

겟사이트를 원료로 한 고온촉매용 담체의 제조 II. 비정질 알루미나의 담체 전구체로서의 특성

김성연 · 김연식

서울대학교 공과대학 금속공학과
(1995년 10월 6일 접수)

Preparation of High-Temperature Catalytic Support from Gibbsite II. Properties of Amorphous Alumina as Precursor of Catalyst Support

Seong-Yeon Kim and Yeun-Shik Kim

Dept. of Metallurgical Eng., Seoul Nat. Univ.
(Received October 6, 1995)

요 약

촉매담체용 γ -알루미나의 전구체인 비정질 알루미나(AA)를 새롭게 고안된 합열상로에서 처리하여 얻어 이것의 특성을 살펴보았다. 이 알루미나의 미세구조 및 공극구조에 대해서 주사·투과 전자현미경으로 조사하였다. AA는 입자크기 45~60 Å, 입자간 거리 9~12 Å의 미세구조를 띠고 있었다. AA가 물과 반응할 때 표면형상이 변하고 내부에서 침상형 베미트가 생성되어 석형체의 강도에 기여하였다. 분말 및 석형체의 공극분포에 대해서도 조사하였고 암모니아 TPD 실험에 의해 산점의 존재 및 불순물(Na)의 영향을 살펴보았다. 그리고 흡습제로서의 성능도 조사하였다.

ABSTRACT

Amorphous alumina (AA), the precursor of γ -alumina for catalyst support, was made in the newly designed ball filled heating column. Some properties of AA as precursor were investigated. In observation of microstructure and pore structure of AA and its derivatives, scanning electronic microscope (SEM) and transmission electronic microscope (TEM) were used. It was found that the width of one particle in AA was 45~60 Å and the average distance among the particles ranged 9~12 Å, which suggested a micropore structure. When AA was reacted with water, the shape of the surface was found to be altered and acicular boehmite was formed inside AA, which contributed improved formability. Pore distribution was evaluated for the three samples of AA, ground and granulated lump, and La_2O_3 coated alumina. Acid sites were quantitatively determined by ammonia TPD method and the effect of impurity of Na on acid sites was discussed. Water adsorption capacity was evaluated in terms of a desiccant.

Key words: Amorphous alumina, Pore size, Hydration, Formability, Acid site, Desiccant

1. 서 론

배기가스 정화, 석유화학, 화학공업 등에서 각종 반응을 매개하는 촉매는 보통 넓은 표면적을 갖는 담체위에 고루 분산시킨 상태로 만들어 사용하고 있다. 이때 담체는 고가인 촉매의 사용량을 줄이고 성능을 좋게 하는 역할을 한다. 담체에는 활성 알루미나가 가장 흔하게 이용되고 있다. 활성알루미나 중에서 γ/η 알루미나는 우수한 표면화학적 활성을 보이므로 촉매용 담체로서

가장 적합하여¹⁾ 그 수요의 약 50%를 차지하고 있다²⁾.

담체용 γ 알루미나는 의사베미트(pseudo-boehmite)를 소성하면 얻어지며, 구형이나 펠렛 혹은 분말의 형태로 사용된다. 의사베미트는 공업적으로 급속탈수법²⁻⁷⁾, 중화법⁸⁾, 알콕사이드법⁹⁾으로 얻어지며, 각각의 방법에 따라 품질과 가격에서 큰 차이가 있게 된다. 즉 급속탈수법은 비용상 저렴하나 그 산물의 석형성이 떨어져서 원료 겟사이트에 내재된 0.3~0.5 wt%의 Na를 제거하기가 어려우므로 순도를 개선하는데 어려움이 있

다⁷⁻¹⁰⁾. 중화법과 알콕사이드법에 의하면 각각 0.02~0.04 wt%Na와 <0.00 3wt%Na의 낮은 소다함량의 알루미늄을 제조하는 것이 가능하고, 성형성이 우수하다. 그러나 중화법은 다단공정과 많은 약품사용으로 인해 비용이 상승하며, 알콕사이드법의 경우 비용이 더욱 높다.

급속분해법이 위의 두가지 문제점을 가지고 있으나 비용이 저렴하여 공업적인 견지에서 주목받고 있다. 최근 저자는 비정질 알루미늄의 생성기구를 고찰한 바 있으며¹¹⁾, 비정질 알루미늄의 수율을 높이는 데에는 고온(>830°C) 유동상보다는 저온(<600°C) 합열상이 더 효과적이라고 보고하였다¹²⁾.

즉 합열상에서는 유동상에서보다 열용량이 크고 체류시간이 길기 때문에 낮은 온도에서 집사이트를 열분해시킬 수 있어 비정질체의 결정화에 의한 손실을 피할 수 있었다¹²⁾. 또한 집사이트가 30초 이내에 완전히 분해되면 χ 알루미늄의 생성량을 무시할 수 있으므로¹³⁾ 다소 체류시간이 긴 합열상이 비정질 알루미늄의 제조에 적절한 장치라 할 수 있다. 비정질 알루미늄은 재수화(rehydration) 현상에 의해 성형이 가능하고, 성형후 조절하소에 의해 γ 알루미늄으로 되기 때문에 담체의 전구체로 사용할 수 있게 된다.

본 연구에서는 합열상에서 급속분해에 의해 얻어진 비정질 알루미늄이 담체의 전구체로서 적절한 지를 알기 위해 몇몇 기초성질들을 조사하였다. 즉 분해산물의 형상과 미세구조, 수화 및 성형특성, 공극분포 및 공극부피, 산점분포, 흡습능력 등에 대해서 조사하였다.

2. 실험

베이어 집사이트(日本 昭和電工(株))를 합열상에서 급속탈수시켜 제조한 비정질 알루미늄을 출발물질로 삼았다.

