

## ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 담지된 백금촉매의 저온산화반응성에 대한 연구

김기석 · 이태정 · 김병삼 · 김두성\*

영남대학교 화학공학 및 공업화학부, \*대림엔지니어링(주) 기술연구소  
(1997년 11월 3일 접수, 1998년 1월 5일 채택)

### A Study on Low-Temperature Oxidation Reactivity of Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Catalyst

Kiseok Kim, Tae Jung Lee, Byoung Sam Kim, and Du Soung Kim\*

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

\*Research & Development Center, Daelim Engineering Co., Ltd. Seoul 150-010, Korea

(Received November 3, 1997, Accepted January 5, 1998)

**요약** : 초강산 담체인 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 담지된 백금촉매(0.2, 0.5 wt% Pt)의 저온 산화반응성을 cyclohexane의 완전산화반응에 대하여 조사하였다. 충전층 관형반응기에서 반응물질의 전환율로 측정된 촉매활성은 촉매의 산성도와 비표면적에 비례하여 증가하였다: Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 촉매 제조과정에서 K(potassium)를 첨가하여 촉매의 산성도와 비표면적을 감소시켰을 때 촉매활성은 K첨가량에 비례하여 감소하였다. 또한 Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 촉매는 훨씬 더 큰 비표면적을 가진 Pt/SiO<sub>2</sub>, 또는 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 뛰어난 활성을 보였다: 15,000 ppm cyclohexane 농도와 18,000 hr<sup>-1</sup> 공간속도를 가진 반응물질 흐름을 250°C에서 0.2 wt% Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 촉매를 사용하여 전환시킨 결과 96%의 cyclohexane 전환율을 보인 반면, 같은 반응조건 하에서 0.2 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>와 0.2 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 각각 83%와 79%의 cyclohexane 전환율을 보였다.

**Abstract** : Reactivity of Pt catalysts(0.2, 0.5 wt% Pt) supported on solid super acid, ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, for low-temperature oxidation was investigated for complete oxidation of cyclohexane. Catalytic activity measured as reactant conversion in a packed-bed tubular reactor increased in accordance with the acidity and specific surface area of the catalyst: as the acidity and specific surface area of Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> catalyst were diminished by adding potassium during catalyst preparation, the catalyst activity decreased in accordance with the amount of potassium added. In addition, Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> catalyst exhibited an activity greater than that of a Pt/SiO<sub>2</sub> or Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst possessing much larger specific surface area: at 250°C for the reactant stream of 15,000 ppm cyclohexane concentration and 18,000 hr<sup>-1</sup> space velocity, a cyclohexane conversion as high as 96% was obtained over 0.2 wt% Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, whereas cyclohexane conversions over 0.2 wt% Pt/SiO<sub>2</sub> and 0.2 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were 83 and 79%, respectively.

### 1. 서론

Sulfation 처리된 ZrO<sub>2</sub>, 즉, ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>보다 높은 산의 세기(acid strength)를 가지므로 고체 초강산(solid super acid)이라고 불리며, Lewis와 Bronsted 산점(acid site)을 모두 가지는 것으로 알려져 있다[1-6]. 흔히 Hammett acidity, H<sub>0</sub>로 나타내는 산의 세기는 100% 황산의 경우 H<sub>0</sub> = -11.9이고 H<sub>0</sub> < -11.9의 산의 세기를 가지는 물질은 초강산에 해당하는데, ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우 H<sub>0</sub> < -14.5의 산성도를 가진다. Hino와 Arata[1-4]에 의해 알려진 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 제조방법은 ZrOCl<sub>2</sub> 혹은 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액에 NH<sub>4</sub>OH 용액을 가하여 얻은 Zr(OH)<sub>4</sub> 침전을 수세·건조시킨 후 0.5~1N의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혹은 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 처리하여 공기중 400~650°C에서 소성시키

는 것이다. 이러한 방법으로 ZrO<sub>2</sub>에 담지되는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> species는 sulfur 함량으로 보통 1~5 wt% 인데, ZrO<sub>2</sub> 표면과 강한 결합을 형성하므로 물에 대하여 안정하며 공기중에 장시간 방치하여도 사용전에 350~400°C에서 1시간 정도 가열하여 흡착된 물을 제거하면 접촉활성(catalytic activity)이 재현된다[5-7].

ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 존재하는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> species는 500°C 정도의 온도에서도 충분히 오래 견딜만큼 열적으로 안정하며[6, 7] 또한 위에서 언급한 바와 같이 물에 대하여도 안정하므로, ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 alkylation, isomerization, cracking, esterification, acylation, dehydration과 같은 유기합성반응에 사용할 수 있는 유망한 산촉매(acid catalyst)로 기대되어 왔다[5, 6]. 또한 고체 초강산 촉매는 종래의 액체 초강산 촉매[8]와 비교했을 때, (i) 반응장치의 부식이 없고, (ii) 생성물의 분리가 용이하며, (iii)

촉매를 반복하여 재사용함으로써 산폐기물(acid waste) 문제를 유발시키지 않으며, (iv) 특정한 반응조건에서 높은 선택성을 가지는 장점이 있다. 뿐만 아니라  $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$ 가 가지는 초강산 특성과 비교적 큰 비표면적(보통  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  이상)때문에  $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$ 에 transition metal(예를 들어 Fe, Mn, Pt)을 담지시킬 경우 초강산 담체의 접촉활성과 transition metal활성점의 촉매작용이 서로 상승되는 효과를 기대할 수 있다[9-11]. 휘발성 유기화합물(VOC)의 촉매소각반응이 이러한 효과를 이용할 수 있는 대표적인 예이다: 소각촉매의 활성점의 역할은 VOC의 흡착, 흡착종(adsorbed species)의 분해, 분해된 흡착종과 산소간의 반응을 포함하는데 흡착종의 분자크기가 크거나 구성원자간의 결합이 안정한 VOC의 경우 이들을 작은 크기로 쉽게 쪼갤 수 있는 산점의 세기와 농도가 매우 중요하다[12]. 산점의 농도는 담체의 표면적과 산점의 갯수(population)에 직접적으로 연관되는 반면 산점의 세기는 이들과는 무관하며 산점을 이루는 본체(entity)의 구조와 직결되는데, 초강산 담체에 담지된 noble metal촉매의 경우 noble metal입자와 담체의 산점간의 계면(interface)의 밀도가 촉매의 반응성을 결정하는 중요한 인자라고 할 수 있다.

