

수열법에 의한 Fe₂O₃ 담지 감마알루미나 촉매제조

박병기[†] · 이정민* · 서동수

충남대학교 재료공학과

*한국화학연구원 화학공정연구센터

(2003년 5월 6일 접수; 2003년 6월 4일 승인)

Preparation of Fe₂O₃ Supported γ -alumina Catalyst by Hydrothermal Method

Byung-Ki Park,[†] Jung-Min Lee,* and Dong Soo Suhr

Department of Materials Science and Engineering, Chung-Nam National University, Daejeon 305-795, Korea

*Center of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

(Received May 6, 2003; Accepted June 4, 2003)

초 록

비정질알루미나와 기공형성제를 물과 혼합하여 원통형으로 성형하고 수화, 건조 및 소성하여 γ -alumina pellet을 제조하였다. 이를 Fe(NO₃)₃·9H₂O와 CH₃COOH, HNO₃ 또는 CH₃COOH와 HNO₃의 혼합용액에 침적시켜 200°C 온도로 3시간 수열처리 한 다음 결정의 형태 및 변화, 기공특성, N₂ 흡/탈착특성, 산점변화 및 기계적 강도 등을 조사하였다. 제조방법에 따라서 0.1~0.3 μ m 크기의 작은 결정이 0.5~2 μ m 길이의 큰 침상결정으로 형태가 변했고, 결정구조는 의사베마이트 또는 γ -alumina 구조를 나타냈다. γ -alumina pellet에 Fe(NO₃)₃·9H₂O와 CH₃COOH 용액을 침적시켜 수열처리 했을 때 촉매와 반응물간의 물질전달이 용이한 100~1000 Å 사이의 기공부피가 0.34 cc/g에서 0.86 cc/g으로 크게 증가하였다. 기공크기의 증가로 인해 질소 흡·탈착이 원활히 이루어짐을 알 수 있었으며, C-H 그룹의 관능기를 흡착할 수 있는 새로운 활성점이 형성되었다. 또한 촉매의 기계적 강도도 1.06 MPa에서 1.36 MPa로 증가하였다.

ABSTRACT

The cylindrical γ -alumina pellets were prepared using amorphous alumina and pore generating agent. Its were immersed in aqueous solution of the mixture of Fe(NO₃)₃·9H₂O and CH₃COOH, Fe(NO₃)₃·9H₂O and CH₃COOH and HNO₃, and Fe(NO₃)₃·9H₂O and HNO₃. The pellets thus were hydrothermally treated at 200°C for 3 h in autoclave, and were investigated morphologies and changes of crystal, pore characteristics, N₂ adsorption and desorption isotherms, active sites and mechanical strength etc. According to the preparation method, acicular platelet pseudo-boehmite crystals of 0.1~0.3 μ m size were transformed into acicular pseudo-boehmite crystals of 0.5~2 μ m size having the same crystal structure. When γ -alumina pellets were immersed in aqueous solution of the mixture of Fe(NO₃)₃·9H₂O and CH₃COOH and then were hydrothermally treated, pore volume between 100 Å and 1000 Å was increased from 0.34 cc/g to 0.86 cc/g, and the gap of N₂ adsorption and desorption hysteresis loop was decreased due to increasement of pore size. New active site that could adsorb the C-H functional group was created on the surface of catalyst. Also, mechanical strength of catalyst was increased from 1.06 MPa to 1.36 MPa.

Key words : Amorphous alumina, Boehmite, γ -alumina, Catalytic support, Iron oxide catalyst

1. 서 론

화학적 조성이 Al₂O₃·xH₂O(0<x<0.6)인 γ -alumina pellet은 충분한 비표면적(150~300 m²/g)과 제조방법에 따라서는 30~1000 Å 정도의 수많은 기공을 포함하며 전체기공부피가 0.3~1.1 cc/g정도 되고, 표면화학적 활성이 아주 우수하기 때문에 활성금속과 금속산화물을 담지시켜 화학반응 및 환경촉매로 많이 이용된다.¹⁻⁷⁾ γ -alumina pellet은

의사베마이트를 300~600°C로 소성하면 쉽게 얻을 수 있고,^{6,7)} 의사베마이트는 비정질알루미나를 물과 수화시켜 제조하는 방법이 가장 경제적이다.⁸⁾ ρ -alumina인 비정질알루미나는 겐사이트(Al(OH)₃)를 360~800°C 온도범위에서 3초 이내에 열분해시키면 얻을 수 있는데, 화학적 조성은 Al₂O₃·xH₂O(0.2<x<1.0)로 표시되며 대부분 비정질알루미나로 분해되고 소량의 χ -alumina와 γ -alumina 및 베마이트를 포함한다.⁸⁻¹¹⁾ 이때 열분해 된 분말은 60~120 μ m 정도의 입자크기를 가지며, 이를 직접 성형하여 수화시키면 의사베마이트의 생성이 억제되고 bayerite가 생성되어 우수한 물성의 γ -alumina pellet을 제조하기가 곤란하다.¹³⁾ 따라서 비정질알루미나 분말을 3 μ m 정도로

