

## 반복함침법으로 제조한 담지량이 높은 니켈 촉매의 특성

하홍룡 · 정종식\* · 임태훈 · 문상흡\*\*

한국과학기술연구원 반응공학연구실

\*포항공과대학 화학공학과

\*\*서울대학교 화학공학과

(1989년 2월 23일 접수, 1989년 7월 18일 채택)

## Properties of Highly-loaded Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Repeated Metal Impregnation

Heung Ryong Ha, Jong Shik Chung\*, Taehoon Lim, and Sang Heup Moon\*\*

Reaction Engineering Laboratory, Korea Institute of Science & Technology, Cheongryang P.O. Box 131, Seoul, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Pohang Institute of Science & Technology

\*\*Dept. of Chem. Eng., Seoul National University

(Received 21 February 1989; accepted 18 July 1989)

### 요 약

기공구조가 정해진 담체 위에 금속의 담지량이 높은 촉매를 제조하려면 담체를 금속용액 중에 여러 번 함침시키는 반복함침법을 사용해야 하는 데, 이 연구에서는 이렇게 제조한 촉매의 표면특성을 관찰하였다. 즉, 알루미늄 담체를 질산니켈 용액에 함침시키고 이를 건조시킨 후에 다시 질산니켈에 함침시키면 니켈분포가 불균일하고 균열이 심한 촉매입자가 얻어지는 데, 이 문제는 함침과정의 사이에 촉매를 산소처리 하면 해결할 수 있었다. 산소처리 온도가 낮을수록 니켈의 분산도는 좋아지지만 담지량이 20 무게% 이상이 되면 처리온도가 큰 영향을 미치지 않았다.

함침이 반복되어 니켈 담지량이 증가하면 니켈입자가 커지면서 촉매 내의 미세기공이 막히거나 또는 기공의 평균크기가 감소하였는 데, 이같은 촉매기공구조의 변화는 촉매의 반응활성에 영향을 미쳤다. 이 연구에서는 니켈의 담지량이 15 무게%가 되어 분산된 니켈의 평균입자 크기가 담체의 최빈 기공크기인 100Å에 가까와 질 때에, 벤젠수소화반응에서 촉매의 반응활성이 급격히 떨어지는 현상을 보였다.

**Abstract**—Catalysts of high metal loading supported on the carrier of pre-adjusted pore structure may be prepared by repeated impregnation of the carrier with metal salt solution. However, when Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by the repeated impregnation method, the catalysts showed uneven metal distribution and many cracks within the pellets. The problem could be solved by treating the catalysts in oxygen between impregnation steps. Low oxidation temperature was helpful to obtaining small nickel particles dispersed on the carrier, but the temperature effect became insignificant when nickel loading was higher than 20 wt%.

As the nickel content of the catalyst increased by repeated impregnation, the nickel particles grew larger, blocking the entrance of some micro-pores or reducing the average pore size, which eventually affected the catalytic activity. In this study, the rates of benzene hydrogenation decreased drastically when the catalysts contained more than 15 wt% of nickel. At this nickel content, the average nickel size approached 100Å, which was the size of the most abundant pores in the catalysts.

## 1. 서 론

벤젠수소화, 메탄화, 경화유제조 반응 등과 같은 수소화 반응에는 담지량이 비교적 큰 (20 무게% 이상) 니켈 촉매가 사용되고 있다[1-3]. 이와 같이 금속함량이 큰 촉매는 침전법을 사용하여 제조하는 것이 일반적이지만[3], 경우에 따라서는 미리 성형된 담체에 금속염을 함침시켜서 제조하기도 한다.

예를 들어 벤젠수소화 반응과 같이 반응속도가 매우 커서 급격한 반응 진행에 따른 촉매 비활성화가 문제시되는 경우에는 촉매의 기공크기, 기공의 분포 등을 정확하게 조절할 필요가 있는 데[4], 이를 위하여는 침전법으로 분말촉매를 제조한 뒤에 이를 성형하는 것보다는, 먼저 원하는 기공구조를 갖는 담체를 성형한 뒤 그 위에 금속을 담지시키는 것이 유리하다.