대표적인 고체 초강산인  $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$ 의 제조와 반응성에 대하여 지금까지 약 20년동안 활발한 연구가 이루어졌으나, 초강산 담체에 담지된 noble metal촉매의 반응성에 대한 연구는 별로 많지 않다. 최근 Ishikawa et al.[10]등이 고체 초강산에 담지된 백금촉매에 의한 propane의 저온 산화반응을 연구하였으나, 위에서 언급된 초강산 담체의 산성도(acidity)에 의한 noble metal활성점의 촉매작용의 상승효과에 대한 구체적인 증거의 제시가 미흡하였다. 또한 반응물질로 사용된 propane은 분자크기가 작은 aliphatic계 탄화수소로서, 초강산 담체에 담지된 noble metal촉매의 저온 산화반응성을 시험하는데 적합한 model compound라고 할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 고체 초강산인  $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$ 에 담지된 백금촉매의 제조과정에서 제조조건과 촉매구조 및 산성도간의 상관관계를 규명하고, 촉매의 저온 산화반응성을 VOC의 model compound로 자주 사용되는 cyclohexane의 완전산화반응으로 측정하여 Pt/ZrO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매의 저온 산화반응성과 초강산 담체의 산성도간의 상관관계를 밝히고자 하였다. 아울러 ZrO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 alkali doping에 의하여 Pt/ZrO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매의 산성도를 적정(titration)함으로써 초강산 담체표면의 활성점의 역할을 조사하였고, SiO<sub>2</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 백금촉매와의 반응성비교를 통해서 담체의 산성도의 영향을 구체적으로 입증하고자 하였다.

## 2. 실험

Pt/ZrO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매는 건조된 ZrO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> powder에 백금이 각각 0.2, 0.5 wt% 함량으로 담지되도록 chloroplatinic acid (Kanto Chem.) 수용액을 사용하여 incipient wetness 방법으로 제조하였다. 백금이 담지된 ZrO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> powder는 120°C에서 10시간 동안 건조시킨 후, 400°C의 공기흐름(60 ml/min)하에서 1시간 동안 소성시키고 같은 온도의 수소흐름(60 ml/min)하에서 1시간 동안 환원시킨 후 사용전까지 밀봉된 상태로 보관하였다. 또한 Pt/ZrO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매의 산성도를 변화시키기 위해서

KNO<sub>3</sub>용액을 사용한 incipient wetness 방법으로 ZrO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> powder에 0.2~5.0 wt% 함량의 potassium을 첨가하고 120°C에서의 건조와 400°C에서의 소성을 거친 후, 위에서 언급한 방법으로 백금을 담지시켜 촉매를 제조하였다. 한편 초강산 담체인 ZrO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O(Junsei Chem.)에 28% NH<sub>4</sub>OH용액을 상온, pH=10 조건하에서 강한 교반과 함께 천천히 가하여 침전을 생성시키고, 증류수를 사용한 여러번의 filtration/reslurrying cycle에 의해서 침전물로부터 Cl<sup>-</sup>을 제거한 후 120°C에서 16시간 동안 건조시켜서 100 mesh 이하 크기의 Zr(OH)<sub>4</sub> powder를 만든 다음, powder 1g당 15ml의 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액에 1시간 동안 교반시키면서 담거든 후 여과하여 다시 120°C에서 16시간 동안 건조시킨 다음, 600°C의 공기흐름(60 ml/min)하에서 3시간 동안 소성시켜서 제조하였다. 또한 Pt/ZrO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매와 반응성을 비교하기 위해서 ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> (Samchun Pure Chem.), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Strem Chem.) 담체에 각각 chloroplatinic acid 수용액을 사용하여 incipient wetness 방법으로 백금을 담지시킨 촉매들도 제조하였다. 이 경우 ZrO<sub>2</sub> 담체는 위에서 언급한 바대로 제조된 Zr(OH)<sub>4</sub> powder를 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의한 sulfation처리없이 600°C의 공기흐름하에서 3시간 동안 소성한 것이다.

제조된 초강산 담체와 백금촉매의 산성도와 결정상(crystalline phase)의 변화거동은 FT-IR spectroscopy(JASCO, FT-IR 5300)와 power XRD(RIGAKU, D/MAX 2500)를 사용하여 분석하였다. 담체와 촉매의 비표면적은 BET 질소흡착(Micromeritics, Gemini 2370)으로 측정하였고, 촉매의 백금입자 분산도는 CO 화학흡착(Micromeritics, ASAP 2010)으로 측정하였다. 반응전·후의 촉매표면의 조성과 형상을 각각 EDX(FISON, KEVEX SIGMA)와 SEM(AKASHI, ISI SS-130)을 이용하여 분석하였다. 백금촉매의 저온 산화반응성을 측정하는 실험에 앞서서 Pt/ZrO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매상에서의 반응물질의 흡착상태를 조사하기 위하여 cyclohexane의 승온탈착실험을 실시하였다: 상온에서 cyclohexane vapor를 helium흐름(100 ml/min)에 혼합하여 직경 8mm의 U자형 quartz tube내에 놓인 촉매 30mg에 흡착시킨 후, 촉매온도를 10 K/min로 상승시키면서 helium흐름속도로 탈착되어 나오는 기체성분을 TCD가 장착된 gas chromatograph(Shimadzu, GC-14B)를 사용하여 분석하였다.

