

## PE2) 메탄올 산화반응에서 금속산화물 담지촉매에 대한 나노크기 금 첨가효과

### Effect of Nanosized Gold Addition to Supported Metal Oxide Catalysts in Methanol Oxidation

김기중 · 유영재 · 정민철 · 우명우 · 강찬순<sup>1)</sup> · 정경환<sup>1)</sup> · 안호근  
순천대학교 화학공학과, <sup>1)</sup>순천대학교 공업기술연구소

#### 1. 서 론

금은 VIII족의 Pt와 Pd나, IB족의 Cu 또는 Ag와 같은 금속들에 비해, 불균일계 촉매로서 거의 응용되지 않고 있다. 이는 금의 불활성 특성과 화학종과의 약한 친화력 때문이다. 분말상태의 금은 ethylene의 수소화에 활성을 보이는 것으로 알려진 이래, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Au/SiO<sub>2</sub>에서의 1-pentene의 수소화와 butadiene의 수소화, cyclohexane의 탈수소화, 그리고 H<sub>2</sub>에 의한 NO의 환원등에 관한 연구가 있으나 (Schwank, 1983), 사용된 촉매들은 통상의 합침법에 의한 것으로 금 입자의 크기는 20~26.5nm 정도이며, 매우 낮은 활성 때문에 촉매 물질로서는 크게 주목받지 못했다. 그러나, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 같은 산화물 담체에 초미립자로서 존재하는 금은 CO 또는 H<sub>2</sub>의 산화반응에 저온에서도 극히 높은 활성을 보이며, 금의 초미립자는 산화반응 속도를 촉진시킨다고 보고하였다(Haruta, 1989). 그 후, 가능한 한 균일한 초미립자의 상태로 고분산 담지 시키려는 연구가 계속되고 있다. 또, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 상에서 NO의 분해 및 환원반응을 행한 결과, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 대한 금의 첨가로 인해 활성이 크게 증가함을 보고한 바 있다(Aida, 1991). 금은 산화물 담체상에 초미립자 상태로 존재하면 산화활성이 높다는 사실이 알려져 있어, 에틸렌 완전산화용 또는 수소화용 촉매로서의 관심을 끌게 되었다(Ahn, 2002). 따라서 본 연구에서는 촉매산화법을 이용하여 휘발성유기화합물중 메탄올을 제거할 목적으로  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용하여 다양한 금속산화물 촉매를 제조하여 메탄올 산화반응을 수행하고 금첨가에 따른 촉매의 활성변화를 검토하였다.

#### 2. 연구 방법

본 연구에서는 상압 유통식 반응장치를 사용하였다. 반응기는 내경이 8mm인 pyrex 재질을 사용하였고, 촉매층의 고정을 위해 rashig ring과 glass wool을 채웠다. 반응온도는 열전대(thermocouple, Al-Cr)를 촉매층에 삽입하여 온도제어기로 조절하였다. 메탄올의 농도는 1%이고, 사용된 촉매의 양은 0.3g이며 촉매는 헬륨으로 300℃에서 1시간 전처리 후 사용되었다.

금속산화물 촉매인 NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZnO, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 주로 알루미늄나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 80~120mesh, JRC-ALO-4;일본참조촉매) 담체에 통상적인 합침법으로 제조하였고, 500℃에서 5시간 소성하였다. 알루미늄나에 담지된 금속산화물중 활성이 우수한 촉매를 대상으로 금을 무게비를 달리하여 다양한 촉매제조법으로 첨가하였고, 400℃에서 4시간 소성시켰다. 금촉매 제조 후 담지된 금의 크기나 분산상태는 TEM을 이용하여 확인하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 알루미늄나에 담지된 다양한 금속산화물에 대하여 메탄올의 산화 활성을 타나내었다. 대부분의 촉매는 약 100℃에서 10%~28%의 활성이 나타나기 시작하여 반응온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 그런데 ZnO 촉매는 100℃에서는 15%의 낮은 전화율을 나타내지만, 150℃에서 약 90%, 200℃에서 전화율이 100%에 도달하여 완전히 산화되는 높은 활성을 보였다. ZnO의 활성은 귀금속 촉매보다는 활성이 훨씬 낮지만 촉매의 가격이 낮다는 경제성을 고려해 볼 때, 담지량을 변화시키거나 촉매

의 사용량을 증가시켜 이용하는 방안도 검토할 필요가 있다고 생각되어 고효율인 ZnO 촉매의 담지량의 영향을 조사하였다.