함침법에 의하여 제조한 촉매의 금속 담지량은 담체의 기공부피와 함침용액의 농도에 의하여 결정되는 데, 대개는 1회의 함침으로 담지되는 금속의 양에 한계가 있어서 그 양이 15 무게%를 넘기가 힘들다. 따라서 금속의 담지량이 높은 촉매를 제조하기 위하여는 여러 번 되풀이하여 함침을 시키는 반복함침법을 사용해야 한다.

본 연구에서는 원통형의 알루미늄 담체에 반복함침법으로 니켈을 담지시켜서 촉매를 제조할 때에, 제조조건에 따라서 촉매의 표면 및 반응특성이 변화하는 것을 관찰하였다. 촉매반응은 기상의 벤젠수소화 반응을 사용하였다.

## 2. 실험

촉매의 제조에 필요한 니켈염으로는 Alfa 사의 질산니켈 (Analytic Grade)을 사용하였고, 담체는 Harshaw 사에서 구입한 직경이 3mm 이고 길이가 4mm 인 원통형의 알루미늄 (Al-3996R, 표면적=208m<sup>2</sup>/g, 평균 기공크기=119Å, 기공부피=0.713cc/g)를 사용하였다.

촉매는 용액함침법 (Excess-Water Impregnation Method)으로 제조하였다. 즉, 상온에서 과량의 질산니켈 수용액에 알루미늄 입자를 담가서 60분 동안 함침시킨 후, 이것을 꺼내어 담체의 표면에 묻어있는 함침용액을 제거하고 90°C 건조로에서 12시간 동안 촉매를 충분히 건조시켰다.

질산니켈은 상온에서 물에의 용해도가 45 무게%이기

때문에 함침용액에서 얻을 수 있는 질산니켈의 포화농도는 3.6mol/l이다. 따라서, 이 연구에 사용된 알루미늄 담체를 3.6몰농도의 질산니켈 용액속에 1회 함침시켜서 얻을 수 있는 니켈의 최대 담지량은 14.4 무게%이며, 그 이상의 담지량을 갖는 촉매를 제조하기 위하여는 2회 이상 반복해서 함침을 시켜야 한다.

제조된 촉매는 최종 건조 후에 450°C에서 15시간 동안 수소로 환원처리하고, 이를 다시 0.4%의 산소가 포함된 질소기체로 상온에서 30분간 처리하여 니켈의 표면을 안정화(Passivation)시켰다. 사용된 기체의 정제 방법과 촉매처리용 장치는 다른 문헌[5]에 설명된 것과 동일하다.

촉매의 니켈 담지량을 측정하기 위하여는 촉매 중의 금속을 질산으로 추출해 낸 뒤에 이 용액 중의 니켈양을 원자흡수분광기 (Varian AA-575)로 분석하였다. 분산된 니켈 금속의 입자크기는 환원된 촉매의 X-선 회절분석 (Jeol JDX-1193A) 결과에서  $2\theta=44.6^\circ$  위치에 나타나는 Ni(111) 봉우리의 폭의 크기를 Scherrer 식에 대입하여 계산하였고, 촉매입자 내에서 반경 방향에 따른 니켈의 분포도는 EDS (Energy Dispersive Spectrometer, Phillips, EDAX 9100-70)로 분석하였다.

벤젠수소화 반응에 대한 촉매의 활성은 미분반응기를 사용하여 상압 및 기상조건에서 측정하였는데, 이 반응장치는 통상적인 기상 미분반응계[5]에 벤젠의 기화장치 추가한 것이다. 대표적인 반응조건은 벤젠/수소=1/15, T=180°C, 반응공간속도=8.3s<sup>-1</sup>이고, 반응물의 분석을 위하여 Carbowax 20 M Column (T=65°C)과 TCD Detector (T=110°C)가 붙은 GC를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 촉매입자의 균열과 입자 내의 니켈분포

앞서도 언급한 바와 같이 니켈의 담지량이 높은 촉매를 제조하기 위하여는 동일한 담체에 니켈용액을 여러 번 반복하여 함침시켜야 한다. 그러나 1차의 함침이 끝나고 건조시킨 촉매를 다시 함침용액 속에 넣어서 2차 함침을 시키면 촉매입자에 균열이 생긴다. 이 균열현상은 함침시간이 길수록, 함침회수가 많을수록 심해져서 결국에는 모든 촉매입자가 부서져 버리게 된다.

