

Pd/Al₂O₃촉매제조에서 환원방법이 촉매활성에 주는 영향

리종과, 김철웅, 김광일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《혁명사적물은 우리 혁명의 만년재보인것만큼 그에 대한 보존관리를 잘하여야 합니다.》

(《김정일전집》 제25권 222페이지)

혁명사적물들에 대한 보존관리에서 기본은 사적물보존합기체속에 포함되어있는 미량 산소를 제거하는것이다. 여기에는 담지형Pd계촉매가 많이 리용되는데 그 활성을 높이는 것이 매우 중요하다.

보통 액상반응에 리용되는 촉매(Pd/BaSO₄, Pd/AC 등)는 전구체를 포르말린이나 개미 산나트륨으로 환원하며 기상반응에 쓰이는 촉매(Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂, Pd/비석 등)는 수소로 환원한다. 액상환원법은 기상환원법보다 촉매를 대량적으로 제조하는데서 공정상 편리한 점은 있으나 기상환원법의 경우 수소환원법으로 간단히 촉매를 제조할수 있다.[3, 4] 그러나 지금까지 두가지 환원방법이 촉매활성에 주는 영향에 대하여 구체적으로 비교한 연구 자료는 발표된것이 없다.

우리는 Pd/Al₂O₃촉매제조에서 환원방법이 촉매활성에 주는 영향을 고찰하고 수소산화활성에서의 차이를 비교하였다.

실험 방법

촉매제조 촉매제조용담체는 비표면적 240m²/g, 평균기공크기 10nm, 립경 4~6mm인 구상 γ -Al₂O₃이다.

촉매전구체는 선행연구[1, 2]의 방법으로 제조하였다. PdCl₂을 염산산성에서 증류수에 풀어 H₂PdCl₄수용액으로 만들고 여기에 알칼리를 넣어 pH 5에서 Pd(OH)₂졸을 만들었다. Pd(OH)₂졸용액에 담체를 두고 저어주어 액체가 담체에 모두 젖어들게 한 다음 3~5min 이 지나서 담체알갱이들이 잠기도록 증류수를 두고 하루밤 방치하였다. 다음 증류수로 5 회 세척하여 침지조작을 끝낸다.

기상환원법에서는 침지된 전구체를 150℃에서 3h동안 건조시키고 공속 100h⁻¹, 120℃의 수소기체흐름속에서 3h동안 환원하였다.

액상환원법에서는 전구체가 물에 잠겨져있는 상태에서 80℃로 가열하고 Pd : HCHO(물질량비)가 1 : 2 되게 포르말린을 두고 교반시키면서 NaOH로 용액의 액성을 약 알칼리성으로 되게 하였다. 이때 촉매의 색은 밤색으로부터 검은색으로 변한다. 용액을 10min동안 끓이고 증류수로 5회 세척한 다음 자연건조시키고 다시 110℃에서 3h동안 건조시켰다.

촉매활성평가 촉매활성은 수소산화반응속도상수로 평가하였다.

Pd/Al₂O₃촉매에서의 수소산화반응은 산소분압이 충분히 과잉인 경우 수소분압에 대하여 1차이다.[4]

$$\ln P_{H_2} = -kt + C \quad (1)$$

그러므로 반응계에서 시간에 따르는 수소분압의 변화를 측정하여 속도상수 k 를 구할 수 있다.

실험은 닫힌계순환식미분반응장치(그림 1)에서 진행하였다. 촉매충진량은 1g으로 하였고 희석제로 촉매알갱이와 같은 크기의 알루미늄알갱이를 촉매량의 9배되게 섞어 반응열에 의한 온도상승을 억제하였다. 기체순환속도는 촉매층에서 기체의 선속도가 50cm/s가 되도록 보장하여 외부확산저항을 없애고 반응열을 효과적으로 제거하였다.

반응기체로는 공기에 H₂을 체적함량으로 2%되게 혼합한 기체를 리용하였다. 반응계의 총체적은 300mL, 반응온도는 20°C이다.

촉매를 반응관에 충전하고 반응기체를 계에 일정한 압력으로 채운 후 순환펌프를 동작시키면 수소산화반응은 체적이 감소하는 반응이므로 수주압력계 6에서 시간에 따르는 압력감소가 나타난다. $\ln P_{H_2}$ 과 t 사이 관계를 보여주는 그래프로부터 속도상수 k 를 결정하였다. 각이한 촉매들에서의 속도상수 k 를 비교하여 촉매의 활성을 평가하였다.

