

## CH<sub>3</sub>COOH 농도가 수열법으로 제조된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지 감마알루미나 촉매의 특성에 미치는 영향

박병기<sup>†</sup> · 이정민\* · 서동수

충남대학교 재료공학과

\*한국화학연구원 화학공정연구센터

(2003년 5월 22일 접수; 2003년 6월 25일 승인)

## Effect of CH<sub>3</sub>COOH Concentration on Characteristics of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported $\gamma$ -alumina Catalyst by Hydrothermal Method

Byung-Ki Park,<sup>†</sup> 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 22, 2003; Accepted June 25, 2003)

### 초 록

비정질알루미나와 기공형성제를 물과 혼합하여 원통형으로 성형하고 수화, 건조 및 소성하여  $\gamma$ -alumina pellet을 제조하였다. 촉매 전구체인 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O의 농도를 일정하게 하면서 CH<sub>3</sub>COOH의 농도를 2.5~20% 범위로 변화시킨 혼합용액을 제조하고, 여기에  $\gamma$ -alumina pellet을 침적시켜 200°C 온도로 3시간 수열처리 한 다음, 결정의 생성 및 변화, 기공특성, N<sub>2</sub> 흡/탈착특성, 산점변화 그리고 기계적 강도 등을 조사하였다. CH<sub>3</sub>COOH의 농도에 따라 0.5~2  $\mu$ m 길이의 침상으로 결정이 성장하였고, 결정구조는 의사베마이트 구조를 나타냈다. 10% CH<sub>3</sub>COOH 용액에서 수열처리 했을 때 100~1000 Å 사이의 기공부피가 0.86 cc/g로 가장 높았으며, 질소 흡·탈착 이력곡선의 폭이 가장 작게 나타났다. CH<sub>3</sub>COOH 농도가 5~15% 범위일 때 새로운 C-H 관능기가 형성되었고, 촉매의 기계적 강도도는 CH<sub>3</sub>COOH 농도가 2.5%일 때 1.35 MPa로 가장 높았다.

### ABSTRACT

The cylindrical  $\gamma$ -alumina pellets were prepared by forming, hydration, drying and calcination after mixing amorphous alumina and pore generating agent with water. Concentration of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O that was catalyst precursor was fixed and made mixing solution that changed concentration of CH<sub>3</sub>COOH in range of 2.5~20%, and here  $\gamma$ -alumina pellets were immersed and were hydrothermally treated for 3 h at 200°C. And then we investigated creation and change of crystal, pore characteristics, N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms, changes of acid site and mechanical strengths etc. According to the concentration of CH<sub>3</sub>COOH, the crystals grew to acicular shape of 0.5~2  $\mu$ m length, and crystal structure showed the pseudo-boehmite structure. When hydrothermally treated in 10% CH<sub>3</sub>COOH solution, pore volume between 100~1000 Å was highest by 0.86 cc/g, and width of hysteresis curved line due to N<sub>2</sub> adsorption/desorption appeared as was smallest. When concentration of CH<sub>3</sub>COOH was in range of 5~15%, new C-H functional groups were formed. Mechanical strength of pellets was highest by 1.35 MPa when CH<sub>3</sub>COOH concentration was 2.5%.

**Key words :** Amorphous alumina, Boehmite,  $\gamma$ -alumina, Catalytic support, Iron oxide catalyst

### 1. 서 론

화학적 조성이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O(0 < x < 0.6)인  $\gamma$ -alumina pellet은 충분한 비표면적(150~300 m<sup>2</sup>/g)과 제조방법에 따라서는 30~1000 Å 정도의 수많은 기공을 포함하며 전체기공부피가 0.3~1.1 cc/g정도 되고, 표면화학적 활성이 아주 우

수하기 때문에 활성금속과 금속산화물을 담지시켜 화학 반응 및 환경촉매로 많이 사용한다.<sup>1-7)</sup> 특히 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지  $\gamma$ -alumina 촉매는 오존을 이용한 수처리공정에 있어서 오존분자를 산화력이 우수한 OH<sup>·</sup> 라디칼로 전환시키는 initiator로 작용을 하기 때문에 난분해성 유기물의 고도처리에도 많이 이용된다.

$\gamma$ -alumina pellet은 Al(OH)<sub>3</sub>의 금속 열분해 산물인 비정질알루미나 분말과 물을 혼합하여 성형한 후 수화하여 제조하거나, 의사베마이트 분말을 질산과 혼합하여 사출조립법으로 성형하는 제조방법을 이용한다.<sup>8-14)</sup> 이들 성형체

<sup>†</sup> Corresponding author : Byung-Ki Park  
E-mail : bkpark@kriect.re.kr  
Tel : +82-42-860-7022 Fax : +82-42-860-7590

