

## 침전법으로 제조한 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매에서 규산니켈의 생성에 따른 촉매의 특성변화

서동진 · 정종식\* · 임태훈 · 문상흡\*\*

한국과학기술연구원 반응공학연구실

\*포항공과대학 화학공학과

\*\*서울대학교 화학공학과

(1988년 12월 29일 접수, 1989년 7월 12일 채택)

## Effect of Nickel-Silicate Formation on Catalytic Properties of Ni/SiO<sub>2</sub> Prepared by Precipitation Method

Dong Jin Suh, 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 29 December 1988; accepted 12 July 1989)

### 요 약

실리카 담체가 분산된 질산니켈의 수용액 중에 암모니아수 또는 탄산소다 등의 알칼리 침전제를 주입하여 니켈염을 침전시키면서 니켈/실리카 촉매를 제조할 때에 침전조건에 따른 촉매의 특성변화를 주로 X-선 회절법으로 관찰하였다.

제조된 촉매의 특성은 침전과정에서 촉매표면에 생성된 규산니켈의 양에 따라서 크게 변화한다. 즉, 촉매표면의 규산니켈이 증가하면 촉매의 총 표면적은 증가하고 니켈입자의 크기, 환원도 등은 감소하며 담체표면이 불규칙하게 되고 촉매의 기공크기도 감소한다. 한편, 이 규산니켈은 침전용액의 온도가 높고 침전제의 주입속도가 느린 경우에, 그리고 암모니아수 보다는 탄산소다를 침전제로 사용하는 경우에 그 생성량이 증가하는 것으로 밝혀졌다.

탄산소다를 침전제로 사용한 경우에는 니켈염을 빨리 침전시킨 후에 이어서 용액의 pH를 높게 유지하고 장시간 숙성처리했을 때에 규산니켈의 생성량이 크게 증가하지만, 반대로 암모니아수를 침전제로 사용한 경우에는 이러한 숙성처리없이 침전제를 서서히 첨가하여 니켈염을 천천히 침전시키는 방법이 규산니켈의 생성량을 높이는 데에 효과적이다.

규산니켈의 생성량이 증가하면 불포화지방산의 수소화반응에 대한 촉매의 활성이 급격히 떨어지는 데, 이것은 규산니켈의 생성에 의하여 촉매의 기공크기가 작아지고 따라서 반응물이 촉매기공 내로 확산해 들어가기가 힘들어지기 때문으로 판단된다.

**Abstract**—Ni/kieselguhr catalysts have been prepared by precipitation of nickel nitrate with either ammonium hydroxide or sodium carbonate in a solution where kieselguhr particles are suspended. Changes in the catalyst properties with the preparation conditions have been studied primarily by observing the X-ray diffraction patterns of the sample catalysts.

The amount of nickel silicate formed on the catalyst surface during the precipitation step is closely related to the properties of the catalysts. That is, formation of nickel silicate on the catalyst increases the total surface area of the catalysts, and reduces the nickel particle size as well as its reducibility. Nickel silicate also makes the silica surface rough, thus reducing the pore opening of the support. Nickel silicate is enhanced on the catalyst when the alkaline precipitant, preferably sodium carbonate than ammonium hydroxide, is injected slowly into the nickel nitrate solution which is maintained at high temperature.

Aging of the precipitation solution at high pH after fast precipitation enhances the formation of nickel silicate on the catalyst, particularly when sodium carbonate is used as a precipitant. However, when ammonium hydroxide is used as a precipitant, slow precipitation without aging is more effective for the nickel silicate formation than fast precipitation followed by aging.

The hydrogenation rates of unsaturated fatty acid on the nickel catalysts decrease significantly when nickel silicate is formed on the catalyst to certain extents. This seems to result from retarded diffusion of the large reactant molecules into the catalyst pores, whose opening size has been reduced by the nickel silicate formation.

## 1. 서 론

니켈담지촉매는 메탄화반응, 벤젠의 수소화반응, 불포화지방산의 수소화반응과 같이 각종의 수소화반응에 널리 쓰이는 촉매로서 이를 제조하기 위하여는 이온교환법, 함침법, 침전법 등이 많이 쓰인다[1]. 이온교환 및 함침법에 의하여 촉매를 제조하면 금속의 분산도가 높아지지만 그 대신에 금속의 담지량이 높은 촉매를 제조하기가 힘든 단점이 있다. 따라서 금속의 담지량이 20% 이상인 촉매를 제조하는 경우에는 침전법이 주로 사용된다[2]. 그러나 이 경우에는 금속입자의 소결이 심하여 금속의 분산도가 떨어지기 때문에 이 분산도를 높이기 위한 연구가 많이 진행되고 있다[3].