분해산물의 결정상과 미세구조, 비정질 알루미늄의 수화시 나타나는 조직의 변화는 주사전자현미경(SEM : JEOL-JSM35)과 투과전자현미경(TEM : Philips CM300)으로 관찰하였다. SEM 시편은 분해산물을 그대로 혹은 마노절구(agate mortar)에서 간 후 준비하였다. TEM 시편은 agate mortar에서 잘 간 분말을 에탄올에 분산시키고 이것을 탄소막이 입혀있는 있는 Cu 망(Cu mesh)에 얹은 후 건조하여 준비하였다.

성형체의 공극분포는 N₂ BET법(Micromeritics Instrument Corporation : ASAP 2000)의 흡착/탈착곡선으로부터 계산하였다.

알루미늄의 산점(acid site) 특성의 조사에는 암모니아

TPD(Temperature Programmed Desorption)법^{13,14)}을 이용하였다. 시료인 알루미늄 약 0.2 g을 석영관 내에 충전하고, 5 ml/min의 헬륨기체를 흘리면서 10°C/min의 승온속도로 500°C까지 승온시켰으며, 30분간 추가가열하여 화학흡착된 성분들(CO₂, H₂O)을 제거하였다. 알루미늄을 상온까지 냉각시키고 암모니아 기체 20 ml를 서서히 주입하여 충분히 흡착시켰다. 이렇게 TPD 준비를 완료한 후 분당 20°C로 승온시키면서 30 ml/min의 헬륨가스를 흘려 배출되는 기체의 열전도도 변화를 기록하여 탈착되어 나오는 암모니아를 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 형상 및 미세구조

3.1.1. 주사전자현미경 관찰

급속탈수시켜 얻은 비정질 알루미늄 분말을 아무런 처리 없이 바로 주사전자현미경으로 관찰하였다. 540배율과 6000배율로 관찰한 것을 각각 Fig. 1의 (a), (b)에 나타내었다. (a)에서 보면 급속탈수처리에 의해서는 집사이트의 응집체 형상¹²⁾이 그대로 유지된 채로 탈수가 일어났음을 알 수 있다. 그러나 응집체 내의 한 부분을 확대시킨 (b)를 보면, 전체 외각은 집사이트의 결정립 형태를 그대로 유지하고 있지만, 내부에는 면 사이의 결합력이 작은 벽개면(001)을 따라 많은 벽개가 발생한 것을 관찰할 수 있다. 미소 벽개면간 거리는 60~120 nm였다. 그리고 1~2 μ m 거리를 두고 틈새가 큰 벽개면이 주기적으로 나타났다.

이러한 slit 형태의 벽개면과 아울러 [001] 방향의 structural channel¹⁵⁾ 방향을 따라 미세구멍이 나타나는 것도 SEM에 의해 관찰되었다(Fig. 2). 미세한 구멍이 집사이트의 (001)면에 수직으로 많이 뚫려 있으며, 구멍들이 떠올 이루는 경우 (001)면에 수직방향으로 균열이 발생하였음이 확인되었다. 이때 균열은 무방향성을 보였다.

Fig. 1, Fig. 2와 균열과 구멍이 나타나는 이유는 집사이트의 결정구조에서 기인한 것으로 보인다. 집사이트는 조밀구조의 두 OH면(AB면)이 한 층을 이루며, 층 사이는 수소결합으로 연결되어 AB-BA-AB-BA의 적층구조를 이루고 있다¹⁵⁻¹⁷⁾. 한편 Al은 AB 두 면 사이에서 육각형을 이루고 있으며, 그 중심에는 hydroxyl기만으로 구성된 직경 3.8 Å의 structural channel이 있다. 집사이트를 열분해시키면 hydroxyl 기들이 응축되어 수증기가 생기며 structural channel을 통해서 배출된다고 알려져 있다. 이렇게 하여 (001)면에 수직방향으로 수 많은 미세구멍이

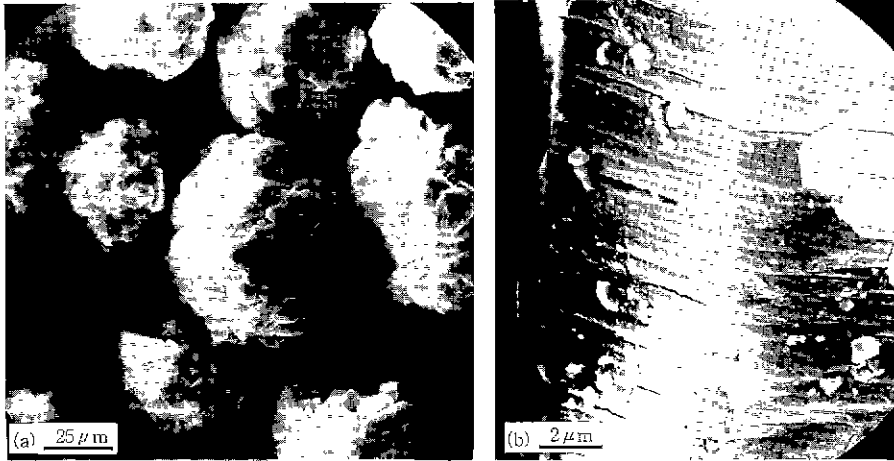


Fig. 1. SEM micrographs of calcined alumina: (a) agglomerates; (b) side view of hexagonal column.



Fig. 2. SEM micrograph of calcined alumina showing the hole or cavity normal to the base-plane of hexagonal column originated from the structural channel.

생성되며, 이때 변형응력이 증가하면 여러개가 병합되어 동일 방향으로 거대구멍이나 띠로 성장된다. 분해속도가 빠를 경우 변간거리가 크고 결합력이 약한 (001)면 사이로 수증기가 배출되면서 slit 모양의 균열이 생성된다고 알려져 있다¹⁵⁾.

