

팔라듐 담지촉매의 소결현상에 관한 연구

함현식·김영준·성벽파정·이화영

서울대학교 화학공학과
(1987년 4월 22일 접수, 1987년 9월 8일 채택)

A Study on Sintering of Supported Palladium Catalysts

Hyun Sik Hahm, Young Jun Kim, Byuck Pajung Sung and Wha Young Lee

Dept. of Chem. Eng., Seoul National University
(Received 22 April 1987; accepted 8 September 1987)

요 약

담체, 소결온도, 소결분위기를 바꾸어 가며 팔라듐 담지촉매의 소결실험을 행하였다. 담체는 γ - Al_2O_3 와 SiO_2 를 사용했고 소결온도는 500°C, 700°C를 택했으며 소결분위기는 수소(환원성 분위기) 및 산소(산화성 분위기)를 택했다.

소결에 따른 표면적의 변화는 수소 화학흡착법에 의해서 측정하였다.

실험결과 산화성 및 환원성 분위기 양쪽 모두 다 소결현상을 나타냈고 재분산현상은 나타나지 않았다. 소결속도는 담체보다 온도에 더 영향을 받았으며, 환원성 분위기보다는 산화성 분위기에서 소결이 더 빨리 일어났다. 본 실험 조건 하에서 소결은 초기(5시간 이내)에 빨리 일어났고 그 후는 느리게 나타났다.

소결속도식 $dS/dt = -kS^n$ 에서 소결지수 n 의 값은 500°C, H_2 분위기에서는 11~12였고, O_2 분위기에서는 2~7이었다. 또 700°C에서는 H_2 및 O_2 분위기에서 각각 2.5~4 및 2~2.5였다.

Abstract—Sintering behavior of supported palladium catalysts was studied in hydrogen and oxygen atmospheres at 500°C and 700°C. Palladium was supported on SiO_2 and γ - Al_2O_3 . Surface area changes of the sintered catalysts were characterized by H_2 chemisorption.

At both atmospheres redispersion phenomena were not found. The sintering rate was severely affected by temperature. The effect of supporting material on the sintering rate was little appreciated. In O_2 atmosphere palladium was sintered faster than in H_2 one. Most of sintering was taken place in 5 hours.

In sintering rate equation of $dS/dt = -kS^n$, the experimental results showed n to be 11~12 in H_2 atmosphere and 2~7 in O_2 atmosphere, respectively at 500°C, and 2.5~4 in H_2 and 2~2.5 in O_2 atmosphere at 700°C.

1. 서 론

일반적으로 금속촉매는 넓은 표면적을 갖는 담체위에 작은 입자로 분산담지시켜 사용한다. 이렇게 담지시킴으로써 해서 금속 단위질량당의 금속 표면적이 넓어지고

담체와 금속 사이의 인력으로 입자들의 응집을 막는 기능을 함으로써 촉매의 열적 안정성을 높여주며 또 경우에 따라서는 촉매활성이 증가하기도 한다. 금속 담지촉매가 열적으로 안정하다 할지라도 높은 온도에서 사용하거나 취급하면 소결에 의해서 입자들이 커지게 되며 그

결과 금속 표면적이 감소하여 촉매활성이 감소하는 원인이 된다.

소결현상에 대해서는 두 가지의 소결기구가 제안되어 있다.

첫째는 Pulvermacher와 Ruckenstein[1, 2]이 제안한 결정체 이동기구(Crystallite Migration Mechanism)이며 두번째는 Flynn과 Wanke[3, 4]가 제안한 원자 이동기구(Atomic Migration Mechanism)가 문헌에 나타나 있다.

소결에 영향을 주는 요소로는 기체분위기, 온도, 소결시간, 금속입자의 초기입자분포, 금속함량, 담체, 조촉매 등이 있다[5, 6].

팔라듐 담지촉매는 석유 개질반응, 산화반응, 자동차 배기가스 처리 등 공업적으로 매우 중요한 촉매이나 그 중요성에 반해 백금 및 니켈촉매 등에 비해 소결현상과 같은 기초 연구가 매우 부족한 상태이다.

2. 이론적 고찰

Ruckenstein과 Pulvermacher[1]가 소결현상에 관한 여러 사람들의 실험결과들을 종합분석해서 그 결과 아래와 같은 일반적인 소결속도식을 얻었다.

$$\frac{dS}{dt} = -kS^n \quad (1)$$

여기서, k 는 비례상수이고, n 은 소결지수이며, S 는 촉매금속의 단위무게당 표면적을 의미한다.