촉매에 균열이 생기는 이유로 담체인 알루미늄과 질산니켈간의 반응, 알루미늄 담체에 포함되었을 성형용

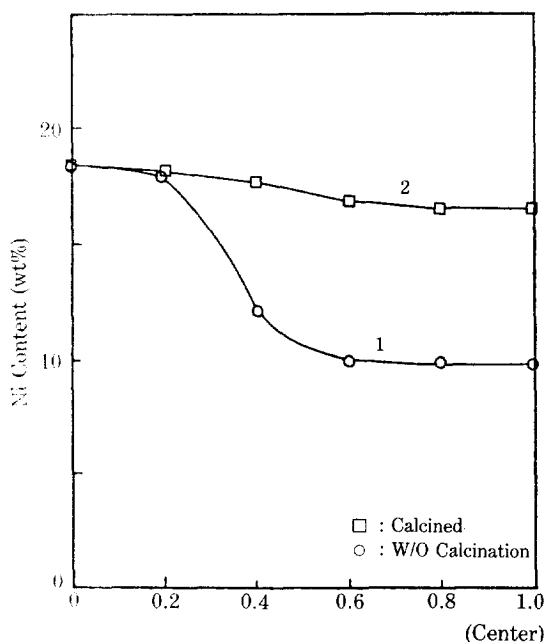


Fig. 1. The Effect of calcination on the radial distribution of Ni in a catalyst pellet.

결결(Binder)와 함침수용액간의 상호작용 등을 고려하였으나 이 가능성은 곧 배제되었다. 왜냐하면 촉매의 균열현상은 1차 함침시에는 함침용액의 농도나 함침시간에 관계없이 전혀 나타나지 않기 때문이다. 균열현상은 촉매내부에 질산니켈이 존재할 때만 일어난다.

한편, 촉매입자의 균열을 억제하기 위하여 함침시간을 짧게 하면서 촉매를 제조하면 입자 내부의 니켈분포가 불균일하게 얻어진다. Fig. 1에서 곡선 1은 함침시간을 30분으로 하여 5회 반복함침을 했을 때에 얻어진 촉매 내의 니켈분포를 나타내는 것인데, 입자의 내부로 갈수록 니켈함량이 감소하고 있다.

이 결과는 함침시간이 짧은 경우에 촉매입자의 내부에 있는 기포가 미처 입자밖으로 빠져나가지 못해서 함침용액이 촉매의 중심부분을 일부만 적시지 못하거나, 또는 이미 촉매 내부에 담겨진 질산니켈 때문에 함침용액 중에 있는 질산니켈이 내부로 빨리 확산해 들어가지 못하는 탓으로 볼 수 있다.

### 3-2. 산소처리의 효과

한편, Fig. 1에서 곡선 2는 질산니켈을 함침한 후에 촉매를 250°C에서 공기로 산소처리하면서 역시 5회 반복함침을 한 결과로서, 이 경우에는 입자 내의 니켈분

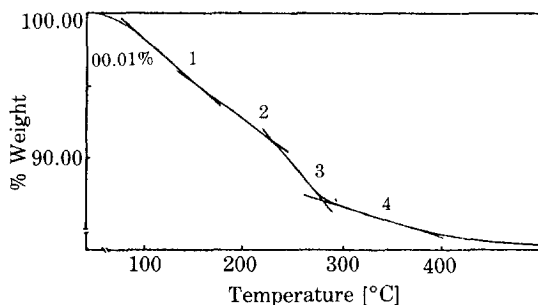


Fig. 2. Result of TGA of a impregnated catalyst: heating rate = 5°C/min.

