

## Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al판형촉매의 제조

황수림, 리종과, 김철웅

지금까지 금속재료를 촉매의 지지체로 리용하기 위하여 금속표면에 촉매를 부착시키는 여러가지 방법[1-4]들이 연구되었지만 조작에만 치우쳐있고 원리적인 연구결과는 구체적으로 발표되지 않았다.

우리는 이미 촉매담체로 널리 리용되고있는  $\gamma$ -알루미나를 해교하여 졸로 넘긴 다음 금속알루미늄이온표면에 부착시켜  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al형담체를 제조하는 방법[1]을 연구하였다.

논문에서는 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말촉매를 Al판에 부착시켜 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al판형촉매를 제조한 연구결과를 서술하였다.

### 실험 방법

촉매제조 0.3mm두께의 알루미늄판을 600℃에서 3h동안 소둔처리한다. 다음 알루미늄표면을 30% 가성소다용액으로 2min동안 처리하여 기름기와 기타 오염물들을 제거하고 15% 염산용액으로 2min동안 처리하여 표면을 거칠게 만든다.

한편  $\gamma$ -알루미나(비표면적 280m<sup>2</sup>/g)를 행성식불분쇄기(메타놀매질)로 분쇄하여 립도가 1 $\mu$ m이하 되게 만들고 여기에 팔라듐을 선행연구[2]에서와 같은 방법으로 입혀 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말촉매를 만든다. 촉매중 팔라듐의 함량은 10질량%로 한다.

분말촉매를 질산산성의 물매질에서 강하게 교반하면서 16h동안[1] 해교한다. 얻어진 촉매졸을 폭이 1cm 되게 절단한 알루미늄판의 양면에 3cm길이로 바르고 수직으로 세워 흘러내린 부분을 제거한 다음 120℃에서 3h동안 건조시키고 500℃에서 3h동안 소성한다.

비교를 위하여 직경이 5mm인 구상알루미나담체에 Pd를 입힌 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매(Pd함량 0.5질량%)를 제조하였다.

촉매의 특성 구상Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매표면에서의 팔라듐함량과 촉매층의 두께는 주사전자현미경(《JSM-6610A》)으로 결정하였다.

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의량은 촉매를 입히기 전후의 질량을 평량하여 결정하였다.

촉매층의 부착세기는 시편을 물매질에서 초음파처리(주파수 40kHz, 출력 100W, 처리시간 3min)하고 남은 촉매량을 평량하여 초음파처리 전후의 질량비율(%)로 평가하였다.

촉매의 수소산화활성은 닫긴계순환식미분반응장치에서 H<sub>2</sub>이 2체적% 포함된 공기를 산화시키면서 시간에 따르는 수소분압변화를 측정하여 얻은 속도상수로 평가하였다.(Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매에서의 수소산화반응은 산소가 충분히 과잉인 경우 수소분압에 대하여 1차이다.)

### 실험결과 및 해석

H<sub>2</sub>O량의 영향 질산(30%)과 분말촉매의 고액비 0.5, 해교시간 16h일 때 H<sub>2</sub>O와 분말촉매의 질량비에 따르는 촉매층의 두께와 부착세기변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 물량이 적을수록 즉  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매의 농도가 짙을수록 알루미늄표면에 입혀지는 촉매량은 많아지지만 부착세기는 약해진다.  $\text{H}_2\text{O}$ 와 분말촉매의 질량비가 4일 때 부착세기가 충분히 보장되며 촉매층의 두께는  $10\mu\text{m}$  정도이다. 물량을 더 늘이면 부착세기는 더 세지지만 촉매층이 지나치게 얇아질수 있다. 따라서  $\text{H}_2\text{O}$ 와 분말촉매의 질량비를 4로 하는것이 좋다.

질산첨가량의 영향  $\text{H}_2\text{O}$ 와 분말촉매의 질량비 4, 해교시간 16h일 때 고액비에 따르는 촉매층의 두께와 부착세기변화는 그림 2와 같다.

