지지체에 고정화시키는 방법으로 제조한 촉매.

2-1-4. Pt+Cr/ZrO₂촉매

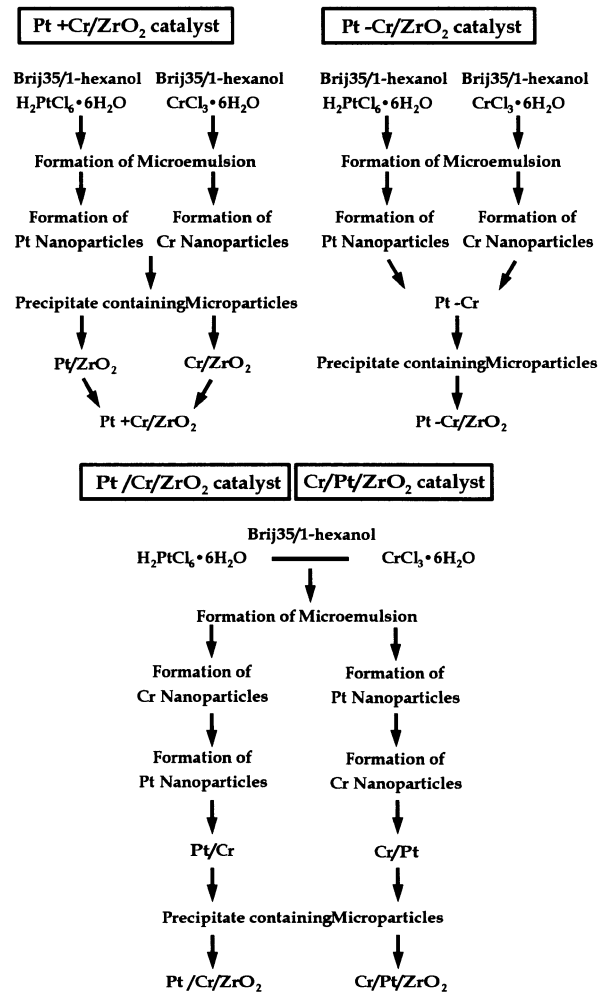


Fig. 2. Preparation procedure for Pt-Cr/ZrO₂ catalysts using w/o microemulsion.

각각의 Pt/ZrO₂촉매와 Cr/ZrO₂촉매를 제조한 후에 단순히 물리적으로 혼합시킨 촉매.

그리고, ME법 촉매와 비교하기 위해서 사용되어진 함침법촉매는 zirconyl nitrate수용액의 pH 조절에 의해서 침전한 수산화 zirconium을 공기 소성해서 얻은 zirconia지지체에 H₂PtCl₆·6H₂O 및 CrCl₃·6H₂O를 함침시켰다. 그 이후에 ME법 촉매와 동일한 조건으로 수소 환원 시킴으로써 얻었다.

2-2. 일산화탄소의 수소화반응

일산화탄소의 수소화반응은, Fig. 3에 나타낸 고정상 유통식 고압반응장치를 사용해서 실행했다. 촉매는 반응관의 중앙에 넣고, 촉매층의 상하에 glass beads를 넣어서 촉매층을 고정시켰다. 반응 전에 상압 하에서 100 cm³/min의 수소 기류 중에서 350 °C, 2시간의 수소 환원을 실행했다. 그후에, 일단 냉각시키고 반응가스(CO : H₂ : Ar=3 : 6 : 1)로 전환시켜 원하는 압력, 온도 순으로 설정해서 반응을 개시했다. 촉매층의 온도는 thermocouple에 의해서 측정하고 그 수치가 원하는 온도로 되도록 전기로의 온도를 조정했다. 그리고, 반응 가스는 regulating valve에 의해서 조절한 후에 thermal gas control unit에 의해서 원하는 유량으로 조정했다. 반응관을 통과한 가스는, 150 °C로 보온되어 있는 thermostat 내의 gas sampler에 들어간다. Gas sampler로 채집되어진 가스는 리본히터로써 170 °C로 보온되어져 있는 스테인레스관을 통해서, 직접 3대의 gas chromatograph(TCD; GC-4BPT, FID;

