

ORTHO/PARA 수소의 전환에의 연구

김종팔^{*†}, 이광현^{*}

*동의대학교 화학공학과

Study on the Conversion of Ortho to Para Hydrogen

JONG PAL KIM^{*†}, KWANG HYUN LEE^{*}

**Chemical Engineering Department, Dongeui University,
San 24 Gaya-Dong Busanjin-gu Busan 614-714, Korea*

ABSTRACT

The conversion reaction of ortho to para hydrogen was studied. The percentage of ortho and para hydrogen is mainly dependent on the equilibrium temperature. Because this reaction is known to be accelerated by the catalyst such as nickel-silicate and ruthenium on silica, we focused in the test and development of the catalysts. We studied metal-silicates because they provide high metal dispersion on support. Nickel-silicate, ruthenium-silicate and mixed-silicate were prepared by the coprecipitation method and used in the reaction at the temperature of liquid nitrogen. The conversion was measured by the difference of thermal conductivity between reference gas and sample gas. The activation condition was important and it affected the activities of the catalysts. Nickel-silicate showed high activities. Ruthenium-silicate also showed relative high activities but mixed-silicate showed poor activities.

KEY WORDS : hydrogen(수소), ortho-para conversion(수소전환), catalytic reaction(촉매반응), metal-silicate(금속규소화물)

1. 서 론

본 연구에서 수행하고자 하는 반응은 수소의 Ortho 형에서 Para 형으로의 전환에 이용되는 촉매의 개발에 초점을 두고 있다. 일반적으로 수소 분자는 H₂로서 두 개의 수소 핵이 존재하는데 이

들 핵은 각기 자전을 하고 있다. 여기서 두 수소 핵의 자전 방향에 따라서 서로 같은 방향인 Ortho 형과 서로 다른 방향인 Para 형으로 구별하고 실제 존재하고 있다(Fig. 1).

이러한 두 가지 형태의 수소가 존재한다는 것은 오래 전에 알려졌지만 주로 학문적인 호기심이었다. 그러나 수소의 액화 즉 액체 수소의 제조가 상업화됨에 따라 Ortho-Para 수소 전환이 큰 관심을

[†]Corresponding author : jpkim@deu.ac.kr

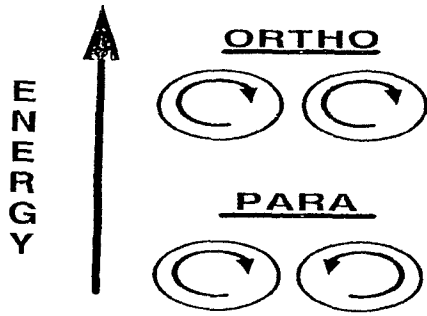


Fig. 1 Description of ortho and para hydrogen according to nuclear spin direction

가져 연구가 많이 수행되었다. 이 두 수소의 분포 비율은 열역학적으로 단지 존재하는 온도에 의해 정하여진다. 극저온인 액체 수소의 온도에서는 거의 모든 수소가 100% Para 형태로 존재한다. 그러나 상온에서는 평형 조성이 75% Ortho 형과 25% Para 형의 비로 존재한다. 대략 액체 질소 온도에서는 50% Ortho - 50% Para의 평형 조성을 나타낸다. 이들의 온도에 따른 평형 조성은 Fig. 2에 나타내었다.

그런데 온도를 낮춤으로써 새로운 평형 조성으로 바뀌는 데는 촉매로 가속시키지 않으면 매우 느리게 바뀌게 된다. 그러나 문제는 이들 두 형태의 수소의 에너지 차이가 매우 높아 수소 몰 당 0.338 kcal/mol을 나타낸다. 액체 수소 온도에서 수소 액체의 기화열은 몰당 0.213 kcal/mol 이기 때문에 수소의 기화열 보다 높다. 즉 Ortho가 Para로 변할 때는 열을 내놓고 반대로 Para가 Ortho형으로 바뀔 때는 열을 흡수하여 주위의 온도를 낮추는 역할을 한다.