용액상에서 니켈염을 알칼리 침전제로 담체상에 침전시켜서 촉매를 제조하는 경우에, 그 제조조건에 따라 니켈의 침전상태가 달라져 촉매의 특성이 변하게 된다. 특히 담체가 실리카인 경우에는 침전되는 니켈염과 담체 사이의 강한 화학적 상호작용에 의하여 규산니켈(Nickel Silicate 또는 Nickel Hydrosilicate)이 생성된다[2, 4, 5]. Coenen과 Linsen[6]은 이 규산니켈의 구조가 주로 Nickel Antigorite[ $\text{Ni}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ]라고 주장하였으나, 최근에 Al-ubaid[7]는 그 밖에 다른 형태의 Nickel Hydrosilicate[ $\text{Ni-Si-O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ]도 존재하여 결국 두 종류의 규산니켈이 공존하는 것으로 주장하였다.

어쨌거나 이 규산니켈은 화학적으로 안정하기 때문에 수소처리에 의하여 니켈로 환원시키기가 힘들지만, 그 대신 환원된 니켈입자의 소결을 억제하므로 니켈입자가 담체의 표면에 작게 분산된 촉매를 얻는 데에는 유용하다. 따라서 실리카에 담지된 니켈촉매를 침전법으로 제조하는 경우에는 규산니켈의 생성량을 잘 조절함으로써

금속의 표면적이 높은 촉매를 제조할 수가 있다.

이 연구에서는 실리카의 일종인 규조토 담체의 표면에 니켈을 담지시켜 촉매를 제조하는 경우에, 제조조건에 따라 촉매의 특성이 변화하는 현상을 주로 X-선 회절법(XRD: X-Ray Diffraction)을 통하여 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

이 연구에 사용된 니켈촉매는 Alfa사에서 구입한 규조토 분말(Kieselguhr: 분말크기=30 mesh 이하, 표면적=30 m<sup>2</sup>/g, 기공크기=0.2-2 μm)에 니켈의 함량이 40무게%가 되도록 침전법으로 제조하였다. 촉매의 제조장치는 1리터 용량의 5-Neck Flask를 이용하여 각 가지에 냉각기, pH 전극, 열전대, 침전제 주입관을 각각 부착시켜 사용하였다. 침전시에 일정한 교반속도를 유지하기 위하여 Cole Parmer사의 Master Servodyne Controller(Model J-4448)와 Electro-Craft Corp.의 Motomatic Motor Generator(Model E550MG)를 사용하였고, 침전제의 주입속도는 Waters사의 펌프(Model 590)를 이용하여 조절하였다.

촉매의 제조과정은 다음과 같다. 질산니켈을 증류수에 녹여 미리 규조토가 들어있는 제조용 플라스크에 넣고, 다시 증류수를 가하여 용액의 농도를 맞춘 다음, 500rpm의 속도로 교반시키면서 원하는 침전온도까지 가열하였다. 알칼리 침전제를 일정한 속도로 용액 중에서 서서히 주입하여 니켈염을 규조토상에 침전시킨다. 침전이 완료되면 뜨거운 증류수를 사용하여 세척 및 여과하고 마지막으로 여과된 촉매시료를 100°C의 오븐에서

24시간 동안 건조시켰다. 제조된 촉매시료는 분쇄하여 500°C와 공기 중에서 5시간 동안 소성하거나, 또는 450°C와 수소 중에서 15시간 동안 환원시킨 후 그대로 용융유지(Molten Wax) 중에 함침시켜서 촉매입자를 얻었다. 제조된 촉매의 특성을 변화시키기 위하여 침전제의 종류 및 주입속도, 침전용액의 온도 및 pH, 침전 후의 숙성시간 등을 바꾸어 가며 촉매를 제조하였다.

## 2-2. 촉매의 특성검사

제조된 촉매시료는 주로 X-선 회절법(XRD)을 사용하여 니켈성분의 화학적 특성을 관찰하였다. 또한, XRD 봉우리의 폭과 Scherrer 식을 사용하여 니켈성분의 평균입자크기를 측정하였다[1]. 이 연구에서 사용된 X-선 기기는 Rigaku 사의 Model D/MAX-III A로서 Cu K $\alpha$  선을 사용하였다.

촉매의 총 표면적과 유효 니켈표면적은 각각 -196°C에서의 질소흡착 및 상온에서의 수소흡착량으로부터 계산하였다. 수소의 화학흡착량은 500 Torr까지의 흡착 등온선에서 직선부분을 역외삽하여 0의 압력에서의 흡착량으로 취하였다. 니켈 원자당 수소의 흡착양론비를 1:1로 보고, 니켈의 가장 밀도높은 세 결정면에 같은 수의 원자가 존재한다는 가정하에서 니켈원자당의 평균면적을 0.065 nm<sup>2</sup>로 하여 유효 니켈표면적을 계산하였다. 흡착실험은 전형적인 Pyrex 로 가공된 흡착장치를 이용하였는데, 이때의 압력변화는 Datametrix사의 Pressure Display Unit(Model 1400)과 Barocel Pressure Sensor(Model 5900)로 측정하였다.