촉매표면특성평가 촉매중Pd분산도는 촉매의 CO화학흡착량으로부터 계산하였다. CO화학흡착량은 고진공흡착장치(《PO 2》)에서 측정하였다. 먼저 고진공흡착장치의 흡착관에 촉매를 넣고 H₂로 300°C에서 3h동안 환원하고 다시 같은 온도에서 3h동안 진공배기시킨다. 다음 20°C까지 냉각한 다음 CO를 주입하여 총흡착량을 측정한다. 계속하여 20°C에서 30min동안 진공배기시키고 다시 CO를 주입하여 물리흡착량을 측정한다. 이 두 흡착량의 차로 CO의 화학흡착량을 결정한다. Pd다결정면에서 CO의 화학흡착시 1개의 CO분자는 평균 1.5개의 Pd표면원자를 차지하므로 CO화학흡착량으로부터 표면Pd원자개수 N_s 를 구하면 분산도 D 를 식 (2)에 의하여 계산할수 있다.

$$D = N_s / N_0 \quad (2)$$

식에서 N_0 은 촉매중Pd총원자수이다.

팔라듐알갱이의 크기(d)는 식 (3)에 의하여 계산할수 있다.

$$d = 6 \frac{V_A}{\omega} \cdot \frac{1}{D} \quad (3)$$

식에서 ω 는 표면Pd원자가 차지하는 면적($0.787 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{개}$), V_A 는 Pd원자의 체적($1.47 \cdot 10^{-23} \text{cm}^3/\text{개}$)이다.

실험결과 및 고찰

두가지 방법으로 환원한 촉매들의 수소산화활성을 측정한 결과는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 포르말린으로 액상에서 환원한 촉매보다 수소기체흐름속에서 환원한 촉매의 활성이 더 높다.

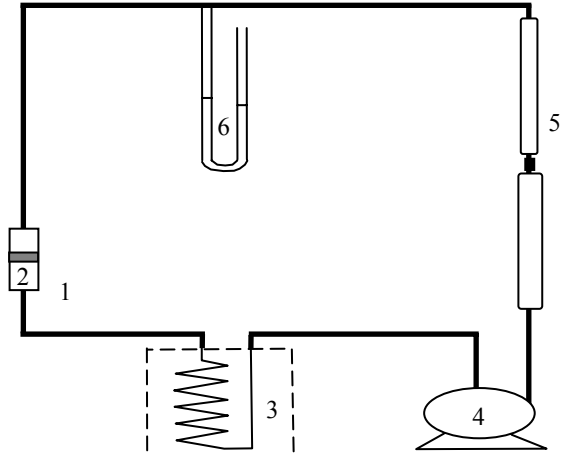


그림 1. 닫힌계순환식미분반응장치의 구조

1-반응관, 2-촉매, 3-밸브, 4-순환펌프, 5-류량계, 6-수주압력계

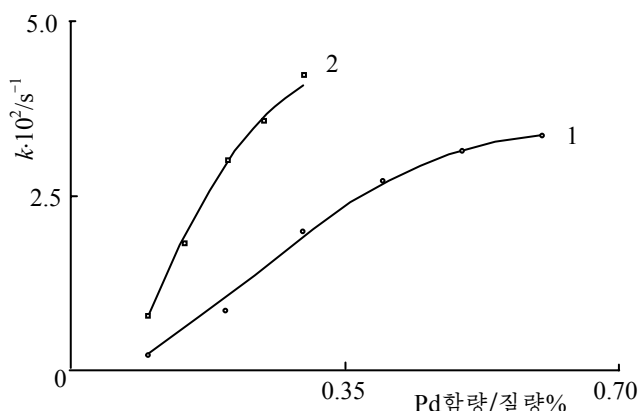


그림 2. 두가지 방법으로 환원한 촉매들의 수소산화활성
1-액상환원법, 2-기상환원법

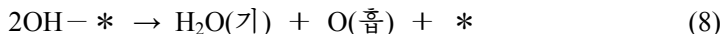
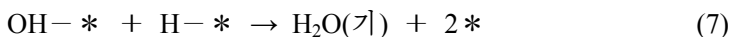
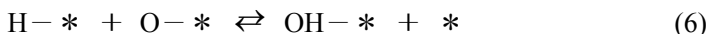
환원방법에 따라 촉매활성이 변하는 원인을 해명하기 위하여 각이한 방법으로 환원한 촉매들의 Pd분산상태를 측정하였다.(표 1)

표 1. 각이한 방법으로 환원한 촉매들의 Pd분산상태

환원방법	CO흡착량/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	분산도	d/nm
기상환원법	5.39	0.43	2.6
액상환원법	5.25	0.42	2.7

표 1에서 보는바와 같이 액상환원촉매에서 Pd립자크기가 약간 크지만 촉매활성에 큰 영향을 주지 않는다는것을 알수 있다. 즉 환원전 전구체가 같으면 환원방법에 관계없이 Pd분산도도 같다. 이로부터 두 환원방법으로 제조한 촉매들의 활성차이가 Pd분산상태에서의 차이때문이 아니라는것을 알수 있다. 이로부터 액상환원한 촉매가 전기전도성이 떨어지는 원인을 다음과 같이 해석할수 있다. 촉매전구체를 액상환원할 때 마지막에 공기중에서의 가열건조공정을 거치게 된다. 이때 Pd알갱이표면에 산소포화흡착층이 형성되어 Pd립자들사이의 직접접촉이 약해지면서 전기전도성이 떨어진다. 바로 이 산소포화흡착층이 액상환원촉매의 활성감소의 기본원인이다.