그래서 수소를 액화시킬 경우 처음으로 생성된 액체 수소는 75% Ortho - 25% Para 형태로 존재하게 되는데 이를 그냥 두면 Ortho 형이 Para 형으로 바뀌면서 열을 내놓기 때문에 액화된 수소가 다시 기화된다. 즉 서서히 Ortho가 Para로 바뀔 때 따라 시간이 많이 지나면 전체 액체 수소의 40% 이상이 기체 수소로 바뀌게 되어 액체 수소가 그냥 액체로 존재할 수 없게 된다. 그래서 액체 수소

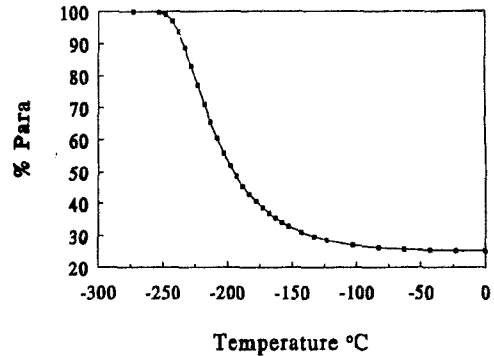


Fig. 2 Equilibrium composition of ortho and para hydrogen dependent on temperature

의 경제적인 저장 등을 위하여서는 가급적 존재하는 Ortho 형태를 Para로 바꾸어 주어야 한다. 그래서 본 연구에서 촉매를 이용하여 Ortho를 Para로 쉽게 빨리 바꾸도록 하는 방법을 연구하고 있다. Para 형을 급히 Ortho 형으로 바꾸는 촉매 반응의 경우에는 많은 주위의 열을 흡수해야 하므로 냉각기로도 이용될 수 있다.

촉매에 의한 Ortho-Para 혹은 Para - Ortho 경우 촉매가 열역학적 에너지 장벽을 낮춤으로써 느린 반응을 빠르게 진행시킬 수 있다. 촉매는 자기적 모멘트의 성질을 보임으로써 수소 핵의 핵 자전 방향을 바꾸는 것으로 보고되고 있다¹⁻²⁾. 그래서 Ortho에서 Para로의 반응 속도를 급격히 상승시키는 효과를 보인다³⁾. 여기서 이 반응은 화학적인 반응이 아니기 때문에 촉매는 일반적인 반응 촉매의 개념과 자기적 성질을 동시에 설명할 수 있는 개념으로 보아야 한다. 즉 촉매는 자성을 가져야 하지만 역시 촉매의 개념인 수소의 흡착 등을 고려할 때 넓은 표면적의 촉매가 필요하다고 사료된다.

그동안 촉매로서 응용된 연구가 많이 진행되었지만⁴⁻⁹⁾ 현재까지 알려지고 이용되고 있는 촉매는 Air Products에서 개발된 침전법으로 제조된 Nickel-Silicate와 Engelhard에서 개발된 Silica에 함침법으로 담지된 Ruthenium¹⁰⁾으로 보고되었다. 그 외에 많은 금속들이 실험되었지만 높은 활성을

보이는 촉매는 보고되지 않았다. 높은 활성을 가진 촉매의 개발이 진행되고 있지만 본 연구에서의 목적은 기존에 보고된 Nickel-Silicate를 제조하여 활성을 확인하고 Ruthenium-Silicate를 제조하여 이의 활성을 실험할 것이다. Nickel과 Ruthenium의 혼합 Silicate도 제조하여 활성을 비교할 것이다. 이들은 모두 침전법으로 제조되어질 것이고 제조 조건에 따른 활성 차이도 비교 되었다.

Ortho에서 Para로의 반응 실험에서 수소 분자가 촉매 표면에 어떤 형태로든 흡착하겠지만 H-H의 결합이 끊어지는 것은 아니기 때문에 해리흡착은 아닐 것으로 보인다. 그리고 수소가 상온에서 수소 액체로 액화되는 과정에서 액체 상태에서 Ortho가 Para로 바뀌어 열을 발생하는 것 보다 액체가 되기 전에 기체 수소를 Ortho에서 Para로 바꾸고 난 뒤 액화하는 것이 훨씬 효과적으로 보이기 때문에 본 실험에서는 Ortho-Para 전환 반응에서 실험 온도의 조건은 대개 -130°C 에서 액체 질소 온도(-196°C) 범위에서 수행되어 촉매의 활성을 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1 촉매 및 촉매의 제조

