

졸-겔법으로 제조한 Pd/Al₂O₃ 촉매에서 Pd 의 분포 및 반응성

조일현, 박승빈
한국과학기술원 화학공학과

Palladium Distribution and Catalytic Activity of Pd/Al₂O₃ Prepared by Sol-Gel Method

Ihl Hyun Cho, and Seung Bin Park
Dept. of Chem. Eng., KAIST

서론

Pd 촉매는 hydrocarbon 의 hydrogenation, hydrogenolysis 등에 많이 사용되는 촉매로서 기존에는 촉매 성분이 용해되어 있는 Pd 용액을 SiO₂, Al₂O₃ 등의 지지체에 함침하여 제조하였다. 졸-겔법은 새로운 촉매 제조 방법으로서 담체의 제조 단계에서 담체의 전구체와 Pd 촉매성분을 혼합하여 제조한다. 담체의 전구체로 일반적으로 aluminum isopropoxide (AIP), tetraethylorthosilicate (TEOS) 등의 metal alkoxide 를 사용한다. 이러한 졸-겔법으로 제조한 Pd 촉매는 sintering 에 대한 열적 안정성, carbon deposit 에 대한 비활성화가 작은 것 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다[1,2].

Sintering 에 대한 열적 안정성은 Pd 입자 크기와 지지체의 기공 크기가 서로 matching 될 경우 그 효과가 매우 크다고 알려져 있다 [1]. 즉, 고온에서 기공 표면에 존재하는 작은 Pd 입자는 기공 바깥쪽으로 입자가 이동되어 큰 입자를 형성하게 되는데, Pd 입자 크기가 기공 크기와 비슷하게 제조된 경우에는 Pd 입자의 이동이 제한되어 sintering 이 작게 일어난다고 보고하고 있다. 여기서 졸-겔법은 기공 크기를 조절가능하기 때문에 이러한 고온에서 sintering 을 방지할 수 있는 장점을 가지게 된다. Gonzalez 등[1]은 졸-겔법과 이온교환 법으로 Pd/SiO₂ 촉매를 제조하여 고온에서 산소 또는 수소분위기에서 Pd 입자의 sintering 을 조사하였는데 같은 Pd 입자 크기조건에서도 졸-겔법으로 제조한 촉매가 sintering 이 작게 일어난다고 보고하였다.

Lopez 등[2]은 졸-겔법으로 제조한 Pd/SiO₂ 촉매가 함침법으로 제조한 촉매보다 phenylacetylene hydrogenation에서 deactivation rate 가 작다고 보고하고 있다. 졸-겔법으로 제조한 촉매는 Pd 의 입자가 Si-OH 의 hydroxyl group 에 의해 보호를 받아 hydrogenation에서 carbon deposit 이 형성되는 것을 방해해서 deactivation rate 가 작다고 설명하였다. 이외에 졸-겔법으로 제조한 Pd 촉매는 함침 촉매에 비해 고분산도, 고표면적의 장점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

Pd 촉매에서 촉매의 입자 크기, 분산도, 분포 및 반응성에 영향을 주는 변수로는 metal alkoxide 종류, Pd 양, pH, H₂O/metal alkoxide 의 비, 겔화 온도, 용매 제거 방법 등이 있다. 지금까지 알려진 것으로는 졸-겔법으로 제조한 Pd/SiO₂ 촉매에서 대부분의 Pd 입자는 기공 표면에 분포하지만 일부 Pd 은 강한 metal-support interaction 에 의해 지지체 내부로 들어가 반응물이 더이상 접근할 수 없는 경우

가 생기며, Pd 입자 크기는 pH 에 따라서 영향을 받는데, basic 조건보다 acidic 조건에서 작은 Pd 입자가 형성된다는 것이다[2].

본 연구에서는 졸-겔법으로 Pd/Al₂O₃ 촉매를 제조하여 Pd 의 함량에 따라 Pd 의 구조, 분산도, 분포, 반응성 등에 미치는 영향을 조사하려고 한다. Pd 의 구조변화는 X-ray diffractometer, FT-IR spectroscopy 로 조사하였으며, 질소 물리흡착법과 수소 화학흡착법 등으로 Pd 촉매의 비표면적, 기공 크기 분포, 분산도 등을 측정하였다. 촉매의 반응성은 benzene hydrogenation 반응으로 조사하였다.