포가 상당히 균일하게 얻어졌다. 질산니켈은 분해되어 물에 녹지 않는 산화니켈이 되기 때문에, 산소처리된 촉매입자에 추가 함침을 시키면 촉매 내외의 질산니켈의 농도구배는 1차 함침의 경우와 같아져서, 외부의 질산니켈이 비교적 빨리 촉매 내부로 확산해 들어간다.

다시 말해서, 곡선 1의 결과에서 촉매 내부의 니켈함량이 떨어진 주원인은 촉매입자 내외의 질산니켈의 농도구배가 작거나 또는 거꾸로 된 탓이었으며, 이 문제를 제거한 곡선 2의 경우에는 균일한 니켈분포가 얻어졌다. 이와 같이 산소처리와 함침을 반복하면 니켈 담지량이 30 무게%가 되는 촉매도 비교적 쉽게 제조할 수 있으며 또한 촉매입자의 균열도 생기지를 않는다.

질산니켈이 촉매균열의 원인이 되는 이유로는, 상온에서의 함침과 90°C에서의 건조과정을 거치면서 촉매 중에 포함된 질산니켈의 수화도가 변화하는 현상을 들 수 있다. 질산니켈은 -16~55°C 범위에서는 6개의 물 분자를 함유하여  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 존재하고 55~95°C에서는 3개의 물분자를 함유하여  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로 존재한다[6]. 따라서, 1차함침 후에 건조된 촉매 중의 질산니켈은 3수화물로 있다가 2차 함침과정에서 6수화물로 바뀌면서 촉매가 균열되는 것으로 보인다. 이 가정의 타당성, 그리고 수화도의 변화가 촉매입자에 구체적으로 어떤 작용을 하는지는 앞으로 연구해야 할 과제이다.

### 3-3. 열중량분석 결과 및 산소처리 온도의 영향

1차 함침 후에 건조된 촉매를 공기 중에서 상온으로부터 5°C/min의 속도로 가열하면서 열중량분석(TGA)한 결과가 Fig. 2에 수록되었다. 이 곡선은 기울기에 따라서 크게 4구간으로 나누어진다. 즉, 첫째 구간(상온~150°C)은 담체에 물리흡착된 물, 둘째 구간(150~220°C)에서는 질산니켈에 수화물로 결합되었던 물이 각각 탈착 및 분리되는 것이다.

무게감소 속도가 가장 큰 220~280°C 구간에서는 질산니켈이 분해하여 산화질소가 배출되는 것을 확인하였는데, 이것은 질산니켈이 수소분위기에서 230°C면 분해한다는 Bartholomew와 Farrauto[7]의 결과와도 일치한다. 온도가 280°C 이상이 되면 무게감소 속도는 다시 줄어드는데 이것은 Lippens와 Steggerda[8]가 설명한 것처럼 알루미늄 표면의 수산기가 제거되기 때문이다.

TGA 결과로부터 촉매에 담지된 질산니켈은 220~280°C의 산소처리에 의하여 산화니켈로 분해됨을 알 수 있었다. 한편, 산소처리 온도에 따라 촉매에 담지된 니켈입자의 크기가 변화하는 특성을 알아보기 위하여, 함침처리의 사이에 각각 250°C, 300°C에서 공기로 처리하면서 촉매를 제조하고, 이들의 X-선 회절결과로부터 니켈입자의 크기를 구하였다. Fig. 3에서 보면 니켈 담지량이 비교적 적은 경우에는 250°C에서 산소처리한 촉매가 300°C 처리 촉매보다 니켈의 평균입자가 작지만, 담지량이 높아지면 그 차이는 거의 없어지면서 촉매 중의 니켈입자의 크기는 거의 일정하게 된다.