백금촉매의 저온 산화반응성은 100 mesh이하 크기의 촉매 50mg을 같은 크기의 inert한 quartz powder 1,950mg으로 희석 혼합시켜 승온탈착실험에서 사용된 것과 같은 형태의 quartz tube 반응기에 충전한 다음, 350°C의 공기흐름(120 ml/min)하에서 1시간 동안 전처리를 거친 후 반응온도 175~425°C에서 공간속도 6,000~18,000 hr<sup>-1</sup>, cyclohexane 농도 5,000~15,000 ppm의 공기흐름에 대하여 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>+9O<sub>2</sub>→6CO<sub>2</sub>+6H<sub>2</sub>O 반응의 cyclohexane 전화율로 측정하였다. 촉매층의 온도는 chromel-alumel thermocouple을 촉매 충전층에 삽입하여 측정하였으며, cyclohexane은 syringe pump를 사용하여 연속적으로 evaporator에 주입하였고, evaporator 입구에서부터 gas chromatograph까지의 모든 line들은 band heater를 사용하여 120°C로 일정하게 유지시켰다. Cyclohexane 전화율은 TCD가 장착된 gas chromatograph에서 Porapak Q column을 사용하여 측정하였으며 carrier gas로는 helium을 사용하였다. Cyclohexane의 승

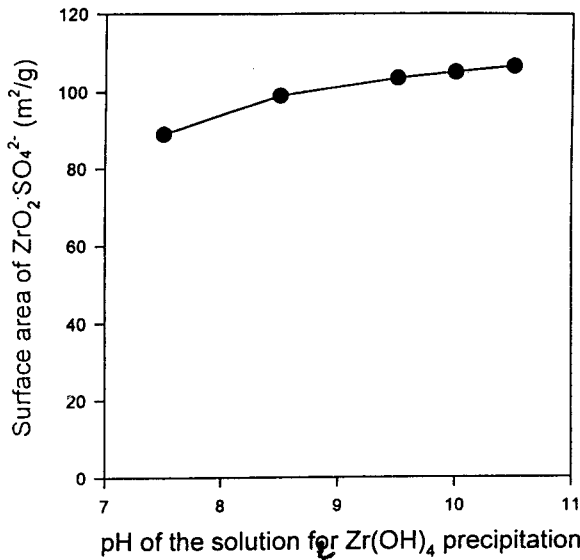


Fig. 1. Specific surface area of ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vs. pH of the solution for Zr(OH)<sub>4</sub> precipitation. (After sulfation treatment, Zr(OH)<sub>4</sub> was calcined at 600°C for 3 hrs.)

온탈착실험과 저온 산화반응성실험에 사용된 실험장치와 gas chromatograph의 운전조건에 대한 자세한 설명은 문헌[13]에 기술된 바와 같다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 촉매의 표면물성과 산특성

촉매담체인 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 제조과정에서 zirconium oxychloride로부터 NH<sub>4</sub>OH용액첨가에 의하여 Zr(OH)<sub>4</sub>를 침전시킬 때 용액의 pH를 7.5~10.5로 변화시킨 결과, ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 비표면적은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 pH증가와 더불어 증가하였으나 pH=9.5이후에는 증가폭이 크게 둔화되어 대략 100 m<sup>2</sup>/g의 값을 보였으므로 Zr(OH)<sub>4</sub>침전 생성단계에서 용액의 최적 pH를 10으로 결정하였다[14]. ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 초강산 특성을 나타내는 FT-IR spectrum도 용액의 pH가 증가함에 따라서 IR 흡수띠들의 peak intensity가 점차 증가하다가 pH=9.5이후에는 큰 변동이 없었다(Fig. 2). 996, 1044, 1075, 1145, 그리고 1246 cm<sup>-1</sup>에 나타난 IR 흡수띠들은 zirconium원자들에 bridge형의 bidentate상태로 배워된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> species의 존재를 확인시켜 주었다[6]. ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 결정상의 XRD pattern도 용액의 pH가 증가함에 따라서 monoclinic phase가 줄어들고 tetragonal phase가 늘어났으며 pH=9.5이후에는 완전히 tetragonal phase만 존재하였다(Fig. 3). Tetragonal phase는 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 초강산 특성, 즉, 산성도 뿐만 아니라 집축반응성과도 밀접한 관계를 갖는 것으로 알려져 있다[6, 15, 16]. 이들 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 sulfation처리된 Zr(OH)<sub>4</sub> powder를 최적온도 600°C에서 소성시킨 것들인데, 소성온도가 600°C보다 낮을수록 생성물의 비표면적은 높게 유지되었으나 초강산 특성과 결정성(crystallinity)이 열악하였으며, 소성온도가 600°C보다 높을수록 생성물의 비표면적 뿐만 아니라 초강산 특성과 결정상의 tetragonal phase가

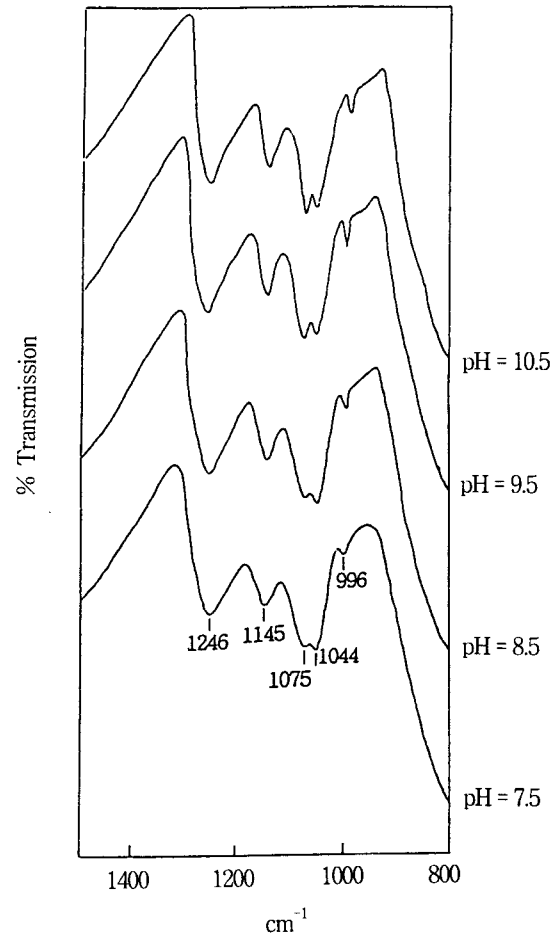


Fig. 2. FT-IR spectrum of ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> prepared from various pHs of the solution for Zr(OH)<sub>4</sub> precipitation. (After sulfation treatment, Zr(OH)<sub>4</sub> was calcined at 600°C for 3 hrs.)