제조된 촉매들을 사용하여 불포화지방산의 에스테르

인 대두유(제일제당 제공)의 수소화반응을 시켰는데, 그 절차는 다음과 같다. 즉, 용량이 300 ml 인 고압반응기 내에 약 160 ml 가량의 대두유와 함께 이 대두유의 0.01무게% 니켈에 해당하는 촉매를 넣는다. 그 다음 반응기를 닫고 내부공기를 헬륨으로 씻어낸 후에 교반(1500 rpm)을 해 주면서 반응기 온도를 180°C로 올린 후 다시 교반을 중지하고 수소로 반응기 내부를 씻어낸다. 이와 같이 반응기 내부를 수소로 채운 다음 교반을 함으로써 반응을 시작하였다. 반응기의 압력은 항상 3기압으로 유지하였는데, 이를 위하여 추가로 반응기 내에 주입된 수소의 양을 시간에 따라 측정함으로써 반응속도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3-1. 침전제의 점적시간 및 온도의 영향

질산니켈이 0.17 M 농도로 포함된 400 ml의 수용액에 담체인 Kieselguhr를 분산시키고, 질산니켈과 당량비의 암모니아수(1 mol 용액)를 주입하여 니켈을 침전시키면서 40% Ni/Kieselguhr 촉매를 제조할 때에, 침전제(암모니아수)의 점적시간에 따른 촉매의 특성변화를 관찰하였다. 즉, (a) 90°C의 침전용액으로 점적시간을 4시간 또는 24시간 동안으로 하여 촉매를 제조한 후에 이를 100°C에서 24시간 동안 건조시키고, 이어서 (b) 500°C 및 공기 중에서 5시간 소성, 그리고 (c) 450°C에서 수소로 15시간 환원시키면서 각 단계별로 시료들의 XRD를 측정하였다(Fig. 1).

4시간에 걸쳐 점적시킨 시료 1의 경우에는 건조, 소

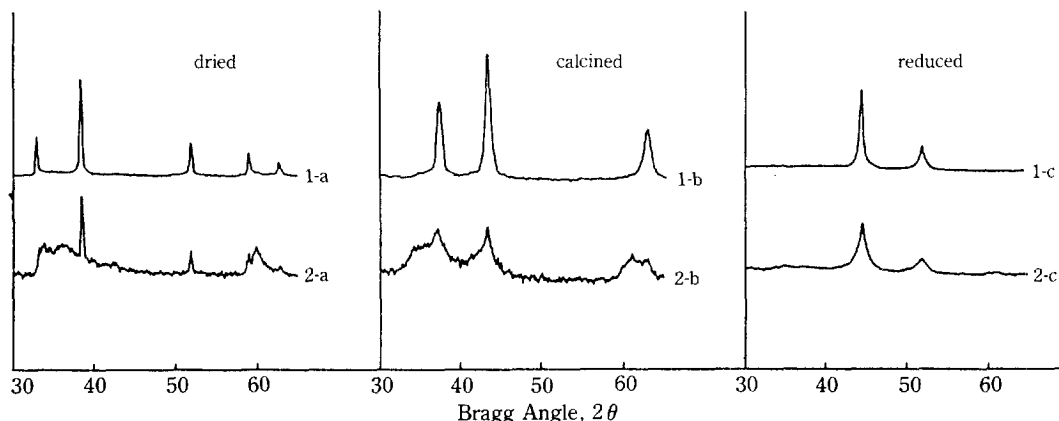


Fig. 1. XRD patterns of catalyst samples prepared by injecting ammonium hydroxide at 90°C for 4 hours (Sample 1) and 24 hours (Sample 2), respectively. The precipitated samples (a) have been calcined in air at 500°C for 5 hours (b), and then reduced in hydrogen at 450°C for 15 hours (c).

성 및 환원처리 후에 각각 5개, 3개, 2개의 예리한 봉우리를 갖는 XRD 곡선이 보이는 데, 이들은 각각 순수한 수산화니켈[Ni(OH)<sub>2</sub>], 산화니켈[NiO], 니켈금속[Ni]의 XRD 곡선과 일치한다. 따라서 이 경우에 촉매 중의 니켈성분은 거의가 수산화니켈, 산화니켈, 니켈 등의 형태로 전환되었음을 알 수 있다. 이에 비하여, 침전제를 24시간에 걸쳐 서서히 주입하면서 제조한 시료 2는 위의 니켈성분에 의한 봉우리들 외에도 35°-38°와 60° 근처에서 매우 완만하고 비대칭이며 또한 Noise가 심한 봉우리가 추가로 보인다. 이 추가의 봉우리들은 침전과정에서 생성된 규산니켈 때문에 나타나는 것이다[6].

이 규산니켈은 공기 중에서 500°C로 가열하여도 쉽게 분해되지를 않는다. Fig.1에서 보면 규산니켈이 많이 생성된 시료 2에서는 가열 후에 얻어진 산화니켈의 봉우리가 시료 1의 경우보다 상대적으로 작으며, 또한 아직도 미분해된 규산니켈의 봉우리가 상당히 보이고 있다. 그러나, 이와 같이 규산니켈이 많이 생성된 시료 2를 환원시키면 시료 1의 경우보다도 훨씬 작은 니켈금속입자를 얻을 수 있다[3]. 즉, 곡선 1-c, 2-c에서 44.5°의 위치에 보이는 Ni(111) 봉우리의 중간높이에서의 폭과 Scherrer식을 이용하여 구한 니켈금속의 평균입자크기는 시료 1이 240Å인 데 비하여 시료 2는 113Å로 나타났다.