2-1. 소결기구(Sintering Mechanism)

소결기구는 크게 두 가지로 구분된다. 첫번째는 Ruckenstein과 Pulvermacher[1, 2]가 제안한 “결정체 이동기구”이다. 이것은 금속 결정체가 담체 표면위를 이동하다가 서로 충돌에 의해서 응집(coalescence)되는 것으로 설명되어 진다. 결정체들의 이동은 높은 온도에서 결정체들의 열적인 운동 때문에 발생한다고 설명하고 있다. 높은 온도에서는 금속입자와 담체간의 인력이 작음으로 응집단계가 소결의 율속단계이며, 이때 n 의 값은 2~3이다. 반면 낮은 온도에서는 결정체의 이동이 율속단계이며, 이때 n 의 값은 4~8이다.

두번째 모델은 Flynn과 Wanke[3, 4]에 의해 제안된 원자이동기구(Atomic Migration Mechanism)인데 다음 3단계로 설명되어 진다. 1) 각 금속원자(혹은 분자)들이 금속입자로 부터 담체 표면 위로 떨어져 나온 다음 2) 그 금속원자(분자)들이 담체 표면 위로 이동하다가 3) 금속입자들과 충돌하여 포획되거나 담체

위의 energy well을 만나 갑자기 온도가 강하되는 곳이 있으면 그 자리에 멈추게 된다. 이 모델로서 얻을 수 있는 n 의 값은 음수에서 부터 15까지였다. 이 모델은 또 초기의 재분산 현상도 설명할 수 있었다.

그 후 Ruckenstein과 Dadyburjor[7]는 “단원자를 포함한 모든 크기의 입자의 방출, 이동 및 응집”을 포함하는 보완적인 모델을 제시하였다. 이것은 앞에서 설명한 두 가지 모델을 합친 것과 같은 일반적인 모델이고 실제 소결시 일어날 수 있는 거의 모든 경우를 망라하고 있다. 이 모델에서 예견되는 n 의 값은 음수에서 부터 24.5까지이다.

결정체 이동과 원자 이동은 모두 다 실제 소결에서 공존하는 현상이므로, n 의 값으로 소결기구를 구분하려는 시도는 의미가 없다고 할 수 있다[6].

3. 실험

3-1. 장치 및 촉매

본 실험에 사용된 흡착장치는 Fig. 1에 나타나 있다. Oil Diffusion Pump는 최고 진공도가 10^{-7} Torr인 일본의 Tokuda 제품을 이용했고 이것을 Mechanical Pump로 back-up시켜 주었다. 펌프 이외의 모든 장치는 파이렉스유리로 되어있고 코크는 진공그리스를 사용하지 않는 진공 O-ring코크를 사용했다. 본 실험장치로 얻은 최고 진공도는 2×10^{-5} Torr였다. 수소흡착 전후의 압력변화는 수은마노메타로 읽었고 확대경($\times 10$)을 사용하여 정확도를 높일 수 있었다. 로(Furnace)는 최고 850°C 까지 올릴 수 있는 것을 사용했고 촉매의 온도는 흡착 cell의 바깥 부분에 C-A 열전대를 바깥 붙여 측정하였다. 흡착에 사용한 수소는 99.999%인 고순도로 Molecular Sieve 5-A가 담긴 건조관을 통과시켜 사용하였다. 촉매는 모두 초기함침법으로 만들었고 금속염은 PdCl_2 를 사용하였으며 모든 촉매는 2 wt.% Pd였다. 본 실험에 사용한 SiO_2 는 Davison Grade 57(BET surface area: $300 \text{ m}^2/\text{g}$)이었고, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 Grace Co. (BET surface area: $113 \text{ m}^2/\text{g}$)의 제품이다.

3-2. 전처리 및 화학흡착

3-2-1. 전처리

모든 촉매는 다음과 같은 전처리 과정을 거쳤다.

1. 산소를 50 ml/min 로 흘리면서 500°C 에서 3시간 소성시켰다.

