

Pt와 Au가 담지된 ZnO/Al₂O₃ 촉매의 VOC 산화 특성

김기중, 유영재, 김용화, 조동현, 우명우, 정민철, 안호근*
 순천대학교 화학공학과
 (hgahn@sunchon.ac.kr*)

Catalytic performance of Pt and Au supported on ZnO/Al₂O₃ in oxidation of volatile organic compounds

Ki-Joong Kim, Young-Jae You, Yong-Hwa Kim, Dong-Hyun Cho, Myung-Wu Woo,
 Min-Chul Chung, Ho-Geun Ahn*
 Department of Chemical Engineering, Sunchon National University
 (hgahn@sunchon.ac.kr*)

서론

모든 탄화수소 변환 공정에서는 Pt, Pd 그리고 Rh와 같은 귀금속 촉매를 불균일계 촉매로서 사용한다. 이러한 공정에서 합금촉매는 단일금속촉매의 활성도와 선택성을 향상 시킴으로서 널리 이용되고 있다. VIII 그룹의 백금이나 IB 그룹의 금 합금의 표면화학 특성은 내식성과 구성요소 선택 및 농도에 의해 좌우될 수 있다. 제 2금속이 반응에 대한 활성이 없더라도 제 2금속의 추가는 촉매의 특성을 변화시킬 수 있다. 많은 산업 촉매에서는 수율을 높이기 위하여 합금형태로 또는 다성분의 적은 양이 추가된다. VIII그룹의 백금과 IB그룹 금 사이에 형성되는 합금이 새로운 활성점을 형성하여 선택성을 증가시키고 불활성화율을 줄인다고 알려져 있다.

본 연구에서는 촉매성분으로서 백금과 금을 함침법과 침착법을 이용하여 알루미늄에 담지한 것과 알루미늄에 금속산화물을 담지한 후 백금과 금을 담지하여 제조된 촉매, 그리고 백금과 금 촉매의 담지되는 순서를 달리하여 제조한 촉매상에서, 다양한 Volatile Organic Compounds(VOCs)에 대한 산화활성을 조사하였다. 또한 우수한 활성을 나타내는 촉매를 모노리스형 허니컴에 코팅하여 농도변화에 따른 촉매활성을 조사하였다.

실험

VOC의 촉매산화특성을 조사하기 위한 실험 장치는 상압 유통식으로 구성하였다. 모델 가스로는 공기와 혼합된 메탄올을 이용하였고, 메탄올에 대하여 활성이 우수한 촉매를 대상으로 benzene, toluene, (o-, m-, p-)xylene, ethanol, iso-propanol, MEK에 대한 산화활성을 조사하였다. 실험 방법은 메탄올을 saturator에 넣고 일정온도로 조절된 항온조를 이용하여 고순도 공기를 이용하여 동반증발 시켰으며 농도는 폭발 상·하한계를 고려하여 조절하였다. 농도 조절이 어려운 경우에는 다른 공기흐름을 사용하여 혼합함으로써 희석하여 사용하였고, 반응기는 내경이 8mm인 U자 형태의 pyrex 재질을 사용하였다. 그리고 촉매층의 고정을 위해 촉매층의 위아래로 glass wool을 채웠으며 촉매층에 반응물이 유입될 때 반응물을 예열하기 위하여 raschig ring을 촉매층의 상부에 채웠다. 반

응온도는 열전대(thermocouple, Al-Cr)를 촉매층에 삽입하여 온도제어기로 조절하였다.

또한 honeycomb 촉매의 경우 반응기는 내경이 15mm이고 U자 형태인 pyrex를 사용하였고 반응온도는 열전대를 monolith형 촉매의 중앙부에 위치하도록 삽입하여 온도를 조절하였다. 사용된 촉매의 양은 0.05g이었고 촉매는 헬륨으로 300°C에서 1시간 전처리 후 사용되었으며 총 공급유량은 40ml/min으로 조절하였다. Honeycomb 촉매는 (주)오텍 으로부터 제공받은 것을 직경이 15mm이고 높이가 50mm이게 cutting하여 사용하였고, 반응온도는 메탄올과 톨루엔의 경우 각각 90°C와 200°C, 그리고 공급유량은 100ml/min가 되게 고정하여 실험하였다. 그리고 반응물과 생성물이 흐르는 부분은 응축이 일어나지 않도록 heating band를 사용하여 약 100°C로 유지하였다. VOC의 촉매산화 시 반응온도에 따른 반응물과 생성물의 분석은 GC(TCD)를 이용하여 수행하였다. GC는 항상 기체 흐름을 분석하기 위해서 6-way valve를 장착하여 on-line으로 샘플을 채취하여 분석하였다.