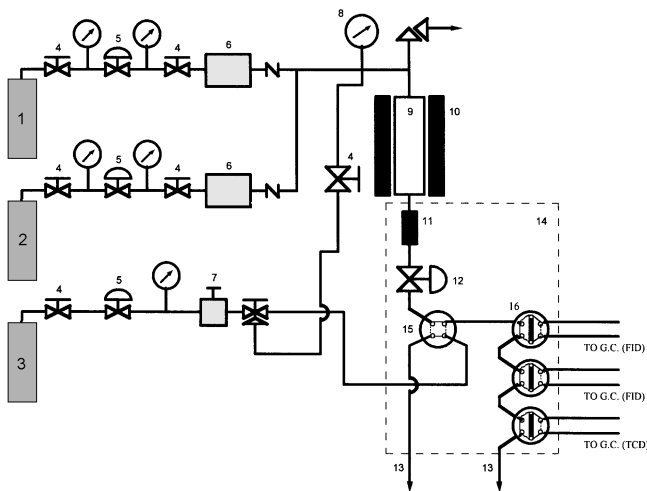


Fig. 3. Reaction apparatus with high pressure reactor.

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1. Hydrogen gas | 9. Reactor |
| 2. Syngas | 10. Electronic furnace |
| 3. Standard gas | 11. Filter |
| 4. Stop valve | 12. Pressure regulator |
| 5. Regulator | 13. Vent |
| 6. Thermal gas control unit | 14. Thermostat |
| 7. Gas control valve | 15. —: To sampler, ...: STD |
| 8. Safety valve | 16. —: To G.C., ...: Substitution |

GC-7BPT, GC-8A, Shimadzu제작소)에 도입해서 분석했다. 특별한 경우 이외에는, CO수소화반응의 조건은 압력; 4.0 MPa, 반응가스유량; 2.0 dm³/h, 촉매량은 1 g으로 했다.

2-3. 금속입자경의 측정

촉매중의 금속미립자의 입자경 측정에는, XRD(X-ray diffraction, RIGAKU RINT2500KS)를 사용했다. XRD 측정은, 수소환원 직후의 촉매를 분말로 만들어서 50 kV, 300 mA의 전류에서 발생하는 Cu-K α 선을 2°/min로 시료를 조사하고, 이것을 6회 반복해서 적산한 회절강도를 구하였다. 얻어진 peak로부터 Scherrer 식[6]을 사용하여 금속의 입자경을 구하였다.

그리고, 촉매중의 금속미립자의 직접 관찰을 위하여, TEM(transmission electron micrography, 일본전자 JEM-2000FX)을 사용했다. 현미경용 시료는, 수소 환원 후의 촉매를 잘게 갈아서 에탄올에 분산시킨 용액을 마이크로그리드(typeA, 應研商社製)위에 소량 적하해서 12 시간 공기 중에 건조시켜서 제조했다. TEM 관찰로부터 얻어진 평균 입자경은 약 100개 정도의 입자를 측정해서 면적 평균 입자경으로서 산출했다.

또한, CO pulse 흡착법에 의해서 CO 흡착량을 측정해서 금속 1몰에 대해서 CO 1몰이 화학흡착하는 것으로 가정하여 CO 흡착량으로부터의 금속입자경도 아울러 계산했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 함침법에 있어서의 조촉매 금속의 첨가 효과

이전의 연구 결과로부터, ME법을 이용한 Pd 및 Pt 촉매가 합성가스로부터의 높은 메탄올 생성능을 가진다는 사실을 알게 되었지만 [1, 3], 이러한 단독 촉매의 활성 및 생성물 선택성은 불충분한 것으로서 촉매의 고활성화를 필요성이 요구되고 있다. 따라서, 보다 더 높은 촉매의 고활성화를 위해서는 Pd 및 Pt 촉매에 조촉매 금속을 첨가할 필요가 있다. 그래서, 우선적으로 함침법 촉매를 이용해서 여러

가지 조촉매 금속의 첨가 효과를 조사했다. Pd-Metal/ZrO₂ 촉매와 Pt-Metal/ZrO₂ 촉매의 메탄올 공간시간 수율(MeOH S.T.Y., methanol space time yield)을 각각 Fig. 4와 5에 나타내었다. Pd-Metal/ZrO₂ 촉매의 경우에는 Fig. 4에서 알 수 있듯이, 첨가한 조촉매 금속의 종류에 따라서 MeOH S.T.Y.는 크게 달라졌다. 특히, Cr 및 K를 첨가함으로써 Pd/ZrO₂ 촉매보다도 현저하게 MeOH S.T.Y.를 향상시킬 수 있음을 알게 되었다. 그리고, Pt/ZrO₂ 촉매에의 조촉매 금속첨가의 경우(Fig. 5)에도 동일한 경향을 보이며 Cr의 첨가가 Pt/ZrO₂ 촉매의 메탄올 생성능 향상에도 매우 효과적이라는 사실을 알게 되었다.