[†]Corresponding author : Byung-Ki Park

E-mail : bkpark@kriect.re.kr

Tel : +82-42-860-7022 Fax : +82-42-860-7590

분쇄하여 성형하면 270°C 부근에서 η -alumina로 상전이 되는 bayerite의 생성이 억제되고, 대부분 의사베마이트가 생성되어 γ -alumina의 상 조성이 높은 pellet을 제조할 수 있다.¹⁴⁾

일반적으로 원통형의 γ -alumina pellet은 사출조립법으로 성형하여 제조한다. 담체의 기공부피를 증가시켜 반응물 간의 물질전달을 원활히 하고, 수열합성 시 결정성장에 기인한 pellet의 붕괴현상을 방지하기 위하여 성형공정에서 기공형성제를 충분히 혼합하여 성형하는 것이 바람직하다.¹⁵⁾ 이때 사용되는 기공형성제는 수화 후 소성과정에서 산화될 수 있는 물질을 사용하여야 한다. 비정질알루미나와 기공형성제를 물과 혼합하여 원통형으로 사출시킨 다음 수분챔버에서 40~120°C 온도로 수화하면 비정질알루미나 + 물 \rightarrow 수화 겔 ($[Al(H_2O)OH]^{2+}$) \rightarrow 의사베마이트 순으로 반응이 진행된다.¹¹⁾ 이들 성형체를 건조하고 소성하면 γ -alumina pellet이 얻어지는데, 그 자체에 산화철을 담지시켜 촉매담체로 이용할 수 있지만 기계적 강도와 내열저항이 낮고 기공부피가 적을 뿐만 아니라 새로운 활성점의 형성을 기대할 수 없다.

본 연구에서는 이 같이 낮은 물성의 Fe_2O_3 담지 γ -alumina 촉매를 고기능 촉매로 전환시키기 위해 γ -alumina pellet에 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 용액과 CH_3COOH 및 HNO_3 용액의 혼합용액을 침적시켜 수열처리 하였다. Fe_2O_3 를 담지시키기 위해 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 사용하였고 결합력을 강화시키기 위해 HNO_3 를 사용하였다. 또한 성형체의 기공부피를 증가시키기 위해 Al^{3+} 이온과 결합할 수 있는 음이온 donor로 CH_3COOH 를 사용하였다. 산 용액의 침적은 순수와 산을 혼합한 용액에 γ -alumina pellet을 넣고 진공 분위기에 침적시킨 후, 산 용액의 무게가 γ -alumina pellet의 무게와 같거나 또는 약간 높은 상태까지 진공증류 하였다. 산 용액이 침적된 γ -alumina pellet을 고압반응기에 넣고 200°C 온도로 3시간 수열처리 한 다음, 건조 및 소성하여 결정형태 및 상변화, 기공특성, 질소 흡·탈착특성, 활성점의 변화 및 기계적 강도 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. γ -alumina Pellet의 제조

Gibbsite를 급속 열분해하고 이를 분쇄하여 평균입자 3 μm 크기의 비정질알루미나 분말을 제조하였다. 고속믹서에 비정질알루미나 분말에 야자각 활성탄 분말과 폴리에틸렌 분말을 넣고 충분히 혼합한 다음, 성형에 필요한 가소성을 얻기 위해 물을 첨가시키면서 계속 혼합하였다. 혼합한 paste는 성형에 필요한 충분한 가소성을 나타내었으며, 사출성형기에서 직경 5 mm pellet으로 쉽게 사출할 수 있었다. 이때 사출한 성형체 green body는 입자 간 liquid bridge의 형성으로 인하여 수화과정에서도 붕괴되

지 않는 충분한 결합력을 유지하게 된다.^{12,14)} 이 green body를 수분챔버에서 120°C 온도로 숙성시키면 비정질알루미나 입자 주위에서 의사베마이트 결정이 석출되고 solid bridge가 형성되어 물 속에서 붕괴되지 않는 단단한 성형체가 된다. 계속해서 90°C 물 속에서 5시간 수화하면 의사베마이트 결정의 성장과 응축에 기인한 강한 solid bridge가 형성되어 성형체의 강도가 상당히 증가하게 된다.^{11,12,14)} 이를 150°C로 1시간 건조하고 650°C에서 3시간 소성하면 기공형성제로 사용한 활성탄 분말과 폴리에틸렌 분말이 완전히 산화되어 촉매담지 및 촉매반응에 필요한 충분한 기공이 형성되게 된다. 이렇게 제조된 γ -alumina pellet은 촉매담지 및 수열처리과정에서 마모되거나 붕괴되지 않는 충분한 기계적 강도를 유지하게 되며, 그 자체를 촉매담체로 이용할 수 있다. 이렇게 하여 제조한 γ -alumina pellet의 기본적인 물성은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