(001)면을 따라 생기는 slit형의 벽개면과 [001] 방향의 미세구멍이 3차원적으로 불규칙하게 배열되어 있었기에 탈수산물은 agate mortar에서 쉽게 갈렸다. 500°C, 600°C, 670°C의 함열상에서 급속탈수시킨 알루미나를 agate mortar에서 갈아 SEM 관찰한 결과를 Fig. 3의 (a), (b), (c)에

각각 나타내었다. 미세한 입자들에는 평면이 거의 없었으며 구형에 가까운 형상을 띠는 것은 공극의 3차원적 분포에서 기인한 듯하다. 그리고 견보기에는 미세한 것 과 큰 것이 섞여 보이나, 큰 것은 충분히 부서지지 않은 상태이다. 미세한 입자의 크기는 새 시료에 대해서 모두 100~150 nm 정도이다. 이 수치는 Fig. 1에서의 집사이트 (001)면에 평행한 벽개면들의 거리와 유사한 값이다.

3.1.2. 투과전자현미경 관찰

집사이트가 탈수될 때 분해조건에 따라 베마이트와 전이형 알루미나가 생성되기도 하며 전이형 알루미나로서 비정질 알루미나만이 생성되기도 한다. 함열상의 각 온도에서 얻어지는 분해산물의 상(phase) 및 미세구조를 조사하기 위해서 그 형상을 투과형 전자현미경으로 관찰하였다.

Fig. 4의 (a)는 원료인 집사이트를, 그리고 (b), (c), (d)는 500°C, 600°C, 670°C에서 탈수처리한 각각의 시료에 대한 미세조직이다. 집사이트의 조직사진 (a)에서는 두가지 형상이 나타났다. 즉 우상측의 결정성인 입자와, 좌하측의 무방향성 공극구조의 입자가 나타나고 있다. 집사이트는 육방정계의 치밀한 결정구조를 갖고 있으나 사진에서와 같이 공극구조가 나타나는 이유는 집사이트가 전자현미경 내부의 높은 진공분위기에 있을 뿐만 아니라, 전자빔의 충돌로 분말의 온도가 상승하여 감압분위기에 서 탈수¹⁶⁾되기 때문으로 생각된다.

500°C에서 탈수시킨 산물 (b)에는 결정성분(좌상측의 매우 미세한 공극띠를 갖는 입자)과 공극구조를 갖는 입자(우측의 굵은 공극을 갖는 입자)로 구성되어 있다. 동일 시료를 DTA와 XRD 분석하면 베마이트 성분만이

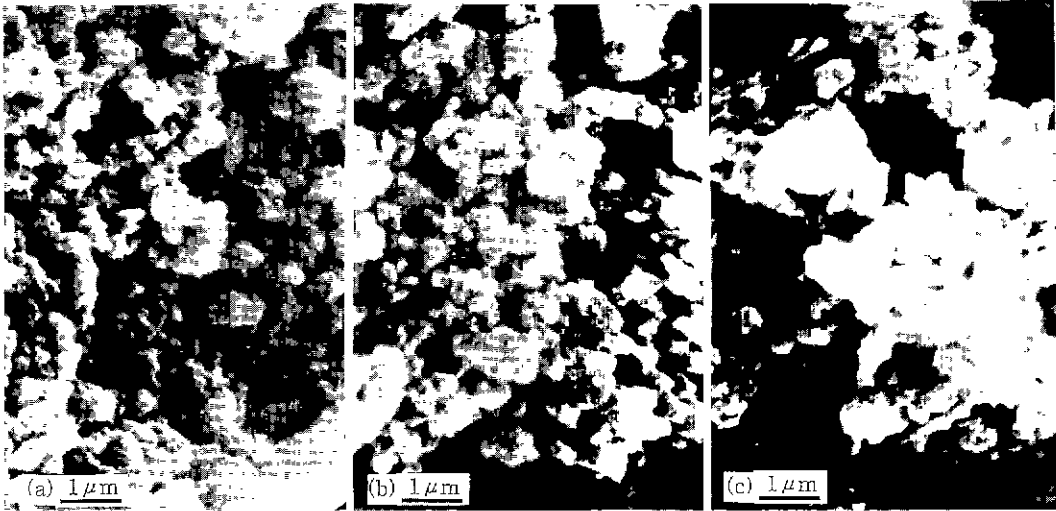


Fig. 3. SEM morphology of dehydrated/ground aluminas calcined at different temperature: (a) 500°C; (b) 600°C; and (c) 670°C.