결과 및 고찰

1. XRD patterns

Fig. 1은 $ZnO[4wt\%]/Al_2O_3$ 에 Pt는 함침법으로 Au는 침착법으로 담지하여 $Au[2wt\%]/ZnO/Al_2O_3$ 와 $Pt[0.5wt\%]/ZnO/Al_2O_3$ 의 XRD pattern을 보여준다. Fig. 1을 보면 Au-Pt의 특별한 구조의 변화나 현상이 보이지 않았으나 담체로서 ZnO를 사용하여 담지하는 방법을 달리하게 되면 $Au/Pt/ZnO/Al_2O_3$ 촉매는 Pt, Pt_7Zn_{12} 형태와 Au_3Zn 결정 상태로 존재하였다. $Pt/Au/ZnO/Al_2O_3$ 촉매는 Pt와 Au가 Au_3Zn 형태로 존재하였고, $Pt-Au/ZnO/Al_2O_3$ 촉매는 Au, Au_3Zn , Au_3Pt , Pt_3O_4 의 형태로 Pt와 Au가 각각 존재한 것을 볼 수 있고, Pt와 Au를 ZnO/Al_2O_3 에 코팅하게 되면 두 촉매의 결정의 구조가 달라지는 것을 알 수 있다. $Au/Pt/ZnO/Al_2O_3$ 촉매와 $Pt/Au/ZnO/Al_2O_3$ 는 Au와 Pt가 함께 합금된 형태로 존재하는 것이 아니라 각각의 촉매와 금속-산소와의 결합 또는 담체로서 사용된 ZnO와의 결합만 나타났다. 다양한 합금촉매 중에서 Pt와 Au를 동시에 함침법으로 제조한 $Pt-Au/ZnO/Al_2O_3$ 에서 Pt_3O_4 와 Au_3Pt 결정이 형성되었다. 특히 Au_3Pt 결정이 각각의 촉매를 담지할 때는 생성되지 않았으나 함침법을 이용하여 같이 담지할 경우 Au_3Pt 라는 새로운 형태의 alloy된 결정이 생성되었다. 이것은 함침법을 이용하여 Pt와 Au의 전구체를 혼합하여 합금촉매를 제조할 경우 이미 전구체 수용액에서 Pt와 Au의 상호 작용에 의한 Pt-Au 착체가 형성된 것으로 생각된다.

2. 촉매활성

알루미나를 지지체로 사용하여 ZnO를 담체로 사용한 것과 Pt와 Au를 담지한 것의 다양한 합금촉매의 메탄올에 대한 촉매활성을 Fig. 2에 나타내었다.

알루미나에 담체로서 ZnO를 사용하여 Pt나 Au를 담지하게 되면 저온에서는 활성의 차이가 거의 나타나지 않지만 완전산화가 일어나는 고온 영역에서 촉매 활성이 향상됨을 알 수 있다. 이는 ZnO가 활성을 도와주는 역할을 하는 것으로 생각된다. 그리고 Pt는 담체의 영향을 거의 받지 않음을 보여준다.

