

## 실리카라이트에 담지된 백금촉매의 수소흡착특성 연구

안 도 희 · 백 승 우 · 이 한 수 · 정 흥 석

한국원자력연구소

(1995년 10월 31일 접수, 1996년 4월 12일 채택)

### Characterization of Hydrogen Adsorption for the Silicalite-Supported Platinum Catalysts

Do Hee Ahn, Seung Woo Paek, Han Soo Lee, and Hongsuk Chung

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-606, Korea

(Received October 31, 1995, Accepted April 12, 1996)

**요 약 :** 여러 가지 중수생산 공정중에서 백금촉매를 이용한 수소-중수소 동위원소 교환반응에 의해 중수를 생산하는 공정이 가장 효율적인 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 수소동위원소 교환반응에 이용될 수 있는 소수성 백금촉매를 개발하기 위하여, 담체로서 실리카라이트를 합성하였으며, 합성된 실리카라이트가 활성탄이나 ZSM-5보다 더 강한 소수성을 가지는 것을 보였다. 또한, 일반적인 함침법과 이온교환법을 이용하여 백금을 담지시켰으며, 여러 가지 방법으로 처리하여 제조한 백금담지 실리카라이트 촉매의 백금분산도를 수소흡착법을 이용하여 측정하였다. 함침법에 의해 제조된 촉매의 백금분산도는 매우 낮았으며, 이온교환법에 의해 제조된 촉매는 백금담지량은 적으나 분산도는 높음을 확인하였다.

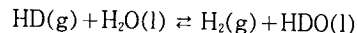
**Abstract:** It is well known that the heavy water separation process using hydrogen isotope exchange reaction over the platinum catalyst is the most efficient. In this study, the Pt/silicalite catalysts were prepared and characterized by hydrogen adsorption in order to develop the hydrophobic platinum catalyst for hydrogen isotope exchange reaction. Silicalite was synthesized as support material and it was verified that silicalite is more hydrophobic than activated carbon and ZSM-5. Also the platinum was loaded on silicalite by conventional impregnation and ion-exchange method respectively. The platinum dispersion of Pt/silicalite catalysts was measured through hydrogen adsorption experiment. The dispersion is very low in the catalyst prepared by the impregnation method while it is very high with limited platinum content in the catalyst prepared by the ion-exchange method.

### 1. 서 론

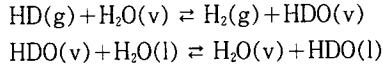
천연우라늄을 핵연료로 사용하는 중수형 원자력 발전소에서 냉각재 및 감속재로 이용되는 중수(heavy water)는 여러 가지 공정에 의해서 생산되고 있으며, 수중에서 소수성(hydrophobic)촉매를 이용한 수소-중수소 동위원소 교환반응에 의해 중수를 생산하는

공정은 기존의 GS 공정에 비해 효율적인 공정으로 알려져 있다[1].

소수성 촉매상에서 수소와 물 사이의 동위원소 교환반응은 아래와 같으며



다음과 같은 일련의 두단계로 구성되어있는 것으로 생각되고 있다[2].



첫번째 단계는 촉매금속의 활성점에서 수소와 수증기 사이의 중수소 교환반응에 해당하며, 두번째 단계는 기-액 계면에서 증발과 응축에 의해 중수소 수증기로부터 물로의 중수소의 이동에 해당한다. 이러한 수소-물 동위원소 교환반응은 촉매상에서 일어나며, 그 촉매로는 여러 가지 담체에 담지된 백금이 가장 활성이 큰 것으로 알려져 있다. 그러나 이 반응은 수증에서도 촉매활성을 유지할 수 있는 소수성 촉매를 필요로 한다.