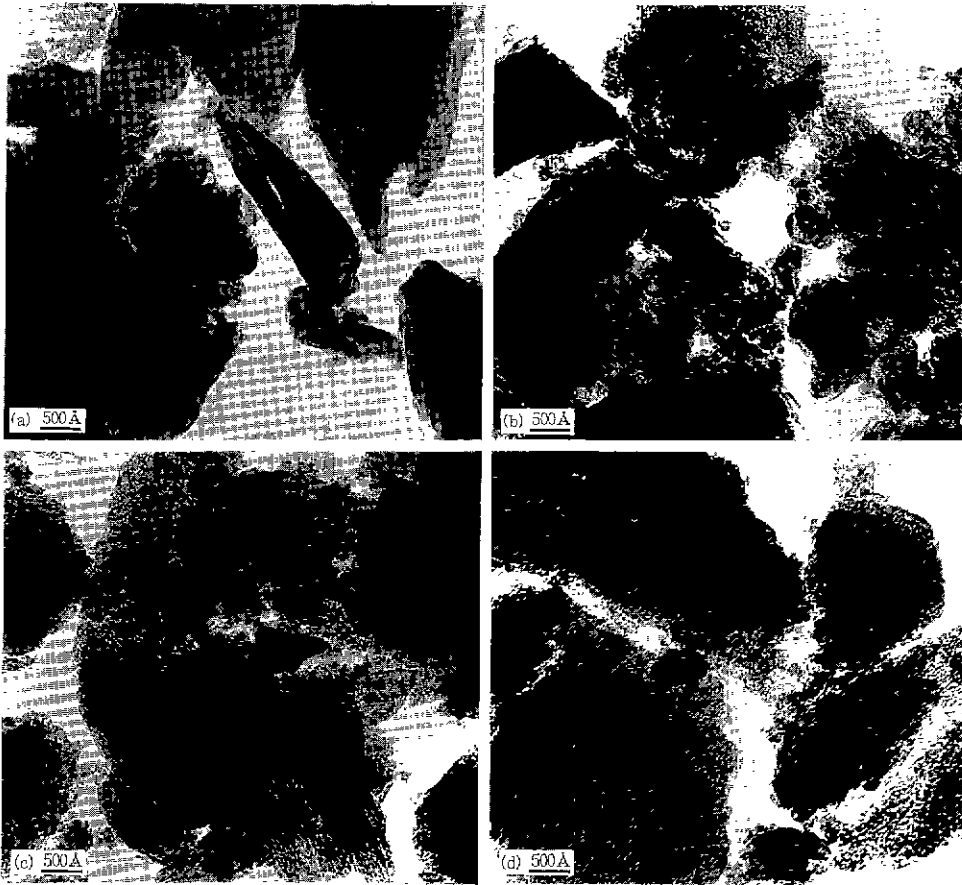


Fig. 4. TEM micrographs of (a) gibbsite and dehydrated aluminas calcined at (b) 500°C; (c) 600°C; and (d) 670°C.

결정성으로 검출되며¹²⁾ 이에 따라 결정성분은 베마이트 임이 확실하다. 그리고 공극구조의 입자들은 깃사이트가 분해하여 생성된 비정질 알루미나에 해당된다. 비정질 알루미나는 배향성이 약하고, 공극이 불규칙적으로 분포하고 있었다. 밝게 보이는 공극은 대부분이 연결되어 있으며, 닫힌 공극은 거의 관찰되지 않았다.

600°C에서 탈수시킨 산물 (c)는 (b)와 많은 차이점을 보이고 있다. 가운데 보이는 입자에는 공극들이 띠를 이루어 나란하게 배열되어 있다. 이 입자는 분해초기에 생성된 베마이트가 탈수되면서 생성된 γ 알루미나로서, 베마이트의 벽개면인 (010) 면을 따라 수증기가 배출되면서 slit 모양의 공극이 발생한 것으로 추측된다^{15,18)}. 그 주변의 입자들에는 공극들이 방향성을 갖지 않으면서 서로 연결되어 연속성을 보이고 있다. 이것은 깃사이트가 베마이트를 경유하지 않고 직접 분해되어 생성된 비정질 알루미나인 것으로 추측된다.

γ 와 비정질 알루미나에서 공극, 입자의 두께는 45~60 Å 정도이며, 입자들 사이의 공극 폭은 9~12 Å 정도로 측정되었다. 다른 비정질 알루미나에서도 이와 유사한 입자의 두께를 보였다. 이 두께는 분해산물의 XRD 피크들의 반가폭으로부터 계산한 입자의 크기와 비교할 수 있다. 반가폭이 모두 2 θ 각도로 2.5~3.0° 정도¹⁹⁾였으며

Scherrer 식에 의하면 결정립 크기가 35~50 Å 정도인 것으로 계산되어 입자의 두께는 서로 비슷한 값을 보였다. 따라서 베마이트의 탈수에 의해 외형상의 수축이 일어나지 않는다고 가정하면, 베마이트 분해산물의 한 입자에는 면간거리가 12.24 Å인 (010)면이 약 5~6개 존재하게 된다. 마지막으로 670°C 함열상에서 급속탈수시킨 산물인 (d)에서는 (c)에서와 같이 두가지 형태의 입자가 모두 나타나서, 여기서도 일부는 베마이트를 경유하여 분해되었음을 알 수 있다. 이 시료에서는 알루미나와 공극의 구별이 선명해지고 공극의 크기도 약간 증가하였으며 이것은 비정질에서 부분적인 결정화가 일어났음을 뜻한다.

3.2. 수화 및 성형특성

비정질 알루미나는 높은 에너지 상태이므로 물에 대한 용해도가 높아서 물과 접촉하면 표면에서부터 용해되기 쉽다. 그러나 일단 용해된 알루미나는 물에 대한 용해도가 낮기 때문에 곧바로 베마이트나 베이어라이트(bayerite)로 재결정된다. 비정질 알루미나가 용해되면서 재결정될 때는 초기에는 aquohydroxy complex 겔이 형성되며 점차 침상구조의 베마이트로, 그리고 bayerite로 결정화되기 때문에, 이 성질이 전이형 알루미나의 성형에

