

알긴산염보조제를 리용한 알루미나촉매의 구상화방법

조영녀, 계영

촉매기술, 촉매공업을 하루빨리 발전시켜 나라의 화학공업을 새 세기의 요구에 맞게 발전시켜나가는데서 촉매의 구상화는 매우 중요한 문제로 나선다.

일반적으로 촉매의 구상화에는 굴음성형법, 유암기동법 등이 리용되고있다. 굴음성형법은 생산과정에 오염물과 제품마모가 많고 립경편차가 크지만 유암기동법은 립경이 균일하고 구형도가 좋으며 기계적세기가 세고 마모률이 작아 구상화에 많이 리용되고있다. 그러나 생산과정에 자극성기체인 암모니아가 배출되고 효율이 낮으며 에네르기소비가 많고 제작공정이 복잡하여 원가가 많이 드는 결함이 있다.[1, 3]

우리는 우리 나라에 흔한 다시마로부터 알긴산을 추출하여 알긴산나트륨을 만들고 이것을 보조제로 하여 촉매를 구상화하는 방법을 연구하였다.

실 험 방 법

기구로는 X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》), 주사전자현미경(《JSM-6610A》), BET비표면적측정장치를, 시약으로는 일수경반석(PB), HCl용액(0.5, 10%), Na₂CO₃용액(0.9%), 에틸알콜(99.5%이상), 질산염용액을 리용하였다.

다시마를 출발원료로 하는 알루미나구상화공정은 그림 1과 같다.

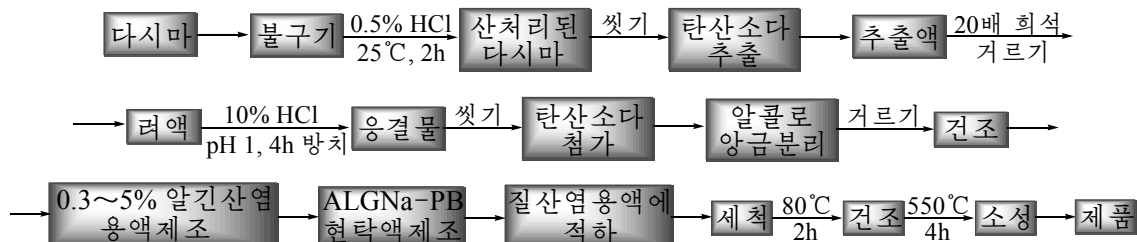


그림 1. 다시마를 출발원료로 하는 알루미나구상화공정

다시마로부터 알긴산나트륨의 제조 마른 다시마를 1cm² 되게 잘라 물에 불균 다음 건져내어 25°C에서 0.5% HCl용액으로 2h정도 처리한다.(또는 40~50°C의 더운물에 25h 담금.) 이것을 건져내어 물로 씻고 16배(마른 다시마질량)의 0.9% Na₂CO₃용액으로(pH 10, 30~40°C) 2h 추출하다가 20배(Na₂CO₃용액)의 물을 넣어준다. 여기에 10% HCl용액을(pH 1 되게) 넣어 알긴산을 양금앓힌 다음 려과하고 양금을 물로 씻는다. 이것을 Na₂CO₃용액에 넣어(풀릴 때까지) 알긴산염으로 만들고(pH 6~6.5) 에타놀로 추출한다. 양금(숨봉치형태)을 려과하여 50°C아래에서 건조하고 분쇄하여 알긴산나트륨분말(ALGNa)을 만든다.

촉매의 구상화 일수경반석(PB)을 일정한 농도(0.3~5%)의 알긴산나트륨용액에 균일하게 혼합하여 얻은 ALGNa-PB현탁액을 일정한 농도의 질산염용액에(상온, 상압조건에서) 적하하여 ALGNa-PB수화구를 얻는다. 증류수로 세척한 다음 80°C에서 2h 건조시키고 550°C에서 4h 소성하여 알루미나촉매를 만든다.

촉매의 특성분석 구상화한 알루미나촉매를 X선회절분석기, 주사전자현미경, BET비표면적측정장치로 XRD도형, SEM사진, 비표면적과 기공체적 및 평균기공반경을 대조물질과 대비고찰하고 분석평가하였다.

실험결과 및 고찰

기공구조특성분석 질산염 용액에 적하하여 구상화한 알루미나촉매는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 알루미나촉매의 표면이 매끈하고 립경이 균일(평균크기 $(2\pm0.2)\mu\text{m}$) 하다는것을 알수 있다.