3-2. 금속미립자 형성 단계에 있어서 pH의 영향

Microemulsion 중의 금속입자경 제어 기구는 확실히 밝혀져 있는 것은 아니다. 그 하나의 예로서, 미립자의 종류가 달라져도 입자경 제어 기구가 변화해서 제어 인자도 바뀐다고 알려져 있다. 따라서, microemulsion 중에서 형성되는 금속미립자에 대해서 여러 가지 입자경 제어 인자가 금속입자경에 미치는 영향을 조사하는 것은 매우 중요하다 할 수 있다. Microemulsion 중에서 금속미립자의 생성과정에 microemulsion이 어떠한 형태로 기여하고 있는가에 관해서는 여러 가지의 견해가 있지만, 어떤 하나의 microemulsion계에 있어서 생각

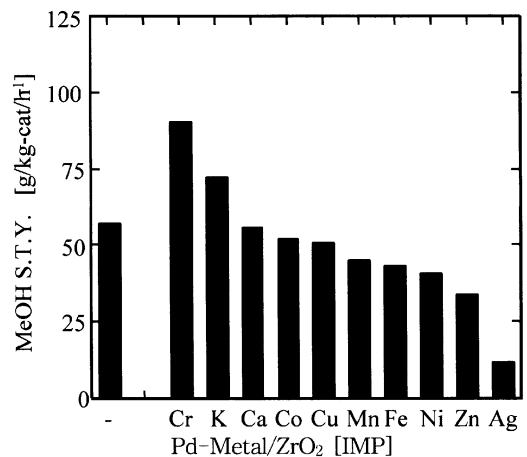


Fig. 4. MeOH S.T.Y. of Pd-Metal/ZrO₂ catalysts prepared by impregnation method: Pd content 5.0 wt%; [Pd: Metal]=1:1; temperature 260 °C; SV=2000/h; H₂/CO=2; and pressure 4.0 MPa.

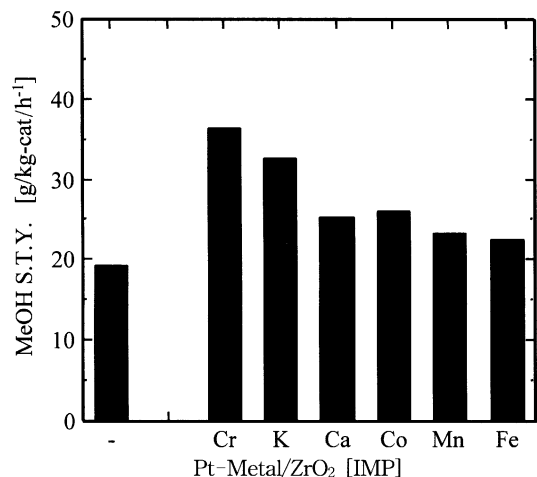


Fig. 5. MeOH S.T.Y. of Pt-Metal/ZrO₂ catalysts prepared by impregnation method: Pt content 5.0 wt%; [Pt: Metal]=1:1; temperature 260 °C; SV=2000/h; H₂/CO=2; and pressure 4.0 MPa.