2.2. 촉매담지 및 수열처리

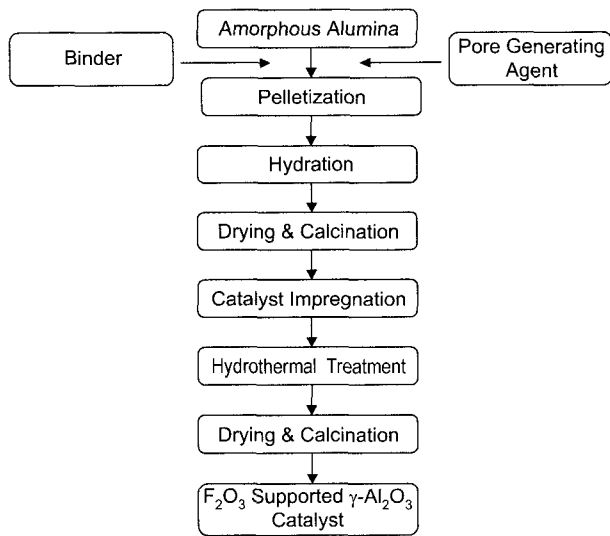
Fe_2O_3 전구물질로써 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 0.03 mol을 28.57% CH_3COOH 용액과 21.87% HNO_3 용액에 각각 용해시키거나 또는 CH_3COOH 와 HNO_3 혼합용액에 용해시켰다. 이를 γ -alumina pellet 20 g과 함께 rotary evaporator에 넣고 상온에서 진공상태로 3시간 동안 침적시켜 기포를 완전히 제거하였다. 계속 진공을 유지하면서 60°C까지 승온하여 산용액/ Al_2O_3 무게비가 1.05가 되도록 증류한 후, 시료를 유리병에 넣고 잘 밀봉하였다. 이 유리병을 물이 들어있는 고압반응기 속에 넣고 200°C 온도로 3시간 유지하여 수열처리를 실시한 다음, 상온으로 냉각하였다. 이후 시료를 꺼내어 150°C에서 3시간 건조하고 650°C 온도로 2시간 소성하여 물성의 변화를 분석하였다. 이에 대한 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같으며, 실험의 모든 과정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

Table 1. Physical Properties of γ - Al_2O_3 Pellet Prepared by Hydration of Amorphous Alumina

Analysis item	Values
Phase	γ
BET Surface Area (m^2/g)	215
Pore Volume (cc/g)	
>10,000 Å	0.17
5,000~10,000 Å	0.07
1,000~5,000 Å	0.30
100~1,000 Å	0.34
<100	0.39
Total	1.26
Crushing Strength (MPa)	1.06
Average Pore Diam. (Å)	170
Porosity (%)	84

Table 2. Comparison of Physical Property for Hydrothermally Treated Alumina Pellets in Various Acid Sol'n

Analysis items	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O + CH ₃ COOH	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O + HNO ₃
	+CH ₃ COOH	+HNO ₃	+HNO ₃
Phase	γ	γ	γ
BET surface area (m ² /g)	159	186	197
Pore volume (cc/g)			
>10,000 Å	0.05	0.05	0.07
5,000~10,000 Å	0	0	0.02
1,000~5,000 Å	0.04	0.04	0.08
100~1,000 Å	0.86	0.71	0.29
<100	0.17	0.2	0.35
Total	1.13	0.98	0.81
Crushing strength (MPa)	1.29	1.32	1.37
Average pore dia. (Å)	233	195	115
Porosity (%)	82	77	72

**Fig. 1.** Flow diagram for preparation of Fe₂O₃ supported γ-Al₂O₃ catalyst by hydrothermal treatment.

2.3. 분석 및 관찰

비정질알루미나 분말의 입자크기 및 입도분포는 레이저 입도분석기(Malvern Inst. SB)로 분석하였다. 원료와 각 반응조건에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석기(XRD: D/MAX-IIIB, Rigaku, Japan)를 사용하였고, 승온과정에서 결정상의 변화를 관찰하기 위해 시차열분석(DTA: TGA-2950, TA Inst.)을 행하였다. 입자의형 및 결정의 형태변화는 주사현미경(SEM: JSM-840A, JEOL)을 사용하였는데, alumina pellet을 파괴하여 파단면의 입자 및 결정형태를 관찰하였다. 분말 및 alumina pellet의

비표면적은 BET법(ASAP 2000, Micro. Inst.)으로 측정하였고, 기공크기와 기공부피는 수은침투법(Porosimeter, Auto-Pore IV 9500 Micro. Inst.)에 의해 측정하였다. 기계적 강도 측정은 grain crushing test(Geomechanic)를 이용하여 1개 시료 당 20개씩 취하여 파괴강도를 측정하였으며, 최고 값과 최하 값을 버린 나머지를 평균하여 구하였다. 촉매표면에 형성된 산점(acid site)의 분포는 FTIR(Bio-Rad Win-IR)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정의 형태 및 상변화