Pd촉매표면에서의 수소와 산소와의 반응은 다음의 물림새로 진행된다.[3]



식에서 *은 흡착자리를 의미한다. 물림새에서 보는바와 같이 Pd촉매표면에서의 수소와 산소와의 반응은 산소분자와 수소분자의 해리흡착으로부터 시작된다. 그러므로 만약 Pd표면에 산소가 포화흡착되면 빈 흡착자리가 없어서 수소흡착과정(식 (4))이 진행되기 어렵게 되며 따라서 총반응속도가 떨어지게 된다. 이것은 일종의 산소에 의한 일시적피독현상이라고 볼수 있다. 이것을 확인하기 위하여 액상환원한 촉매를 수소로 간단히 처리(공속 100h^{-1} , 110°C 로 수소기체를 1h동안 통과시킴.)하였더니 기상환원촉매와 활성이 같아졌다. 이것은 수소처리과정에 흡착산소가 제거된 결과라고 볼수 있다.

수소환원한 Pd/Al₂O₃촉매도 방온도에서 공기중에 오랜 시간 로출시키면 촉매활성이 점차 떨어지는 현상을 볼수 있다.

그림 3에 공기중 로출시간에 따르는 Pd/Al₂O₃촉매의 활성변화를 보여주었다.

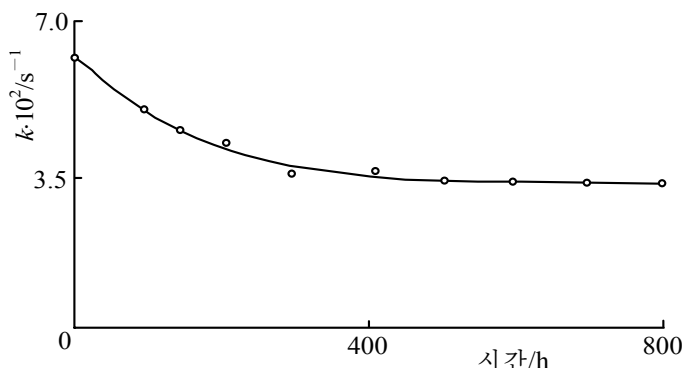


그림 3. 공기중 로출시간에 따르는 Pd/Al₂O₃촉매의 활성변화

촉매의 활성이 떨어지는 원인이 수분피독과 산소피독중 어느것에 의한것인지를 확인하기 위하여 촉매에 대한 건조와 수소처리를 진행하였다.(표 2)

표 2. 재생방법에 따르는 Pd/Al₂O₃촉매의 활성

재생방법	조건			k/(10²·s⁻¹)
	온도/°C	공속/h⁻¹	시간/h	
건조	110	—	1	3.3
수소처리	110	100	1	6.0

표 2와 그림 3에서 보는바와 같이 촉매를 건조시킨 경우 촉매활성에서는 변화가 없지만 수소처리한 경우에는 촉매활성이 회복되었다. 이로부터 Pd는 공기중에서 산화되지 않지만 촉매표면에 산소흡착층이 형성되는것으로 하여 액상환원촉매가 기상환원촉매보다 활성이 떨어진다는것을 알수 있다.

맺 는 말

Pd/Al₂O₃촉매를 제조할 때 포르말린으로 액상환원한 촉매는 수소로 기상환원한 촉매보다 수소산화활성이 낮다. 그 원인은 액상환원후 공기중에서 건조시킬 때 Pd표면에 산소포화흡착층이 형성되어 산소피독현상이 나타나는데 있다. 이 촉매결면을 수소로 처리하면 활성이 기상환원촉매의 수준에 이른다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 58, 9, 95, 주체101(2012).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 59, 4, 101, 주체102(2013).
- [3] G. Corro et al.; J. Mol. Catal., A, 315, 35, 2010.
- [4] J. K. Edward et al.; Catalysis Today, 248, 3, 2015.

Effects of Reduction Method on the Catalytic Activity in the Preparation of Pd/Al₂O₃ Catalyst

Ri Jong Gwa, Kim Chol Ung and Kim Kwang Il

The activity of Pd/Al₂O₃ catalyst prepared by aqueous reduction is lower than that of catalyst prepared by gaseous reduction, because the oxygen adsorbed on the surface of Pd acts as the temporary catalyst poison during the drying process.

Keywords: Pd/Al₂O₃ catalyst, reduction method, aqueous reduction, gaseous reduction