

Silicalite에 담지된 백금촉매의 특성 연구

백승우, 안도희, 이한수, 강희석, 정홍석
한국원자력연구소

요 약

수소동위원소의 분리공정은 월성원자력발전소의 보충용 중수제조공정에 필수적이며 백금촉매를 이용한 교환반응공정이 가장 경제적인 것으로 알려져 있다. 본고에서는 백금촉매 개발의 일환으로 담체로서 실리카라이트를 제조하여 결정성을 X선 회절분석기를 이용하여 측정하였으며 이 담체에 일반적인 함침법으로 백금을 담지시켜 처리한 Pt/Silicalite 촉매의 백금분산도를 수소흡착법을 이용하여 측정하였다. 측정실험 결과 다공성의 실리카라이트가 제조되었고 일반적인 함침법에 의해 제조된 촉매의 백금분산도는 매우 낮음을 확인하였다.

1. 서론

수중에서 수소-중수소 동위원소 교환반응에 의해 중수를 생산하는 공정은 기존의 GS 공정에 비해 효율적인 공정으로 알려져 있다. 이러한 수소-물 동위원소 교환반응은 촉매가 필요하며 그 촉매로는 여러가지 담체에 담지된 백금(Pt)가 가장 활성이 큰 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 반응은 수중에서 촉매활성을 유지하는 소수성(hydrophobic)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. Butler 등의[1] 연구 결과에 따르면 ceramic 구조체에 wet-proofed Pt/Carbon을 입힌 촉매가 활성이 가장 큰 것을 보여주었다. 즉, 알루미늄 같은 매우 친수성인 담체와 Teflon 같은 매우 소수성인 담체가 활성탄 같은 중간정도의 wettability를 갖는 담체에 비해 활성이 떨어진다는 것을 보여주었다. 따라서 중간정도의 wettability를 갖는 다른 담체가 Pt/carbon 촉매보다 활성이 좋을 수 있다. 또한 유기담체나 활성탄같은 담체를 사용하면 고온 반응시 열에 취약할 수 있으며 산소가 존재할 때 연소반응이 일어날 가능성이 있다.

이러한 문제점을 해결할 수 있는 촉매로서 소수성을 갖는 ZSM-5 계열의 zeolite인 silicalite를 이용할 수 있다. 1985 년도에 AECL의 Wanke 등은[2] silicalite에 백금을 담지시킨 촉매(Pt-silicalite)를 수소-수증기 교환반응에 적용시켜서 기존의 Pt-Carbon과 유사한 반응성을 나타냄을 보여주었으며, 또한 Pt-Silicalite-Teflon-Ceramic sphere를 합성하여 수소-물 교환반응을 실험한 결과 Pt-Teflon-Carbon에 상당하는 반응속도 상수값을 얻을 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 중수생산과 삼중수소 제거공정개발을 위하여 수소-물 동위원소 교환반응

에 이용할 수 있는 소수성을 갖는 무기담체인 silicalite를 제조하고, 일반적인 합침법으로 silicalite에 백금을 담지시켜 처리한 Pt/silicalite 촉매의 금속분산도를 수소흡착실험을 통하여 조사하였다.

2. Silicalite 의 제조

석유화학공업에서 이용되는 결정성 알루미늄실리케이트인 zeolites는 일반적으로 수분을 잘 흡수하는 성질을 가진 것으로 알려져 있다. 그러나 zeolites의 구조에서 알루미늄이 제거되면 물분자가 흡착할 수 있는 aluminum tetrahedra와 cation centers의 수가 감소하고 동시에 소수성을 나타내는 ≡Si-O-Si≡ 결합의 수가 증가한다고 보고된 바 있다[3].