침전법으로 제조된 Nickel-Silicate와 일반 실리카에 함침법으로 담지된 Ru/SiO₂의 두 종류 촉매가 높은 활성을 보이는 것으로 보고되었다. 본 실험에서는 Nickel-Silicate와 함께 Ruthenium-Silicate를 제조하여 실험에 응용해 보았다. 함침법의 경우에는 금속이 지지체의 표면에만 분산되지만 침전법으로 제조할 때에는 금속의 지지체 내의 분산이 매우 높아지는 것을 알 수 있다. 그래서 이들 Nickel과 Ruthenium의 Silicate 외에 두 금속의 혼합 Silicate도 제조하여 활성을 비교하였다. 촉매들의 활성 비교는 β 값을 비교함으로써 수행되었고 제작된 실험 장치는 Fig. 4에 보였다. 그리고 촉매의 활성 비교에 참고가 되도록 제조된 촉매의 물리적 성질인 표면적과 세공부피를 질소 흡착 장치인 Micrometrics Chemisorb 2700을 사용하여

측정하여 비교하였다. Nickel-Silicate는 침전법(Coprecipitation or Sol-gel technique)으로 제조되었다. 생성된 Silicate의 표면적과 세공부피를 증가시키기 위하여 여러 실험을 거친 후 정하여진 최적의 제조 조건을 정하여 촉매를 제조하였다. 즉 50 ml의 1 M Ni(NO₃)₂ 용액과 50 ml의 1 M Na₂SiO₃ 용액을 두 개의 뷰렛에 채운 후 600 ml 비커에 방울방울 떨어뜨린다. 비커에는 10 g의 NaNO₃를 10 ml의 H₂O와 30 ml의 Ethylene glycol을 섞은 slurry를 미리 담아 놓는다. 때론 Ethylene glycol을 넣지 않고 물만을 이용하기도 하였다. 두 뷰렛에서의 Ni(NO₃)₂와 Na₂SiO₃ 용액을 모두 비커에 섞여진 후 적어도 4 시간 동안 저어주고 난 후 여과지를 이용하여 침전물을 filter한 후 진공 오븐을 써서 60°C에서 밤새 말렸다. 어떤 경우는 걸러진 침전물에 메탄올 혹은 에탄올을 첨가하여 약 16 시간 동안 침전물에 포함되어 있을 불순물을 씻어낸 후 다시 거른 후 말렸다. 본 연구에서는 각 성분 물질들을 섞은 후 침전물이 충분히 재결정 될 수 있도록 충분한 시간 동안 저어 주었다. Ruthenium-Silicate는 RuCl₃·3H₂O를 이용하여 제조하였다. Ruthenium이 Ru⁺³이므로 2/3 M RuCl₃ 수용액 50 ml에 1 M Na₂SiO₃ 50 ml를 각각 뷰렛에 담고 역시 방울방울 섞었다. 그리고 역시 비커에는 10 g의 NaNO₃와 40 ml의 물 혹은 10 ml 물과 30 ml의 Ethylene glycol이 담겨져 있도록 하였다. 모든 화합물 용액을 섞은 후 침전물의 재결정화 등의 효과를 위하여 밤새 저어 주었고 침전물을 거른 후 다시 메탄올 혹은 에탄올로 12 시간 동안 씻어낸 후 다시 걸렀고 이후 진공오븐에서 60°C에서 말려 Ru₂(SiO₃)₃의 침전을 생성시켜 촉매를 제조하였다. 두 금속 Ruthenium과 Nickel의 혼합 Silicate 경우에는 2/3 M RuCl₃ 용액의 Ru과 1 M Ni(NO₃)₂ 용액의 Ni의 금속 몰비가 1:4가 되도록 용액의 부피를 정하고 1 M Na₂SiO₃ 50 ml의 뷰렛과 함께 3개의 뷰렛을 비커에 방울방울 섞었다. 역시 비커에는 10 g의 NaNO₃와 40 ml의 물 혹은 10 ml의 물과 30 ml의 Ethylene glycol이 담기도록 하였다. Ruthenium-

Silicate의 생성 경우에는 NaCl이 생성될 수 있으므로 침전물을 거른 후 메탄올로 잘 씻어 주도록 하였다. Ethylene glycol의 첨가 효과는 생성되는 침전물인 Metal-Silicate의 형태인 촉매의 세공부피를 크게 해주는 효과가 있어 이용되었다¹¹⁾. 실험에서 사용된 시약은 모두 고순도였다.