할 경우에는, microemulsion은 미립자의 핵 발생을 촉진한다는 견해와 최종적인 금속의 입자경을 안정화시키는 역할을 한다는 견해가 있다. 핵 발생과정에 microemulsion이 기여하는 경우에는, 한 개의 micelle 내에 포함되어 있는 원료 금속이온의 수에 의해서 핵 발생수가 크게 달라진다고 생각되기 때문에 금속의 입자 크기는 micelle 내의 금속 이온의 수에 크게 의존한다고 생각된다. 여기에서, 그 금속이온의 수는 micelle의 크기와 micelle내의 금속 이온 농도의 함수로서 표시할 수 있다. 한편, microemulsion이 최종적인 입자경의 안정성에 기여하는 경우에는, 금속의 입자 크기는 micelle의 크기에는 관계없이 이온 강도와 점도 등의 인자에 의존하는 것으로 생각된다[7-9]. 하여튼, microemulsion 중에서의 금속미립자의 크기를 제어함에 있어서는, 핵 발생 과정에 microemulsion이 기여한다는 견해에서는, microemulsion 중의 물과 계면활성제의 물 비(w value)에 비례하는 micelle의 크기[10-11], micelle 내의 금속이온의 농도, 금속초미립자를 합성할 때에 첨가하고 있는 hydrazine의 농도가 제어 인자가 된다고 생각되어진다. 그리고, 최종적인 입자 크기의 안정성에 기여한다는 견해에서는, 금속미립자 합성시의 pH와 이온 강도 등이 제어 인자가 되는 것으로 생각된다. 본 연구에서는, 이러한 여러 가지 제어 인자들 중에서 조촉매 금속을 첨가할 때에 문제점으로 대두되는 pH에 관해서만 논하고자 한다. ME법에 의해서 Pd/ZrO₂ 촉매 및 Pt/ZrO₂ 촉매를 제조할 경우에 pH가 금속입자경에 미치는 영향에 대해서 검토를 했다. 그 결과로써 얻어진 입자경과 pH와의 관계를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. 이 그림들로부터 Pd 및 Pt 입자경은 금속미립자 합성시의 pH에 크게 의존해서, pH 8까지는 pH가 높아질수록 금속입자경이 급격히 커지며 pH 8 이상에서는 입자경의 변화를 거의 찾아볼 수 없는 경향을 얻을 수 있었다. 이것은, pH의 변화로 인해서 형성하는 미립자의 표면 전하가 변화해서 금속 미립자의 응집 정도가 달라졌기 때문이라고 판단된다. 이러한 결과로부터 Pd/ZrO₂계 촉매 및 Pt/ZrO₂계 촉매에 있어서 금속 미립자의 응집을 억제하기 위해서는 산성 조건에서 합성을 하는 것이 유리하다는 사실을 알았다.

3-3. 여러 가지 Pt 미립자를 가지는 Pt/ZrO₂ 촉매에서의 입자경의 변화

ME법을 이용한 신규 촉매 제조법에 있어서 조촉매금속을 첨가하는 경우에는, 주금속입자가 조촉매금속의 첨가로 인해서 응집이 일어나서는 아니된다. 그러나, 메탄올 생성능을 크게 향상시킨 Cr을 조촉매로 첨가할 경우에는 높은 pH 중에서 제조하기 때문에 주금속입자의

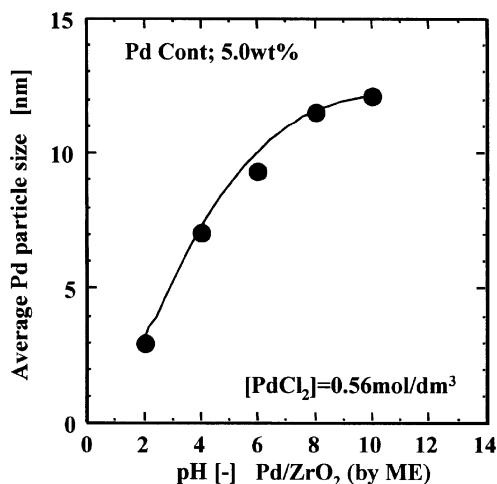


Fig. 6. Effect of pH on metal particle size of Pd/ZrO₂ catalysts prepared by microemulsion method.

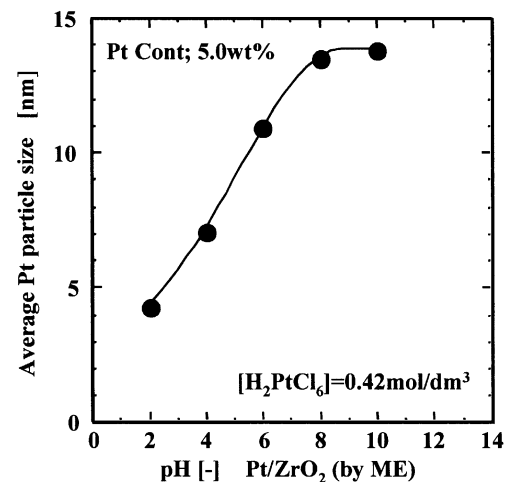


Fig. 7. Effect of pH on metal particle size of Pt/ZrO₂ catalysts prepared by microemulsion method.

