

불수강그물을 지지체로 하는 Pd/Al₂O₃판형촉매제조

리종과, 리선일, 김철웅

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《우리의 과학연구사업은 자립적민족경제의 위력을 충분히 발휘하도록 하는데 이바지하는 과학연구사업으로 되여야 하며 과학연구성과들은 현실에 제때에 도입되여야 합니다.》

촉매의 형태를 판형, 그물형 등 여러가지로 쉽게 바꿀수 있고 촉매의 열전도도가 높아져 촉매층의 국부과열을 방지하며 촉매층의 열용량이 작아 반응온도의 조절이 쉬워지는 등 유리한 측면으로부터 금속표면에 촉매물질을 입히는 방법에 대한 연구[3-5]가 심화되고있다.

우리는 불수강판을 지지체로 하는 Pd/Al₂O₃판형촉매를 제조하는 방법을 연구하였는데 촉매물질과 불수강판사이의 부착세기가 충분하지 못하고 특히 촉매층이 두꺼워지면 부착세기가 심히 떨어지는 부족점이 나타났다.[1] 이와 관련하여 불수강판대신에 적당한 규격의 불수강그물을 쓰면 촉매의 판형이 유지되면서도 그물의 선들이 촉매물질에 파묻혀서 불수강재질과 촉매물질과의 부착세기문제가 제기되지 않을것으로 보고 불수강그물을 지지체로 하는 Pd/Al₂O₃판형촉매제조방법을 검토하였다.

실 험 방 법

불수강그물의 규격은 판형태의 유지와 완전한 촉매층의 형성을 고려하여 40메쉬(눈경 500 μ m, 선경 140 μ m)로 선정하고 불수강그물을 처리하여 Pd(OH)₂/Al₂O₃분말을 만들었다.[2] 분말중 팔라듐함량은 5~20질량%로 하였다. 얻어진 분말을 질산산성의 물매질(HNO₃ 4mmol/g, H₂O 3g/g)에서 6h동안 교반시켜 해교하였다.[1]

얻어진 졸을 폭이 1cm 되게 절단한 불수강그물에 3cm 길이로 바르고 수직으로 세워 흘러내린 부분을 제거한 다음 120°C에서 3h 건조, 500°C에서 3h 소성하고 수소분위기에서 3h 환원하여 촉매를 완성하였다. 졸을 여러번 피복하는 경우에는 건조, 소성단계만 반복하고 환원은 마지막단계에서만 하였다.

불수강그물에 입혀진 Pd/Al₂O₃촉매의량은 천평에서 0.1mg의 정확도로 평량하여 결정하였으며 입혀진 촉매층의 두께는 그 밀도를 1g/cm³로 보고 계산의 방법으로 결정하였다.[2] 촉매의 활성은 수소산화반응으로 실험하였다. 수소산화활성은 단긴계순환식반응장치에서 측정하였다. 반응가스로는 공기에 H₂를 체적으로 2% 되게 혼합한 가스를 썼다. Pd/Al₂O₃촉매에서의 수소산화반응은 산소가 충분히 과잉인 경우 수소분압에 대하여 1차이다. 그러므로 반응계에서 시간에 따르는 수소분압의 변화를 측정하여 속도상수 k 를 구할 수 있다. 각이한 촉매들에서의 운동학실험결과로 얻어진 속도상수 k 에 의하여 촉매의 활성을 비교평가하였다.

불수강그물에서의 Pd/Al₂O₃촉매의 피복상태를 주사전자현미경(《JEOL JSM-6610A》)으로 관찰하였다. 불수강그물에 입혀진 촉매층의 부착세기는 시편을 질산산성의 물매질에서 주파수 20kHz, 출력 800W의 초음파로 5min동안 처리하고 떨어져나가지 않은 촉매의량을 비교하는 방법으로 평가하였다.