차지하는 비중도 감소함이 관찰되었다.

위와 같은 최적 pH와 최적 소성온도 조건에서 제조된 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>담체에 백금을 담지시켜 제조한 Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매 뿐만 아니라 Pt/ZrO<sub>2</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매들의 비표면적과 백금입자 분산도의 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 담지된 백금촉매는 ZrO<sub>2</sub>에 담지된 백금촉매보다 비표면적이 약 30% 가량 컸는데, 그 원인은 Arata[6]에 의해서 관찰된 바와 같이 sulfation처리로 인하여 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>표면적이 크게 증가하였기 때문이다. 그 반면 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 담지된 0.5 wt% Pt촉매는 초강산 물질이 아닌 담체에 담지된 0.5 wt% Pt촉매보다 훨씬 작은 백금입자 분산도를 보였는데, 그 이유들 중 하나로서 초강산 담체인 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에서는 chloroplatinic acid 수용액을 사용한 백금 담지 방법이 양호한 백금입자 분산도를 얻기에 적합치 못하기 때문으로 추측된다[17]. 또 다른 이유로서는 Kunimori 등[18]이 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매에서 관찰된 바와 같이 촉매제조과정(환원과정)에서 담체표면에 존재하는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>종이 Pt쪽으로 이동하여 Pt-S형태의 결합을 형성함으로써 Pt의 흡착사이트가 감소하기 때문이다. 그러나 담체의

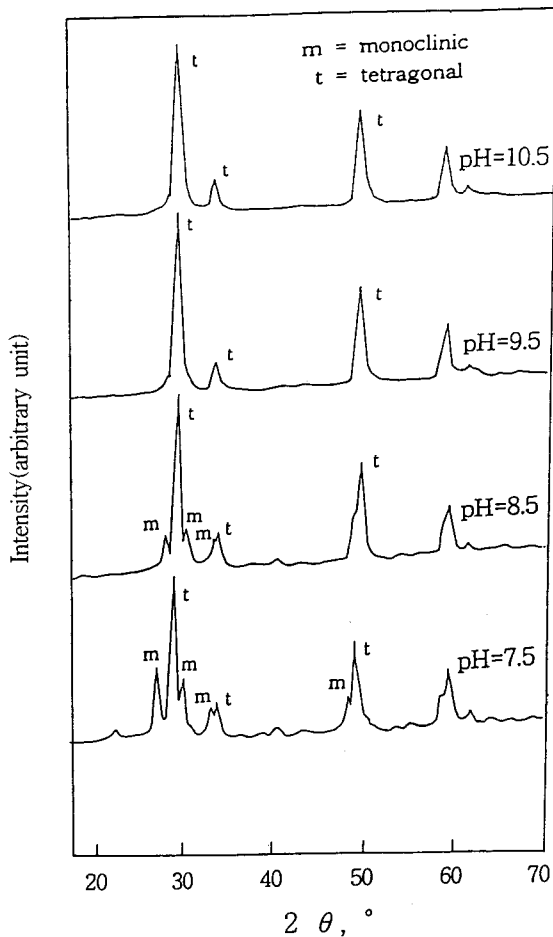


Fig. 3. XRD pattern of  $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$  prepared from various pHs of the solution for  $Zr(OH)_4$  precipitation. (After sulfation treatment,  $Zr(OH)_4$  was calcined at  $600^\circ C$  for 3hrs.)

Table 1. Specific Surface Area and Pt Dispersion of 0.5 wt% Pt/support Catalyst

support	sp. surface area(m <sup>2</sup> /g)	Pt dispersion(%)
* $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$	90.5	11
$ZrO_2$	67.3	58
$SiO_2$	175.7	28
$Al_2O_3$	115.9	40

\* prepared at the optimal condition

sulfation 처리에 의한 담지백금입자의 분산도 저하 현상은 아직도 명백히 밝혀져 있지 않으므로 이를 규명하기 위하여는 체계적인 연구가 필요할 것으로 생각되며 이러한 연구는 향후 sulfation 처리 담지 귀금속 촉매의 활성점 규명에 있어서 중요 역할을 할 것으로 추정된다.

한편 최적 조건에서 제조된  $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$  powder에 potassium 을 첨가시킨 담체에 백금을 담지시켜 만든 촉매의 초강산 특