2. 수소를 50 ml/min 로 흘리면서 상온에서 380°C

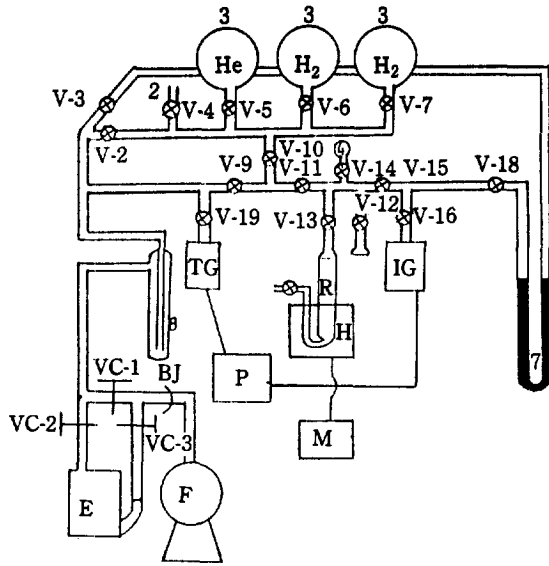


Fig. 1. The schematic diagram of apparatus.

- E : Oil diffusion pump
- F : Mechanical pump
- H : Furnace
- IG : Ionization gauge
- P : Vacuum gauge control box
- R : Adsorption cell
- TG : Thermocouple gauge
- VC : Grease vacuum cock
- V-1—V-19: O-ring vacuum cock
- 2 : Gas inlet line
- 3 : Gas reservoir
- 7 : Manometer
- 8 : Liquid N₂ trap

까지 30분 동안에 온도를 올린 다음 380°C에서 1시간 환원시켰다.

3. 수소를 차단하고 Mechanical Pump로 5분간 degassing한 다음 380°C에서 25분간 Diffusion Pump로 진공을 걸어 주었다.

4. Dynamic Vacuum 상태에서 로를 제거하고 온도를 상온까지 내린 다음 흡착을 행하였다.

3-2-2. 화학흡착

파라듐은 수소와 결합하여 hydride가 형성되므로 [8, 9, 10] 이 영향과 가역흡착을 배제하기 위해서 Sorption-back sorption isotherm 방법[11, 12]을 이용하였다. 이 Sorption-back sorption isotherm 방법이란 Fig. 2에서 보는 바와 같이 첫번째 흡착등온선을 먼저 구하고 상온에서 20분간 진공을 건 뒤 같은 방법으로 두번째 흡착등온선을 얻은 후 이 두 등온선의 차이로 화학흡착량을 구하는 방법이다. 이 방법이 가능

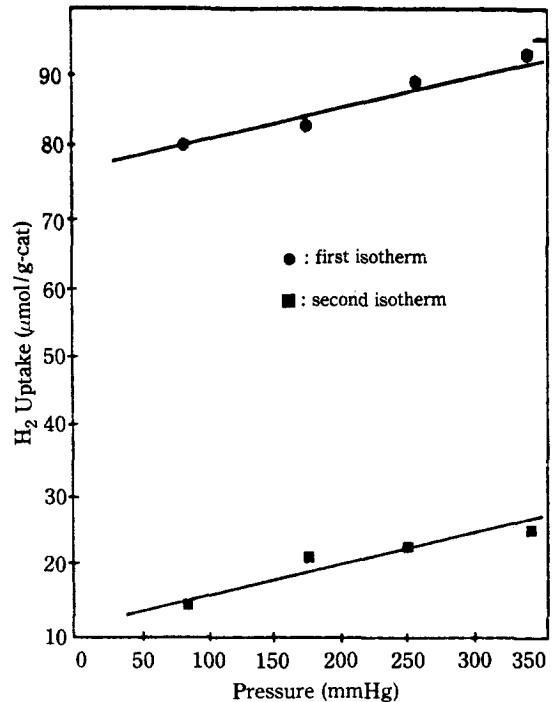


Fig. 2. Adsorption isotherm of 2%Pd/SiO₂ catalyst sintered in O₂ atmosphere for 1 hour.

한 이유는 강하게 화학흡착된 수소는 300 K에서 진공을 걸어도 탈착이 안되는 반면, hydride와 가역흡착된 수소는 진공하에서 쉽게 탈착되기 때문이다[10].