2.2 Ortho/Para 농도 측정

Ortho 수소와 Para 수소의 양은 두 수소의 열전도도(TCD; Thermal conductivity)의 차이를 이용하여 측정하였다. 두 종류 수소 모두 열전도도가 측정하는 온도에 따라 조금씩 차이가 있기 때문에 측정하는 기체(Ortho/Para 수소)의 온도를 약 40 °C 범위에서 일정하게 유지시켜 측정하였다. 상온에서 매우 고순도인 수소를 이용하였는데 이 수소의 조성은 75% Ortho와 25% Para의 조성을 가지고 있다고 기대된다.

이 조성의 수소를 TCD에서 기준 기체로 이용하고 반응기를 통과하여 Ortho에서 Para로 변화한 수소를 시료 기체로 이용하여 이들의 열전도도 차이를 측정하여 조성을 계산하는데 이용하였다. TCD에서 두 기체 모두 유량을 175 mA 전류에서 150 ml/min으로 유지하였다.

Fig. 3에서 보듯이 수소 기체 내의 Para 수소의 조성을 계산하기 위하여 활성이 보고된 Nickel-Silicate 촉매를 Air Products에서 실험한 촉매의 양의 열 배 이상을 반응기에 채우고 액체 질소 온

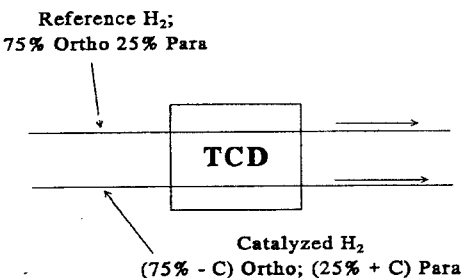


Fig. 3 Schematic diagram for the detection of ortho and para hydrogen compositions

도(-196 °C)에서 반응 실험을 수행하였다. 이 경우 액체 질소 온도에서의 평형 조성이 50% Ortho-50% Para이므로 촉매의 양으로 볼 때 상온에서의 25% Para가 50% Para의 조성으로 바뀌었다고 볼 수 있다. 이 경우 얻어진 TCD에서의 열전도도 차이가 2.5 mV이었다. 이 값은 기준 기체의 25% Para와 반응 후 시료 기체의 50% Para와의 차이로 간주되어 얻어진 2.5 mV가 %Para의 양에 선형으로 비례한다고 가정하면 1% Para의 전환에 대하여 0.1 mV로 간주 할 수 있다. 즉 만약에 TCD의 열전도도 차이가 1.2 mV라면 12%의 Para가 생성되었다고 간주 할 수 있어 25 더하기 12인 37%의 Para의 함량이라고 볼 수 있어 촉매 반응 후의 %Para를 계산 할 수 있다.

2.3 촉매의 반응장치

촉매 반응 장치의 간략한 형태는 Fig. 4에 보였다. 촉매 반응 실험은 먼저 제조된 촉매의 전처리를 수행하였다. 고순도의 헬륨 혹은 수소를 촉매를 통하여 100 ml/min 정도를 흘리면서 필요하면 600 °C까지 가열하여 전처리를 한 후 식혔다. 이후 반응물인 고순도의 수소를 촉매층을 통하여 흘리면서 액체 질소를 담긴 Dewar에 촉매가 들어 있는 반응기를 담겨 액체 질소 온도에서 반응 실험을 수행하였다. 흘리는 수소의 양은 0 - 30 l/min으로 변화시키면서 수행하였다. 대개 실험에 사용된 촉매의 양은 80 - 100 mg 정도였고 수소의 유량은 16.0 l/min 정도였다.

반응기는 1/4 인치 외경의 스테인레스 스틸 관이(4 인치 길이)가 이용되었다. 이 반응기 앞에 수소의 가열 혹은 냉각의 효율을 높이기 위하여 1/8 인치 외경의 스테인레스 스틸 관(1 피트 길이 정도)가 감겨진 형태로 연결되었고 반응기 내부의 온도를 측정하기 위하여 1/16 인치 외경을 가진 열전쌍(type K)이 내부에 연결되어 Swagelok으로 연결시켜 새는 부분이 없도록 하였다. 사용된 촉매의 크기는 대략 80 mesh 정도였다.