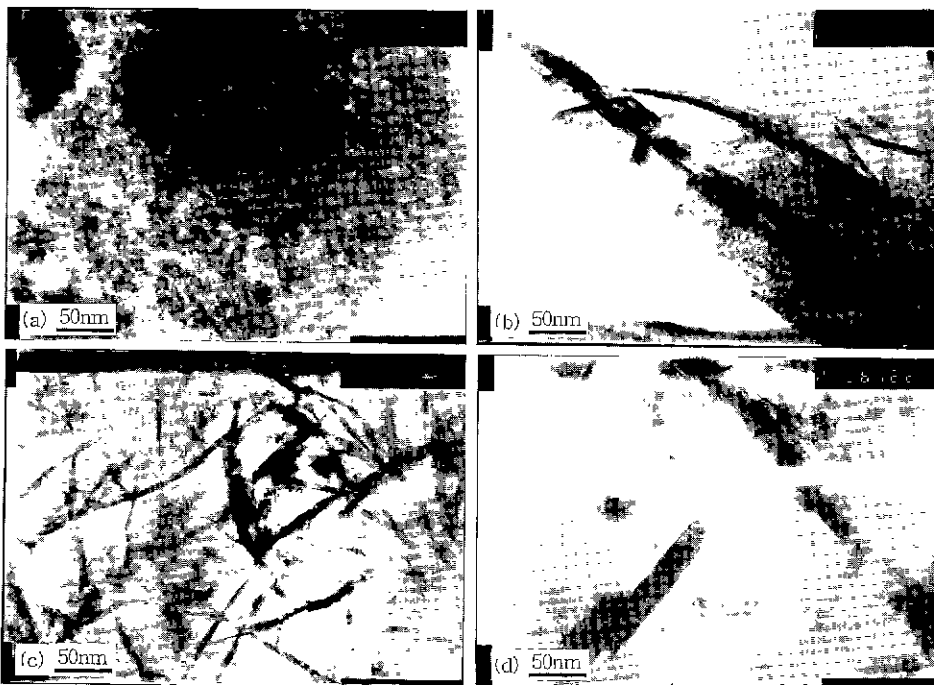


Fig. 5. TEM micrographs of hydrated alumina at 100°C for: (a) 1 hr; (b) 3 hr; (c) 5 hr; and (d) 24 hr.

이용되고 있다¹⁹⁻²¹⁾.

600°C의 함열상에서 얻은 170/270 mesh 비정질 알루미늄의 성형가능성을 정성적으로 알아보기 위해, 우선 2g의 알루미늄을 물 0.8ml와 섞어 직경 2cm의 원형틀에 넣고 2000 kg의 압력으로 가압하여 동전모양으로 만들었다. 이것을 100°C 물속에서 1시간동안 수화시켰다. 그 결과 수화시키기 전에는 쉽게 부숴지던 것이 수화시킨 후에는 잘 부숴지지 않는 견고한 펠렛으로 되었다. 다음으로 170/270 mesh 비정질 알루미늄을 agate mortar에서 약간 갈아 시료병에 넣고 이곳에 0.4 ml/(1g-알루미늄)의 물을 첨가하여, 시료병을 느슨하게 봉한 후 100°C에서 2시간 유지시켰다. 여기서도 첫번째와 비슷한 강도를 갖는 pellet으로 얻어졌다. 이로부터 비정질 알루미늄을 미세하게 만들면 가압되지 않더라도 수화현상에 의해서 자체적으로 성형성을 띠므로 fluidized bed에서 구형의 펠렛으로 제조²¹⁾하는 것이 가능하겠다.

이와 같이 물 속에서 혹은 수증기 분위기에서 성형되어 강도를 갖는 이유를 살펴보기 위해, 비정질 알루미늄이 물속에서 유지될 때, 그 형상이 어떻게 변하는 지를 관찰하였다. 비정질 알루미늄을 100°C 물속에서 1시간, 3시간, 5시간, 24시간 유지시킨 후 투과전자현미경으로 분말의 형상들을 20만배로 관찰하였다(Fig. 5). 30분과 Fig. 5(a)의 1시간 유지시킨 시료는 앞의 Fig. 4와 비교할 때 그 계면이 훨씬 희미해져 보인다. 이것은 비정질 알루미늄이 용해되어 재석출되면서 의사베마이트(pseudo-boehmite)의 형태로 전환된 것으로 생각된다. 물속에서 3시간이 경과하면 무정형의 알루미늄 내부에서 boehmite 결정이 자라나기 시작하며, 5시간이 경과하면 베마이트가 침상으로 성장하여 서로 엉키게 된다. 수증에서 24시간 유지된 시료에는 두께 30 nm의 긴 베마이트 결정이 성장하여 있었으며, 교반효과에 의해 길이방향으로 부러진 결정조각들이 많이 관찰되었다

이와 같이 비정질 알루미늄은 수증에서 용해하여 더 안정상인 베마이트로 결정화되는데, Yamada 등²²⁾의 결과와 비슷하게 100°C에서 5시간 숙성(curing)시키면 성형체의 강도가 최대로 될 것으로 생각된다. 이보다 장시간 숙성시킬 경우 결정성의 boehmite 또는 bayerite로 되어 성형체의 강도가 오히려 낮아질 것으로 생각된다

3.3. 공극 분포 및 공극부피 측정

비정질 알루미늄에는 앞서 전자현미경 관찰을 통해서 알 수 있듯이 미세한 공극이 많이 있어 비표면적이 넓게 나타날 것으로 예상된다. 담체로서 기능하기 위해서는 200 m²/g 이상의 비표면적과 촉매용도에 적절한 평균

공극지름을 지니고 있어야 한다.

공극부피 및 공극크기분포를 측정하기 위해 비정질 알루미늄을 다음과 같이 세가지 방식으로 준비(예비처리)하였다. 첫번째 시료는 600°C 함열상 로에서 탈수시킨 시료를 300°C에서 30분간 가열하였다. 두번째 시료는 비정질 알루미늄을 agate mortar에서 갈고 여기에 1g당 0.4 ml의 물을 첨가하여 켄 후 100°C에서 2시간 유지시켜 강도를 띠도록 하였다. 이것을 분당 20°C의 승온속도로 600°C까지 올려 1시간 유지시킨 후 노냉시켰다. 이 시료를 다시 500°C에서 30분 가열하여 흡착기체를 제거하였다. 마지막 시료는 비정질 알루미늄을 100°C의 La-EDTA 수용액에서 30분간 Na를 침출시키면서 La를 흡착시켰다²³⁾. 이 분말을 회수하여 600°C까지 20°C/min의 속도로 승온하고 1시간 유지하여 노냉시켰다. 이 시료를 취하여 300°C에서 30분간 예비가열하였다.