실험결과 및 고찰

불수강관을 지지체로 할 때 $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 졸을 여러번 피복하면 촉매층이 두꺼워지면서 촉매알갱이들사이의 결합력에 비하여 불수강관과 촉매물질과의 결합력이 약해지면서 부착세기가 보장되지 않았다.[1] 그러나 그물을 지지체로 하면 그물선이 촉매층속에 파묻혀서 촉매층에서의 촉매알갱이들사이의 결합력만이 문제로 될 뿐 불수강재질과 촉매물질과의 결합력은 문제로 되지 않을것이다. 따라서 $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 졸을 여러번 피복할수 있다고 보고 졸의 피복회수에 따르는 촉매피복량의 변화를 보았다. 팔라듐함량이 10%인 촉매로 실험하였다.(그림 1)

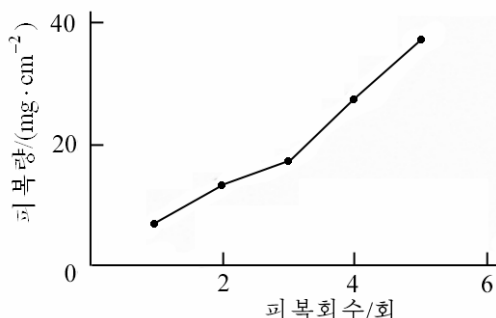


그림 1. $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 졸의 피복회수에 따르는 촉매피복량의 변화

그림 1에서 보는바와 같이 피복회수가 많아질수록 피복량은 거의 선형적으로 증가하며 이 방법으로 피복량은 얼마든지 늘일수 있다는것을 알

수 있다.

다음 피복회수를 몇번으로 하는것이 적당하겠는가를 보기 위하여 피복회수 즉 피복량에 따르는 촉매의 수소산화활성의 변화를 보았다. 역시 팔라듐함량이 10%인 촉매로 실험하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 피복회수 3회일 때 촉매활성이 최대로 되고 그이상의 피복은 필요없다는것을 알수 있다.

선행연구[1]에서의 실험자료에 의하면 촉매층의 두께가 $20\mu\text{m}$ 정도이면 수소산화활성이 충분히 나타나는데 실험에 의하면 3회 피복했을 때 촉매층의 평균두께가 $172\mu\text{m}$ 이다.

주사전자현미경으로 그물에 피복된 촉매층의 상태를 관찰하였다.(그림 3)

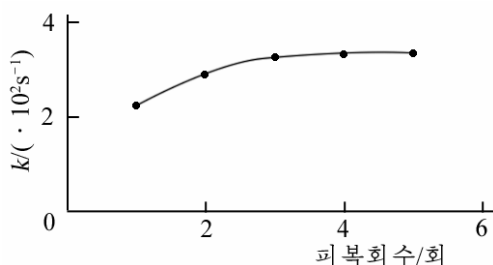


그림 2. $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 졸의 피복회수에 따르는 촉매의 수소산화활성변화

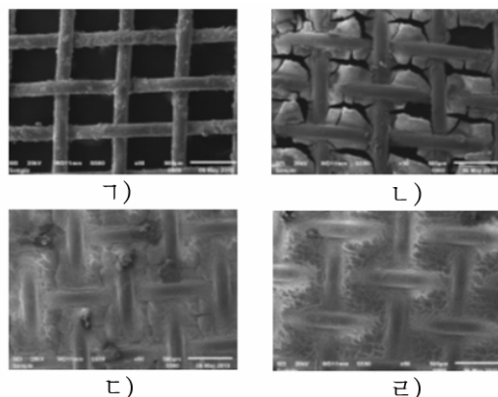


그림 3. 그물에 피복된 촉매층의 상태에 대한 SEM사진

ㄱ) 불수강그물, ㄴ) 1회피복, ㄷ) 2회피복, ㄹ) 3회피복

사진에서 보는것처럼 2회 피복할 때까지는 그물눈이 촉매에 의하여 완전히 메꾸어지지 못하며 3회 피복해야 그물눈이 완전히 메워져 충분한 피복량이 보장되며 촉매활성이 제대로 나타나는것으로 해석할수 있다.