응집이 일어날 가능성이 높다고 생각된다. 따라서, 본 연구에서는 우선적으로 주금속입자가 조촉매금속의 첨가에 따른 응집이 일어나서는 안 되기 때문에 산성 조건에서 Cr입자를 합성하든지 아니면 높은 pH에서 주금속입자의 응집을 억제할지를 선택하지 않으면 안 된다. 그래서, 본 연구에서는 높은 pH에서도 응집이 일어나지 않는 금속미립자의 합성에 중점을 두고 연구를 수행했다.

주금속입자의 응집을 억제하기 위해서는, microemulsion 중에 있어서의 주금속 전구체 미립자의 종류를 바꾸는 것이 가장 유효하다고 생각된다. 이것은, 주금속 전구체 미립자의 종류를 바꾸어도 zirconia 지지체에 고정화시킨 후의 공기 소성 및 수소 환원에 의해서 쉽게 금속으로 변환시킬 수 있기 때문이다. 따라서, 높은 pH에 있어서 미립자의 응집을 최소화 하기 위해서, microemulsion 중에서의 미립자의 종류를 바꾸어서 촉매를 제조하여 조촉매금속 Cr의 첨가시에 필요한 조건하에서의 주금속입자경의 변화 거동을 조사했다. 그러나, Pd/ZrO₂ 촉매에서는 Pd 입자의 응집을 억제하는 것은 곤란했고, Pd 촉매보다도 Pt 촉매의 경우가 응집을 막기 쉽다는 것을 알았다. 따라서, 본 연구에서는 Pt/ZrO₂ 촉매를 중점으로 검토를 했다. 여기에서의 미립자의 종류를 바꾼다는 것은, Fig. 1에서 나타낸 ME법의 제조방법에서 설명한 바와 같이, 금속미립자의 형성단계에서 hydrazine hydrate를 직접 첨가하여 Pt 미립자를 microemulsion 중에서 Pt 금속미립자로 합성하는 것으로부터, hydrazine hydrate 대신에 염화암모늄 수용액 또는 CTAC(cetyl trimethyl ammonium chloride)를 첨가함으로써 다음 (1) 또는 (2)식과 같은 반응에 의해서 (NH₄)₂PtCl₆, (CTA)₂PtCl₆와 같은 Pt 착체미립자로 바꾸는 것을 말한다.

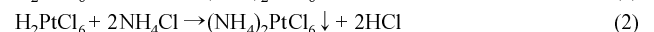
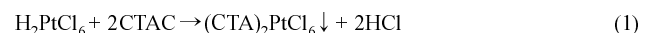


Fig. 8에 Pt 전구체 미립자의 종류를 바꾸어서 제조한 ME법 Pt/ZrO₂ 촉매의 수소 환원 후의 XRD pattern을 나타내었다. 그리고, ME법 Pt/ZrO₂ 촉매와의 비교를 위해서 동일 담지량의 함침법 Pt/ZrO₂ 촉매의 XRD pattern도 같이 나타내었다. 여기에서 나타낸 모든 촉매는 pH 8에서 제조한 것이다. Pt금속에 해당하는 피크는 39.8°부근에서 나타나는데 함침법 촉매와 모든 ME법 촉매들에서 Pt 금속 피크가 나타나서, 그 피크로부터 구한 Pt 입자경은 각각 12.4, 13.5, 10.3 및 7.2 nm였다. 지금까지의 hydrazine hydrate를 첨가해서 합성한 Pt 금속미립자를 이용해서 제조한 촉매의 Pt 입자경이 함침법 촉매의 그것보다 큰 것은 높은 pH로 인해서 Pt미립자가 응집한 것으로 판단된다. 한