1972년도에 Mobil Oil사에서는[4] 탄화수소전환반응용 촉매로써 실리카 함량이 매우 높은 ZSM-5 라는 제올라이트를 합성하였다. 이들의 제조방법에 따르면 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 100 이상인 제올라이트도 만들 수 있다. Olson 등[5]은 ZSM-5의 물리화학적 특성에 관한 연구를 수행한 바 있다. 그들의 연구 결과 ZSM-5는 특이한 소수성을 가지므로 물과 탄화수소의 분리에 이용할 수 있음을 제시하였으며 aluminum 함량이 적을수록 이온교환 용량이 감소하고 수분흡착량이 적어지므로 이러한 소수성의 정도는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비에 의존함을 보여 주었다. 이들의 연구결과에 따르면 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 400$ 에서 극성화합물(물, 메탄올)보다 비극성화합물(benzene, cyclohexane)을 더 잘 흡착함을 보여주었다.

1978년도에 Union Carbide사에서는[6] ZSM-5 계열이지만 알루미늄 함량이 거의 영에 가까운 molecular sieve 인 "silicalite"를 제조하였으며, 이 silicalite는 소수성이며 수중에서 유기물질을 선택적으로 흡착함을 보여주었다. 이러한 silicalite의 제조는 ZSM-5의 제조방법과 유사하나 알루미늄 성분을 갖는 시약을 넣지 않는다.

본 연구에서는 이러한 방법에 따라 silicalite를 제조하였다. silicalite는 수열합성법을 사용하여 제조한다. 이는 유기 양이온 즉 templating agent가 존재하는 반응물을 적정온도의 자생 압력에 의한 수열과정(hydrothermal)에 의해 결정화 시켜서 만드는 방법으로 합성순서는 다음과 같다.

1) Silica source로서 colloidal silica (Ludox HS-40) 와 TPABr (TetraPropylAmmonium Bromide) 수용액을 templating agent로 넣고 혼합이 잘 되도록 교반한다.

3) 이 용액에 NaOH를 미량씩 넣으면서 교반하여 균일하게 섞이도록 한다.

4) 균일하게 혼합된 젤 상태의 용액을 Autoclave에 넣고 200℃에서 72 시간동안 자생적인 압력에 의해 결정화 시킨다.

5) 생성된 결정을 증류수로 여러차례 세척한 후 여과하고 100℃의 온도에서 건조한다.

6) 건조된 결정을 600℃의 공기분위기에서 1시간 동안 소성하여 silicalite를 제조한다.

이와같은 방법으로 silicalite를 제조하였으며 제조된 silicalite의 X-ray diffraction pattern을 측정하여 문헌에 발표된 자료와 비교한 결과 표1과 같이 잘 일치하였다. BET 법에 의한 표면적은 $450\text{m}^2/\text{gr}$ 이었다. 따라서 표면적이 넓은 다공성의 무기담체인 silicalite를 제조할 수 있었다.

활성탄, ZSM-5 및 silicalite를 이용하여 수증기의 흡착실험을 수행하였다. 활성탄, ZSM-5, silicalite를 각각 무게를 달고 상온의 포화수증기 상태에 놓이도록 밀폐된 용기안에 시료들을 넣은 후 포화될 때까지 계속 무게를 측정하였다. 이러한 흡습실험 결과는 그림 1과 같다. 시료 gr 당 흡착한 수분의 양을 비교해보면 활성탄(Activated Carbon)의 경우 가장 많은 양의 수분을 흡착하며 그다음 ZSM-5 와 silicalite의 순서로 수분을 흡착함을 볼 수 있다. 제조된 silicalite의 경우 거의 수분을 흡착하지 않는 것으로보아 수소동위원소교환반응의 소수성 담체로 활용될 수 있는 물질임을 제시해 주고 있다.

3. Pt/Silicalite 촉매의 제조 및 특성

물-수소 동위원소 교환반응은 주촉매로 작용하는 백금에 수소가 해리흡착함으로써 이루어지며, 담체표면에 많은 양의 백금이 담지되고 분산이 잘 될수록 반응활성이 좋아진다. 즉, 담체인 silicalite 표면의 백금 담지량과 분산도가 반응활성에 중요한 인자가 된다. 따라서 본 연구에서는 일반적으로 이용되고 있는 함침법에 의해 실리카라이트에 백금을 담지시키고 환원처리하는 제조 조건을 변화시켜가면서 Pt/silicalite 촉매를 제조하고 수소흡착실험을 통하여 백금의 분산도를 측정하였다. Pt/silicalite 촉매의 제조방법은 다음과 같다.

