

제 4 장 촉매 제조법

공업적인 촉매 제조는 여러 가지 방법과 출발 물질이 가능: 제조 비용과 얻어지는 촉매의 물리적, 화학적 특성의 균형에 의해 제조 공정 선정.

촉매제조법

- 재현성과 원하는 물성을 얻기 위해 확립이 필요함.
- 설사, 제조법과 촉매 특성과의 상관관계가 명확하지 않더라도 촉매 제조 절차, 예를 들면, 침전, 세척, 건조, 소성 등의 모든 조건을 명확히 설정, 정리하여 재현성을 확보하는 것이 무엇보다 중요함.

촉매 제조시 고려되어야 할 물리적 특성들

1) 비표면적

- 고표면적이 바람직: 다공성 구조가 필요
- 반응속도와 확산을 상대적으로 평가할 필요 있음. 예를 들면, 매우 빠른 반응의 경우, 큰 구경을 갖는 촉매가 바람직 함.

2) 안정성

- 열적 안정성, 열충격성, 피독 안정성
- 재생시의 안정성

3) 기계적 특성: 마모성 등

4) 입자 크기

- 유동층 반응기: 상한은 과도한 carryover가 없을 정도가 되어야 하고, 하한은 유동과 확산 지배 영역이 되지 않을 정도가 되어야 함.
- 슬러리 반응기: 너무 크면 분산이 어렵고 단위 질량당 효율이 낮아지며, 너무 작으면 분리, 제거, 회수에 어려움이 있음.

촉매의 겉표면적

일반적으로 다공성 촉매의 겉표면적은 무시할 정도로 작다. 확산 저항이 무시되는 경우, 입자 크기의 변화는 단위 체적당 반응성에 영향을 주지 않음.

(주) 구형 입자의 경우,

$$S/W = 4\pi r^2 / (4/3\pi r^3 \rho) = 3 / pr = 6 / dp$$

만일, $d = 20 \mu\text{m}$, $\rho = 1$ 이라면,

$$S/W = 0.3 \text{ m}^2/\text{g} \text{ (겉표면적)}$$

- $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도인 알루미나 촉매, $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 이르는 활성탄 등과 비교할 때 겉표면적의 기여는 미미함.

고정상 촉매

- 직경은, 1.5~10 mm
펠릿은 $L/D = 1$ 정도
압출형(extrudates)은 3~4.
- 확산이 문제가 되는 경우에는 고리 형태나 구멍이 있는 형태가 쓰임 (Fig. 4.2 참조).

- 확산의 영향을 줄이기 위해 입자 크기를 작게 하는 것이 유효할 수 있으나, 압력 강하가 문제될 수 있음 (직경 1~2 mm 이하의 경우).

Trickle-bed 반응기

- 액상의 분산을 좋게 하기 위해 압력강하가 큰 것이 좋을 수 있음.
- 확산이 문제가 되지 않는 경우, 촉매양을 가능한 한 늘려 반응속도를 최대화하는 것이 바람직함.

촉매의 형상

- 공극률은 촉매의 형상으로도 조절 가능.
- 촉매 형상 결정시 고려할 점
 - 활성과 선택성의 최대화
 - 확산 저항의 최소화
 - 기공 막힘 저항의 최대화
 - 압력강하의 최소화
 - 뛰어난 젖음성 특성
 - 가격, 기계적 강도, 마모성 등도 고려
 - 반응특성에 맞추어야 함.
일반적으로 고온, 고압 반응의 경우 압력강하가 적은 것이 바람직.
- 압출형(extrudate)
 - 단면이 세잎 또는 네잎 클로버형으로, 표면/체적비가 크고, 확산 저항이 작음.
 - 서로 맞물림에 의한 압력 강하를 최소화하기 위해 비틀림형이 사용되기도 함 (Fig. 4.5).

4.1 일반적 촉매 제조법

일반적으로 촉매는 다음의 순서에 의해 제조됨

- 침전 또는 담지에 의한 촉매 성분 도입
- 성형: 크기와 형태 결정
 - 기공 크기와 그 분포 결정됨.
 - 대형 기공의 경우, 나무가루나 셀룰로오스 등을 첨가하여 차후에 태워 없애으로써 제조 가능함.
- 활성화: 소성 또는 분해를 위한 가열
 - 금속 촉매의 경우 환원이 필요

침전법과 담지법

- 침전법
 - 균일한 혼합이 가능, 활성종의 분포가 균일, 크기나 형태의 조절이 비교적 쉬움. 그러나, 둘 이상의 금속 혼합물의 경우 각각의 침전속도가 달라 문제시 됨. 이 경우 pH 조절이 중요함.
 - 20-40 wt% Ni이나 Co와 같이 높은 담지량의 base metal 담지에 많이 사용됨.

- 담지법

- 기공성 담체와 용액과의 접촉, 건조, 활성화에 의해 제조
- 크기와 형태는 담체의 크기와 형태를 유지
- 침전법에 비해 간편함
- 1 wt% 정도의 귀금속담지의 경우 많이 사용됨.