전처리한 시료를 BET법(Micromeritics Instrument Corporation : ASAP 2000)으로 흡착, 탈착시험하였다. 세 시료의 N₂ 흡착/탈착곡선은 Fig. 6과 같이 얻어졌으며, 공극분포를 Fig. 7에 나타내었다. 세 시료의 Al₂O₃ 1g당 비표면적은 각각 220.9, 230.3, 223.3 m²으로 나타났으며

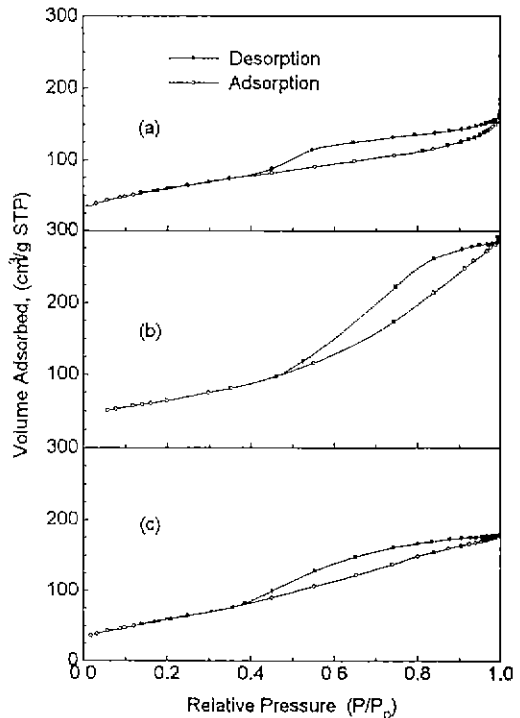


Fig. 6. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of: (a) calcined; (b) ground-granulated; and (c) lanthanum oxide coated alumina.

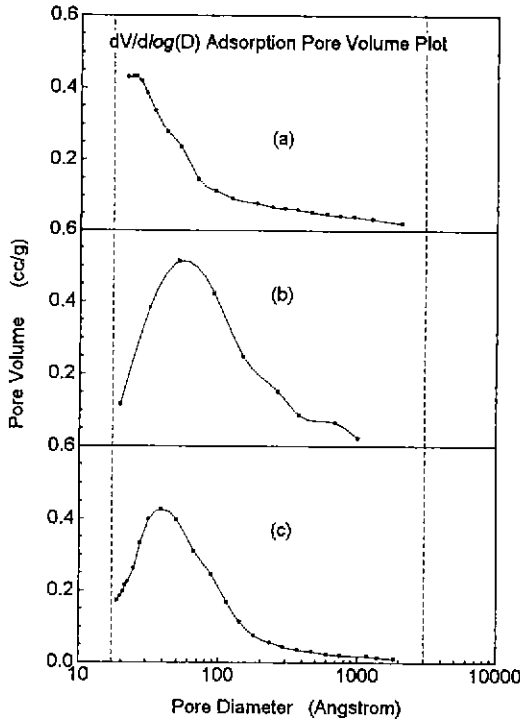


Fig. 7. Pore size distributions in: (a) calcined; (b) ground-granulated; and (c) lanthanum oxide coated alumina.

공극부피는 각각 0.264, 0.445, 0.29 cc였다. 그리고 평균 공극크기(4 V/A)는 각각 45.4, 75.5, 50.5 Å로 얻어졌다.

이 시료들 중 두번째 시료에서 가장 큰 수치를 보이는 것은 600°C에서 1시간 유지시킨 결과 남아있는 hydroxyl기의 일부가 수증기로 응축되어 제거되고, 흡착되어 있는 CO₂ 등의 기체가 탈착되며, 미세공극들이 서로 병합되어 성장하였기 때문에 N₂의 접근이 용이하여 나타나는 현상으로 생각된다. 한편 La를 흡착시킨 세번째 시료는 600°C에서 1시간 열처리한 것에 의해 첫번째 시료보다는 공극부피와 평균공극크기에서 더 큰 값을 보였다. 그러나 두번째 시료에서 보다는 더 작은 값을 보이는데, 이것은 알루미나 표면에 La₂O₃가 감싸여 있어 공극의 크기가 줄어들었기 때문이다.

흔히 담체로 사용되는 γ 알루미나의 공극부피는 0.4 cc/g 이상이며 공극의 평균크기는 monomodal인 경우 45 Å, bimodal인 경우 45 Å와 500~600 Å의 값을 가지나²³⁾ 용도에 따라 그 값도 변한다. 두번째 시료인 γ 알루미나는 공극부피가 0.445 cc/g로서 비교적 큰 값이 얻어졌으며, 평균반지름이 75.5 Å인 공극이 균일하게 분포하고 있어 자동차 배기가스정화 등의 기체반응용 담체에

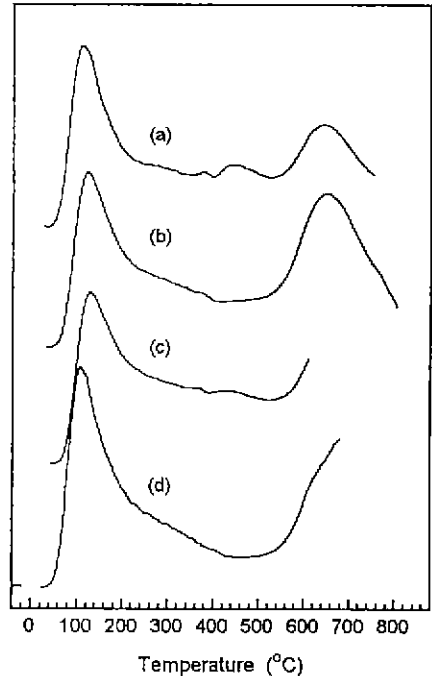


Fig. 8. Ammonia TPD patterns of: (a) commercial γ-Al₂O₃; (b) calcined alumina in ball filled column; (c) leached alumina of (b) in EDTA solution; and (d) leached alumina of (b) in La-EDTA solution.