Pd(OH)₂/Al₂O₃졸의 피복회수에 따르는 촉매층의 부착세기변화를 보았다.(그림 4)

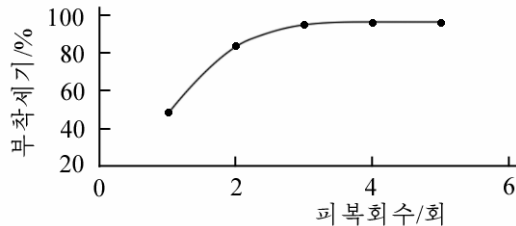


그림 4. Pd(OH)₂/Al₂O₃졸의 피복회수에 따르는 촉매층의 부착세기변화

그림 4에서 보는바와 같이 피복회수 3회이상에서 그물눈이 촉매층으로 완전히 채워져 부착세기는 보장되며 피복회수가 더 많아 촉매층이 두꺼워져도 부착세기가 떨어지지 않는다는것을 알수 있다. 이것은 그물을 지지체로 하는 경우 촉매층에서의 촉매알갱이들사이의 결합력만이 부착세기를 결정하며 촉매물질과 불수강표면과의 결합력은 문제로 되지 않는다는것을 말해준다.

다음 팔라듐함량이 촉매의 특성에 미치는 영향을 보았다. 팔라듐함량에 따르는 반응속도의 변화는 그림 5와 같다.

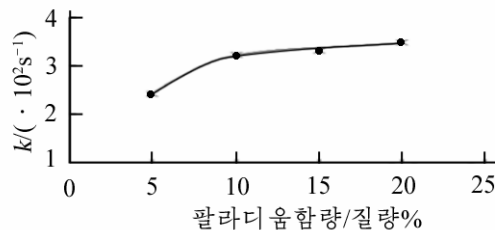


그림 5. 팔라듐함량에 따르는 반응속도의 변화

그림 5에서 보는바와 같이 팔라듐함량이 많을수록 반응속도는 빨라지는데 10%까지는 급격히 증가하고 그이상에서는 거의 변화가 없다.

한편 촉매알갱이들사이의 결합력은 본질에 있어서 담체알루미나알갱이들사이의 결합력이고 팔라듐은 촉매알갱이들사이의 결합력을 약화시키는 작용을 할것이다. 따라서 팔라듐함량이 많으면 부착세기가 떨어질것으로 생각된다. 그 여부를 보기 위하여 팔라듐함량에 따르는 부착세기의 변화를 고찰하였다.(그림 6)

그림 6으로부터 팔라듐함량 15%까지는 부착세기가 유지되나 그이상에서는 급격히 떨어진다는것을 알수 있다. 이상과 같이 수소산화활성과 부착세기로 보아 팔라듐함량은 10%로 하는 것이 적당하다고 본다.

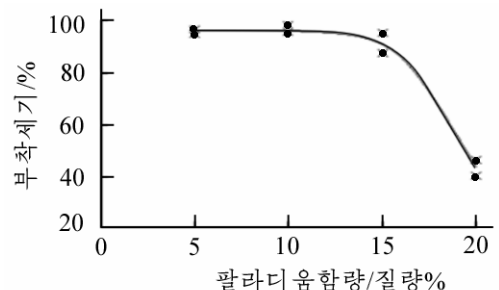


그림 6. 팔라듐함량에 따르는 부착세기의 변화

맺 는 말

촉매의 수소산화활성과 촉매판에서 촉매층의 부착세기는 촉매전구체졸의 피복회수와 촉매에서 팔라듐의 함량에 관계되는데 불수강그물에 대한 촉매전구체졸의 피복회수는 3회, 촉매에서 팔라듐의 함량을 10질량%로 할 때 활성과 부착세기가 최대로 된다.

참 고 문 헌

- [1] 최영길 등; 화학과 화학공학, 3, 33, 주체108(2019).
- [2] 리종파 등; 화학과 화학공학, 3, 16, 주체107(2018).
- [3] A. Bottino et al.; International Journal of Hydrogen Energy, 39, 4717, 2014.
- [4] Farzad Lali et al.; Chemical Engineering Research and Design, 94, 365, 2015.
- [5] M. Broglia et al.; Desalination, 245, 508, 2009.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

Preparation of Stainless Steel Net-supported Pd/Al₂O₃ Plate Catalyst

Ri Jong Gwa, Ri Son Il and Kim Chol Ung

Stainless steel net-supported Pd/Al₂O₃ plate catalyst was prepared and activity and adhesion strength of the catalyst were studied. When the coating number of Pd(OH)₂/Al₂O₃ sol is 3 and palladium content in Pd/Al₂O₃ catalyst is 10%, the activity and adhesion strength of the catalyst are the best.

Keywords: stainless steel net, palladium catalyst, adhesion strength