수소-물 동위원소 교환반응에 이용되는 소수성촉매의 개발은 크게 나누어 알루미늄이나 또는 활성탄 같은 친수성 담체에 소수화제인 PTFE(Polytetrafluoroethylene) 등을 코팅시키는 방법과, PTFE와 SDB(Styrene divinyl benzene) 같은 유기고분자를 직접 소수성담체로 사용하는 방법에 중점을 두고 개발되어져 왔다[3]. 유기고분자를 직접 담체로 사용한 경우에는 열안정성과 기계적 강도 등에 문제가 있을 수 있으며, 탄소를 담체로 사용한 경우와 같이 산소가 존재할 때 연소반응이 일어날 가능성이 있다. 또한, Butler 등의 연구 결과에 따르면 소수화시킨 Pt/활성탄을 ceramic 구조체에 임힌 촉매가 활성이 가장 큰 것을 보여주었다[1]. 즉, 알루미늄처럼 친수성이 강한 담체와 Teflon처럼 소수성이 강한 담체보다는 활성탄처럼 물분자가 어느정도 접근할 수 있는 담체를 사용했을 때에 활성이 높아진다는 것을 보여주었다. 이것은 촉매표면에 흡착된 수소주위에 물분자가 존재해야 교환반응이 일어나기 쉽다는 것을 말한다. 따라서 활성탄보다 소수성이 좋으며 물분자도 접근할 수 있는 다른 담체를 사용했을 때, Pt/활성탄 촉매의 경우보다 활성이 좋을 수도 있다.

한편, 석유화학공업에서 탄화수소 전환반응에 주로 이용되는 결정성 알루미늄실리케이트인 제올라이트는 일반적으로 수분을 잘 흡수하는 성질을 가진 것으로 알려져 있다. 그러나 제올라이트의 구조에서 Si/Al 비가 증가하면 물분자를 흡착하는 흡착점이 감소하여 소수성을 나타낸다고 보고된 바 있다[4]. 1978년도에 Union Carbide사에서는[5] ZSM-5 계열이지만 알루미늄이 거의 포함되지않은 molecular sieve인 실리카라이트를 합성하였으며, 이 실리카라이트는 소수성이며 수증에서 유기물질을 선택적으로 흡착함을 보여주었다. 또한 캐나다의 Wanke 등은 이러한 실리

카라이트를 담체로 사용한 백금촉매를 이용하여 수소 동위원소 교환반응 실험을 수행한 결과 Butler의 백금-탄소 촉매와 유사한 물질전달계수를 얻을 수 있다고 보고한 바 있다[6].

그러나 물-수소 동위원소 교환반응은 촉매로 작용하는 백금에 수소가 해리흡착함으로써 이루어지며, 담체표면에 많은 양의 백금이 담지되고 분산이 잘 될수록 반응활성이 좋아진다. 즉, 담체 표면의 백금 담지량과 분산도가 반응활성에 중요한 인자가 된다. 분말형태인 백금담지 실리카라이트(Pt/Silicalite) 촉매를 충전층에서 사용하기 위해서는 테프론 같은 소수성 바인더를 사용하여 불활성인 구조체에 도포시킨 집합체의 형태를 가져야한다. 따라서 촉매집합체내 백금함량은 촉매분말에 비해 매우 낮아지고, 일부의 백금표면은 바인더에 의해 가려질 가능성이 있으므로 상대적으로 백금표면적이 큰 소수성 촉매가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 중수형 원자력발전소의 안정적인 운전과 관련된 중수생산과 삼중수소 제거공정의 핵심소재인 소수성 촉매개발의 일환으로 백금의 담지량(5wt% 이상) 및 분산도가 큰 Pt/Silicalite 촉매를 개발하기 위하여 촉매제조과정의 금속담지 조건 및 처리조건을 변화시켜가면서 촉매를 제조하고 수소흡착실험을 통하여 백금분산도를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실리카라이트의 제조

수열합성법을 이용하여 실리카라이트를 제조하였다[5]. 수열합성법은 유기 양이온 형태의 templating agent가 함유된 반응물을 적정온도의 자생 압력에 의한 수열(hydrothermal)에 의해 결정화하는 것이다. 먼저 Silica source로서 colloidal silica (Ludox HS-40), TPABr (TetraPropylAmmonium Bromide) 수용액과 templating agent를 혼합한 후, 이 용액에 NaOH 수용액을 미량씩 넣으면서 교반하여 균일하게 섞이도록 한다. 젤 상태의 용액을 Parr 4521M Autoclave에 넣고 200°C에서 72시간 동안 자생적인 압력에 의해 결정화시키고, 생성된 결정을 증류수로 여러차례 세척한 후 여과하고, 100°C의 온도로 건조한다. 건조된 결정을 600°C 공기분위기의 Nabertherm HT 16/17 Furnace에서 1시간 동안 소성하여 실리카라이트를 제조하였다. 제조된 실리카라이트의 결정구조는 CuK $\alpha$  radiation을 이용한 Rigaku

D/MAX-III Diffractometer를 통하여 얻은 XRD pattern으로부터 확인하였으며, Micromeritics ASAP 2400 BET장치에 의해 측정된 실리카라이트의 표면적은  $450\text{m}^2/\text{g}$  이었다. 이러한 과정에 의해 표면적이 넓은 다공성의 무기담체인 실리카라이트를 제조할 수 있었다.