한편, Fig.2는 침전용액의 온도를 90°C 또는 상온으로 유지하면서 암모니아수를 24시간에 걸쳐 주입할 때 얻어진 촉매의 XRD 결과를 비교한 것이다. 곡선 1-a와 2-a를 비교해 보면, 상온에서 침전시킨 촉매는 90°C 침전촉매에 비하여 수산화니켈의 입자크기가 작고 또한 규산니켈의 생성량도 감소했음을 알 수 있다. 촉매를 환원시키면 90°C 침전촉매의 경우에 오히려 작은 니켈입자가 얻어지는 데 (90°C 촉매는 113Å, 상온촉매는 234Å), 이 결과로부터 환원된 촉매의 니켈입자크기를 결정하는 인자로는 전물질인 수산화니켈의 입자크기보다는 규산니켈의 생성량이 더욱 중요하다는 것을 알 수 있다.

이상의 결과를 요약하면 다음과 같다. 침전제의 주입 속도가 느리고 침전용액의 온도가 높으면 규산니켈이 많이 생성되어 촉매의 산화와 환원이 힘들어지지만 그 대신 환원 후에 생기는 니켈금속은 작은 입자로 얻어진다.

### 3-2. 침전제의 비교

침전법에 의한 니켈촉매의 제조에서 많이 사용되는

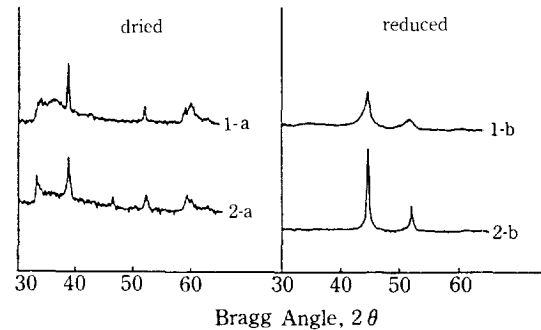


Fig. 2. XRD patterns of catalyst samples prepared by injecting ammonium hydroxide for 24 hours at 90°C (Sample 1) and 25°C (Sample 2), respectively. The precipitated samples (a) have been reduced in hydrogen at 450°C for 15 hours (b).

침전제는 암모니아수 외에도 중탄산암모늄(NH<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>), 중탄산소다(NaHCO<sub>3</sub>), 탄산소다(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 등의 탄산염들이 있다[8]. Fig.3은 탄산소다를 침전제로 사용하고 다른 조건은 Fig.1의 경우와 같게 제조한 촉매의 XRD 측정결과이다. 여기서, 탄산소다의 주입 속도는 각각 2시간, 16시간으로 변화시켰다. 질산니켈이 탄산소다에 의하여 침전되면 탄산니켈이 생성되는데, Fig.3a에서 보면 이 탄산니켈의 XRD 봉우리는 수산화니켈의 경우와는 달리 매우 완만하고 또한 그 위치도 규산니켈의 경우와 중복되기 때문에 탄산니켈과 규산니켈의 봉우리를 뚜렷이 구분하기가 힘들다. 다만, 16시간 점적시킨 경우에는 35° 및 60° 위치의 봉우리들이 커진 사실로부터 점적시간이 길 때에 규산니켈의 생성이 증가했음을 알 수 있다.

그러나 이들 촉매를 산화, 환원시키면 탄산니켈이 분해되어 산화니켈 및 니켈금속으로 전환되면서 이들에 의한 XRD 봉우리들을 뚜렷이 관찰할 수가 있다. 이 경우에 시료 1에서는 산화니켈과 니켈금속의 예리한 봉우리들이 뚜렷이 보이는 데 비하여 시료 2에서는 봉우리들이 상당히 완만하게 보인다. 이것은 16시간 점적시킨 시료 2의 경우에 규산니켈이 많이 생성되어서 이로 부터 얻어진 산화니켈 및 니켈금속이 작아진 탓이다.

탄산소다는 암모니아수보다도 작은 니켈입자를 얻기 위한 침전제로서 효과적이다. 즉, Table 1에서 보면 암모니아수를 각각 4, 24시간에 걸쳐 주입했을 때에 니켈의 크기가 204Å, 113Å로 얻어진 데에 비하여, 탄산소다는 이보다 짧은 2, 16시간을 주입한 경우에도 각각 59Å, 37Å로 더 작게 얻어졌다.