또한 Pt와 Au를 ZnO/Al_2O_3 에 담지하는 방법으로 Pt는 함침법, Au는 침착법으로 담지하였을 때와 담지하는 순서를 바꾸었을 경우, 그리고 Pt와 Au를 함침법으로 같이 담지할 경우의 활성을 비교해보면 Pt를 먼저 담지하고 나중에 Au를 담지한 것이 Au를 먼저 담지한 것보다 메탄올에 대한 활성이 저하됨을 알 수 있고, 이유는 Au촉매 입자가 Pt촉매를

감싸고 있어 활성이 저하된 것으로 생각된다. 그리고 우수한 활성을 보인 촉매는 Pt/Al₂O₃와 Pt와 Au를 합침법을 이용하여 Al₂O₃에 코팅하였을 때와 담체를 사용한 ZnO/Al₂O₃에 코팅하였을 경우로 나타났다. 여러 가지 합금촉매중에 가장 활성이 우수한 촉매는 Pt/Al₂O₃와 Pt와 Au를 합침법을 이용하여 ZnO/Al₂O₃에 코팅한 촉매로 나타났다. 침착법을 이용한 합금촉매를 제외한 모든 촉매는 0.05g을 사용하게 되면 100°C 이하에서 메탄올이 완전산화가 일어남을 볼 수 있다. 또한 Pt와 Au를 함께 혼합된 전구체를 사용하여 합침법을 이용하여 촉매를 제조할 경우 Pt₃O₄와 Au₃Pt 형태로 담체에 존재하는 것이 활성을 높게 해주는 것으로 생각된다. 그리고 침착법을 이용한 합금촉매 Pt-Au/Al₂O₃와 금촉매 Au/Al₂O₃는 촉매제조방법에 의한 차이로 촉매활성이 저하된 것으로 판단된다.

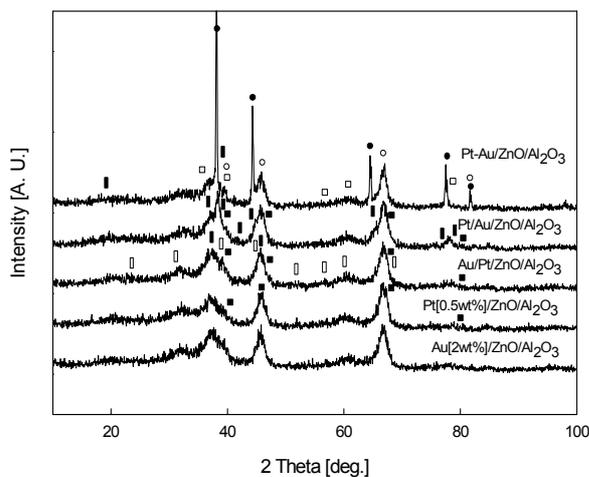


Fig. 1. XRD patterns on various alloy catalysts. (●:Au, ■:Pt, □:Pt₃O₄, ○:Au₃Pt, ■:Au₃Zn, □:Pt₇Zn₁₂)

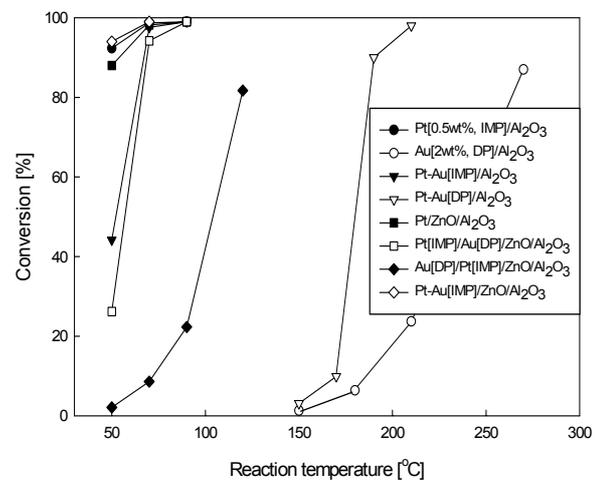


Fig. 2. Effect of reaction temperature on methanol conversion over various catalysts.

3. 허니컴촉매

분말촉매에서 우수한 활성을 나타낸 촉매성분인 Pt-Au/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 허니컴형 모노리스(M)에 담지하여 메탄올과 톨루엔의 농도에 따른 촉매산화활성을 조사하였다. Fig. 3에는 농도변화에 따른 실험결과를 나타내었다. 반응온도와 공급되는 유량을 고정하고 메탄올과 톨루엔의 촉매활성 실험 결과 메탄올은 농도가 증가할수록 전환율이 상승하는 전형적인 반응속도식($-r_A = kC_A$)에 부합한 결과를 나타냄을 알 수 있었고 톨루엔은 활성이 감소하는 경향을 보였다. 톨루엔의 경우 농도가 증가할수록 활성이 감소하는 이유는 촉매의 활성저하의 원인중의 하나인 촉매의 사용시간이 길어지면서 탄소침적으로 인한 활성점의 수가 작아져 전환율이 낮아진 것과 톨루엔의 강한 흡착 때문에 톨루엔의 농도가 증가하면 산소가 흡착할 자리가 부족하여 반응이 진행되지 못하기 때문으로 생각할 수 있다.