3-3. 소결 실험

소결 실험은 Fig. 1의 Adsorption cell 안에서 행했다. 소결시간은 누적시간이다. 환원성 분위기의 경우는 수소를 50 ml/min의 유속으로 흘리면서 소결 실험을 했고 산화성 분위기의 경우는 산소를 50 ml/min의 유속으로 흘리면서 실험을 했다. 정해진 시간동안 소결이 행해진 촉매는 수소화학흡착으로 표면적의 변화를 구했다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 환원성 분위기에서의 소결

Pd/SiO₂ 촉매의 500°C와 700°C에서 시간에 따른 소결현상을 Fig. 3에 도시하였으며 같은 온도에서 Pd/Al₂O₃ 촉매에 대한 것이 Fig. 4에 나타나 있다. Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 높은 온도에서 소결이 더 심하고 빠르게 일어난다는 것을 알 수 있고 소결은

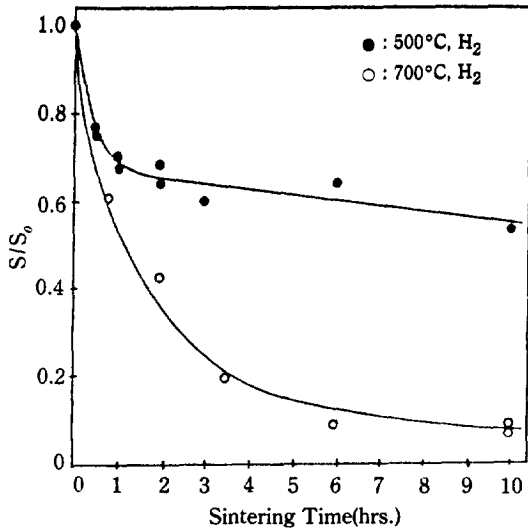


Fig. 3. The sintering behavior of 2%Pd/SiO₂ catalyst.

초기에서 (3시간 이내) 대부분 일어나고 그 이후는 완만하게 일어남을 알 수 있다. 그리고 담체에 따른 특별한 영향없이 같은 온도면 비슷한 정도의 소결이 일어남을 알 수 있었다. 즉 소결은 담체보다는 온도에 더 영향이 큼을 알았다. 각 촉매의 소결에 따른 팔라듐 입자 크기의 변화를 수소 흡착량으로 계산하면 Table 1과 같다. 계산방법은 참고문헌에 상술되어 있다[10, 11]. 그리고 Fig. 3과 Fig. 4에서의 S/S_0 는 normalized surface area를 의미한다.

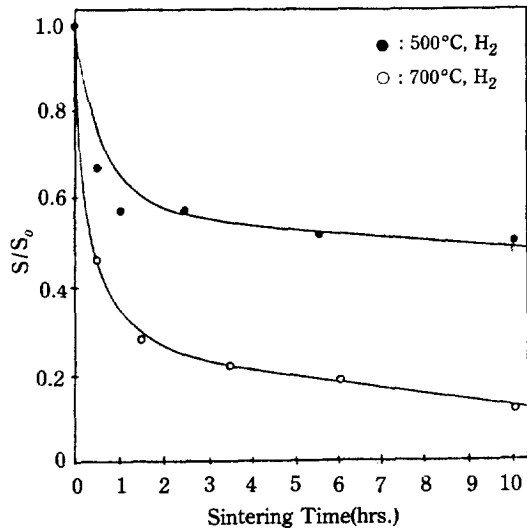


Fig. 4. The sintering behavior of 2%Pd/Al₂O₃ catalyst.

Table 1. Particle size change by sintering in H₂ atmosphere.

catalyst	temp. sintering (°C)	time (hr.)	H ₂ uptake (μmole/g-cat.)	metal surface area (m ² /g-cat.)	mean particle size (Å)
2wt.% Pd/SiO ₂	500	fresh	54.0	5.1	20
		1	37.0	3.5	29
		3	32.0	3.0	33
		6	30.0	2.8	35
		10	29.0	2.7	37
	700	fresh	56.0	5.3	19
		1	33.0	3.1	32
		3	11.0	1.0	97
		6	8.0	0.8	133
		10	8.0	0.8	133
2wt.% Pd/Al ₂ O ₃	500	fresh	56.0	5.3	19
		1	32.0	3.0	33
		3	30.5	2.9	35
		6	29.0	2.7	37
		10	28.0	2.6	38
	700	fresh	56.0	5.3	19
		1	24.5	2.3	43
		3	15.0	1.4	71
		6	13.0	1.2	82
		10	8.5	0.8	125