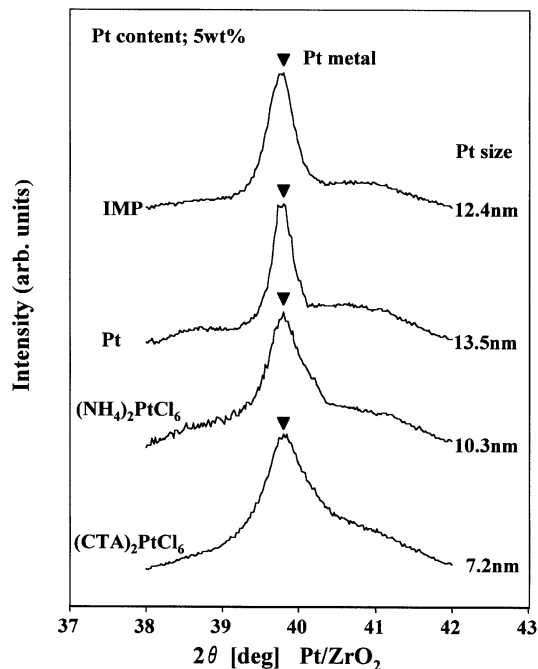


Fig. 8. XRD patterns of Pt/ZrO₂ catalysts with various Pt microparticles.

편, 가장 작은 Pt 입자경을 나타낸 것은 (CTA)₂PtCl₆ 착체미립자를 합성한 뒤 zirconia 지지체에 고정화시킨 촉매였다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이, Pt 전구체미립자의 종류에 따른 Pt 입자경의 변화가 확인되었고, (CTA)₂PtCl₆ 착체미립자를 합성함으로써 pH에 의한 microemulsion 중에서의 미립자의 응집을 억제할 수 있게 되었다.

3-4. Pt-Cr/ZrO₂계 촉매의 CO수소화반응특성

Pt/ZrO₂ 촉매에의 Cr첨가에 따른 금속 담지 순서가 CO수소화반응 특성에 미치는 영향에 대해서 검토했다. 그 CO수소화반응 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 여기에서 Pt 미립자는 (CTA)₂PtCl₆ 착체미립자를 사용했다. 모든 촉매의 Pt담지량은 5.0 wt%이고, Pt와 Cr의 몰비는 1 : 1이다. 그리고, ME법 촉매와의 비교 때문에 이용된 함침법 촉매의 금속담지량은 ME법 촉매와 동일하다. Fig. 9에 나타낸 것처럼 Cr/ZrO₂ 촉매의 경우에는 거의 촉매 활성을 보이지 않았고, Pt/ZrO₂ 촉매에 있어서는 ME법 촉매가 함침법 촉매보다 2배 이상의 높은 CO전환율을 보였다. 이러한 결과는 XRD 및 TEM 관찰로써 구한 ME법 촉매의 Pt 입자경이 함침법 촉매보다 훨씬 작았기 때문이라고 생각된다. 이것은 Pd/ZrO₂ 촉매에 있어서는 Pd 입자경이 CO수소화반응특성에 미치는 영향에 관해 연구한 결과에서 나타난 것과 같이 [1, 3], CO전환율은 Pd 입자경에 크게 의존하여 Pd 입자경이 작을수록 총괄적인 활성이 높아진다는 경향에 일치하는 것으로 볼 수 있다. 한편, Pt-Cr/ZrO₂계 촉매의 경우에서도 생성물 선택성에는 큰 변화는 보이지 않았지만 CO전환율은 Pt와 Cr과의 상호작용에 의해서 Cr을 첨가한 모든 촉매가 Cr을 첨가하지 않은 Pt/ZrO₂ 촉매보다 높게 나타났으며, 특히 Cr 미립자를 먼저 합성시킨 후에 Pt 미립자를 합성시켜서 zirconia 지지체에 고정화시킨 Pt/Cr/ZrO₂ 촉매가 가장 높은 활성을 보였다. 그리고, Pt와 Cr을 함유하는 미립자를 각각 합성한 후에 혼합시켜서 지지체에 고정화시킨 Pt-Cr/ZrO₂ 촉매는, Pt/ZrO₂ 촉매와 Cr/ZrO₂ 촉매를 단순히 물리적으로 혼합시킨 Pt+Cr/ZrO₂ 촉매와 같은 촉매 활성을 나타내었다. 이러한 결과로부터, ME법 Pt-Cr/ZrO₂ 촉매는 Fig. 10의 (A)와 같은 상호배치 상태이고, Cr/Pt/ZrO₂ 촉매는