원하는 방법으로의 촉매 전처리가 끝난 후 반응

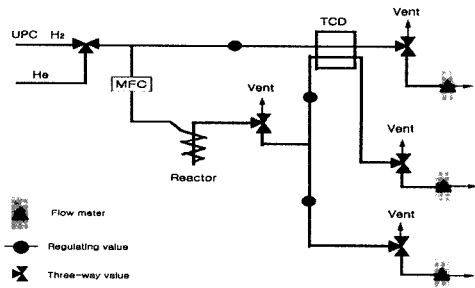


Fig. 4 Reaction apparatus for the catalytic conversion of ortho to para hydrogen

실험은 주로 -196℃(액체질소온도)에서 수행되었다. 촉매 양은 대략 100 mg 정도를 반응기 내에 채우고 실험하였다. 촉매의 양은 전처리 과정 중에 촉매량의 감소를 알기 위하여 반응 실험이 끝난 후에 다시 꺼내어 측정하였다.

2.4 활성 비교 값으로서 β

본 연구에서는 세 종류 촉매의 활성을 비교하는데 실험의 목적을 두었다. 이 활성은 β로 표현하는 값으로 비교하는데 이는 일정량의 수소를 주어진 온도에서 주어진 %Para 조성으로 바뀌는데 필요한 촉매의 양을 비교함으로써 수행하였다. 그래서 단순히 아래의 식으로 표현될 수 있다.

$$\beta = \frac{mg \text{ of catalyst}}{1 \text{ mg of } H_2 / \text{sec}}$$

실제로 반응 온도가 액체 질소 온도인 경우 비교하고자 하는 %Para의 전환율은 가능한 값(50% - 25%)의 70%로 두고 β를 계산하였다. 계산에서 70%로 하는 이유는 일반적으로 촉매 반응에서 100%의 전환을 얻기가 어렵기 때문이다. 여기서 β값이 작을수록 동일 활성에 작은 량의 촉매가 필요하므로 촉매활성이 높다고 볼 수 있다. 본 실험에서 수행한 식은 70% 전환 조건에서 수학적으로 아래와 같이 계산 될 수 있다.

$$\beta = \frac{(\text{촉매질량}) * (\%Para H_2 \text{ possible}) * 70\%}{(\text{수소질량/sec}) * (\%Para H_2 \text{ converted})}$$

실험적으로 다시 수식을 정리하면 아래 식과 같이 쓸 수 있다.

$$\beta = \frac{\text{촉매질량} (mg)}{\text{수소질량유속} (mg/sec)} * \frac{0.1 (mV/\%para) * 25\%para}{(\text{reading } mV)} * 0.7$$

위 식과 같이 β값을 계산할 수 있는데 여기서 수소의 질량 유속은 22.2 mg/sec로 고정시킨다. 이 값은 대략 16 l/min의 수소 유량인데 이 중에 0.34 l/sec는 TCD로 가서 반응 후 시료 기체로서 기준 기체와의 열전도도 차이를 측정하게 된다. 본 실험에서는 주로 액체 질소 온도에서 실험이 수행되어 활성이 비교되지만 다른 온도 즉 조금 높은 온도에서의 β값은 전환 가능한 %Para 수소의 양이 달라 계산이 달라진다. 만약에 -160℃에서라면 평형 조성이 34 %Para와 66 % Ortho이므로 가능한 %Para 전환율은 (34 - 25)인 9% Para가 최대 가능한 %Para로의 반응이다. 이 경우 β는

$$\beta = \frac{\text{촉매질량} (mg)}{\text{수소질량유속} (mg/sec)} * \frac{0.1 (mV/\%para) * 9\%para}{(\text{reading } mV)} * 0.7$$

로 표현되어야 한다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 세 종류의 촉매가 제조되어 반응 실험에 이용되었다. 이들은 Air Products에서 제시한 Nickel-Silicate와 Engelhard에서 제시한 Ru/SiO₂를 Silicate 형태로 제조한 Ruthenium-Silicate 그리고 Nickel과 Ruthenium의 혼합 Silicate가 제조되어 실험에 이용되었다. 촉매 제조

과정에서 Ethylene glycol을 첨가하였을 때 제조된 금속 Silicate의 세공 부피가 첨가하지 않았을 때 보다 증가해서 모든 촉매 제조 시 물과 Ethylene glycol의 비를 부피 비율 1:3으로 고정하였다. 그리고 침전시키기 위한 용액의 농도도 모두 1 M로 고정하였고 Ruthenium 경우에 2/3 M로 하여 침전시켰다. 그리고 두 용액을 섞어 침전이 생긴 후 침전이 재결정을 하는데 도움을 주기 위하여 12 시간 정도 혼합하였다. 이는 4 시간을 섞었을 때 보다 12 시간 섞었을 때 β 값이 20에서 19 이하로 감소하였기 때문에 혼합 시간의 증가가 촉매 활성에 도움을 주고 있음을 알 수 있다. 반응 실험은 모두 -196°C 에서 수행하였고 이로부터 TCD의 mV를 측정 한 후 β 값을 계산하여 활성을 비교하였다. 각 촉매에 대하여 3번씩 제조하여 반응 실험을 수행하였고 이들의 표면적과 세공부피의 결과는 Table 1에 비교하였다.