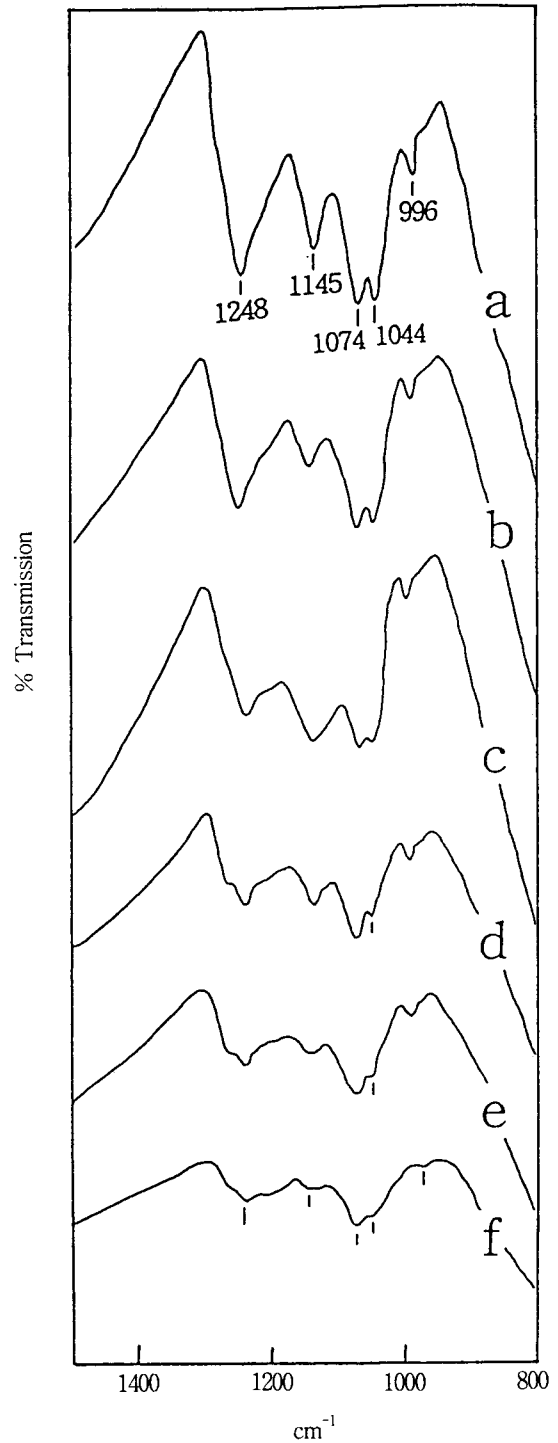


Fig. 4. FT-IR spectrum of 0.2 wt% Pt/[K-doped  $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$ ] for various amounts of potassium doping. a: no K doped, b: 0.2 wt% K doped, c: 0.4 wt% K doped, d: 0.8 wt% K doped, e: 1.2 wt% K doped, f: 5.0 wt% K doped

성 FT-IR spectrum과 결정상의 XRD pattern을 Fig. 4과 Fig. 5에 각각 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이  $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$  담체에 첨가된 potassium 함량이 증가할수록 담지된 백금촉매

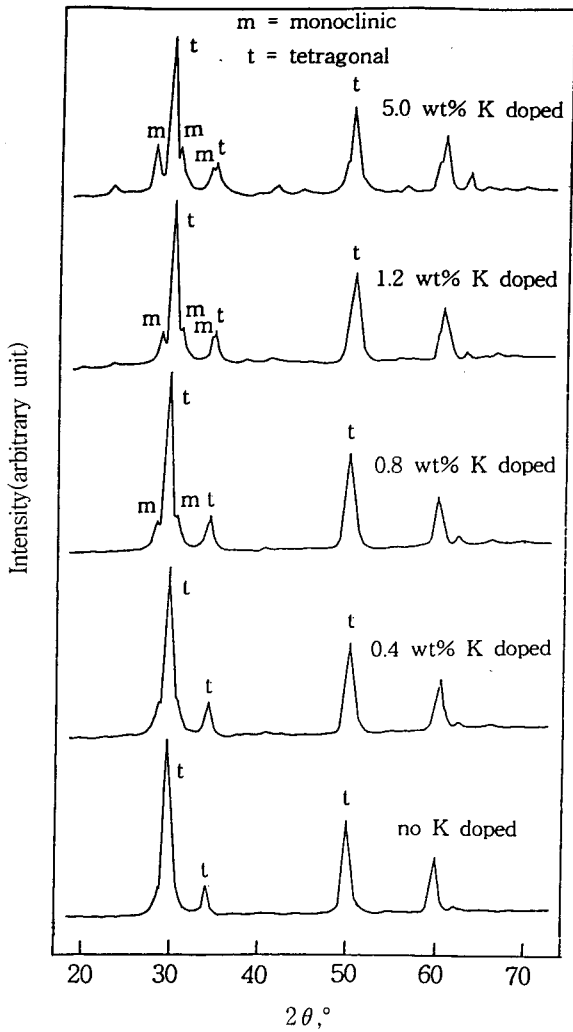


Fig. 5. XRD pattern of 0.2 wt% Pt/[K-doped ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] for various amounts of potassium doping.

의 초강산 특성은 점차 감소하였다. 뿐만 아니라 Fig. 5에 나타난 바와 같이 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>담체에 첨가된 potassium 함량이 증가할수록 담지된 백금촉매의 결정상에서 monoclinic phase의 출현이 점차 두드러졌다. 또한 위에서 언급된 Pt/[K-doped ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]촉매에 있어서 potassium 함량이 증가할수록 촉매의 비표면적도 점차 감소하였다(Table 2 참조). 이러한 현상은 초강산 담체인 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 첨가된 potassium은 촉매의 산성도, 담체 결정상의 tetragonal phase의 농도, 촉매의 비표면적을 감소시킴으로써 Pt/ZrO<sub>2</sub>촉매에 대비하여 Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매의 산성도와 반응성을 정량화시킬 수 있는 척도로 사용될 수 있음을 의미한다. 즉, potassium 함량은 초강산 담체의 산성도가 백금촉매의 접촉활성에 미치는 영향을 적정할 수 있는 수단에 해당한다.

3.2. Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매의 저온 산화반응성

Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매에 대하여 cyclohexane의 승온탈착 실험을 실시한 결과, Fig. 6에 나타난 것과 같이 100℃와 350℃ 근처에서 탈착되는 2종류의 cyclohexane 흡착종이 관찰되었다.