4-2. 산화성 분위기에서의 소결

산화성 분위기에서 Pd/SiO₂ 촉매의 온도와 시간에 따른 소결현상을 보면 Fig. 5와 같으며, Pd/Al₂O₃

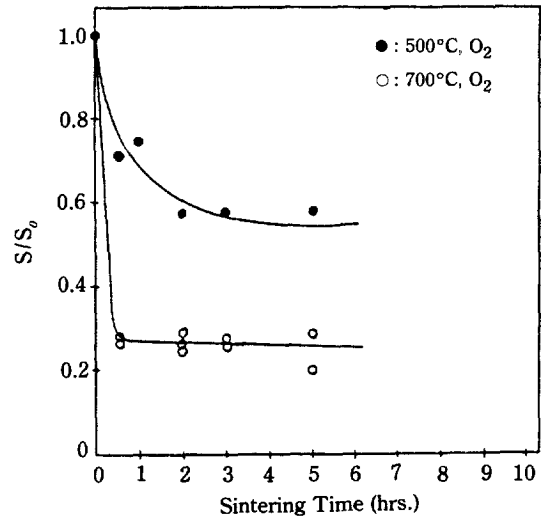


Fig. 5. The sintering behavior of 2%Pd/SiO₂ catalyst.

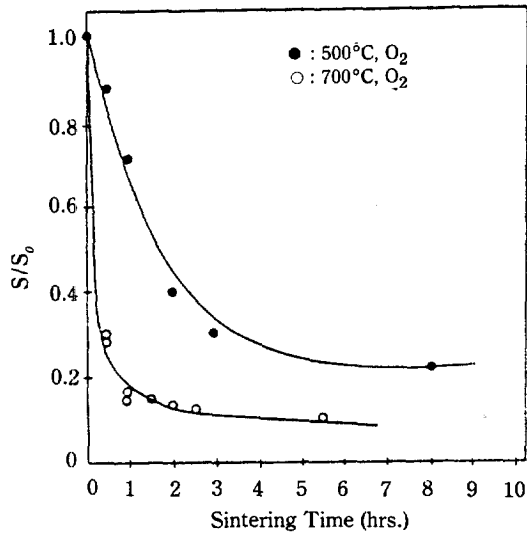


Fig. 6. The sintering behavior of 2%Pd/Al₂O₃ catalyst.

촉매에 대하여는 Fig. 6과 같다.

산화성 분위기에서는 금속에 따라서 재분산(Redispersion)이 일어난다고 알려져 있다. 예를 들면 Pt는 400~600°C 사이에서 재분산 현상을 나타냈다고 보고했으며[13] Ir은 300°C 부근에서 약간의 재분산 현상을 보인다고 보고했다[13, 14]. 그러나 Rh, Ru는 산화성 분위기에서 아무런 재분산 현상을 보이지 않는다는 보고가 있다[14]. 본 실험 조건하에서는 Pd도 재분산 현상을 발견할 수 없었다.

환원성 분위기와 비교하여 볼 때 산화성 분위기의 경우 더 빠르게 소결이 일어남을 알 수 있다. 이는 팔라듐이 산화물 상태로 변하기 때문에 더 빨리 소결이 일어나는 것으로 생각된다. 산화성 분위기에서도 역시 소결은 담체보다 온도에 더 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 각 촉매의 소결에 따른 팔라듐 입자 크기의 변화는 Table 2와 같다. 산소 분위기의 실험인 경우 수소 흡착실험 전에 수소를 50 ml/min로 흘리면서 상온에서 380°C까지 30분 동안에 온도를 올린 다음 380°C에서 1시간 환원시켰다. Particle size에 대한 계산방법은 참고문헌 11번에 상술되어 있다.

4-3. Ca를 포함한 Pd/SiO₂의 소결

Fajula[15]와 Kaiser[16]는 합성가스로부터 메탄올을 합성할 때 Ca가 조촉매로 존재하는 경우 메탄올 선택도를 향상시킨다고 보고했다. 본 실험에서는 Pd/SiO₂ 촉매에 Ca를 1wt. % 넣어서 소결 실험을 행하였

Table 2. Particle size change by sintering in O₂ atmosphere.