H₂PtCl₆를 용매(물 또는 알콜)에 용해시켜 0.01 M의 백금용액을 만들고 silicalite 2 gr을 이 용액 70cc에 넣고 70°C 에서 24시간 교반시킨 후 용액을 증발시키면 백금이 5 wt% 담지된 silicalite가 얻어진다. 이를 100°C에서 건조한 후 환원처리조건에 따라 4가지의 Pt/Silicalite 촉매를 제조하였는데 그 조건은 다음과 같다.

- 1) 시료 SWC5: 백금담지(백금수용액) → 소성 → 환원
- 2) 시료 SWR5: 백금담지(백금수용액) → 환원
- 3) 시료 SAC5: 백금담지(백금알콜용액) → 소성 → 환원
- 4) 시료 SAR5: 백금담지(백금알콜용액) → 환원

여기서 소성은 300°C의 산소흐름하에서 5시간, 그리고 환원은 300°C의 수소흐름하에서 3시간 처리하였다.

금속의 분산도를 조사하기 위하여 그림 2의 전형적인 기체흡착장치에서 촉매에 흡착된 수소를 300°C, 1x10⁻⁵ Torr 에서 1시간동안 탈착한 후 20°C에서 수소흡착실험을 수행하였는데 그 결과는 표 2와 같다. 백금의 분산도를 나타내는 백금원자당의 흡착수소원자수의 비 즉 H/Pt가 0.05 이하로 백금의 대부분이 실리카라이트의 기공이 아닌 표면에 큰 입자를 형성하고 있음을 나타내는 결과이다. 따라서 백금의 분산도가 큰 Pt/Silicalite 촉매를 제조하기 위해서는 담체의 염기처리, 함침시 백금화합물과 용매의 종류, 환원처리조건 등에 대한 실험적인 연구가 요구된다.

4. 결론

수소동위원소의 교환반응공정에 필수적인 백금촉매 개발의 일환으로 담체로서 실리카라이트를 함침하고 함침법으로 백금을 담지시켜 처리한 Pt/Silicalite 촉매를 제조하고 특성실험한 결과 다공성의 실리카라이트가 제조되었고 일반적인 함침법에 의해 제조된 촉매의 백금분산도는 매우 낮음을 확인하였다.

참고 문헌

1. Butler, J.P., J.H. Rolston, and W.H. Stevens, "Novel catalysts for isotopic exchange between hydrogen and liquid water", ACS Symp. Series 68, 91-109 (1978)
2. S.F. Wanke et al., "Method of Manufacturing a Crystalline Silica/Platinum Catalyst Structure", CANADIAN Patent 1,200,540 (1986)
3. Chen N.Y., "Hydrophobic Properties of Zeolites", J.Physical Chemistry, Vol.8(1), 60-63 (1976)
- 4 Argauer R.J. and Landolt G.R., "Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same", US Patent 3,702,886 (1972)
5. Olson D.H., Hagg W.O., and Lago R.M., "Chemical and Physical Properties of the ZSM-5

Substitutional Series ", J. Catalysis, Vol.61, 390-396 (1980)

6. Flanigen E.M. et al., " Silicalite, a New Hydrophobic Crystalline Silica Molecular Sieve " Nature, Vol.271, 512-516 (1978)

표 1 X-ray diffraction pattern of silicalite.

d-A	Relative Intensity
11.1 ± 0.2	VS
10.0 ± 0.2	VS
3.85 ± 0.07	VS
3.82 ± 0.07	S
3.76 ± 0.05	S
3.72 ± 0.05	S