## 2.2. Pt/Silicalite 촉매의 제조

실리카라이트에 백금을 담지시키기 위하여 일반적인 함침법과 이온교환법을 사용하였다. 백금염과 용매의 종류를 변화시켰으며 담체의 염기처리 효과도 살펴보았다.

- 함침법: 사용된 백금화합물은  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 와  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 이고 용매는 2차증류수와 에탄올을 각각 사용하였다. 백금의 함량이 5wt%로 일정하도록 적정량의 실리카라이트와 0.01M 백금용액을 혼합하였다. 실리카라이트는 소성한 것과 이를  $50^\circ\text{C}$ 의 2M NaOH 용액으로 염기처리한 것을 사용하였다. 혼합용액의 용매를 rotary evaporator에서 서서히 증발시켰으며  $100^\circ\text{C}$  oven에서 24시간 건조하였다.

- 이온교환법: 0.06M  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  수용액에 실리카라이트를 넣고 72시간 동안 천천히 교반하였으며, 암모니아수를 가끔씩 첨가하여 혼합용액의 pH를 10.5 이상으로 유지하였다. 이 용액을 여과하고 세척한 후  $100^\circ\text{C}$  oven에서 24시간 건조하였다. 백금담지량은 일반적인 화학분석법을 사용하여 측정하였다.

- 산화환원처리: 실리카라이트에 담지된 백금염을 분해하고 순수한 백금상태로 만들기 위해서  $300^\circ\text{C}$ 에서  $100\text{ml}/\text{g}\cdot\text{min}$  유량의 수소로 환원처리를 하였으며, 소성처리의 효과가 백금의 분산도에 미치는 영향을 알아보기 위하여  $300^\circ\text{C}$ 에서  $1000\text{ml}/\text{g}\cdot\text{min}$  유량의 산소로 소성처리 하였다. 제조된 Pt/Silicalite 촉매의 백금담지 및 처리조건을 요약하면 다음과 같다.

- 1) SWR5 : 백금함침( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  수용액)→환원
- 2) SWC5 : 백금함침( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  수용액)→소성  
→환원
- 3) SAR5 : 백금함침( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  알콜용액)→환원
- 4) SAC5 : 백금함침( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  알콜용액)→소성  
→환원
- 5) SNOM5 : 백금함침( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  수용액)→소성  
→환원
- 6) SN2M5 : 실리카라이트의 염기처리→SNOM5와

동일

- 7) SIET : 백금이온교환( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  수용액)  
→소성→환원

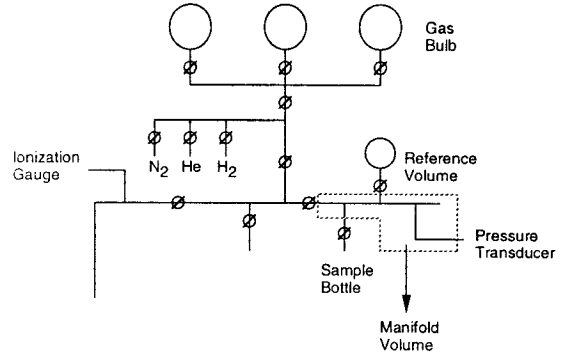


Fig. 1. Schematic diagram of volumetric gas adsorption apparatus.

## 2.3. 수소흡착 실험

Pt/Silicalite 촉매의 백금 분산도를 측정하기 위해서  $23^\circ\text{C}$ 에서 수소흡착실험을 수행하였다. Pt/Silicalite 촉매의 무게를 정량하여 cell에 넣고 Fig. 1의 수소흡착 실험장치에 연결하였다. 이 과정에서 대기중에 노출되어 산화된 촉매를 재환원시키기 위하여 상온에서 진공처리한 후, cell내에 수소를 500 Torr 정도 채우고  $300^\circ\text{C}$ 까지 서서히 가열하였다. 수소흡착실험을 위해  $400^\circ\text{C}$ 에서 진공처리( $1 \times 10^{-5}$  Torr)하여 수소를 탈착한 후  $23^\circ\text{C}$ 로 냉각하였다. 수소흡착 실험장치의 manifold내 수소를 cell내로 팽창시켰을 때 수소의 평형압력과 대기온도를 계속 측정하여 수소흡착량을 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 실리카라이트의 수분흡착 특성