적합할 것으로 보인다.

3.4. 산점(acid site)분포

촉매용 담체 혹은 촉매로서 촉매반응에 직접적인 영향을 주는 것은 표면에 존재하는 산점이라 할 수 있다. 알루미나는 탈수(dehydration)에 의하여, 그 표면에 비양론적(non-stoichiometry)인 조성과 불포화결합(coordinationally unsaturated : cus) 상태의 Al^{IV}, Al^{VI} 원자가 등에 의해 -OH, -OH²⁺, -O⁻ 등의 활성점들이 존재한다. 이중 -OH, -OH²⁺가 산점으로서 작용하며, 분자나 이온의 화학흡착 반응에 의해 촉매성분이 담지되거나 촉매반응이 일어난다¹⁵⁾.

알루미나 표면중의 산점 분포를 정성적으로 조사하기 위해 네가지의 시료를 대상으로 암모니아 TPD 실험을 하였다. 즉 시료 (a)는 개질 촉매의 담체로 쓰이는 고순도 γ 알루미나(제조처 : American cyanamide), 시료 (b)는 베이어 김사이트를 600°C 함열상에서 급속탈수시킨 알루미나, 시료 (c)는 (b)를 pH 4.3의 EDTA 용액에서 leaching시켜 Na를 제거한 알루미나이며 시료 (d)는 (b)를

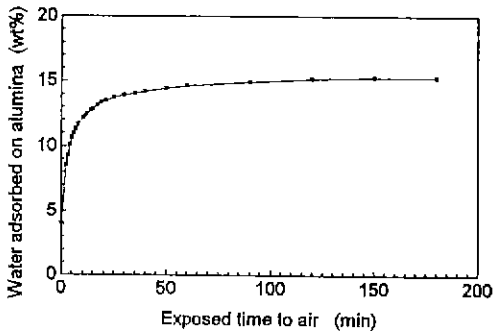


Fig. 9. Weight change of activated alumina in ambient atmosphere (25°C 52 r.h.).

La-EDTA 용액에서 leaching 시키면서 La를 첨가시킨 알루미늄이다²⁰ Fig. 8에서 보듯이 네 시료 모두다 50~200°C 범위에서 흡착된 암모니아의 대부분이 탈착되는 현상을 보이고 있는데, 이것은 네 시료 모두에서 약산점이 많이 존재함을 의미한다. 그리고 390~500°C 범위의 피크는 강산점에 화학흡착된 암모니아가 탈착되는 것에 해당되며 (a) 곡선과 (c) 곡선에서는 나타났으나 (b)와 (d)에서는 거의 나타나지 않았다. 이것은 알루미늄에 존재하는 Na의 영향 때문인 것으로 생각된다. Na의 함량이 높은 시료 (b)에는 Na가 알루미늄 표면에서 주로 분포하여 표면의 hydroxyl기가 -ONa로 존재하고²⁰. 시료 (d)에서는 첨가된 La는 주로 표면에 분산되어 -OLa의 형태로 존재하므로²⁵ 강산점으로서 작용하지 못하는 것으로 생각된다. 그러나 시료 (a)는 고순도이므로 Na가 거의 존재하지 않으며, 시료 (c)는 EDTA 용액에서 leaching 되었으므로 표면에 존재하던 Na가 상당량 제거된 상태에서, 표면에 -OH, -OH₂⁺의 hydroxyl이 많이 존재하여 강산점으로 작용하는 것으로 보인다. 이로부터 알루미늄에 불순물이 소량이라도 존재하면 주로 표면의 활성이 높은 강산점에 주로 분포할 것으로 생각된다. 그러나 고순도의 γ 알루미늄 (a)에서도 강산점이 낮게 나타나, 알루미늄은 강산점의 농도가 절대적으로 작은 값을 알 수 있었다.

3.5. 수분흡착

베이어 집사이트로부터 얻은 활성알루미늄은 흡습제로서 가장 널리 쓰이므로 비정질 알루미늄의 흡습량을 조사하면 그 활성을 간접적으로 조사할 수 있다. 600°C의 함열상에서 얻은 시료의 흡습량을 살펴보기 위해 대기 중에서 활성알루미늄의 흡습량을 조사하였다.

먼저 흡착수를 제거하기 위해 비정질 알루미늄을 600°C

노에서 1시간 가열하였으며 노에서 꺼낸 즉시 밀봉·냉각시켜 초기무게를 측정하였다. 실온 22°C, 상대습도 52%로 유지된 분위기에서 알루미늄 박지 위에 이 시료를 얇게 펼치고, 시간별로 무게를 측정하여 그 수분함량을 Fig. 9에 나타내었다. 출발시료의 LOI는 4%이었으며, 흡습한 시료중의 수분 무게를 y축에 표현하였다.

진조시킨 활성알루미늄은 공기중에 노출시켜 4.5시간이 경과되면 거의 포화상태로 수분을 흡수하였으며 전체 흡습한 무게는 LOI로 환산하여 15.5%이었다. 흡습제로서 상업생산되는 활성알루미늄의 경우를 한 예로 들면, 비표면적이 240~325 m²/g인 A-1 시료의 흡습용량은 상온, 상대습도 60%에서 16~21%의 LOI이다²⁶. 이와 비교하면 여기서 사용한 활성 알루미늄은 300°C 전처리시 223 m²/g의 비표면적을 가지며, 52%의 상대습도에서 LOI 15.5%의 수분을 흡착시켰다. 이에 따라 함열상에서 얻은 비정질 알루미늄의 표면활성은 현 상인적인 제품과 비교하여 비슷한 수준으로 얻어짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

집사이트로부터 비정질 알루미늄을 효과적으로 얻기 위해 종래의 유동상 대신 함열상을 사용하였으며, 이때 얻은 시료를 분석한 결과 다음의 여러 특성을 알게 되었다.