그리고 실험에 사용된 Pt-Au/ZnO/Al₂O₃/M 촉매는 공간속도(GHSV)가 약 680 hr⁻¹이고 대량처리에 적용 시 효율을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

결론

여러 가지 합금촉매중에 가장 활성이 우수한 촉매는 Pt와 Au를 합침법을 이용하여 ZnO/Al₂O₃에 코팅한 촉매로 나타났다. 결과적으로 Pt와 Au를 함께 혼합된 전구체를 사용하여 합침법을 이용하여 촉매를 제조할 경우 Pt₃O₄와 Au₃Pt 형태로 담체에 존재하는 것이 활성을 높게 해주는 것으로 생각된다.

Pt-Au를 허니컴형 모노리스(M)에 담지하여 메탄올과 톨루엔의 농도에 따른 촉매산화활성을 조사하였다. 반응온도와 공급되는 유량을 고정하고 메탄올과 톨루엔의 촉매활성 실험 결과 메탄올은 농도가 증가할수록 전환율이 상승하는 전형적인 반응속도식($-r_A=kC_A$)에 부합한 결과를 나타냄을 알 수 있었고, 톨루엔은 활성이 감소하는 경향을 보였다. 톨루엔이 농도가 증가할수록 활성이 감소하는 이유는 촉매의 활성저하의 원인중의 하나인 촉매의 사용시간이 길어지면서 탄소침적으로 인한 활성점의 수가 작아져 전환율이 낮아진 것과 톨루엔의 강한 흡착 때문에 톨루엔의 농도가 증가하면 산소가 흡착할 자리가 부족하여 반응이 진행되지 못하기 때문으로 생각할 수 있다.

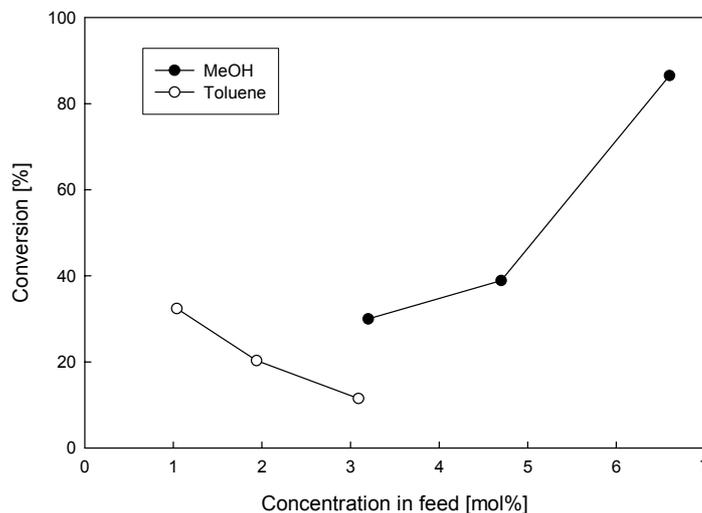


Fig. 3. The effect of methanol and toluene concentration on the initial rate.
(reaction temperature : MeOH(90°C), Toluene(200°C))

참고문헌

- [1] M. Haruta., CATTECH, 6(3), 102-115, 2002.
- [2] H.-G. Ahn, D.-J. Lee, Res. Chem. Intermed., 28(5), 451-459, 2002.
- [3] A. V.-Z., J. G.-G. and A. G.-C., Appl. Surf. Sci., 167, 177-183, 2000.
- [4] V. Ponc., Appl. Catal. A, 222, 31-45, 2001.

사사

본 연구는 환경부의 “차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)으로 지원받은 과제입니다.