활성탄과 ZSM-5 및 실리카라이트의 소수성을 관찰하기 위하여 수증기의 흡습실험을 수행하였다. 시료의 무게를 각각 정량하고 상온의 포화수증기 상태에 놓이도록 밀폐된 용기안에 시료들을 넣은 후 포화될 때까지 계속 무게를 측정하였으며, 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시료 1g당 흡착한 수분의 양을 비교해보면 활성탄의 경우 가장 많고, 그다음 ZSM-5와 실리카라이트의 순서로 수분을 흡착함을

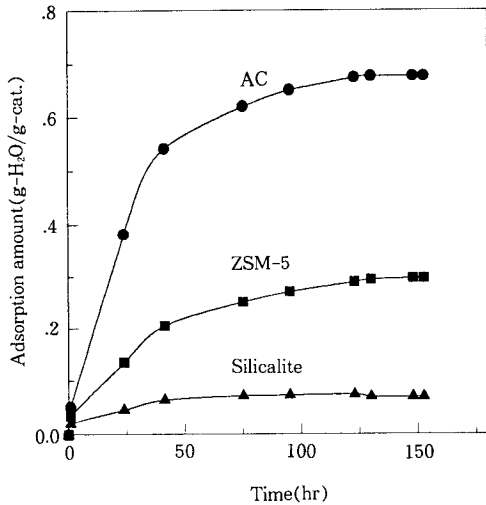


Fig. 2. Water vapor adsorption experiment for various supports.

볼 수 있다. 제조된 실리카라이트의 경우 다른 담체에 비해 거의 수분을 흡착하지 않는 것으로 보아 수소-물 동위원소 교환반응의 수소성 담체로 활용이 가능한 물질임을 제시해 주고 있다.

3.2. Pt/Silicalite 촉매의 수소흡착특성

금속담지촉매에서 금속의 분산도 D(%)는 금속입자들의 총 원자수중 입자표면의 금속원자수로 정의된다. 즉,

$$D = (\# \text{ of metal surface atoms}) / (\text{total } \# \text{ of metal atoms}) * 100$$

로 표시할 수 있는데 금속의 함량이 일정할 경우 촉매반응의 활성점 (active site)의 수에 비례한다. 특히 수소동위원소 교환반응은 금속입자의 크기 및 표면 결정구조가 촉매의 반응성에 영향을 미치지 않는 structure insensitive reaction이므로 백금의 분산도는 촉매의 반응성능과도 비례한다고 할 수 있다[7]. 제조된 여러 가지 Pt/Silicalite 촉매에 대한 수소흡착 등온선(23°C)을 횡축을 수소의 평형압력(Torr), 종축을 수소흡착량(H<sub>2</sub>-moles/촉매-g)으로 하여 Fig. 3에 나타내었다. 표면의 백금원자당 흡착되는 수소원자의 수가 1이라고 가정하면 백금담지 촉매의 수소흡착 등온선으로부터 백금표면에 대한 포화수소흡착량과 표면의 백금원자 수를 구할 수 있으며 백금의

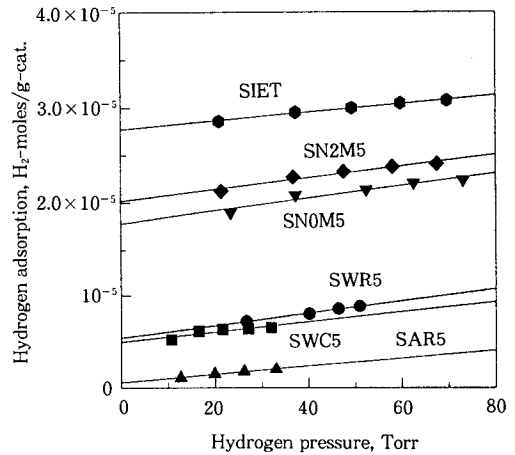


Fig. 3. Hydrogen adsorption isotherms for Pt/Silicalite catalysts.

총 원자수로 나누어주면 백금의 분산도를 구할 수 있는데, 그 결과를 정리하면 Table 1과 같다.