1. 비정질 알루미늄은 집사이트의 외형을 유지하고 있지만 내부에는 0.1 μ m 간격의 미세균열이 3차원적으로 random 하게 존재하여 용이하게 부숩니다. 투과전자현미경을 관찰한 결과 분해산물은 두께 45~60 Å의 입자, 폭 9~12 Å의 공극이 섞여 있는 미세공극구조를 띠고 있었다.
2. 비정질 알루미늄은 물과 반응하여 gel을 형성하므로 성형되며, 100°C 물속에서 5시간 숙성시키면 침상의 boehmite가 서로 엉켜 성장하여 때문에 강도를 갖게 된다.
3. 성형체를 조절하소하여 얻은 γ 알루미늄은 비표면적 230 m²/g, 공극부피 0.443 cc/g, 평균공극크기 75.5 Å로서 기체반응용 촉매의 담체로서 적절한 공극구조를 띠었다.
4. TPD 실험결과 약산점을 많이 지니고 있었으며, 불순물 Na가 제거된 것은 약간의 강산점도 보유하고 있었다.
5. 수분흡착시험 결과, 22°C 상대습도 52%에서 LOI 15.5%의 수분흡착량을 보여 유동상에서 제조되는 시제품과 비슷한 수준이었다.

후 기

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P. Nortier and M. Soustelle, "Alumina Carriers for Automotive Pollution Control," in *Catalysis and Automotive Pollution Control*, ed. by A. Cruq and A. Frenet, Elsevier Sci. Pub. 275 (1987)
2. 山田興一, 浜野誠一, 堀ノ内和夫, "活性アルミナ成形體の強度とその觸媒活性," *日本化學會誌*, **9**, 1486 (1981).
3. J. Rouquerol, F. Rouquerol and M. Ganteaume, "Thermal Decomposition of Gibbsite under Low Pressures: I. Formation of the Boehmitic Phase." *J. Catal.*, **36**, 99 (1975).
4. J. Rouquerol, F. Rouquerol and M. Ganteaume, "Thermal Decomposition of Gibbsite under Low Pressures: II. Formation of Microporous Alumina," *J. Catal.*, **57**, 222 (1979).
5. H.E. Osmont and R.L. Jones, "Method of Producing Active Alumina and the Resulting Product," *US Patent* 3,226,191.
6. N. Jovanovic, T. Novakovic, J. Janackovic and A. Terlecki-Baricccvic, "Properties of Activated Alumina Obtained by Flash Calcination of Gibbsite," *J. Coll Interface. Sci.*, **150**(1), 36 (1992).
7. L.K. Hudson, C. Misra and K. Wefers, "Aluminum Oxide," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., vol. A1, ed. by Wolfgang Gerhartz 557 (1985).
8. A.B. Stiles, *Catalyst Manufacture*, Marcel Dekker, Inc. (1983).
9. R.K. Oberlander, "Aluminas for Catalysts-Their Preparation and Properties." in *Applied Industrial Catalysis*, ed. by B.E. Leach, Academic Press ch. 4 (1984).
10. C. Misra, "Alumium Oxide (Hydrated)," in *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., vol. 2, ed. by Kirk-Othmer, John Wiley & Sons 317 (1992).
11. S.Y. Kim and Y.S. Kim, to be published.
12. 김성연, 김연식, "김사이트를 원료로 한 고온촉매용 담체의 제조(I)," *요업학회지*, **32**(9), 1065 (1995).
13. J.B. Peri, "Infrared Study of Adsorption of Ammonia on Dry γ -Alumina," *J. Phys. Chem.*, **69**(1), 231 (1985).
14. F. Delannay, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Marcel Dekker Inc., 388 (1984).
15. K. Wefers and C. Misra, *Alcoa Tech. Paper*, **19** (1987).
16. H. Saalfeld and M. Wcdde, *Z. Kristallogy*, **139**(1-2), 129-135 (1974).
17. *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons 568 (1970).
18. J.C. Bailar, Jr., H.J. Emelens, S.R. Nyholm and A.F. Trotman-Dichenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press 1034 (1973).
19. Z.J. Galas, S. Janiak, J. Wrzyszc and M. Zawadzki, "Morphological and Phase Changes of Transition Aluminas during Their Rehydration." *J. Mat Sci.*, **28**, 2075 (1993)
20. C.C. Huang and H.O. Kono, "Granulation and Rehydration of Rehydratable Alumina Powders," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 910 (1989).
21. H.L. Fleming, J.F. Edd, A.P. Murrysville, C.L. Chou, H.O. Kono and C.C. Huang, "Producing Alumina Granules in a Fluidized Bed," *US Patent* 4,797,271.
22. 김성연, 김연식, "김사이트를 원료로 한 고온촉매용 담체의 제조(III)," 제 8회 금속제련학술회의, 포항, p. 49-58, (1995)
23. Lee A. Pedersen, "Alumina Suitable for Catalytic Application," *U.S. Patent* 5,032,379.
24. L. Vordonis, P.G. Koutsokos and A. Lycourghiotis, "Development of carrier with controlled concentration of charged surface groups in aqueous solutions: I. Modification of γ - Al_2O_3 with various amounts of sodium ions." *J. Catal.*, **98**, 296 (1986).
25. J.W. Cui, F.E. Massoth and N.Y. Topsøe, "Studies of Molybdena-alumina catalysts XVIII Lanthanum-modified supports," *J. Catal.*, **136**, 361 (1992).
26. R. Dale Woosley, "Activated Alumina Desiccants." in *Alumina Chemicals*, 2nd ed., ed. by L.D. Hert, Am. Ceram. Soc., 241 (1990).