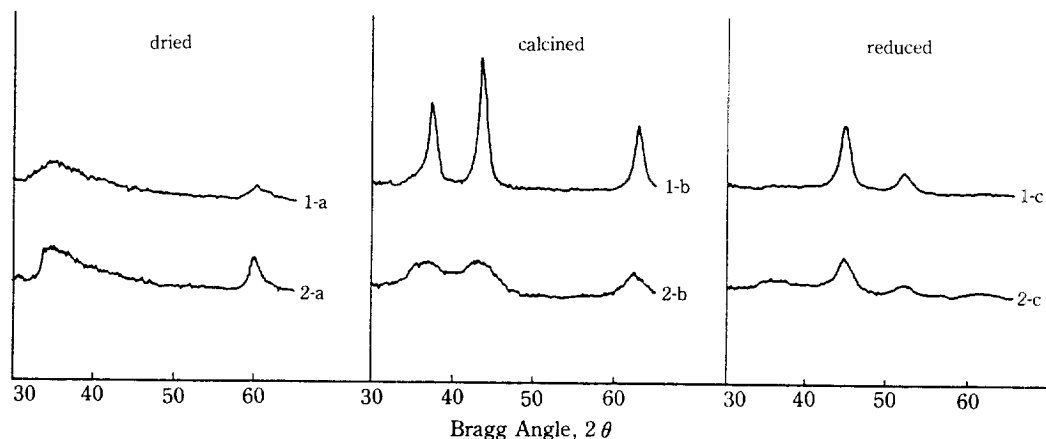


Fig. 3. XRD patterns of catalyst samples prepared by injecting sodium carbonate solution at 90°C for 2 hours (Sample 1) and 16 hours (Sample 2), respectively. The precipitated samples (a) have been calcined in air at 500°C for 5 hours (b), and then reduced in hydrogen at 450°C for 15 hours (c).

Table 1. Ni particle size estimated by XRD

Precipitant	Precipitation Period (hrs)	Average Particle Size (Å)
NH <sub>4</sub> OH	4	204
	24	113
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	59
	16	37

### 3-3. 침전용액의 pH 및 속성의 효과

질산니켈의 수용액은 산성을 띠지만 여기에 침전제를 가하면 용액의 pH가 점차 증가하면서 니켈염이 침전된다. Fig. 4는 이와 같이 침전과정에서 용액의 pH가 변화하는 현상을 나타내고 있다. 즉, 용액의 초기 pH는 질산니켈의 농도에 따라 다르지만, 침전제의 주입에 따라 서서히 증가하다가 침전이 집중적으로 일어나는 pH=6부터는 급격히 증가한다.

침전용액의 pH에 따른 촉매의 특성변화를 알아보기 위하여, 질산니켈의 초기농도가 각각 0.17 M, 0.85 M인 경우에 제조된 촉매의 XRD특성을 관찰하였다. Fig. 5에서 보면, 질산니켈의 초기농도가 낮아서 용액의 평균 pH가 높게 유지되면 규산니켈이 많이 생성되고 따라서 얻어진 산화니켈 및 니켈금속의 입자는 매우 작아짐을 알 수 있다.

앞의 결과들로부터, 니켈입자를 작게 얻으려면 침전제의 점적시간을 길게하여 니켈염의 침전속도를 줄이거나 또는 침전용액의 pH를 높게 유지하는 방법이 효과적인 것을 알았다. 그러면, 과연 침전속도와 pH의 영향 중에서 어느 것이 더욱 중요한 인자인지를 알아보기

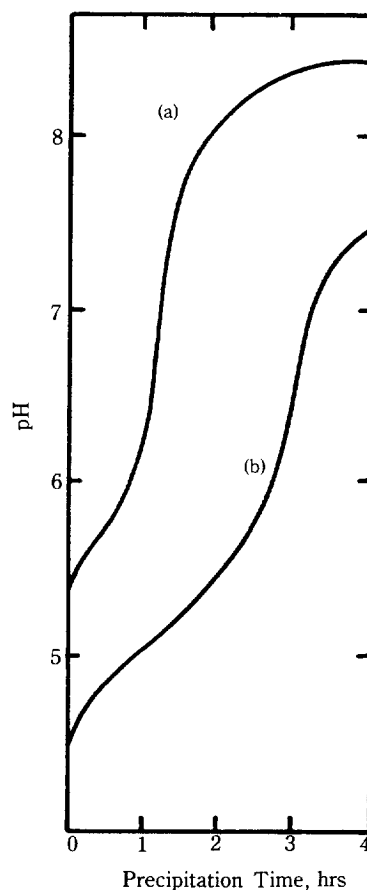


Fig. 4. Changes in pH of the precipitating solution containing initially (a) 0.17 M or (b) 0.85 M of nickel nitrate.