catalyst	temp. sintering (°C)	time (hr.)	H ₂ uptake (μmole/g-cat.)	metal surface area (m ² /g-cat.)	mean particle size (Å)
2wt.% Pd/SiO ₂	500	fresh	54.0	5.1	20
		1	37.0	3.5	29
		2	32.0	3.0	33
		3	31.0	2.9	34
		5	31.0	2.9	34
	700	fresh	50.0	4.7	21
		1	13.0	1.2	82
		2	13.0	1.2	82
		3	13.0	1.2	82
		5	13.0	1.2	82
2wt.% Pd/Al ₂ O ₃	500	fresh	58.0	5.5	18
		1	41.0	3.9	26
		2	24.5	2.3	43
		3	18.0	1.7	59
		5	14.0	1.3	76
	700	fresh	54.0	5.1	20
		1	12.0	1.1	89
		2	10.0	0.9	106
		3	9.0	0.9	118
		5	8.0	0.8	133

다. 그 결과 Ca를 포함한 촉매가 소결에 더 안정하였음을 Fig. 7을 통해서 알 수 있다. 이는 Ca가 Pd입자와 담체 간의 interfacial energy에 변화를 주어서 생기는 현상으로 생각된다.

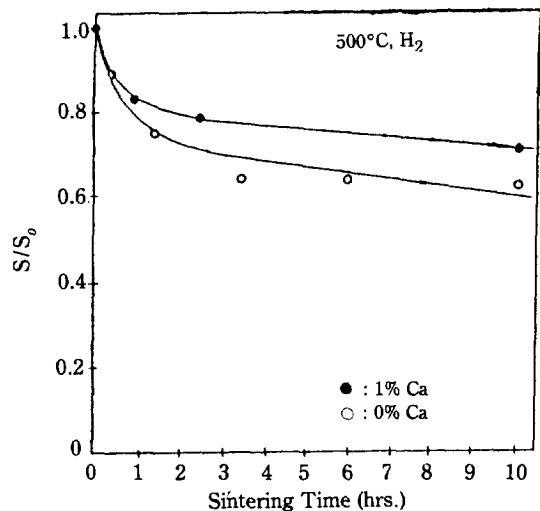


Fig. 7. The sintering behavior of 2%Pd/SiO and (1%Ca + 2%Pd)/SiO₂ catalysts.

4.4. 소결지수 n 및 k 의 값

소결속도식(1)에서 n 과 k 의 값을 구하기 위해서 (1)식을 다음과 같이 정리하면

$$\frac{dS}{dt} = -kS^n \quad (1)$$

$X = S/S_0$ 라고 하면

$S = S_0 X$ 이고 $dS = S_0 dX$ 이다. 따라서 (1)식은 다음과 같이 된다.

$$S_0 \frac{dX}{dt} = -k S_0^n X^n \quad (2)$$

(2)식을 변수 분리하고 적분하면,

$$X^{1-n} - 1 = (n-1)kS_0^{n-1}t$$

$$(1-n)\ln X = \ln\left(1 + \frac{(n-1)k \cdot t}{S_0^{1-n}}\right) \text{ 이 된다}$$

$$\frac{(n-1)kt}{S_0^{1-n}} \gg 1 \text{ 라면}$$

$$\ln X = \frac{1}{1-n} \ln\left(\frac{n-1}{S_0^{1-n}}k\right) + \frac{1}{1-n} \ln t \quad (3)$$

또는

$$\ln\left(\frac{1}{X}\right) = \ln\left(\frac{S_0}{S}\right) = \frac{1}{n-1} \ln\left(\frac{n-1}{S_0^{1-n}}k\right) + \frac{1}{n-1} \ln t \quad (4)$$

이 된다.

(4)식에서 $\ln(S_0/S)$ 를 $\ln t$ 에 대하여 도식하면 그 기울기와 절편에서 n 과 k 를 구할 수 있다. Fig. 8과 같은 방법에 의해 n 과 k 를 구해서 Table 3에 실험결과를 수록하였다.

소결지수 n 의 값은 500°C, H_2 분위기에서는 11~12였고, O_2 분위기에서는 2~7이었다. 또 700°C H_2 분위

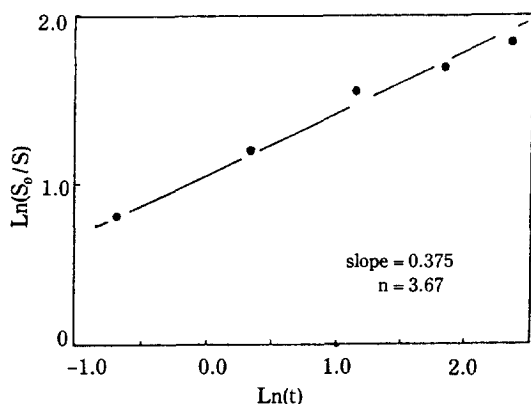


Fig. 8. The plot of $\ln(S_0/S)$ vs. $\ln(t)$ of 2%Pd/ Al_2O_3 catalyst sintered at 700°C, H_2 atmosphere.