H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>용액을 사용한 함침법에 의해 백금을 담지시킬 때 용매의 영향을 살펴보면(SWR과 SAR5), 알코올을 사용한 것보다 물을 사용한 경우가 백금의 분산도에 유리하였다. 함성된 실리카라이트를 NaOH로 염기처리하면 실리카라이트의 구조가 약간 파괴되면서 백금의 담지량과 분산도가 좋아진다는 보고가 있었으나[8] 실험결과(SN0M5와 SN2M5)에서 보듯이 백금분산도에 대한 실리카라이트의 염기처리 영향은 거의 없었다. 또한 산소에 의한 소성처리의 영향도 없었다(SWR5와 SWC5).

한편 백금촉매의 분산도는 음이온형태의 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>용액에 비해 양이온 형태의 Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 용액의 함침이 매우 유리하였다(SWR5와 SN0M5). 일반적으로 제올라이트는 음이온교환 용량이 없으며 양이온교환 용량은 Si/Al의 함량비가 높을수록 감소하여 Al 함량이 0인 실리카라이트의 경우는 양이온교환 용량이 없는 것으로 알려져 있었으나[5], 최근 염기성 조건하에서 Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>를 사용하여 측정된 ZSM-5와 ZSM-11 제올라이트의 양이온교환 용량이 Al 함량에 비해 크게 초과하는 현상이 관찰되었으며 이는 Al과 무관한 일부의 SiO- 그룹에서 양이온교환이 일어난다고 보고되었다[9]. 따라서 실리카라이트에서 백금 화합물로 양이온(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)을 사용하였을 때, 백금의 분산도가 증가하는 것은 실리카라이트내에 SiO-

Table 1. Pt Dispersion by Hydrogen Adsorption

Sample	Pt content (wt %)	H <sub>2</sub> -mole/sample-g	D* (%)
SWR5	5.0	$5.36 \times 10^{-6}$	4.2
SWC5	5.0	$4.93 \times 10^{-6}$	3.9
SAR5	5.0	$5.15 \times 10^{-7}$	0.40
SAC5	5.0	$5.28 \times 10^{-7}$	0.41
SN0M5	5.0	$1.78 \times 10^{-6}$	14
SN2M5	5.0	$2.02 \times 10^{-6}$	16
SIET	1.0	$2.78 \times 10^{-5}$	120

\*) Platinum dispersion

에 백금양이온이 Pt<sup>2+</sup>-ammonia complex 형태로 교환되기 때문인 것으로 판단된다.

Table 1에서 나타난 바와 같이 이온교환법에 의한 SIET를 제외한 모든 Pt/Silicalite 촉매의 백금함량은 5%이며 SIET의 경우는 1%인데, 이는 함침법의 경우 백금의 함량을 임의로 조절할 수 있으므로 5%로 일정히 금속을 담지하였으나, 이온교환법의 경우는 최대 담지할 수 있는 백금 함량이 담체내 이온교환 site의 수에 의해 제한되기 때문이다. 즉, SIET의 이온교환시 0.06M의 고농도 Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 수용액을 이용하여 실리카라이트의 모든 SiO<sub>2</sub> site에 백금이온이 모두 교환되었을 것이라는 점을 고려할 때, 이온교환법으로 제조할 수 있는 Pt/Silicalite 촉매의 최대 백금함량이 1% 정도로 판단된다.

SIET를 제외한 Pt/Silicalite 촉매의 백금분산도는 모두 16%이하로 낮은 수준이었는데, 이는 백금의 대부분이 실리카라이트의 내부 세공이 아닌 외부 표면에 큰 입자로 형성되어 있음을 의미한다. 촉매 SIET의 백금 분산도는 120%로 백금원자당 흡착되는 수소원자의 수가 1보다 크게 측정되었다. 이는 백금입자의 크기가 매우 작은 경우 표면의 백금원자당 흡착되는 수소원자의 수가 1보다 크거나[10], 백금에 흡착된 수소가 담체로 spill-over되는 현상[6] 등으로 설명되고 있으며, SIET 촉매는 이온교환법에 의해 제조된 Pt/Zeolite 촉매의 수소흡착실험 결과와 같이[11] 대부분의 백금이 매우 작은 입자로 형성되어 있음을 일반적으로 입증하는 결과이다.