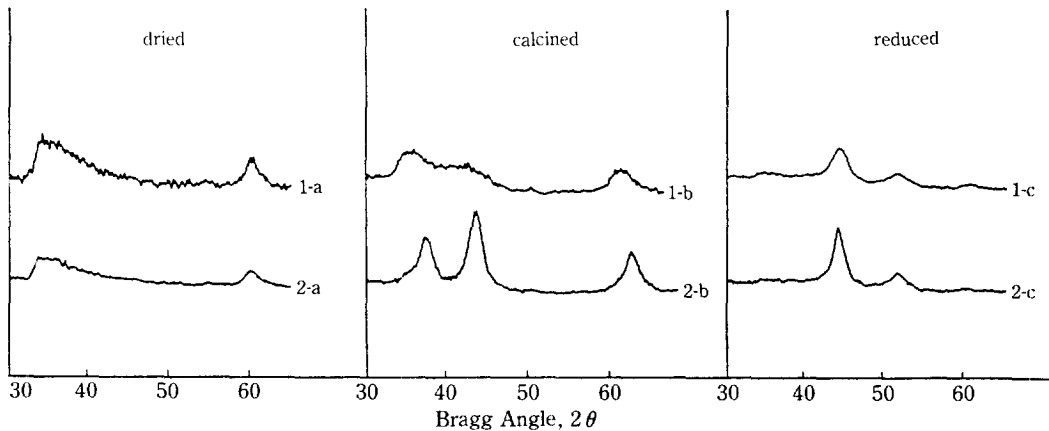


Fig. 5. XRD patterns of catalyst samples prepared by injecting sodium carbonate solution at 90°C for 2 hours into solutions initially containing 0.17M (Sample 1) or 0.85 M (Sample 2) of nickel nitrate. The precipitated samples (a) have been calcined in air at 500°C for 5 hours (b), and then reduced in hydrogen at 450°C.

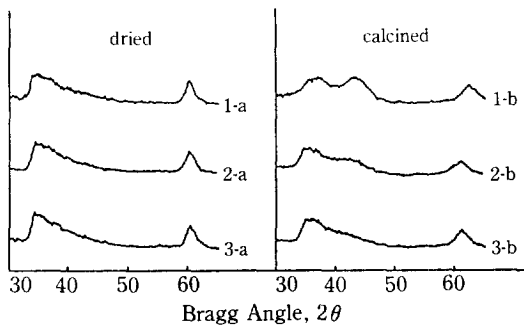


Fig. 6. XRD patterns of catalyst samples prepared by injecting sodium carbonate solution at 90°C for 16 hours (Sample 1), for 2 hours followed by aging for 14 hours under the solution pH of 7 (Sample 2) or under the pH of 8 (Sample 3). The precipitated samples (a) have been calcined in air at 500°C for 5 hours (b).

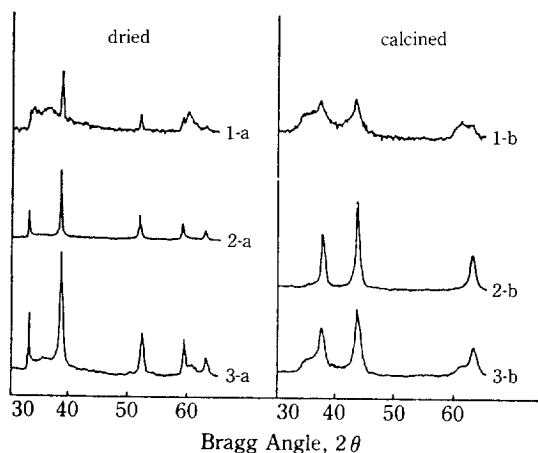
위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 즉, 침전제인 탄산소다를 16시간에 걸쳐서 서서히 주입하는 대신에 이를 2시간 동안에 모두 주입하고 나머지 14시간 동안에는 용액의 pH를 7 또는 8로 유지하고 계속 교반해 주면서 방치(또는 숙성처리라고 부를 수도 있음)하였다. 침전이 완료된 후에 용액의 pH는 6.9가 되었는데 여기에 탄산소다를 추가로 첨가하여 용액의 최종 pH를 7 또는 8로 조절하였다.

Fig. 6에서 보면, 침전제를 16시간에 걸쳐서 서서히 주입한 경우에 비하여 이를 빨리 넣고 침전용액을 14시

간 숙성처리한 경우에 규산니켈의 생성량이 많고 또한 산화 후에 산화니켈의 입자도 작아지는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 용액의 pH가 높을 때에 더욱 심해져서 pH=8의 조건에서 숙성한 경우에는 산화처리 후에도 산화니켈의 XRD 봉우리가 거의 관찰되지 않을 것이다. 따라서, 탄산소다를 침전제로 사용하는 경우에 침전속도를 느리게 하는 것보다는 침전 후에 용액의 pH를 높게 유지하며 장시간 방치하는 것이 작은 니켈입자를 얻는 데에 더욱 효과적이다.

한편, 침전제가 암모니아수인 경우에도 위와 같은 실험을 하였는데 그 결과가 Fig. 7에 표시되었다. 탄산소다를 사용한 경우와는 달리 이 경우에는 장시간 숙성처리를 하더라도 규산니켈이 별도로 생성되지 않을 것이다. 용액의 pH를 8로 유지한 경우에는 규산니켈의 양이 다소 증가하였으나, 그렇더라도 숙성처리없이 암모니아수를 서서히 주입하여 수산화니켈의 침전속도를 느리게 한 경우보다는 훨씬 적은 양의 규산니켈이 생성되었다. 따라서 암모니아수를 침전제로 사용하는 경우에는 숙성처리보다는 침전속도를 느리게 하는 것이 규산니켈의 생성량을 증가시키고 작은 니켈입자를 얻는 데에 더욱 효과적이다.