결과로 Nickel-Silicate의 경우가 표면적과 세공 부피가 조금 크게 나타나고 있기는 하지만 큰 차이는 보이지 않고 있음을 알 수 있다.

반응 실험에서는 촉매를 반응기에 채운 후 촉매를 활성화시켰다. Nickel -Silicate 경우에 헬륨을 20 ml/min 정도로 흘리면서 150°C 에서 4 시간 동안 가열하였을 때 -196°C 에서 반응시킨 결과 β

값이 20 정도였다. 12 시간 정도 가열하였을 때에는 β 가 24로 증가하여 촉매 활성이 오히려 감소하고 있음을 알 수 있었다. 반면 활성화 온도를 275°C 로 상승 시킨 후 2 시간 정도 가열하였을 때는 β 가 16.0로 나타나 반응 활성이 증가하였다. 그래서 이 조건에서 활성화 했을 경우 최고의 반응 활성을 보였기 때문에 반응 실험의 최적 조건으로 보고 모든 촉매에 대하여 이 조건으로 활성화시킨 후 반응 실험을 수행하였다. 이 활성화 과정은 촉매에서 탈수과정이 생겨서 수소의 촉매 접근성을 높여 촉매 활성을 증가시켰다고 볼 수 있다. 더구나 촉매 활성의 증가 뿐 아니라 촉매의 질량이 탈수 과정 결과 감소되었기 때문에 β 값도 감소하였다고 볼 수 있다.

헬륨 대신에 수소를 이용하여 275°C 에서 2시간 정도 전처리 하였을 경우 β 값은 비슷하게 얻어졌으나 활성화 시간이 길어졌을 경우 β 값이 매우 증가하였다. 즉 275°C 에서 2시간 정도 활성화 시켰을 경우에는 헬륨과 수소의 차이가 별로 없어 탈수 과정 외의 효과는 별로 없었다고 보여진다. 그러나 수소를 장시간 흘릴 경우 활성화 시간이 길어지면 금속이 환원되어져 활성이 현저히 낮아지는 것을 알 수 있었다. 즉 수소를 5 시간 정도 흘렸을 때 β 값이 60 이상으로 증가하여 나타났다. 그리고 이 경우 금속 입자가 매우 높게 분산되고 환원되어 공기 중에서 금속 자체가 자연 발화되어지기도 하

Table 1 Surface area and pore volume for the prepared metal silicates

	Surface Area	Pore Volume
Ni-1	320 m ² /g	0.28 cm ³ /g
Ni-2	270	0.31
Ni-3	307	0.33
Ru-1	292	0.247
Ru-2	278	0.24
Ru-3	283	0.23
Ni/Ru-1	237	0.27
Ni/Ru-2	223	0.23
Ni/Ru-3	261	0.24

Table 2 Activation process effect for the activities of metal-silicates

	Activation	β at -196°C
Ni-Silicate	He, 150 ^o C, 4h	20
	He, 150 ^o C, 12h	24
	He, 275 ^o C, 2h	16
	H ₂ , 275 ^o C, 2h	18
	H ₂ , 275 ^o C, 5h	>60
Ru-Silicate	He, 275 ^o C, 2h	17-30
Ni/Ru-Silicate	He, 275 ^o C, 2h	40-80

었다.

Ruthenium-Silicate의 경우에 헬륨을 흘리면서 275°C에서 2시간 정도 활성화 시킨 후 -196°C에서 반응 실험 결과 β 값이 17 - 35 정도로 나타났다. 이 값은 다소 높은 β 값을 보였지만 촉매로의 응용 가능성도 보여 주었다. Ruthenium-Silicate 경우에 금속 분산이 매우 높아져 높은 활성을 기대하였는데 이의 효과는 그렇게 크지 않음을 알 수 있었다. 그리고 반응기를 액체 질소에 담근 후 반응기의 온도가 냉각되어 가는 과정을 보면 -160°C에서 TCD의 mV가 크게 나타남을 알 수 있는데 이 온도에서 β 값을 계산해 보면 3.0-4.0 정도를 보였다. 이 온도에서 %Para의 평균치는 35% 정도이다. 그래서 적은 β 값이 기대 되기는 하지만 다른 온도 조건에 비해 많이 작은 것을 알 수 있다.