일반적으로 백금이 10Å 이하의 작은 입자로 형성된 경우 XRD spectra상에 백금결정의 구조가 나타나지 않으므로[6], 이를 확인하기 위하여 CuKα radiation을 이용한 Rigaku D/MAX-III Diffractometer를 사용하여 2°(2θ)/min로 분석한 실리카라이

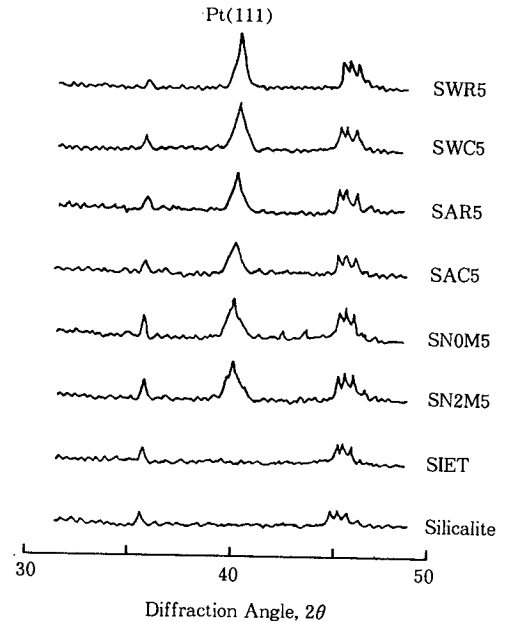


Fig. 4. XRD spectra for Silicalite and Pt/Silicalite catalysts.

트와 Pt/Silicalite 촉매들의 XRD spectra를 Fig. 4에 도시하였다. 함침법에 의해 제조되어 분산도가 낮은 촉매들은  $2\theta=39.8^\circ$ 에서 Pt(111) line을 보이므로 실리카라이트 세공이 아닌 외부 표면에 상당히 큰 백금 입자가 형성됨으로써 백금분산도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이온교환법에 의해 제조된 촉매 SIET는 실리카라이트와 마찬가지로 Pt(111) line이 나타나지 않으므로 백금의 대부분이 실리카라이트 세공내에 작은 입자로 형성되어 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

수소동위원소의 교환반응공정에 필수적인 백금촉매 개발의 일환으로 담체로서 실리카라이트를 합성하고, 금속담지 조건 및 처리조건을 변화시켜가면서 백금을 담지시켜 처리한 Pt/Silicalite 촉매를 제조하고, 수소흡착실험을 통하여 백금의 분산도를 조사하였다.

표면적이 넓은 다공성의 실리카라이트를 제조하였으며, 수증기 흡습실험을 통하여 수분흡착량이 적은 즉, 수소성을 확인함으로써 수소-물 동위원소 교환반응용 촉매로서 이용 가능함을 확인하였다.

Pt/Silicalite 촉매의 백금분산도는 음이온 형태의

$H_2PtCl_6$ 에 비해 이온교환이 가능한 양이온 형태의  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  용액의 함침이 매우 유리하였으며, 담체의 염기처리나 담지 후 소성처리의 영향은 없었다.

함침법에 의해 제조된 촉매의 백금분산도는 낮은 수준인 데, 이는 XRD spectra에서 확인한 바와 같이 대부분의 백금이 실리카라이트 세공이 아닌 외부표면에 큰 입자상태로 형성되었기 때문이다. 또한 이온교환법에 의해 제조된 촉매는 이온교환 용량에 의해 백금의 함량이 약 1% 이하로 제한되지만, 대부분의 백금의 실리카라이트의 세공내에 매우 작은 입자로 잘 분산되어 형성됨을 확인하였다.

### 참고문헌

1. J. P. Butler, et al., ACS Symp. Series, **68**, 91-109(1978).
2. J. P. Butler, et al., Proc. 6th Int. Cong. Catal. London 12-16 July 1977, 747-756.
3. 後藤繁雄, “固體觸媒表面의 疎水化”, 表面, **27**, 689-700(1989).
4. N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **8**, 60-63(1976).
5. E. M. Flanigen, et al., *Nature*, **271**, 512-516 (1978).
6. H. A. Rangwala, et al., *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, 296-303(1994).
7. D. L. Trim, “Design of Industrial Catalysts”, 33, Elsevier, New York(1980).
8. M. T. Staniulis, et al., US Patent 5013703 (1991).
9. A. W. Chester, et al., *J. Chem. Soc. Commun.*, 289-290(1985).
10. J.R. Anderson and K.C. Pratt, “Introduction to Characterization and Testing of Catalysts”, 14, Academic Press, Australia(1985).
11. D.H. Ahn, et al., *J. Catal.*, **133**, 191-201(1992).