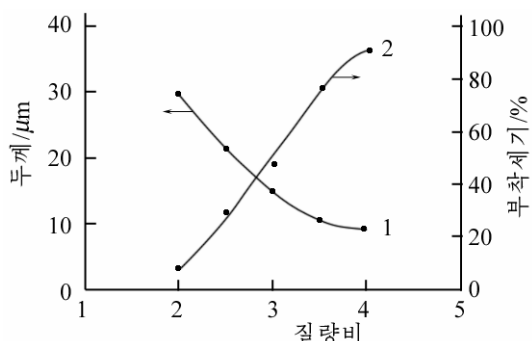


그림 1.  $\text{H}_2\text{O}$ 와 분말촉매의 질량비에 따르는 촉매층의 두께(1)와 부착세기(2)변화

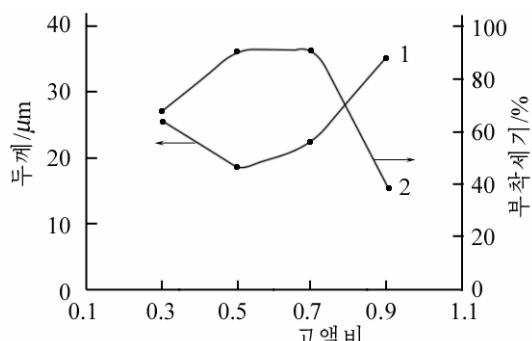


그림 2. 고액비에 따르는 촉매층의 두께(1)와 부착세기(2)변화

그림 2에서 보는바와 같이 고액비가 0.3인 경우 해교제의 량이 모자라므로 해교가 충분히 진행되지 못하며 부착세기도 약하다. 고액비가 0.5~0.7일 때 부착이 잘되며 그 이상에서는 부착세기가 감소한다. 이것은 촉매층의 두께가 너무 두텁기때문이다. 따라서 고액비를 0.5~0.7로 하는것이 좋다.

촉매의 수소산화활성 각이한 조건에서 합성한 촉매층의 두께가 각이한 10개의  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  - Al판형촉매의 수소산화활성을 측정하였다.(그림 3) 이때 촉매층의 면적은  $6\text{cm}^2$ 이다.

그림 3에서 보는바와 같이 촉매활성은 모두  $k=0.036\sim0.041$  정도로서 촉매층의 두께 즉 촉매량에는 거의 관계없고 촉매층의 면적이 같으면 활성도 같다는것을 알수 있다. 이것은 알루미나담지 팔라듐촉매에서의 수소산화반응에서 표면반응단계속도가 빨라서 촉매층의 겉면에 있는 팔라듐활성점에서 반응이 끝나고 촉매층의 내부로는 반응물이 들어가지 않는다는것을 의미한다. 즉 촉매층의 두께를  $7\sim10\mu\text{m}$ 로 하는것이 합리적이다.

$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  - Al판형촉매의 수소산화활성을 보통의 구상  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매의 활성과 비교하였다.

우리가 합성한 팔라듐함량이 0.5%인 구상  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매에서는 알갱이표면층에서의 팔라듐함량이 9.11%이다. 즉 촉매활성을 비교하려면 촉매표면층의 면적이 같아야 하므로 촉매알갱이를 8개 취하였다. 결과 활성은 0.039로서 판형촉매와 차이가 없다. 따라서  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  - Al판형촉매는 구상촉매에 비하여 팔라듐량을 15% 줄일수 있다.

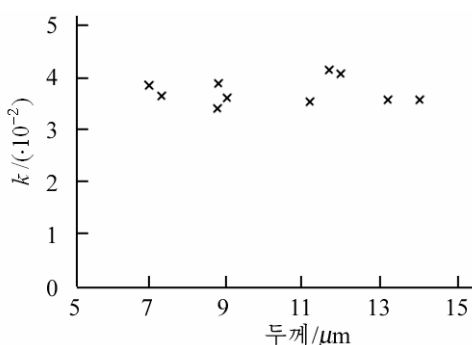


그림 3. 촉매층의 두께와 수소산화활성 사이의 관계

## 참 고 문 헌

- [1] 황수림 등; 화학과 화학공학, **4**, 40, 주체106(2017).
- [2] Eisuke Goto et al.; J. Photopolymer Science and Technology, **28**, 279, 2015.
- [3] J. C. Ganley; J. Catal., **227**, 26, 2004.
- [4] L. M. Martinez; Appl. Catal., **A 364**, 166, 2009.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

## Preparation of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al Plate Catalyst

*Hwang Su Rim, Ri Jong Kwa and Kim Chol Ung*

The optimum conditions of preparation of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al plate catalyst are as follows: the adding amount of water and nitric acid are 4 and 3~4mmol/g, respectively, the thickness of the catalyst layer is 7~10 $\mu$ m.

Key words: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al catalyst, plate catalyst