Table 2. Specific Surface Area of Pt/[K-doped ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] Catalyst

K content (wt%)	surface area(m <sup>2</sup> /g) of 0.2 wt% Pt/[K-doped ZrO <sub>2</sub> · SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	surface area(m <sup>2</sup> /g) of 0.5 wt% Pt/[K-doped ZrO <sub>2</sub> · SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
0	92.7	90.5
0.2	88.3	87.1
0.4	83.6	81.4
0.8	76.3	73.0
1.2	72.0	68.8
5.0	60.5	56.5

specific surface area of 0.2 wt% Pt/ZrO<sub>2</sub> catalyst = 70.5 m<sup>2</sup>/g  
 specific surface area of 0.5 wt% Pt/ZrO<sub>2</sub> catalyst = 67.3 m<sup>2</sup>/g

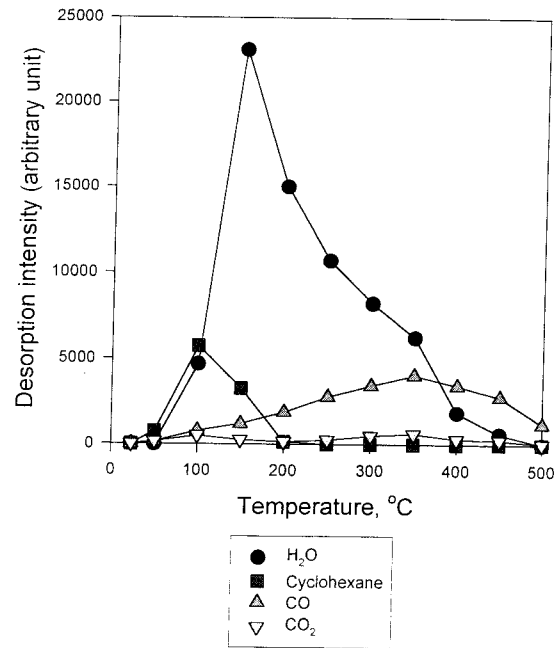


Fig. 6. Temperature-programmed desorption of cyclohexane on 0.2 wt% Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

100℃의 탈착 peak는 cyclohexane이었으며 350℃의 탈착 peak 들은 CO와 CO<sub>2</sub>였다. 100℃의 cyclohexane 탈착은 비교적 약한 세기로 흡착된 cyclohexane 흡착종의 intact 또는 recombinant desorption때문이며, 350℃의 CO, CO<sub>2</sub> 탈착은 상대적으로 강하게 흡착된 cyclohexane 흡착종의 decomposition 때문으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 조사된 Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매의 저온 산화반응성은 강하게 흡착된 cyclohexane흡착종을 반응물질 흐름에 포함된 분자상태의 산소(또는 그로부터 생성된 산소 흡착종)와 반응시켜 CO<sub>2</sub>로 전화시키는 cyclohexane의 완전산화반응에 대한 접촉활성이다.

ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 담지된 백금촉매는 Fig. 7와 Fig. 8에 나타난 바와 같이 cyclohexane의 완전산화반응에 대해서 ZrO<sub>2</sub>에 담지된 백금촉매보다 높은 접촉활성을 보였으며, ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>제조 과정에서 Zr(OH)<sub>4</sub> 침전을 생성시키는 용액의 pH가 10에 가까

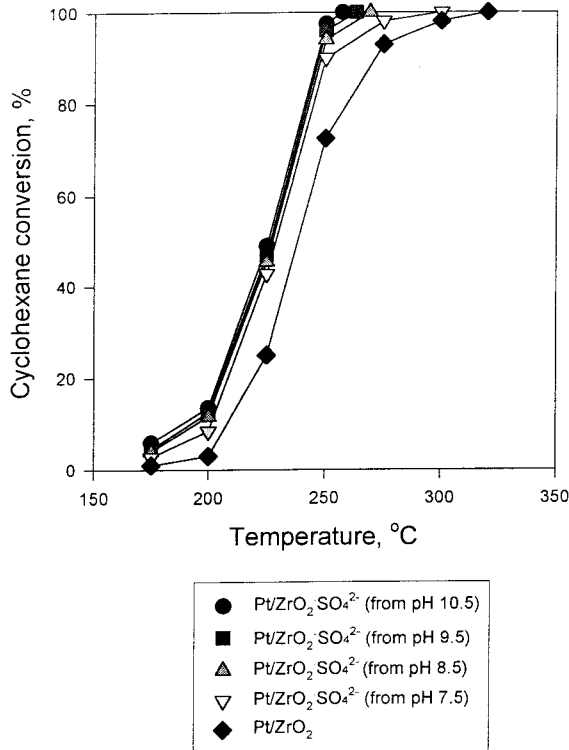


Fig. 7. Complete oxidation of cyclohexane(15,000 ppm cyclohexane in 18,000 hr<sup>-1</sup> air flow) over 0.2 wt% Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> prepared from various pHs of the solution for Zr(OH)<sub>4</sub> precipitation.

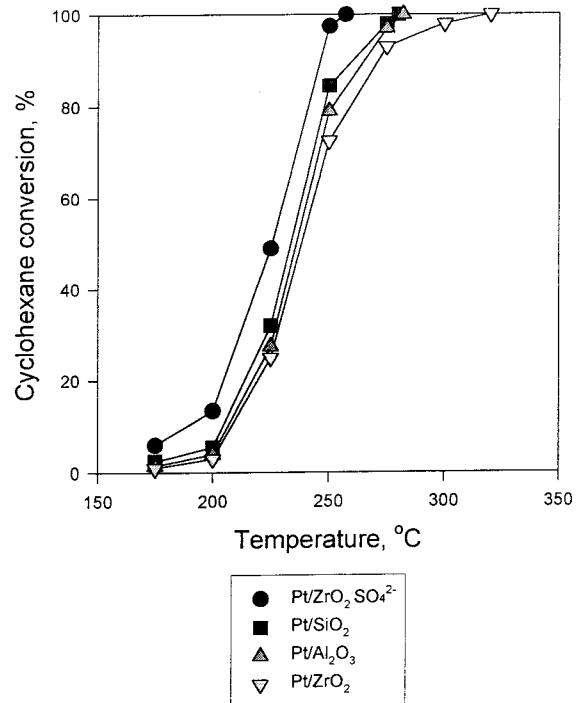


Fig. 9. Complete oxidation of cyclohexane(15,000 ppm cyclohexane in 18,000 hr<sup>-1</sup> air flow) over 0.2 wt% Pt supported on ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZrO<sub>2</sub>.