Richardson과 Propp[9]은 다공성인 담체에 금속을 담지시킬 때에 금속입자의 최대 크기는 담체 기공의 크기에 제한을 받는다고 하였는데 이것은 이 연구의 결과와도 일치한다. 즉, 이 연구에 사용된 알루미늄 담체의 평균 기공직경은 119Å이지만 기공크기의 최빈값은 100Å에 나타나서, 100Å 이하의 기공이 전체 기공부피의 45%를 차지한다. 따라서 Fig. 3에 보이는 것과

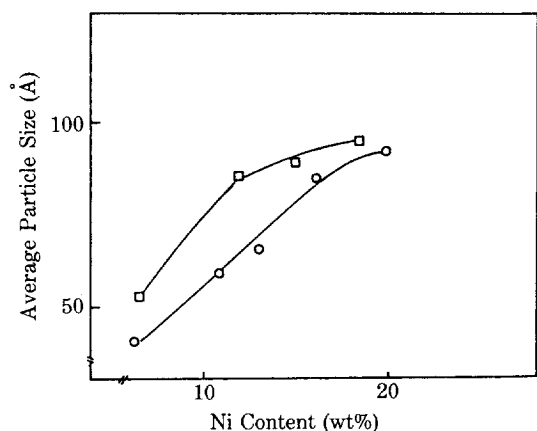


Fig. 3. Effect of calcination temperature on average Ni particle size.

□ : Calced at 300°C  
○ : Calced at 250°C

같이 니켈입자가 성장하여 100Å에 가까워지면 입자의 성장이 급격히 둔화되며 담지량이 증가해도 니켈입자크기는 별로 증가하지를 않는다. 결론적으로 말해서 20 무게% 이상의 고담지 니켈 촉매를 제조할 때는 산소처리 온도는 니켈입자의 크기에 큰 영향을 주지 않는다.

### 3-4. 촉매기공의 막힘현상

Fig. 4에서 곡선 1은 니켈 담지량의 증가에 따른 촉매의 BET 표면적 변화를 나타낸 것인데, 니켈함량이 증가할수록 표면적은 감소하는 것으로 나타났다. 표면적은 담체인 알루미늄 무게를 기준으로 표시하였으므로 니켈함량이 증가하여 촉매의 총 무게가 증가한 효과는 제외되었다.

Nakayama 등[10]은 담체 위에 담지된 니켈입자는 반구(半球)의 모양으로 볼 수 있다고 하였다. 따라서 N 개의 니켈입자들이 평균 반경 r을 갖는 반구의 형태를 취하고 기공이 니켈입자에 의해 막히지 않았다고 가정하면, 담체 위에 분산된 니켈입자에 의한 촉매의 총 표면적의 증가분( $\Delta A$ )은 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta A = S_n(\text{니켈입자의 표면적}) - S_s(\text{니켈입자에 덮인 담체의 면적}) = N(4\pi r^2/2) - N\pi r^2 = S_n/2$$

여기서 니켈의 표면적( $S_n$ )은 수소 흡착실험으로 측정할 수 있으므로 그 결과를 위식에 대입하여 촉매의 표면적을 구하면 Fig. 4의 곡선 2가 얻어진다. 즉, 곡선 2는 니켈함량에 따라 증가하고 있는데, 이것은 실제로 측정된 곡선 1의 결과와 반대되는 경향을 보인다.

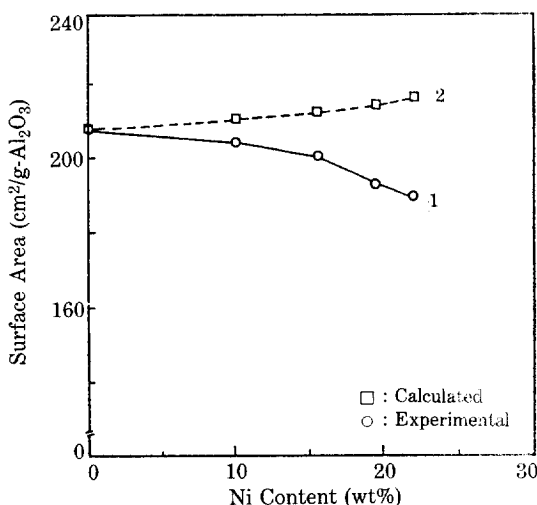


Fig. 4. Effect of Ni content on the surface area of the catalyst.