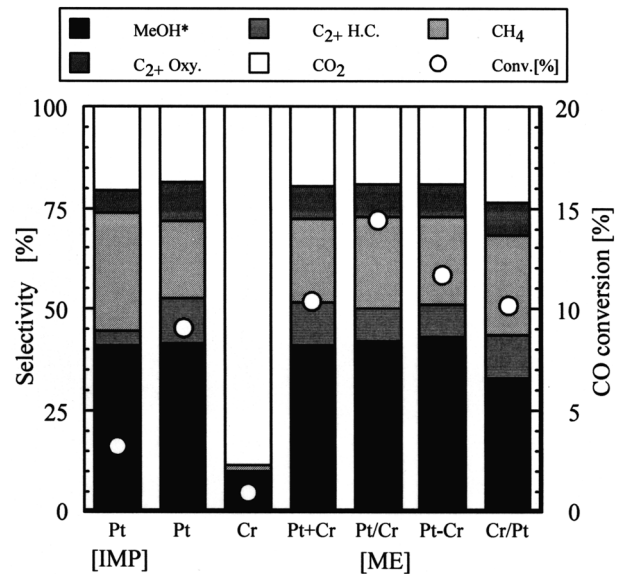


Fig. 9. CO hydrogenation over Pt-Cr/ZrO₂ catalysts prepared by micro-emulsion method: Pt content 5.0 wt%; [Pt : Cr]=1 : 1; temperature 260 °C; and pressure 4.0 MPa.

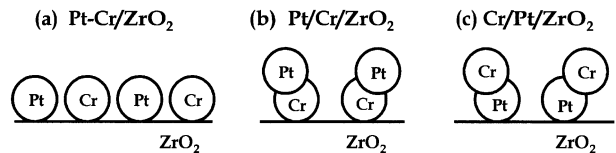


Fig. 10. Model for mutual configuration of metal particles on the support.

(C)와 같은 상호배치 상태이고, Pt/Cr/ZrO₂ 촉매는 (B)와 같은 상호배치 상태에 있다는 사실을 알게 되었다. 그리고, (A)와 같은 상호배치로 제어한 Pt/Cr/ZrO₂ 촉매가 가장 Cr의 첨가 효과가 두드러짐을 알 수 있었다. 위의 실험에서 가장 높은 활성을 보였던 Pt/Cr/ZrO₂ 촉매에 대해서, Pt와 Cr의 몰 비를 1 : 0.25, 0.50, 1.00 및 2.00으로 바꾸어서 동일한 방법으로 촉매를 제조한 뒤 CO수소화반응에 사용하였고, 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 단, Pt입자경의 영향을 배제하기 위해서 모든 촉매의 Pt 입자경을 7 nm로 통일시켰다. Fig. 11에서부터 Pt와 Cr의 몰 비의 변화에 의한 본 연구에서의 목적 생성물인 메탄올의 선택률에는 거의 변화를 찾아볼 수 없었지만, 이번에 실험한 Pt와 Cr의 몰 비 변화의 범위에 있어서는 몰 비가 낮아질수록 CO 전환율이 높아진다는 경향을 얻을 수 있었다. 이것은, CO 흡착량의 측정에서도 알 수 있었듯이, Cr 단독으로는 거의 CO가 흡착하지 않으므로 Cr의 몰 비가 높아질수록 그만큼 Cr 입자가 Pt 입자 표면을 많이 피복시키는 결과를 가져온 것으로 생각된다. 따라서, 결과적으로는 Pt와 Cr의 몰 비를 1 : 2.00으로 했을 때는 Fig. 10의 (C)와 같은 Cr/Pt/ZrO₂ 촉매의 상호 배치 상태와 유사한 상태로 존재하여 CO 전환율이 감소하는 것이 아닌가라고 생각된다. 이러한 결과들로부터 Pt/Cr/ZrO₂ 촉매에 있어서는 최적인 Pt와 Cr의 몰 비가 존재하고, 그 몰 비는 1 : 0.25라는 사실을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는, 함침법 Pt 촉매에 각종의 조촉매금속을 첨가시켜서 그 첨가 효과를 조사한 결과, Cr이 Pt 촉매에 대해서 촉매 활성을 향상시켜 결과적으로는 본 연구에서의 주목적 생성물인 메탄올의 수