비정질알루미나와 기공형성제를 혼합하여 성형한 직경 5 mm 원통형 green body를 수화하면 입자 주위에 미세한 의사베마이트 결정이 석출되고, Fig. 2(a)와 같이 결정의 형상은 대략 0.1~0.3 μm 크기의 침상 및 판상 모양을 나타낸다. 이는 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 일부 bayerite 결정을 제외하면 결정의 대부분은 의사베마이트로 전환되었음을 알 수 있다. Fig. 3(b)는 수화한 시료를 650°C에서 2시간 소성하여 기공형성제로 사용한 활성탄과 폴리에틸렌 분말을 완전히 산화시킨 γ-alumina pellet의 X선 회절패턴을 나타낸 그림이다. 그림을 통하여 의사베마이트가 상전이 되면서 γ-alumina가 생성되었음을 알 수 있다.

이와 같은 γ-alumina pellet을 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O를 포함한 CH₃COOH 또는 CH₃COOH와 HNO₃ 혼합용액에서 200°C 온도로 수열처리하면 Fig. 2(b), (c)와 같이 결정의 형상은 0.5~2 μm 크기의 침상 모양으로 바뀌게 되며, 결정의 성장으로 인해 Fig. 4(b), (c)와 같이 X선 회절강도가 증가하게 된다. 수열처리 과정에서 Al³⁺ 이온이 CH₃COO⁻ 이온과 화학적으로 결합하여 알루미늄 염을 형성하게 되고, 물의 작용으로 수열합성 초기에는 무정형의 수화 겔을 형성하게 되며, 온도와 시간의 지배를 받아 점차 안정한 침상형 의사베마이트로 재결정된다. 이때 결정의 변화는 γ-alumina에서 의사베마이트로 가역적인 상변화를 수반하며 초기 의사베마이트 보다 X선 회절강도가 증가하게 된다.¹⁵⁾ 그러나 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O와 HNO₃ 혼합용액에서 수열처리하게 되면 Fig. 2(d)와 같이 결정의 형태는 침상 모양을 나타내지만 결정구조는 가역적 상변화를 수반하지 않게 되고 Fig. 4(d)와 같이 회절강도가 매우 약한 γ-alumina 구조를 나타낸다. 또한 CH₃COOH를 사용하였을 때에 비해 결정의 크기가 작은 것을 알 수 있다. 이는 HNO₃가 단지 γ-alumina 입자표면을 용해시켜 열역학적으로 안정한 질산알루미늄(Al(NO₃)₃ · xH₂O)을 생성시키는 작용만 하고, 의사베마이트로의 가역변화를 수반하지 못하기 때문에 수열합성 전 γ-alumina보다 회절강도가 감소하게 되는 것이다. Fig. 5의 DTA에서와 같이 Fe(NO₃)₃ ·