제조한 알루미나촉매를 BET비표면적측정장치로 기공구조특성(비표면적과 기공체적 및 평균기공반경)을 측정하여 대조물질과 대비고찰하였다.(표)



그림 2. 구상화한 알루미나촉매

표. 알루미나촉매의 기공구조특성

시료	비표면적/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	기공체적/ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	평균기공반경/nm
제조한 알루미나촉매	238	0.809	6.80
대조물질(수입품)	280	0.724	5.17

표에서 보는바와 같이 대조물질과 비교해보면 알긴산나트륨을 보조제로 하여 구상화한 알루미나촉매가 비표면적은 작고 기공체적과 평균기공반경이 크다.

일반적으로 기공이 크면 기계적세기가 약해져 촉매의 공업적응용에 지장을 받을수 있으므로 립자들을 보다 골고루 분산시켜 기공체적과 평균기공반경을 작게 하고 비표면적을 늘이는것이 매우 중요하다.

결정구조분석 X선회절분석기(파장이 0.154 nm 인 $\text{CuK}\alpha$ 선, 측정속도 $2^\circ/\text{min}$)로 제조한 알루미나촉매의 XRD도형을 측정하여 결정구조분석을 진행하였다.(그림 3)

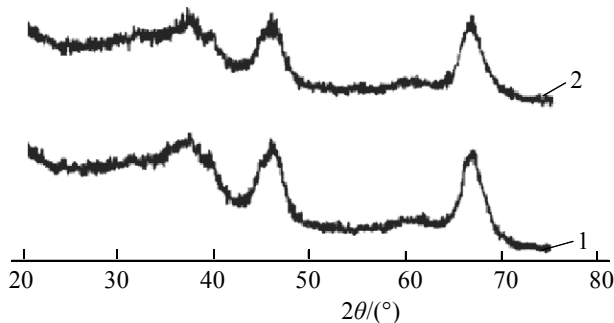


그림 3. 알루미나촉매의 XRD도형
1-제조한 알루미나촉매, 2-대조물질(수입품)

그림 3에서 보는바와 같이 2θ 가 36° , 46° , 67° 에서 회절봉우리가 뚜렷이 나타나는데 이것은 선행연구[2]의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 특징과 일치하였다.

제조한 알루미나촉매의 크기와 형태를 주사전자현미경으로 분석하였다. 제조한 알루미나촉매의 SEM사진은 그림 4와 같다.

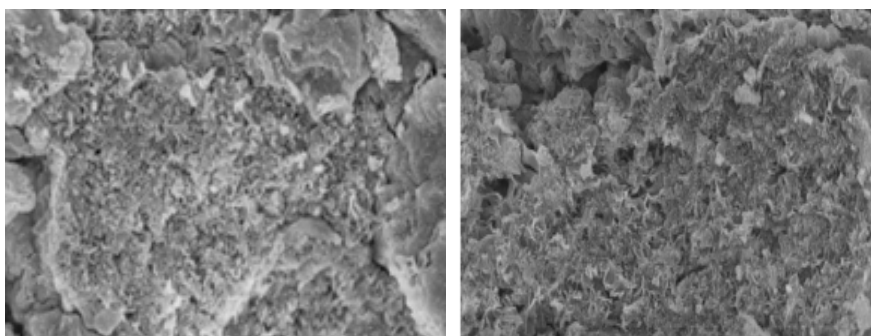


그림 4. 알루미나촉매의 SEM사진
 ㄱ) 제조한 알루미나촉매, ㄴ) 대조물질(수입품)

그림 4에서 보는바와 같이 제조한 알루미나촉매와 대조물질이 모두 균일하지 못하고 뭉쳐있다. 이것은 위에서 고찰한 촉매의 기공구조특성과 일치한다. 이로부터 알루미나촉매들을 골고루 분산시키는것이 매우 중요하며 알긴산염을 보조제로 하여 알루미나촉매를 구상화할수 있다는것을 알수 있다.

맺 는 말

우리 나라에 흔한 다시마로부터 만든 알긴산염을 보조제로 하고 질산염용액에서 구상화하여 에네르기소비와 환경오염이 적은 촉매를 제조할수 있는 방법을 연구하였다.

BET, XRD, SEM분석으로 구상화한 촉매의 구조적 및 표면특성을 확증하였다.

참 고 문 헌

- [1] 한기범 등; KP 47610 B, 주체96(2007).
- [2] D. D. Petrolini et al.; Journal of Sol-Gel Sci. Technol., 71, 1, 9, 2014.
- [3] 杨文建 等; 石油炼制与化工, 48, 4, 87, 2017.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

Spherical Method of Alumina Catalyst Using Alginate Assistant

Jo Yong Nyo, Kye Yong

We established the spherical method of alumina catalyst in nitrate solution by using alginate assistant manufactured from sea tangle and confirmed the structural and surface properties of spherical catalyst.

Keywords: alginate, spherical method