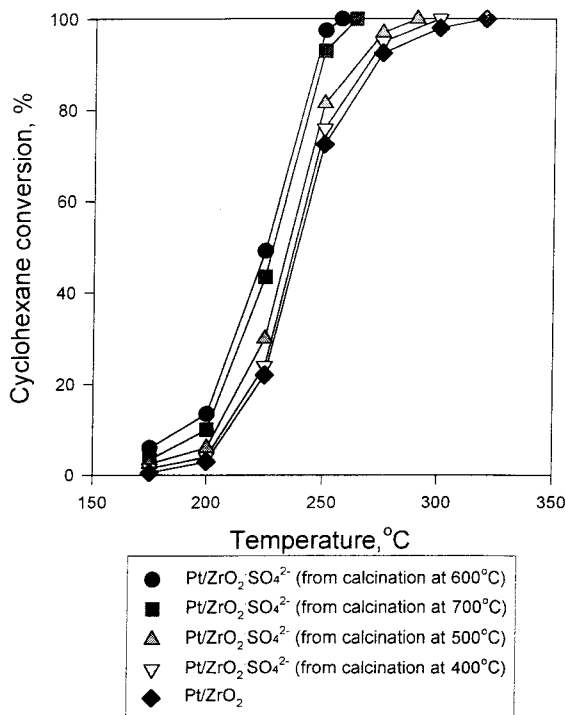


Fig. 8. Complete oxidation of cyclohexane(15,000 ppm cyclohexane in 18,000 hr<sup>-1</sup> air flow) over 0.2 wt% Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> prepared from various temperatures for calcination of the sulfated Zr(OH)<sub>4</sub>.

울수록 또한 sulfation처리된 Zr(OH)<sub>4</sub>의 소성온도가 600°C에 가까울수록 Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 촉매의 활성이 높았다. 이러한 현상은 최적조건에서 제조된 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 담체에는 cyclohexane의 완전산화반응에 대하여 높은 촉매활성을 유발시키는 담체의 비표면적, 결정상, 초강산 특성이 존재한다는 것을 의미한다 [19-22]. 한편, 최적조건에서 제조된 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 담체에 담지된 백금촉매는 훨씬 더 큰 비표면적을 가진 담체인 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 각각 담지된 백금촉매들보다 더 뛰어난 저온 산화반응성을 나타내었다(Fig. 9 참조). 예를 들어 15,000 ppm cyclohexane 농도와 18,000 hr<sup>-1</sup> 공간속도를 가진 반응물질 흐름을 250°C에서 0.2 wt% Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 촉매를 사용하여 전하시킨 결과 96%의 cyclohexane 전환율을 보인 반면, 같은 반응조건하에서 0.2 wt% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매와 0.2 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 각각 83%와 79%의 cyclohexane 전환율을 보였다. 0.2 wt% Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 촉매의 비표면적은 92.7 m<sup>2</sup>/g으로서 0.2 wt% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매와 0.2 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 비표면적인 182 m<sup>2</sup>/g과 120.1 m<sup>2</sup>/g보다 훨씬 작았으며, Table 1에 나타난 0.5 wt% Pt 촉매의 백금입자 분산도로부터 미루어 볼 때 0.2 wt% Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 촉매는 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 각각 담지된 0.2 wt% Pt 촉매들보다 낮은 값의 백금입자 분산도를 가질 것으로 추정된다. 이러한 결과는 ZrO<sub>2</sub> 담체의 sulfation 처리로 인하여 Pt의 흡착site는 줄어들지만 site당 촉매활성은 오히려 크게 증가하였다는 것을 입증한다. 따라서 초강산 담체인 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 담지된 백금촉매가 [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> + 9O<sub>2</sub> → 6CO<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O] 반응에 대하여 가지는 뛰어난 집속활성은 담체의 초강산 특성(높은 산성도)에 기인하는 것으로 생각되어 진

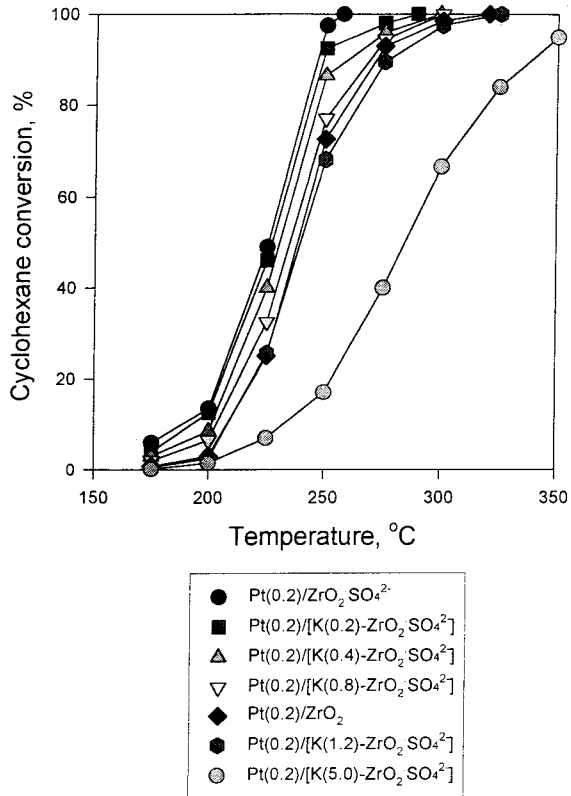


Fig. 10. Complete oxidation of cyclohexane(15,000 ppm cyclohexane in 18,000 hr<sup>-1</sup> air flow) over 0.2 wt% Pt/[K-doped ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] for various amounts of potassium doping. (Numbers in parentheses denote the content in wt%.)

다. 즉, 담체표면의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>종은 인근한 Pt의 전자적 상태(electronic state)에 영향을 미침으로써, cyclohexane 완전산화반응의 활성점인 Pt의 접촉활성은 담체의 sulfation 처리에 의해서 크게 향상되었다고 할 수 있다. 실제로 백금촉매상에서 cyclohexane의 완전산화반응이 효과적으로 이루어지기 위해서는 cyclohexane의 C-C 결합의 절단이 백금촉매의 활성점에서 아주 빠른 속도로 이루어져야 하며 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 가지는 높은 산성도는 이러한 요구조건을 만족시키는데 큰 영향을 미칠 수 있다[6, 9, 12].