이와 같이 규산니켈의 생성을 위한 침전속도와 숙성처리의 효율성면에 있어서 탄산소다와 암모니아수가 서로 다른 특성을 보이는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 암모니아수의 주입에 의하여 침전되는 수산화니켈은 비교적 쉽게 결정체를 형성하며 한번 결정으로 석출한 후에는 용액의 pH를 높여서 숙성처리를 하여도 담체인

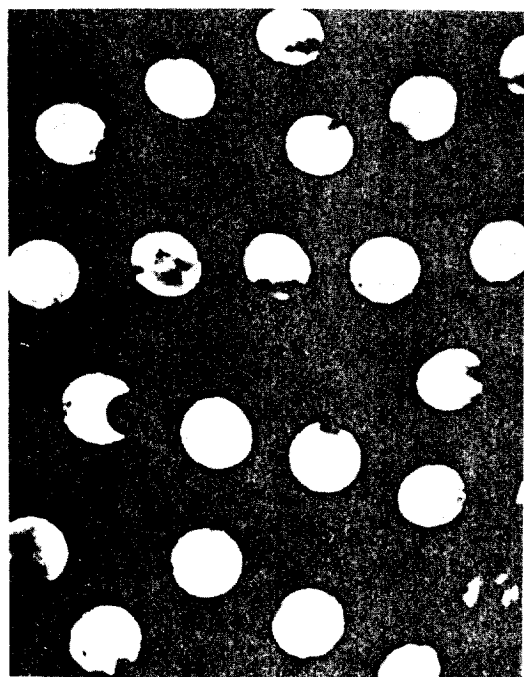


**Fig. 7.** XRD patterns of catalyst samples prepared by injecting ammonium hydroxide at 90°C for 24 hours (Sample 1), for 2 hours followed by aging for 22 hours under the solution pH of 7 (Sample 2) or under the pH of 8 (Sample 3). The precipitated samples (a) have been calcined in air at 500°C for 5 hours (b).

실리카와 쉽게 반응을 하지 않는다. 이에 비하여 탄산소다로 침전시킨 탄산니켈은 결정성이 낮고 비교적 반응성이 높기 때문에 침전 후에도 용액의 pH를 높게 유지하면 담체인 실리카와 반응을 하여 규산니켈을 형성한다.

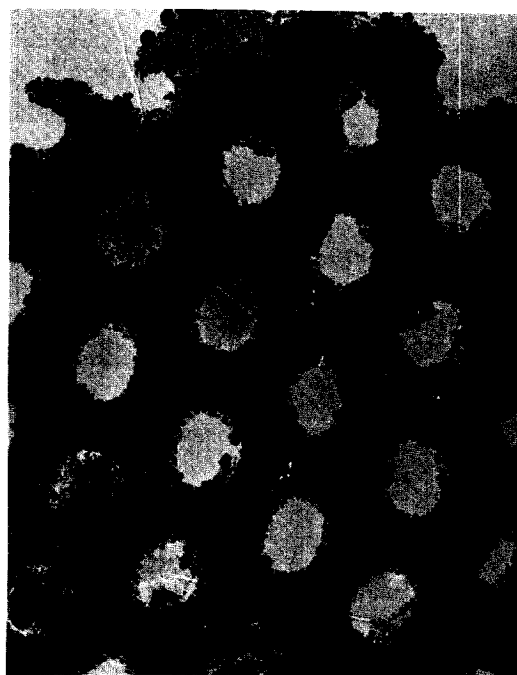
침전되는 수산화니켈과 탄산니켈의 결정성 차이는 앞에서 보인 이들의 XRD 결과에서 수산화니켈은 예리한 봉우리들을 보인 반면에 탄산니켈은 매우 완만한 봉우리를 보인 사실로부터 알 수 있다. 한편, 수산화니켈보다는 탄산니켈이 담체인 실리카와 잘 반응하는 사실은 Fig. 3에서 탄산니켈을 2시간 동안에 침전시킨 촉매가 Fig. 1에서 수산화니켈을 4시간 동안에 침전시킨 촉매보다 XRD 결과에서 규산니켈의 봉우리가 큰 점으로부터 알 수 있다.

이상의 결과를 다시 정리하면 다음과 같다. 암모니아수를 침전제로 사용하는 경우에는 침전제의 주입속도를 느리게 하여 수산화니켈의 침전시간을 길게 하는 것이, 그리고 탄산소다를 침전제로 사용하는 경우에는 침전시간보다도 침전 후에 용액의 pH를 높게 유지하면서 장



Sample A  
( $\times 20,000$ )

1.0  $\mu\text{m}$



Sample B  
( $\times 20,000$ )

**Fig. 8.** TEM (Transmission Electron Microscope) of fresh kieselguhr (Sample A), and of 40% Ni/kieselguhr catalyst (Sample B) prepared by precipitation method.