4.2 침전법

4.2.1 침전

- 금속염의 수용액에 알칼리 또는 ammonium hydroxide, ammonium carbonate 수용액을 첨가하면 불용성의 metal hydroxide 또는 metal carbonate 생성
- 가열하면 산화물이 얻어짐.
- 금속염은 입수하기 쉬운 정도, 용해도를 고려하여 선정. 부산물의 유독성도 고려하여 결정함.
- Nitrate 사용시는 생성되는 NOx, chloride 사용시는 HCl의 생성 등에 주의.
- 유기염도 잘 사용됨.
- 결정 생성의 경우, 결정의 크기는 온도, 휘저음, 숙성 등에 영향을 받음.
- 다성분 촉매의 경우, 순차적인 침전에 비해 공침법이, 촉매 크기를 작게 하며 표면적을 크게 할 수 있음.

4.2.2 성형

- 유변 특성이 중요
- 강도, open-pore 구조, 활성, 가공성, 비용 등을 고려해야 함.
- Pelletizing
 - Die 사용, 윤활제와 바인더 사용
 - 바인더로는 가격이 싼 점토가 주로 사용되나 이온 교환능을 지니고 있어 주의를 요함.
- Extrusion
 - 반죽 형태로 제작, 국수를 뽑듯이 제조.
 - methyl cellulose, polyols, stearates, clay, colloidal silica 또는 alumina 등을 첨가하여 적절한 유변특성을 부여함.
- Skin effect
 - Pelletizing과 extrusion의 경우, 표면에 작용되는 압력에 의해 표면의 기공이 내부의 기공보다 작아지게 됨. 확산이 반응속도를 지배하게 됨. 이 경우, 건조나 소성시 가스 배출에 의해 또는 die의 적절한 변형을 통해 skin effect를 줄이는 것이 필요.
- 구형 촉매 제조
 - spray-drying법: 슬러리나 용액을 스프레이-건조함으로써 미세한 구형 촉매 제조가 가능함.
 - Continuous rotating granulator: 작은 입자크기의 분말과 용액을 분무하여 그래놀을 생성시킨 후, rolling하여 snowballing effect에 의해 입자를 성장시킴. 원심력과 고안된 장치에 의해 일정 크기 이상의 입자만 자동

으로 배출시킴. 큰 기공 체적을 가지나 기계적 강도는 낮음.

- 작은 구형 촉매의 제조에는 액상의 원료를 서로 섞이지 않는 액체를 통해 falling 또는 rising시키며 침전 또는 응고시켜 얻을 수 있음.
- Shell catalyst
 - 담체 표면을 일부분 활성종이 덮는 경우
 - o-xylene을 무수후탈산으로 전환시키는 반응과 암모니아에 의한 NO_x의 SCR(selective catalytic reduction)의 촉매로 사용되는 V₂O₅/TiO₂ 촉매가 그 예.
- 그래놀 촉매
 - 성형 처리가 어려운 촉매의 경우, 그라인딩, 스크리닝에 의해 그래놀 형태의 촉매를 얻을 수 있음.
 - 이 방법은 손실이 많고 재현이 어려우며 압력강하가 클 수 있음.
 - 또한 그라인딩시 thermal effect에 의해 파괴될 수 있는 물질도 있어 주의를 요함.

4.2.3 소성

- 목적

- 1) 바인더, 윤활제 등 불필요한 물질의 제거
- 2) 최종 성분으로 불필요한 휘발성, 불안정 음이온과 양이온들의 제거
- 3) 최종 생성 촉매의 강도 증가를 위해 가열에 의해 약간의 신터링을 유발
- 4) 금속 촉매 환원전의 산화
- 5) 다성분계 촉매의 경우, 가열에 의해 각성분의 확산이 촉진됨으로써 결정화 또는 균일화 향상

- 결정화등의 목적을 제외하면, 일반적으로 실제 공장 조업 온도보다 20-30℃ 높은 온도에서 수행. 실제 조업시 촉매의 변형을 사전에 예방함.

- 소성시 발열반응에 의한 hot spot 생성을 막기 위해 온도상승 속도를 느리게 하거나 촉매층을 얇게 하여 소성 수행.

- 담체와의 반응에 주의 필요

- 반응 또는 고용화
- 500-600℃의 온도에서, 실리카 담체는 금속과 거의 반응하지 않음.
- 이 온도에서 γ -Al₂O₃는 2가 금속과 반응하여 활성이 없는 MAI₂O₄ 생성 가능.
 - γ -Al₂O₃는 유사 스피넬 구조를 갖고 있어 2가 금속 존재시 고용에 의해 보다 안정한 스피넬 구조로 변하려는 성질을 갖고 있음.
 - Mn, Co, Ni, Cu 등이 문제시 되기 쉬움.
- 예를 들어, Nickle aluminate가 생성되면, nickle oxide에 비해 환원에 더 높은 온도를 필요로 함으로 과도한 신터링이 발생할 가능성이 존재.
- 이와 같은 고용체 형성이 반드시 나쁜 영향만을 주는 것은 아님. 만일 환원을 신터링이 발생되지 않는 온도에서 수행할 수 있다면, 고용체 형성에 의해 작은 크

기의 고분산 금속 촉매를 얻을 수 있는 경우도 있음.

- 고분산 촉매를 위해서는 첨가제가 효율적일 수 있음.

예를 들면, Ni/Al₂O₃ 촉매에 Mg을 첨가하면, MgO가 NiO 결정 성장을 억제하여 훨씬 작은 입자 크기를 얻을 수 있다. 이 경우 환원에는 다소 높은 온도가 필요하나, 신터링을 고려해도 훨씬 활성이 높은 촉매를 얻을 수 있다.