Table 3. n and k value of each catalyst.

catalyst	atmosphere	temp.(°C)	n	k
Pd/ SiO_2	H_2	500	11.85	7.47×10^{-8}
	"	700	2.53	1.37×10^{-1}
	O_2	500	7.14	2.10×10^{-1}
	"	700	2.38	1.336
Pd/ Al_2O_3	H_2	500	11.22	6.41×10^{-7}
	"	700	3.67	4.36×10^{-2}
	O_2	500	2.72	2.50×10^{-1}
	"	700	2.25	1.03

기에서는 2.5~4였고 O_2 분위기에서는 2~2.5였다.

소결 분위기와 온도가 같으면 n 의 값은 담체에 관계 없이 거의 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다. 그리고 n 의 값이 클수록 소결은 느리게 일어나고, 작을수록 빨리 일어남을 알 수 있다. 또한 k 의 값이 클수록 소결이 빠르게 일어남을 알 수 있다.

5. 결 론

1. 본 실험조건에서 Pd담지촉매는 산화성 분위기에서 재분산 현상을 나타내지 않았다.

2. 소결은 담체보다 온도에 더 영향을 받는 것으로 나타났다.

3. 소결은 환원성 분위기보다 산화성 분위기에서 보다 빨리 일어났고, 두 분위기에서 모두 3시간 이내에 대부분의 소결이 일어나고 그 후는 느리게 일어났다.

4. 소결지수 n 의 값은 500°C, H_2 분위기에서는 11~12였고, O_2 분위기에서는 2~7이었다. 또 700°C H_2 분위기에서는 2.5~4였고 O_2 분위기에서는 2~2.5였다.

5. Ca는 Pd/ SiO_2 촉매의 소결속도를 약간 감소시켰다. 이는 Ca가 Pd와 담체간의 interfacial energy에 변화를 주기 때문에 생기는 현상으로 생각된다.

감 사

본 연구를 위해 연구비를 지원해 준 주식회사 유공에 심심한 감사를 드립니다.

NOMENCLATURE

k : constant of sintering kinetic equation ($m^{2(1-n)}/\text{sec}$)

- n : sintering exponent (—)
 S : surface area of metal catalyst ($\text{m}^2/\text{g-catalyst}$)
 S₀ : initial surface area of metal catalyst ($\text{m}^2/\text{g-catalyst}$)
 t : time (sec)
 S/S₀ : normalized metal surface area (—)

REFERENCES

1. Ruckenstein, E. and Pulvermacher, B.: *AICHE*, **19**, 356 (1973).
2. Ruckenstein, E. and Pulvermacher, B.: *J. Catal.*, **29**, 224 (1973).
3. Flynn, P.C. and Wanke, S.E.: *J. Catal.*, **34**, 390 (1974).
4. Flynn, P.C. and Wanke, S.E.: *J. Catal.*, **34**, 400 (1974).
5. Wanke, S.E. and Flynn, P.C.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **12**, 93 (1975).
6. Lee, H.H. and Ruckenstein, E.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **25**(4), 475 (1983).
7. Ruckenstein, E. and Dadyburjor, D.S.: *J. Catal.*, **48**, 73 (1977).
8. Anderson, J.R.: "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, New York, 1975.
9. Aben, P.C.: *J. Catal.*, **10**, 224 (1968).
10. Boudart, M. and Hwang, H.S.: *J. Catal.*, **39**, 44 (1975).
11. Wang, S.Y.: Ph. D. Dissertation, Pennsylvania State Univ., 1980.
12. Benson, J.E., Hwang, H.S. and Boudart, M.: *J. Catal.*, **30**, 146 (1973).
13. Graham, A.G. and Wanke, S.E.: *J. Catal.*, **6**, 1 (1981).
14. Fiedorow, R.M.J. and Wanke, S.E.: *J. Catal.*, **51**, 193 (1978).
15. Fajula, F. and Antony, R.G.: *J. Catal.*, **73**, 237 (1982).
16. Kaiser, S.W.: U.S. Patent No. 4, 119, 656 (1978).