ZrO<sub>2</sub>에 대한 sulfation처리가 담지백금촉매의 접촉활성에 미치는 영향은 Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매의 저온 산화반응성을 potassium 첨가에 의해서 적정해 봄으로써 확인 가능하였다. Fig. 10에서 나타낸 바와 같이 0.2 wt% Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매 제조과정에서 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 첨가된 potassium양이 많아질수록 담지된 백금촉매의 저온 산화반응성은 점차 감소하였으며, potassium 함량 1.2 wt% 부근에서 ZrO<sub>2</sub>에 대한 sulfation 처리효과가 상쇄됨을 알 수 있었다. 즉, ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 1.2 wt%의 potassium을 첨가한 후 0.2 wt% Pt를 담지시킨 촉매는 sulfation처리를 하지 않은 ZrO<sub>2</sub>에 담지된 0.2 wt% Pt촉매와 비슷한 크기의 저온 산화반응성을 보였다. 실제로 potassium 함량 1.2 wt%는 EDX로 분석된 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>표면의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> species 함량과 당량(equivalent) 값에서 일치하였다. (즉, potassium 함량 1.2 wt%

는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 존재하는 sulfate ion의 당량에 해당되었다.) 위와 같은 결과는 K-doped ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 담지된 백금의 함량이 0.5 wt%일 경우에도 동일하게 관찰되었는데, 초강산 담체인 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 대한 potassium 첨가는 Fig. 4, Fig. 5, Table 2에 나타낸 바와 같이 촉매의 초강산 특성, 담체 결정상의 active phase의 농도, 촉매 비표면적의 감소를 초래함으로써 결과적으로 Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매의 저온 산화반응성을 감소시키기 때문이다.

#### 4. 결 론

이상의 연구결과로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>제조과정의 최적화를 통해서 높은 산성도와 넓은 비표면적을 가진 tetragonal결정상의 초강산 담체를 얻었다.

2) 초강산 담체인 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 담지된 백금촉매는 cyclohexane의 완전산화반응에 대해서 ZrO<sub>2</sub>에 담지된 백금촉매보다 높은 접촉활성을 보였는데, 그 이유는 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>담체의 산성도와 비표면적, 그리고 결정상에서 tetragonal phase가 차지하는 비중때문이었다.

3) ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>담체가 담지된 백금촉매의 저온 산화반응성에 미치는 영향은 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 potassium을 첨가시킴으로써 확인할 수 있었다. Potassium함량이 증가하여 초강산 담체표면에 존재하는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> species의 당량에 접근할수록 Pt/[K-doped ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]촉매의 저온 산화반응에 대한 접촉활성은 Pt/ZrO<sub>2</sub> 촉매쪽으로 접근하였으며, 이 현상은 초강산 담체의 산성도, 비표면적, active한 결정상의 농도가 potassium첨가로 인하여 감소되었기 때문이다.

4) 최적조건에서 제조된 ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>담체에 담지된 백금촉매는 훨씬 더 큰 비표면적을 가진 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>담체에 각각 담지된 백금촉매들보다 더 우수한 저온 산화반응성을 나타내었다. Pt/ZrO<sub>2</sub> · SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매의 상대적으로 낮은 백금입자 분산도를 감안하면 초강산 담체에 담지된 백금촉매의 저온 산화반응에 대한 뛰어난 접촉 활성은 담체의 높은 산성도에 기인하는 것으로 추측된다.

#### 감 사

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 자유공모과제 연구비지원에 의한 연구결과입니다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Hino, S. Kobayashi, and K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6439(1979).
2. M. Hino and K. Arata, *J. C. S. Chem. Commun.*, 851 (1980).
3. M. Hino and K. Arata, *Hyomen(Surface)*, **19**, 75(1981).
4. K. Arata and M. Hino, *Shokubai(Catalyst)*, **24**, 241(1982).
5. A. Kayo, T. Yamaguchi, and K. Tanabe, *J. Catal.*, **83**, 99(1983).

6. K. Arata, *Advances in Catalysis*, **37**, 165(1990).
7. R. Srinivasan, R. A. Keogh, D. R. Milburn, and B. H. Davis, *J. Catal.*, **153**, 123(1995).
8. G. A. Olah, G. K. S. Prakash, and J. Sommer, *Science*, **206**, 13(1979).
9. J. E. Tabora and R. J. Davis, *J. Catal.*, **162**, 125(1996).
10. A. Ishikawa, S. Komai, A. Satsuma, T. Hattori and Y. Murakami, *Appl. Catal.*, **110**, 61(1994).
11. R. A. Keogh, R. Srinivasan, and B. H. Davis, *Appl. Catal. A*, **140**, 47(1996).
12. K. Tanabe, "Solid Acids and Bases", Academic Press, New York (1970).
13. 이태정, 영남대학교석사학위논문, 영남대학교 (1996).
14. A. Corma, V. Fornes, M. I. Juan-Rajadell, and J. M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A*, **116**, 151(1994).
15. R. A. Comelli, C. R. Vera, and J. M. Parera, *J. Catal.*, **151**, 96(1995).
16. F. R. Chen, G. Coudurier, J. F. Joly, and J. C. Vedrine, *J. Catal.*, **143**, 616(1993).
17. C. Morterra, G. Cerrato, S. Di Ciero, M. Signoretto, F. Pinna, and G. Strukul, *J. Catal.*, **165**, 172(1997).
18. K. Kunimori, Y. Ikeda, M. Soma, and T. Uchijima, *J. Catal.*, **79**, 185(1973).
19. C. Morterra, G. Cerrato, and V. Bolis, *Catal. Today*, **17**, 505(1993).
20. D. E. Sparks, R. A. Keogh, and B. H. Davis, *Appl. Catal. A*, **144**, 205(1996).
21. G. Yaluri, R. B. Larson, J. M. Kobe, M. R. Gonzalez, K. B. Fogash, and J. A. Dumesic, *J. Catal.*, **158**, 336(1996).
22. T. Lopez, J. Navarrete, R. Gomez, O. Novaro, F. Figueras, and H. Armendariz, *Appl. Catal. A*, **125**, 217 (1995).