담체인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>위에 ZnO의 담지량(1, 2, 4, 7, 10, 20wt%)을 바꾸어가면서 여러 반응온도 (60°C~240°C)에서 담지율에 따른 전화율을 그림 2에 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 전화율은 증가하였고, 담지량이 증가할수록 전화율이 증가하다가, 담지량이 4wt%일 때 가장 우수한 활성을 보였고, 그 이상 담지하면 활성이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이는 ZnO의 담지량이 너무 많아 담체인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 거의 덮게 되어 활성의 저하를 가져온 것으로 추정된다.

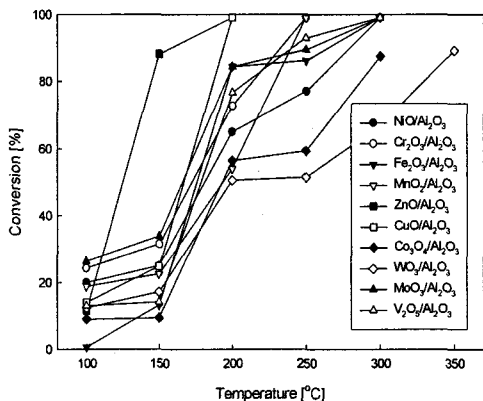


Fig. 1. Effect of reaction temperature on conversion of methanol over  $M_xO_y/Al_2O_3$  catalysts.

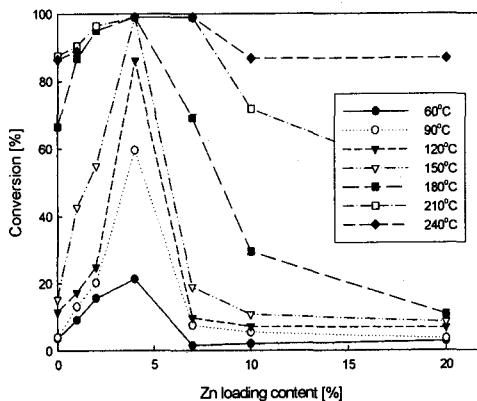


Fig. 2. Effect of ZnO loading on conversion of methanol at various reaction temperatures.

알루미늄에 4wt%로 담지된 ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대하여 금입자의 첨가효과를 알아보았다. 본 연구에서는 함침법(IMP)으로 제조된 금입자의 크기는 대략 20nm~25nm로 클 뿐 아니라 촉매 전체에 균일하게 분포하지 않았다. 환원제를 이용한 침착법(DP)법으로 제조한 금입자는 균일하게 nanosize 상태로 분포되어 있고, 평균 입자의 크기는 4nm~5nm로 담지되어 있음을 알았고, 함침법과 침착법의 전화율을 비교해보면 침착법의 촉매가 활성이 우수한 것을 알 수 있었다.

결과적으로 전이금속산화물에 의한 메탄올의 산화반응에서 ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매가 여러 금속산화물중에서 가장 우수한 활성을 가지는 것으로 나타났고, 최적의 담지율은 4wt%임을 알았다. 또한 ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 금입자를 첨가하여 산화반응을 수행한 결과, 금입자는 나노크기의 미립자 상태로 존재하였고, 메탄올의 산화활성을 증가시키는 역할을 하고, Au/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서의 높은 활성을 보이는 것도 금의 초미립자에 기인하는 것임을 알 수 있었다. 활성점이라고 알려진 담체와 금입자와의 경계면에서 산소가 해리하고, 그 산소는 금입자 주변에 흡착된 메탄올과 쉽게 반응하여 이산화탄소와 물로 전환되는데, 금입자는 산소를 해리하여 담체를 재산화하는 과정을 촉진하는 것으로 생각된다.

### 참 고 문 헌

- J. Schwank (1983) Catalytic Gold: Applications of elemental gold in heterogeneous catalysis, Gold Bulletin, 16, 103.
- M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijim, (1989) Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide J. Catal. 115, 301.
- T. Aida, H. G. Ahn, and H. Niiyama (1991) Decomposition of NO and combustion of CO on ultra-

fine particles of Au supported on  $\text{Co}_3\text{O}_4$  or  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , catal. sci.&Technol. Ed. by S. Yoshida, N. Takezawa, and T. Ono, Kodansha, 1, 495.

H-G. Ahn (2002) Effect of ultra-fine gold particle addition to metal oxides in ethylene oxidation, Res. Chem. Intermed., 28, 451.