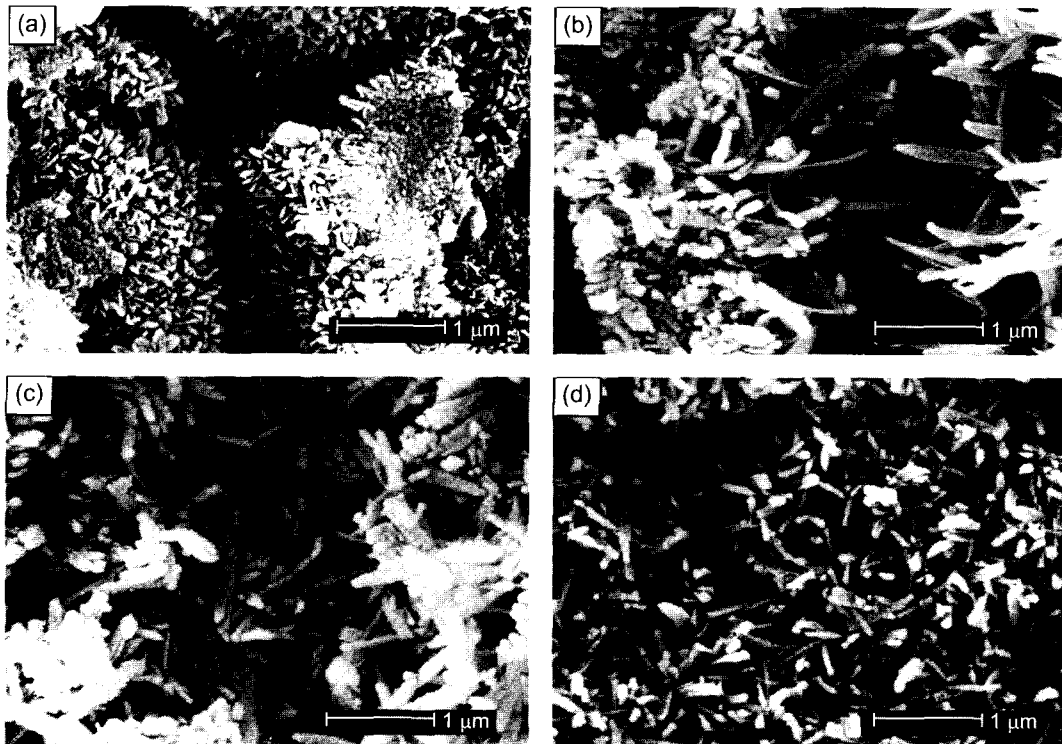


Fig. 2. Comparison of crystal morphology for alumina pellets before and after hydrothermal treatment: (a) hydrated alumina pellet in water, (b) hydrothermally treated alumina pellet in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH}$ sol'n, (c) hydrothermally treated alumina pellet in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HNO}_3$ sol'n, and (d) hydrothermally treated alumina pellet in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ sol'n.

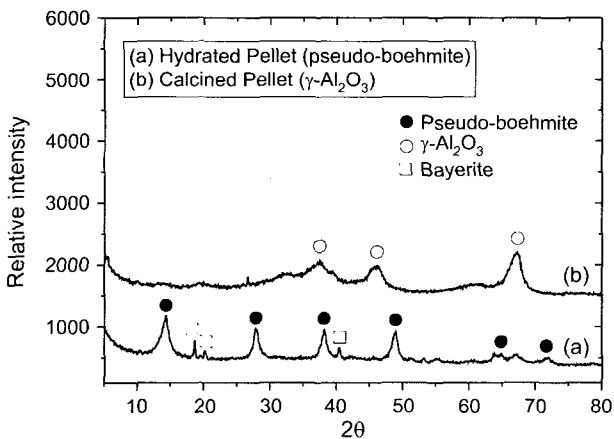


Fig. 3. XRD patterns of (a) hydrated alumina pellet and (b) calcined alumina pellet at 650°C .

$9\text{H}_2\text{O}$ 와 HNO_3 용액에서 수열처리하면 γ -alumina 구조를 유지하기 때문에 상변화가 발생하지 않지만 CH_3COOH 를 사용하여 수열처리하면 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 온도에서 γ -alumina로 상변화를 초래하게 된다. 이때 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 CH_3COOH 를 HNO_3 와 함께 사용하였을 때 보다 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 CH_3COOH 만을 사용하였을 때 상변화 온도는 약간 상승한다.

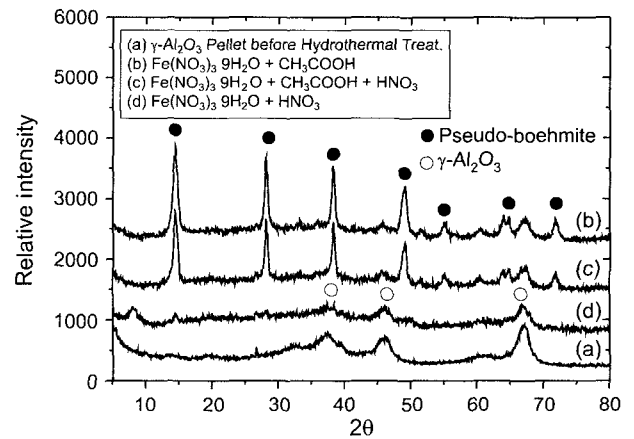


Fig. 4. Comparison of XRD pattern for hydrothermally treated alumina pellets in various acid sol'n and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pellet before hydrothermal treatment.

한편 침상의 의사베마이트 결정은 Fig. 6과 같이 기공형성제가 산화되어 생긴 기공에서 잘 생성된다. 기공은 pellet 내부까지 용액의 확산을 쉽게 하고, 결정의 성장을 자유롭게 하는 충분한 공간을 제공하기 때문이다. 따라서 성형과정에서 충분한 양의 기공형성제를 첨가하여 γ -alumina pellet을 제조하는 것이 필요하다.

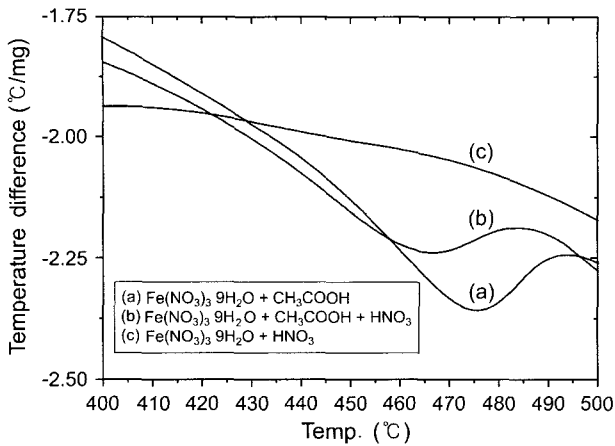


Fig. 5. DTA curves of hydrothermally treated alumina pellets in various acid sol'n.