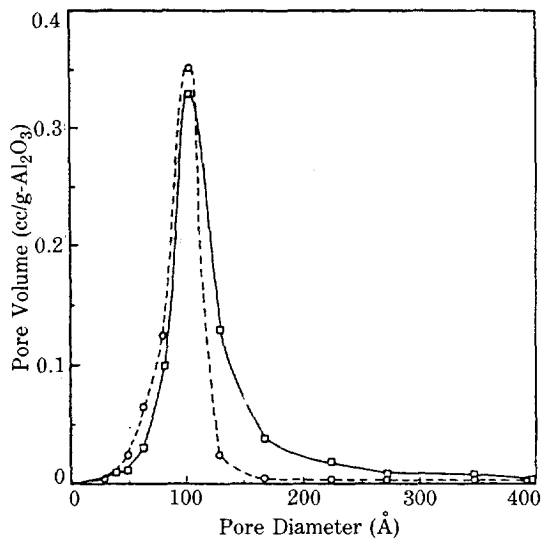


Fig. 5. Change of pore size distribution (PSD) by Ni loading.

□ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al-3996R)  
○ : 20% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

따라서 실제의 촉매에서는 니켈함량이 증가함에 따라 미세기공의 크기가 상당히 막히고 있음을 알 수 있다.

이러한 미세공의 막힘현상은 니켈 함침에 따른 기공 부피의 변화로부터도 알 수 있다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 니켈이 담지되면 촉매의 기공분포에 변화가 생겨서 기공분포곡선이 작은 기공쪽으로 이동하게 된다. 한편, 니켈 담지 전후의 촉매의 기공부피를 측정해 보면, 순수한 알루미나 담체의 기공부피는  $0.713 \text{ cc/g}$ 인데 니켈 담지량이 20%인 촉매는 담체무게를 기준으로 하여  $0.644 \text{ cc/g}$ 이다. 촉매 중의 니켈을 부피로 환산하면  $0.028 \text{ cc/g}$ 이므로 담지된 촉매의 기공부피는  $0.713 - 0.028 = 0.685 \text{ cc/g}$ 이 되어야 하는 데도, 실제 측정치가 이보다 작게 나타난 것은 니켈입자에 의하여 기공의 막힘현상이 일어났기 때문이다.

### 3-5. 촉매의 반응특성

반복함침법으로 제조한 촉매의 반응특성을 알아보기 위하여 이를 기상의 벤젠수소화 반응에 사용하였다. 니켈표면에서 일어나는 기상의 벤젠수소화 반응은 니켈입자의 크기 또는 표면의 결정구조에 무관하게 표면반응활성 (Turnover Frequency)이 일정한, 소위 "Structure-Insensitive" 반응으로 알려져 있다[11, 12]. 그러나 이 연구에서 측정한 반응활성은 니켈 담지량(또는 니켈입자의 크기)이 증가함에 따라 변하는 것으로 나

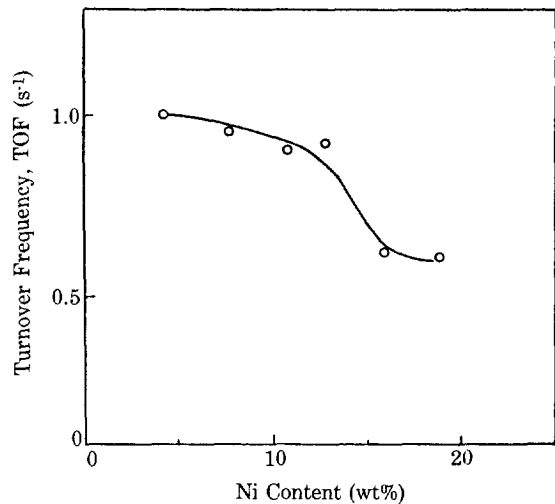


Fig. 6. Effect of Ni content on TOF. Calcination temp. =  $250^\circ\text{C}$ .