실험

Pd/Al₂O₃ 촉매는 졸-겔법으로 제조하였다. Aluminum isopropoxide (AIP) 를 과량의 증류수 (H₂O/AIP=100 mol ratio) 로 85 °C에서 수화시킨 후 질산으로 해교시켰다. 해교 후 투명한 알루미늄 졸(sol) 이 얻어지는데, 이 sol 용액에 palladium acetylacetonate (Pd-AcAc) 을 에탄올에 용해시킨 수용액을 혼합한 후 85 °C에서 약 1 시간 정도 계속 교반하였다. 교반 후 상온에서 ethanol 등의 용매를 제거하면서 약 24 시간 동안 겔화시켰다. Pd/Al₂O₃ 겔을 110 °C 오븐에서 12 시간 건조하고 500 °C에서 5 시간 동안 공기를 흘려주면서 소결시켰다. 500 °C 까지 승온 속도는 0.83 °C min⁻¹ 이었다. 그리고 시료를 Pyrex 반응기에 옮긴 후 400 °C에서 2 시간 동안 수소를 150 ml gcat⁻¹ 로 흘려주면서 환원시켰다. 제조된 Pd 의 함량은 Al₂O₃ 에 대해 각각 1, 2 % 이었다.

질소 및 수소흡착 실험을 하기 전에 환원된 시료를 400 °C에서 2 시간 동안 진공 ($\leq 5.0 \times 10^{-5}$) 처리하여 수소를 탈착시켰다. 질소 흡착실험은 -195.8 °C에서 ASAP 2400 장치를 이용하여 실험하였다. 수소 화학 흡착실험은 23 °C에서 volumetric adsorption 방법으로 실험하였다. Pd 의 분산도는 수소의 비가역적 (irreversible) 흡착 량으로부터 구하였다.

XRD pattern 은 Cu K α X-ray source 가 부착된 Rigaku D/Max-RB 를 이용하여 구하였다. FTIR data 는 Bomem spectrometer 를 이용하여 구하였다.

Benzene hydrogenation 반응은 상압, 200 °C 에서 continuous flow reactor 를 이용하여 행하였으며 사용된 촉매의 양은 약 300 mg 이었다. Benzene hydrogenation 반응전에 촉매를 330 °C에서 2 시간 동안 환원 처리하였으며 benzene 을 saturator 에 채운 후 수소를 통과시켜 bubbling 된 benzene 으로 반응을 시켰다. Total gas flow rate (H₂ + benzene) 는 60 ml min⁻¹ 이었으며 수소/벤젠의 molar ratio 는 21 이었다.

결과 및 토론

졸-겔법으로 제조한 1 % Pd/Al₂O₃ 촉매에서 건조, 소결, 환원 후에 FTIR spectra 로부터 Pd 과 alumina 사이의 metal-support interaction 에 의한 peak shift 또는 상호작용에 해당되는 피크가 나타나는지 조사하였다. 가수분해후 boehmite structure 를 나타내는 Al-O band 가 400-600 cm⁻¹ 에 나타났으며 hydroxyl group 과 물분자가 각각 3500, 1645 cm⁻¹ 에 나타났다. 건조 후에 기공 표면에 용매가 존재하는 것을 볼 수 있는데 소결, 환원 처리 후에 제거됨을 볼 수 있었다. FTIR spectra

로부터 Pd 과 alumina 지지체 사이의 metal-support interaction 에 해당하는 피크와 피크 shift 는 관찰 할 수 없었다.

졸-겔법으로 제조한 Pd/Al₂O₃ 겔의 XRD pattern 으로부터 Pd 결정의 구조 변화를 조사하였는데, Fig. 1 에 소결 또는 환원 후 Pd/Al₂O₃ 촉매의 XRD pattern 을 나타냈다. 소결 후에 PdO 가 형성되는 것을 볼 수 있으며 2 % 로 함량이 증가할 때 PdO 피크의 intensity 가 증가함을 볼 수 있다. 마찬가지로 환원 후에 Pd metal 피크가 관찰되는데, 2 % 로 Pd 의 함량이 증가할 때 Pd 금속 피크의 intensity 가 커짐을 볼 수 있다. 졸-겔법으로 제조한 Pd/Al₂O₃ 촉매의 XRD pattern 으로부터 알 수 있는 것은 Pd 의 함량이 증가하면 bulk Pd metal 이 형성되며 Pd 의 입자 크기가 증가한다는 것이다. 그리고 Fig. 1 에는 없지만 110 °C 건조 후에 XRD pattern 을 보면 boehmite 구조 (AlOOH) 가 형성되었다는 것을 관찰 할 수 있었다.

졸-겔법으로 제조한 Pd/Al₂O₃ 촉매의 Pd 함량에 따라 BET 표면적과 수소흡착량을 Table 1 나타냈다.

Table 1. BET surface area and dispersion of Pd/Al₂O₃ prepared by sol-gel catalysts.