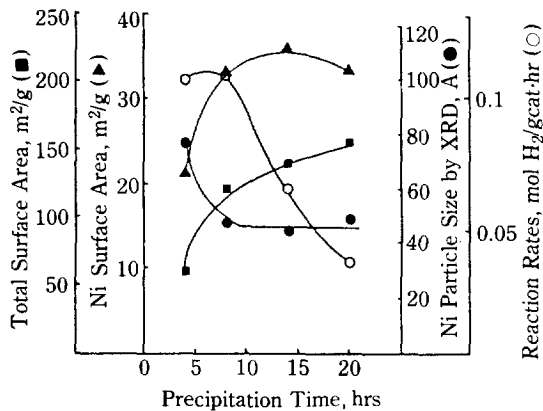


Fig. 9. Properties of the catalyst samples prepared by injecting sodium carbonate solution at 90°C.

시간 숙성처리를 하는 것이 제조된 촉매 중에 규산니켈의 생성량을 높이고 또한 환원 후에 작은 니켈입자를 얻는 데 유리하다.

### 3-4. 규산니켈에 의한 촉매의 표면적 및 반응특성의 변화

규산니켈은 환원된 촉매 중의 니켈입자를 작게 해주는 효과 외에도 촉매의 총 표면적을 크게 증가시킨다. 이것은 침전과정에서 니켈 이온이 담체인 실리카와 반응하여 규산니켈을 생성하면서 담체의 표면을 거칠고 불규칙적으로 만들기 때문이다. 실제로 규산니켈이 많이 생성된 촉매의 현미경사진 (Fig. 8)을 보면 촉매의 기공표면이 거칠어지면서 기공입구가 좁아지는 현상을 확인할 수가 있다.

Fig. 9에서는 침전제의 점적시간을 조절하며 제조한 촉매들의 특성을 보이고 있다. 앞에서 밝혀진 바와 같이, 점적시간이 길어서 규산니켈의 생성량이 증가하면 촉매의 총 표면적은 증가하고 니켈입자의 크기는 작아지지만, 그대신 니켈의 환원도가 감소하여 니켈의 표면적은 점적시간에 따라 최대값을 보이며 변화한다. 한편, 이 촉매들을 사용하여 불포화지방산의 수소화반응을 시키면 Fig. 9에서 보는 바와 같이 촉매들의 반응활성이 점적시간을 10시간 이상으로 하여 제조한 경우에 크게 감소하는 현상을 보인다. 이것은 담체의 표면에 규산니켈이 생성되면서 촉매기공의 입구가 좁아지고 이에 따라 불포화지방산과 같이 큰 반응물이 촉매기공 내부로 확산해 들어가기가 힘들어지기 때문이다. 이와 같은 결과는 이미 Coenen과 Linsen[6]에 의해 관찰되

었으며, 기공이 25Å 이하일 때는 니켈 표면에 상관이 없이 불포화지방산의 수소화반응 활성이 없는 것으로 보고하였다.

## 4. 결 론

실리카에 담지된 니켈촉매를 침전법으로 제조하는 경우에 침전조건에 따른 촉매특성의 변화를 살펴보았다. 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 촉매 중에 생성되는 규산니켈의 양을 높이기 위하여는 침전용액의 온도와 pH를 높게, 그리고 침전제의 점적속도를 느리게 하는 것이 좋다.
2. 침전제로는 암모니아수보다는 탄산소다를 사용하는 경우에 같은 침전조건에서 규산니켈이 많이 생성된다.
3. 탄산소다를 침전제로 사용하는 경우에는 침전제를 빨리 주입한 후에 용액의 pH를 높게 유지하면서 장시간 숙성처리를 하는 것이 규산니켈을 많이 생성하지만, 반대로 암모니아수를 침전제로 사용하는 경우에는 침전제의 주입속도를 느리게 해서 침전시간을 길게 유지하는 것이 규산니켈을 많이 생성한다.
4. 촉매 중에 규산니켈이 생성되면 촉매의 총 표면적은 증가하고 니켈입자의 크기는 작아지며 환원된 니켈의 면적은 최대치를 보이면서 변화한다. 한편, 규산니켈의 생성으로 인하여 촉매기공의 입구가 작아져서 불포화지방산과 같이 큰 분자가 기공 내부로 확산하는 현상이 억제된다.

## REFERENCES

1. Moss, R.L.: "Experimental Methods in Catalytic Research, Vol. II", by Anderson, R.B. and Dawson, P.T. (eds.), Academic Press, N.Y., p. 43, (1976).
2. Coenen, J.W.E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 43 (1986).
3. Morikawa, K., Shirasaki, T., and Okada, M.: *Adv. Catal.*, **20**, 98 (1969).
4. van Dillen, J.A., Geus, J.W., Hermans, L.A.M., and van der Meijen, J.: Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis, London, July, p. 677, (1976), The Chemical Society, London (1977).
5. Hermans, L.A.M. and Geus, J.W.: Proceedings of the 3rd International Congress on the Scientific Bases of Catalyst Preparation, Elsevier, Amsterdam, p. 113, (1979).



6. Coenen, J.W.E. and Linsen, B.G.: "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis", Linsen, B.G. (ed.), Academic Press, N.Y., p. 472, (1970).
7. Al-Ubaid, A.S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 790 (1988).
8. Stiles, A.B.: "Catalyst Manufacture", Marcel Dekker, N.Y. (1983).