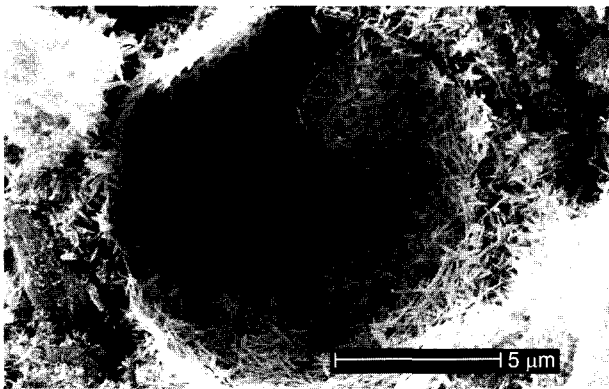


Fig. 6. SEM micrograph of pseudo-boehmite crystals created in pore of hydrothermally treated alumina pellet.

3.2. 기공부피의 변화

CH₃COOH를 포함한 산 용액에서 수열처리하면 입자의 표면에서 침상의 긴 결정이 생성되기 때문에 γ -alumina pellet은 팽창하여 기공부피가 증가하게 된다.¹⁵⁾ 그러나 CH₃COOH를 첨가하지 않고 HNO₃ 용액에서 수열처리 한 시료는 기공부피가 전체적으로 감소한다. CH₃COOH는 수열처리 과정에서 Al³⁺ 이온과 결합하여 γ -alumina로부터 의사베마이트로 가역변화를 야기하고 침상의 긴 결정으로 재결정되지만, HNO₃는 γ -alumina 입자의 표면을 용해시켜 결합력을 증가시키는 작용만 하기 때문이다.¹⁵⁾ 이 같은 사실은 Fig. 7 및 Table 2에서 보는 바와 같이 Fe(NO₃)₃·9H₂O와 CH₃COOH 또는 Fe(NO₃)₃·9H₂O와 CH₃COOH 및 HNO₃ 혼합용액에서 수열처리 했을 때 100 Å 이하의 기공은 상당히 소멸되고 100~1,000 Å 사이의 기공이 크게 증가하는 사실로부터 알 수 있다. 그리고 Fe(NO₃)₃·9H₂O와 HNO₃ 용액에서 수열처리 했을 때는 Table 1의 수열처리하지 않은 γ -alumina pellet과 유사한 기공분포를 가지면서 전체적으로 평균기공크기와 기공부

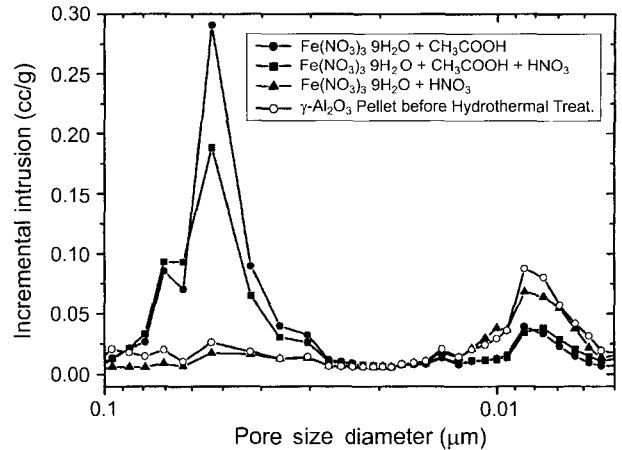


Fig. 7. Comparison of pore size distribution for hydrothermally treated alumina pellets in various acid sol'n and γ -Al₂O₃ pellet before hydrothermal treatment.

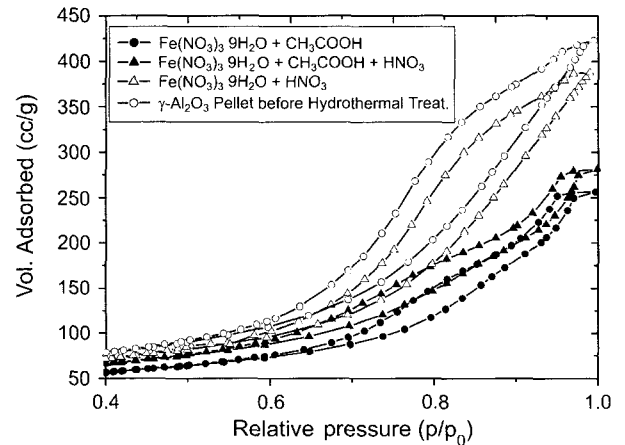


Fig. 8. Comparison of N₂ ads./des. isotherms for hydrothermally treated alumina pellets in various acid sol'n and γ -Al₂O₃ pellet before hydrothermal treatment.