Nickel과 Ruthenium의 혼합 Silicate 경우에는 몰 비로 Ni/Ru가 4/1로 하여 제조되었는데 활성화 단계로 헬륨을 흘리면서 2시간 정도 275°C에서 가열 하였을 때 -196°C에서 β 값이 40-80 이상이 측정되어 활성이 높지 않았다. 그러나 반응 온도인 -196°C로 냉각시키는 과정에서 -140°C에서 가장 높은 TCD의 mV 값을 보여 Ruthenium-Silicate와 피크 온도에서 약간의 차이를 보였다. 이 온도에서 계산된 β 값은 별로 의미가 없으나 반응 온도(-196°C에서 -130°C)의 범위에서 온도 의존성이 다소 다르다는 것을 알 수 있었다.

Nickel-Silicate는 예상된 대로 다소 높은 활성을 보였다. Ruthenium-Silicate도 실험 조건에 따라 활성이 다소 높게 나타났으나 Nickel-Silicate보다 활성이 높지는 않았다. 그러나 혼합 Silicate의 경우는 활성이 오히려 낮게 나타나 응용 가능성은 거의 없는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존에 알려진 촉매인 Nickel-Silicate를 제조하고 액체 질소 온도에서 반응 실험을 수행하여 이 촉매의 활성을 확인하였다. 그리고 금속 Silicate 경우에 금속의 분산이 매우 높기

때문에 Ortho/Para 수소 전환 반응에 활성이 보고된 Ru/SiO₂ 대신에 Ruthenium-Silicate를 제조하여 실험 해 본 결과 활성이 Nickel-Silicate보다 높지 않았다. 즉 Ruthenium의 경우 금속의 분산 효과가 크지 않음을 알 수 있었다. 그리고 두 금속의 혼합 Silicate를 제조하여 실험 해 본 결과 이 혼합 금속 촉매는 활성이 오히려 낮게 나와 금속들의 혼합 효과는 없는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) R. Stevenson, "A mechanism for the para-ortho conversion of hydrogen by diamagnetic substances", J. Catal., Vol. 79, 1983, pp. 218-221.
- 2) F. H. Van Cauwelaert and W. K. Hall, "Studies of the hydrogen held by solids: The ortho-para conversion over a transition alumina", Trans. Faraday Soc., Vol. 66, 1970, pp. 454-468.
- 3) R. B. Scott, F. G. Brickwedde, H. C. Urey and M. H. Wahl, "The vapor pressures and derived thermal properties of hydrogen and deuterium", J. Chem. Phys., Vol. 2, 1934, pp. 454-464.
- 4) J. A. Arias and P. W. Selwood, "The activation of yttria, lutetia, and ytterbia for the ortho-para hydrogen conversion", J. Catal., Vol. 33, 1974, pp. 284-288.
- 5) D. D. Eley, H. Forrest and R. Rudham, "Parahydrogen conversion of neodymium and dysprosium oxides", J. Catal., Vol. 34, 1974, pp. 35-40.
- 6) P. W. Selwood, "Extrinsic field conversion of parahydrogen over the rare earths", J. Catal., Vol. 19, 1970, pp. 353-359.
- 7) P. W. Selwood, "The effect of a weak magnetic field on the rare earth catalyzed parahydrogen conversion rate", J. Catal., Vol. 22, 1971, pp. 123-129.

- 8) C. P. Madhusudhan and P. W. Selwood, "Extrinsic field effect and absolute para-hydrogen conversion rate on lutetia", J. Catal., Vol. 45, 1976, pp. 106-109.
- 9) R. Rudham, A. D. Tullett and K. P. Wagstaff, "Low-temperature parahydrogen conversion on X-zeolite containing paramagnetic cations", J. Catal., Vol. 38, 1975, pp. 488-490.
- 10) I. D. Gay, "Highly disperse ruthenium -silica catalysts", J. Catal., Vol. 80, 1983, pp. 231-234.
- 11) A. B. Stiles, "Catalyst supports and supported catalysts", Butterworths, Boston, 1987.
- 12) J. R. Anderson and M. Boudart, "Catalysis(Science and Technology)", Springer-Verlag, Berlin, Vol. 6, 1984.