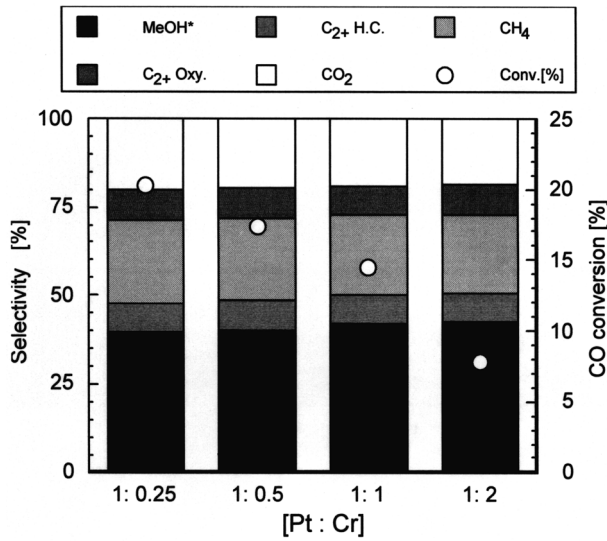


Fig. 11. CO hydrogenation over Pt/Cr/ZrO₂ catalysts prepared by microemulsion method: Pt content 5.0 wt%; temperature 260 °C; and pressure 4.0 MPa.

율을 향상시킨다는 것을 확인할 수 있었다. 그래서, ME법에 의한 Pt 촉매에 Cr의 첨가 방법에 대해 여러 가지 검토를 해서 제조된 촉매의 zirconia 지지체상에서의 Pt과 Cr미립자의 상호 배치에 관해서 연구를 수행함으로써 Pt 촉매의 활성 향상에 초점을 두고 검토해왔다. 이상의 연구 결과로부터 다음의 결론을 얻었다.

(1) Pt 촉매에 대한 각종의 조촉매금속의 첨가 효과를 조사한 결과, Cr의 첨가가 가장 효과적이라는 것을 알았다.

(2) Pt 전구체미립자의 종류에 따른 Pt 입자경의 변화가 확인되었고, (CTA)₂PtCl₆ 착체미립자를 합성함으로써 pH에 의한 microemulsion 중에서의 미립자의 응집을 억제할 수 있게 되었다.

(3) ME법에 의해서 Pt과 Cr미립자의 담체상에서의 상호 배치를 제어할 수 있었고, Pt/Cr/ZrO₂ 촉매가 가장 Cr의 첨가 효과가 두드러짐을 알 수 있었다.

(4) Pt/Cr/ZrO₂ 촉매에 있어서의 최적의 Pt과 Cr의 몰 비가 존재하고, 그 몰 비는 1 : 0.25라는 사실을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kim, W. Y., Hanaoka, T., Kishida, M. and Wakabayashi, K.: *Applied Catalysis A*, **155**, 283(1997).
2. Kishida, M., Kim, W. Y., Hanaoka, T. and Wakabayashi, K.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 990(1995).
3. Kim, W. Y., Hayashi, H., Kishida, M. and Wakabayashi, K.: *Applied Catalysis A*, **169**, 157(1998).
4. Hanaoka, T., Kim, W. Y., Kishida, M., Nagata, H. and Wakabayashi, K.: *Chemistry Letters*, 645(1997).
5. Kishida, M., Kim, W. Y., Nagata, H. and Wakabayashi, K.: *Applied Surface Science*, **121**, 347(1997).
6. Scherrer, P.: *Göhringer Nachrichten*, **2**, 98(1918).
7. Kurihara, K., Kizling, J., Stenius, P. and Fendler, J. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2574(1983).
8. Sermon, P. A. and Bond, G. C.: *Catal. Rev.*, **8**, 211(1987).
9. Robinson, B. H., Towey, T. F. and Zourab, S.: *Colloids Surfaces*, **61**, 175(1991).
10. Yang, A. C. and Garland, C. W.: *J. Chem. Phys.*, **61**, 1504(1957).
11. Rice, C. A., Worely, S. D. and Curtis, C. W., Guin, J. A. and Tarrer, A. R.: *J. Chem. Phys.*, **74**, 6487(1981).