타났다. 즉, Fig. 6에서 보면 니켈 담지량이 13 무게% 일 때까지는  $0.9 \sim 1.0 \text{ s}^{-1}$  정도의 Turnover Frequency를 유지하다가 15 무게%를 넘으면 반응속도가 급격히 떨어져서  $0.6 \text{ s}^{-1}$  정도의 Turnover Frequency를 보이게 된다.

이와 같이 반응활성이 급격한 변화를 보이는 13~15 무게%의 니켈 담지량 범위에서는 니켈입자의 평균크기가  $100 \text{ Å}$ 에 가까워지며 (Fig. 3 참조), 따라서 이로 인한 기공의 막힘현상이 심해질 것으로 판단된다. 결론적으로 말해서, 반복함침법으로 제조한 니켈촉매는 니켈 담지량이 증가함에 따라 니켈입자로 인하여 미세공의 크기가 감소하거나 또는 일부가 막혀버려 촉매 내에서의 반응물의 확산이 제한을 받게 되고, 이러한 현상은 벤젠수소화 반응의 속도를 급격히 떨어뜨리게 된다.

## 4. 결 론

함침법으로 니켈의 담지량이 큰 촉매를 제조하기 위하여는 반복함침법을 써야 하는데, 이때에 생기는 촉매의 균열을 방지하기 위하여는 함침과정의 사이에 촉매를 공기로 산소처리하여 질산니켈을 산화니켈로 전환시키면 된다. 이때에 산소처리 온도는 담지량이 적을 때에는 니켈입자의 크기에 영향을 주지만 담지량이 20 무게% 이상이 되면 큰 영향을 미치지 않는다.

반복함침법으로 제조한 촉매는 금속함량이 증가함에 따라 표면적과 기공부피가 감소하는 데, 이것은 니켈입자가 커지면서 촉매 내의 미세기공을 막거나 또는 크기

를 감소시키기 때문이다. 이같은 기공구조의 변화는 촉매의 반응활성에 영향을 미치는 데, 이 연구에서는 니켈 담지량이 15 무게%를 넘을 때에 촉매의 벤젠수소화 반응활성이 급격히 떨어지는 현상을 보였다.

## 감 사

1. 이 논문의 내용은 과학기술처 특정연구사업 (계약 번호 NO2370)으로 수행한 연구의 일부입니다.
2. 이 논문을 이재성 교수님의 정년퇴임 기념논문으로 기고합니다.

## REFERENCES

1. Prasad, K.H.V., Prasad, K.B.S., Mallikarjunan, M.M., and Vaidyeswaran, R.: *J. Catal.*, **84**, 65 (1983).
2. Schaper, H., Doesburg, E.B.M., Quartel, J.M.C., and van Reijen, L.L.: p. 301 in "Preparation of Catalysts III", by Poncelet, G., Grange, P., and Jacobs, P.A. (Editors), Elsevier, Amsterdam (1983).
3. Coenen, J.W.E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 43 (1986).
4. Zrncevic, S.: *Chem. Eng., Sci.*, **39**(7/8), 1245 (1984).
5. Choi, J.-G., Rhee, H.-K., and Moon, S.H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **1**(2), 159 (1984).
6. Meller, J.W.: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. XV., p. 487, Longmans, London (1936).
7. Bartholomew, C.H. and Farrauto, R.J.: *J. Catal.*, **45**, 41 (1976).
8. Lippens, B.C. and Steggerda, J.J.: p. 171 in "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", by B.G. Linsen, Academic Press, N.Y. (1970).
9. Richardson, J.T. and Propp, J.L.: *J. Catal.*, **98**, 457 (1986).
10. Nakayama, T., Arai, M., and Nishiyama: *J. Catal.*, **87**, 108 (1984).
11. Dixon, G.M. and Singh, K.: *Trans. Farad. Soc.*, **65**, 1128 (1969).
12. Nikolajenko, V., Bosacek, V., and Danes, V.L.: *J. Catal.*, **2**, 127 (1963).