피가 크게 감소하는 사실에서도 잘 알 수 있다.

3.3. N₂ 흡착특성

Fig. 8은 수열처리하지 않은 γ -alumina pellet과 산 용액에서 수열처리 한 γ -alumina pellet의 N₂ 흡/탈착 등온선을 나타낸 그림이다. Fig. 8과 Tables 1, 2에 나타낸 바와 같이 수열처리하지 않은 시료와 Fe(NO₃)₃·9H₂O와 HNO₃ 용액에서 수열처리 한 시료는 100 Å 이하의 미세기공이 많아 비표면적은 높지만 미세기공 내부에 모세관응축이 발생하게 되어 흡/탈착 곡선이 일치하지 않는 이력현상이 나타나게 되며, 그 폭도 넓게 나타남을 알 수 있다.¹⁵⁾ CH₃COOH를 사용하여 수열처리 한 시료는 길이가 긴 침상 베마이트 결정으로 재결정되면서 100~1,000 Å 사이의 기공이 발달하게 되어 비표면적은 감소하지만 흡/탈착이 원활하여 이력곡선의 폭은 감소하게 된다.

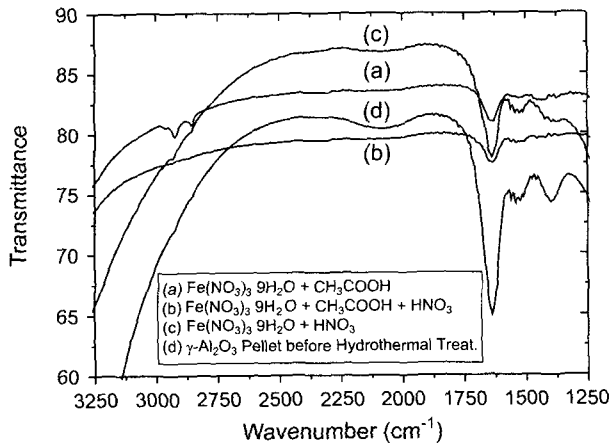


Fig. 9. Comparison of active sites for hydrothermally treated alumina pellets in various acid sol'n and γ - Al_2O_3 pellet before hydrothermal treatment.

3.4. 산점의 변화

Fig. 9에서 보는 바와 같이 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 CH_3COOH 용액에서 수열처리하면 O-H, C=O 및 C=N 그룹의 관능기를 흡착하는 γ -alumina 고유의 활성점(active site) 이외에 C-H 그룹의 관능기를 흡착할 수 있는 활성점이 새롭게 형성되는 것을 알 수 있다. 수열처리과정에서 Al^{3+} 이온이 CH_3COO^- 이온과 화학결합 하여 무정형 aluminum basic salts를 형성시키고, 이 aluminum basic salts는 온도와 시간에 지배를 받아 $\text{Al-CH}_3\text{COO}$ 결합구조의 침상 의사베마이트로 성장하게 된다.^{13,15)} 이렇게 제조된 의사베마이트 pellet을 650°C 로 소성하면 결정 내부의 CH_3COO^- 가 제거되면서 Al 원자와의 결합구조가 파괴되어 전자를 잃게 되고, 그 자리에 C-H 그룹의 관능기를 흡착할 수 있는 새로운 활성점이 생기는 것으로 보여진다. 이러한 활성점은 촉매로 사용하는 Fe_2O_3 와 γ -alumina 지지체와의 결합력을 증가시키고, 촉매반응에서 반응물의 흡착을 도와 촉매반응을 촉진키는 작용을 하기 때문에 γ -alumina pellet에 촉매를 담지 시킬 때 CH_3COOH 를 촉매 전구물질과 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

3.5. 기계적 강도

수열과정에서 HNO_3 는 알루미늄 입자표면 일부를 용해시켜 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 겔을 형성시키고, 이 겔은 시간이 경과함에 따라 colloid 상태로 해교(petization)되게 된다. 이와 같이 HNO_3 의 작용으로 생성된 colloid는 γ -alumina 입자를 강하게 결합시키는 binder로 작용하여 pellet의 내마모도를 증가시키게 된다.¹⁵⁾ 또한 CH_3COOH 는 침상형의 긴 결정들이 자라면서 서로 뒤엉켜 강한 solid bridge를 형성시킴으로써 기계적 강도를 증가시키는 작용을 한다.¹³⁾ Tables 1과 2에서 보는 바와 같이 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 HNO_3 용액에서 수열처리 했을 때 기계적 강도가 가

장 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 HNO_3 농도가 증가할수록 알루미늄 입자의 용해도를 증가시켜 γ -alumina pellet의 기계적 강도를 증가시킨다는 사실을 증명하는 것이다.¹⁵⁾ 그러나 기계적 강도 이외의 물성이 낮기 때문에 CH_3COOH 또는 CH_3COOH 및 HNO_3 혼합용액에서 수열처리 하는 것이 바람직하다.