*) VS : very strong peak
S : strong peak

표 2. 처리조건에 따른 백금의 분산도

Sample*	Pt wt %	H ₂ -mole/sample-g	H/Pt
SWR5	5.0	3.76x10 ⁻⁶	0.029
SWC5	5.0	4.48x10 ⁻⁶	0.035
SAR5	5.0	3.33x10 ⁻⁶	0.026
SAC5	5.0	3.67x10 ⁻⁶	0.029

*) SWR5: 백금담지(백금수용액) → 환원
SWC5: 백금담지(백금수용액) → 소성 → 환원
SAR5: 백금담지(백금알콜용액) → 환원
SAC5: 백금담지(백금알콜용액) → 소성 → 환원

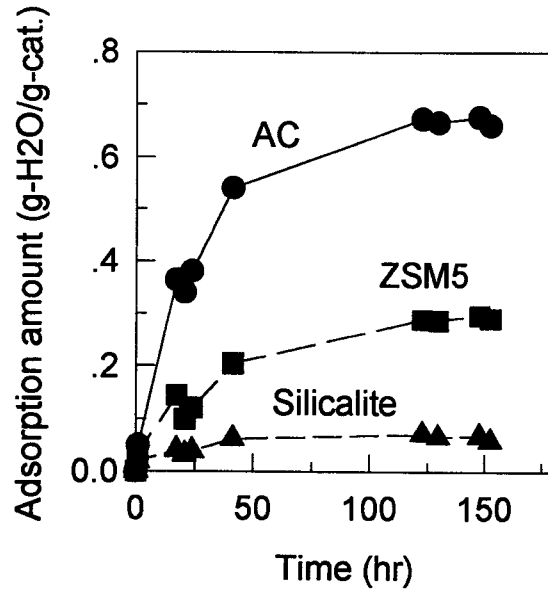


그림 1. 수증기 흡착실험

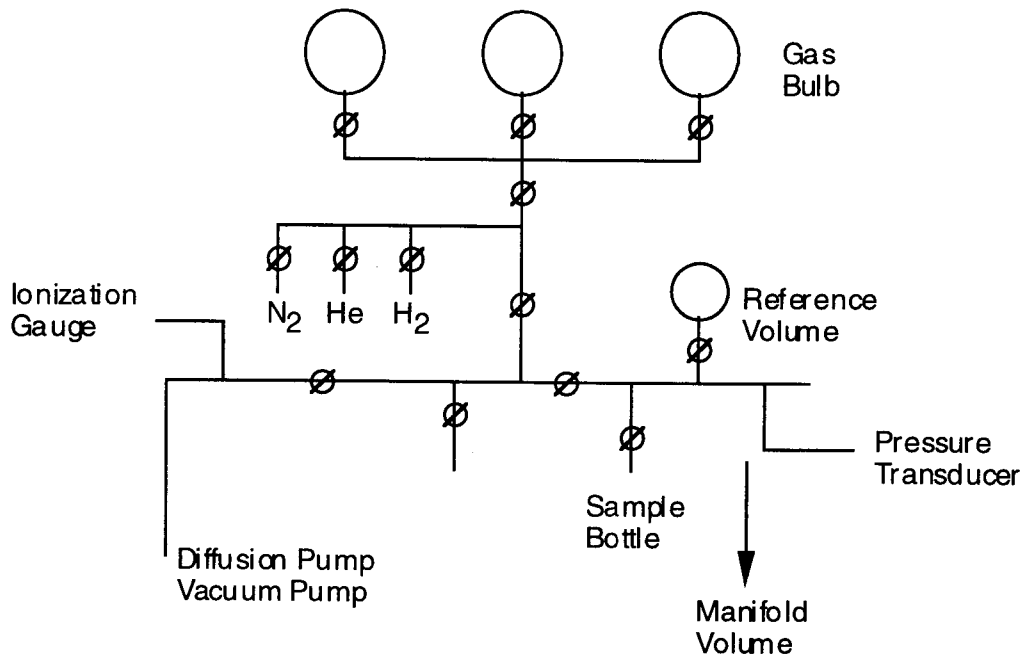


그림 2. 기체흡착장치