Catalyst	BET surface area (m ² gcat ⁻¹)	H ^{tot} /Pd	Dispersion (%)	Pore size (nm)	Pore volume (cc/g)
1 % Pd/Al ₂ O ₃	227	0.90	62	3.8	0.22
2 % Pd/Al ₂ O ₃	277	1.30	94	-	-

Table 1에서 보듯이 Pd 의 함량이 증가할수록 BET 표면적과 수소흡착량이 증가하였다. Total 흡착된 수소의 양을 보면 H^{tot}/Pd = 0.90 - 1.30 으로서 졸-겔법으로 제조한 Pd/Al₂O₃ 촉매에서 대부분의 Pd 이 수소에 노출되어 있다는 것을 알 수 있다. 2 % Pd 촉매에서 H^{tot}/Pd 의 값이 1 을 초과한 것은 일부의 수소가 Pd 에 흡수되어서 나온 결과라고 추정된다. 또한 비가역 흡착으로부터 구한 Pd 의 분산도는 62 %, 94 % 로서 졸-겔법으로 제조한 Pd 촉매의 분산도가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 추후에 H₂-O₂ titration 또는 CO 흡착을 통해서 수소흡착결과로부터 구한 분산도와 비교하려고 한다.

Fig. 2 에 200 °C에서 측정한 benzene hydrogenation 반응에 대한 Pd/Al₂O₃ 촉매의 반응결과를 나타냈다. 초기 전환율은 2 % Pd/Al₂O₃ 촉매가 크다는 것을 볼 수 있다. 아마도 그것은 함량이 2 % 로 증가할 때, XRD pattern (Fig. 1b) 에서도 보듯이, Pd 입자 크기가 증가하여 수소를 흡수 (absorption) 할 수 있는 양이 증가하여서 생긴 결과라고 본다.

지금까지 실험한 결과를 종합하면, 졸-겔법으로 제조한 Pd/Al₂O₃ 촉매에서 대부분의 Pd 입자는 기공 표면에 존재하여 수소 또는 benzene 등의 반응물에 노출되어 있으며 함량이 증가할수록 Pd 입자 크기는 증가하고 그에 따라 수소의 흡착량이 증가하였으며 초기 반응속도도 우세하였다.

참고문헌

1. W. Zou, and R. D. Gonzalez, *Appl. Catal. A*, 126 (1995) 351.
2. T. Lopez, P. Bosch, J. Navarrete, M. Asomoza, and R. Gomez, *J. Sol-gel. Sci. and Tech.*, 1 (1994) 193.

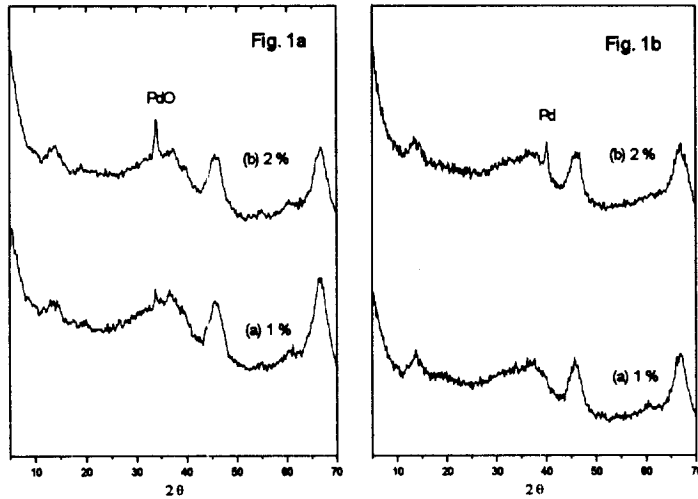


Fig. 1. XRD patterns of Pd/Al₂O₃ catalysts prepared by sol-gel method after calcination at 500 °C for 2 h (Fig. 1a) and followed by reduction at 400 °C for 2 h (Fig. 1b).

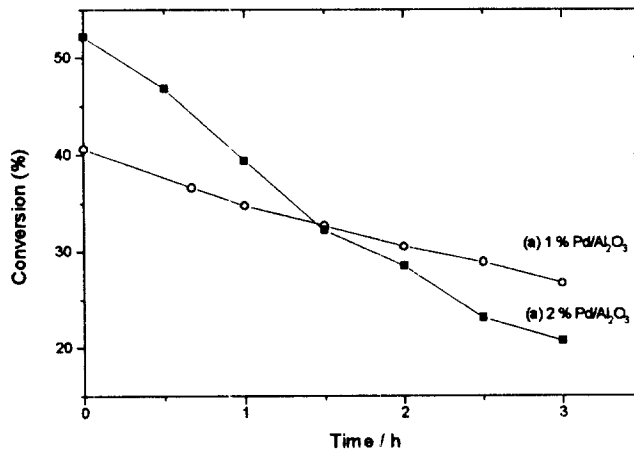


Fig. 2. Benzene hydrogenation reaction over Pd/Al₂O₃ sol-gel catalysts at 200 °C.