4. 결 론

비정질알루미늄 분말과 기공형성제인 활성탄 분말 및 폴리에틸렌 분말을 사용하여 직경 5 mm의 원통형 γ -alumina pellet을 제조하고, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 CH_3COOH , 또는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 CH_3COOH 및 HNO_3 의 혼합용액에 침착시켜 200°C 온도로 수열처리하면 γ -alumina와 의사베마이트 사이에 가역변화가 수반되며, 입자와 입자사이 빈 공간과 기공형성제가 산화되어 생긴 기공에서 CH_3COOH 의 작용에 의해 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ 크기의 침상 의사베마이트 결정이 생성되었다. 이로 인해 $100\sim 1,000\text{ \AA}$ 사이의 기공부피는 0.34 cc/g 에서 0.86 cc/g 으로 증가하였고, N_2 흡·탈착이 원활하여 이력곡선의 폭이 감소하였으며, 기계적 강도가 1.06 MPa 에서 1.32 MPa 로 증가하였다. 또한 촉매에 C-H 관능기를 흡착할 수 있는 새로운 활성점이 형성되었고, 상전이 온도도 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 HNO_3 용액에서 수열처리하면 결정은 침상으로 변하고 크기도 증가하지만 γ -alumina와 의사베마이트 사이의 가역변화가 발생하지 않아 γ -alumina 결정구조를 그대로 유지하였다. 또한 γ -alumina 입자표면이 용해되어 전체기공부피는 최초 1.26 cc/g 에서 0.81 cc/g 으로 감소한 반면, 기계적 강도는 1.06 MPa 에서 1.37 MPa 로 증가하였다.

REFERENCES

1. R. K. Oberlander, "Aluminas for Catalysts-their Preparation and Properties," *Appl. Ind. Cataly.*, **3** 63-111 (1984).
2. P. Nortier and M. Soustelle, "Alumina Carriers for Automotive Pollution Control," pp. 275-300, in *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Ed. by A. Crucq and A. Frenet, Elsevier Sci., Amsterdam, B. V., 1987.
3. R. B. Bagwell and G. L. Messing, "Critical Factors in the Production of Sol-gel Derived Porous Alumina," *Key Eng. Mater.*, **115** 45-64 (1996).
4. C. Misra, "Aluminum Oxide (Hydrate)," *Encyclopedia of Chem. Tech.*, 4th ed., **2** 317-30 (1992).
5. L. K. Hudson, C. Misra, and K. Wefers, "Aluminum Oxide," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., **A1**, 557-94 (1985).
6. B. C. Lippens and J. J. Steggerda, "Active Alumina," *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, **4** 171-211 (1970).

7. R. D. Woosley, "Activated Alumina Desiccants," pp. 241-50, in *Alumina Chemicals*, 2nd ed., Ed. by L. D. Hert, Am. Ceram. Soc., Vidalia, LA, 1990.
8. S. Y. Kim and Y. S. Kim, "Formation Mechanism of Amorphous Alumina by Rapid Calcination of Gibbsite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [9] 1065-75 (1995).
9. S. Y. Kim and Y. S. Kim, "Properties of Amorphous Alumina as Precursor of Catalyst Support," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [1] 92-100 (1996).
10. N. Jovanovic, T. Novakovic, J. Janackovic, and A. Terlecki-Baricevic, "Properties of Activated Alumina Obtained by Flash Calcination of Gibbsite," *J. Coll. Interface. Sci.*, **150** [1] 36-41 (1992).
11. Z. J. Galas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszczyk, and M. Zawadzki, "Morphological and Phase Changes of Transition Aluminas During their Rehydration," *J. Mat. Sci.*, **28** 2075-78 (1993).
12. C. C. Huang and H. O. Kono, "Granulation and Rehydration of Rehydratable Alumina Powders," *Ind. End. Chem. Res.*, **28** 910-19 (1989).
13. M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, and Al-Zaid, "Effect of Acidic and Basic Vapors on Pore Size Distribution of Alumina under Hydrothermal Conditions," *Appl/Cataly. A: General*, **101** 117-28 (1993).
14. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "The Rehydration Properties of Amorphous Alumina Powder in Low Water/Alumina Ratio," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1085-93 (1998).
15. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of High-capacity Ceramic Catalytic Support from Gibbsite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 245-51 (2002).
16. H. J. Noh, J. K. Lee, D. S. Seo, and K. H. Hwang, "Preparation of Zirconia Nanocrystalline Powder by the Hydrothermal Treatment at Low Temperature," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 308-14 (2002).
17. J. Y. Yun, H. D. Kim, and C. H. Park, "Fabrication of Double-layered Porous Materials," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [10] 919-27 (2002).