를 건조하고 소성하면  $\gamma$ -alumina pellet이 얻어진다. 그러나 이와 같이 제조한  $\gamma$ -alumina pellet 그 자체에 산화철을 담지시켜 촉매로 이용할 경우 기계적 강도와 내열저항이 낮고 기공부피가 적을 뿐만 아니라 산점으로 작용하여 유기물을 흡착할 수 있는 새로운 관능기의 형성을 기대할 수 없는 문제가 있다. 이와 같은 문제는 CH<sub>3</sub>COOH와 HNO<sub>3</sub> 혼합용액을  $\gamma$ -alumina pellet에 침지시킨 다음 수열처리 하면 해결될 수 있는데,<sup>15)</sup> 본 연구에서는 HNO<sub>3</sub> 대신 촉매 전구물질인 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O와 각기 다른 농도의 CH<sub>3</sub>COOH 혼합용액을  $\gamma$ -alumina pellet에 침지시킨 다음 200°C로 수열처리 하여 CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 촉매의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 수열처리 과정에서  $\gamma$ -alumina 입자로부터 의사베마이트 결정의 생성을 촉진시켜 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지  $\gamma$ -alumina pellet의 기공부피를 증가시킴으로써 촉매 반응 시 반응물간 물질전달을 원활히 하고, 또한 결정성장에 기인한 촉매의 붕괴현상을 방지하기 위해 성형공정에서 기공형성제를 혼합하여 성형하는 것이 필요하다.<sup>15)</sup> 기공형성제로는 300~700°C 온도범위에서 완전산화가 가능한 톱밥, 전분, 활성탄 및 고분자 분말 중에서 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 기공형성제의 첨가량이 적으면 수열과정에서 결정성장에 기인한 내부응력이 발생하여 pellet이 붕괴되는 현상이 발생한다. 첨가량이 지나치게 많으면 pellet 내부에 과도한 기공이 형성되어 촉매의 기계적 강도를 저하시키게 되므로 기공형성제는 10~40 wt% 정도로 제한하여 사용하는 것이 좋다.

본 연구에서는 우선 평균입자크기가 3  $\mu$ m인 비정질알루미나 분말에 기공형성제를 33 wt% 첨가하여 담체용  $\gamma$ -alumina pellet을 제조하였다.  $\gamma$ -alumina pellet에 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 용액을 침지시키는 공정에 각기 다른 농도의 CH<sub>3</sub>COOH 용액을 함께 침지시켜 수열처리 함으로써 기공부피, 기계적 강도 등과 같은 촉매의 물리적 성능을 향상시키고자 하였으며,  $\gamma$ -alumina 고유의 관능기인 O-H, C=O 및 C=N 관능기 이외에 새로운 C-H 관능기를 생성시켜 촉매의 화학적 활성을 강화시키고자 하였다. CH<sub>3</sub>COOH는 수열처리 과정에서 Al<sup>3+</sup> 이온과 결합하여 pellet 내부의 기공이나 빈 공간의  $\gamma$ -alumina 입자표면에서 가역적으로 의사베마이트 결정을 석출시킴으로써 기공부피를 증가시키고, 새로운 C-H 관능기를 형성시키는 작용을 하지만<sup>13,15)</sup> 농도에 따라서는 기공부피와 새로운 관능기의 형성에 변화를 나타내게 된다. 그리고 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O는 순수에 용해되면서 HNO<sub>3</sub>를 생성하고 HNO<sub>3</sub>는 수열처리 과정에서  $\gamma$ -alumina 입자를 용해시켜 촉매의 기계적 강도를 증가시키는 작용을 한다.<sup>15)</sup> 한편,  $\gamma$ -alumina pellet에 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 용액만을 침지시켜 수열처리 하게 되면 pellet이 붕괴되는 현상이 초래된다. 이는 HNO<sub>3</sub>가  $\gamma$ -alumina와 의사베마이트간 가역적 상변화를 수반하지 못하고 입자표면을 용해시키는 작용만 하게 되어 pellet이 수축되면서 내

부에 과도한 압축응력이 발생하기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O의 농도를 일정하게 하고 CH<sub>3</sub>COOH 농도를 2.5~20% 범위로 변화시켜 수열처리 함으로써 CH<sub>3</sub>COOH가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지  $\gamma$ -alumina 촉매의 물성에 어떻게 영향을 미치는지 조사하였다. 침적은 순수와 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 및 CH<sub>3</sub>COOH의 혼합용액에  $\gamma$ -alumina pellet을 넣고 진공 분위기에서 3시간 침적시킨 후, 온도를 높여 혼합용액의 무게가  $\gamma$ -alumina pellet의 무게와 같거나 또는 약간 높은 상태까지 진공증류하였다. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O와 CH<sub>3</sub>COOH의 혼합용액이 침적된  $\gamma$ -alumina pellet을 고압반응기에 넣고 200°C 온도로 3시간 수열처리 한 다음, 건조 및 소성하여 결정형태 및 상변화, 기공특성, 질소 흡·탈착특성, 산점의 변화 및 기계적 강도 등을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 담체용 $\gamma$ -alumina Pellet 제조

Gibbsite(Al(OH)<sub>3</sub>)를 급속 열분해하고 분쇄하여 제조한 비정질알루미나 분말에 야자각 활성탄 분말과 폴리에틸렌 분말을 첨가하고 고속믹서에서 잘 혼합한 다음, 물을 첨가하여 사출성형기에서 직경 5 mm의 pellet으로 성형하였다. Pellet을 수분챔버에서 120°C로 30분 숙성하고 90°C 물 속에서 5시간 수화한 후, 150°C로 건조하고 650°C에서 소성하여 시료용  $\gamma$ -alumina pellets를 제조하였다. 이에 대한 기본적인 물성은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

### 2.2. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O와 CH<sub>3</sub>COOH 혼합용액의 침적 및 수열처리

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 전구물질로써 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 0.03 mol과  $\gamma$ -alumina

**Table 1.** Physical Properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pellet Prepared by Hydration of Amorphous Alumina

Analysis items	Values
Phase	$\gamma$
BET surface area (m <sup>2</sup> /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 Å	0.39
Total	1.26
Pellet diameter (mm)	5.15
Crushing strength (MPa)	1.06
Average pore dia. (Å)	170
Porosity (%)	84

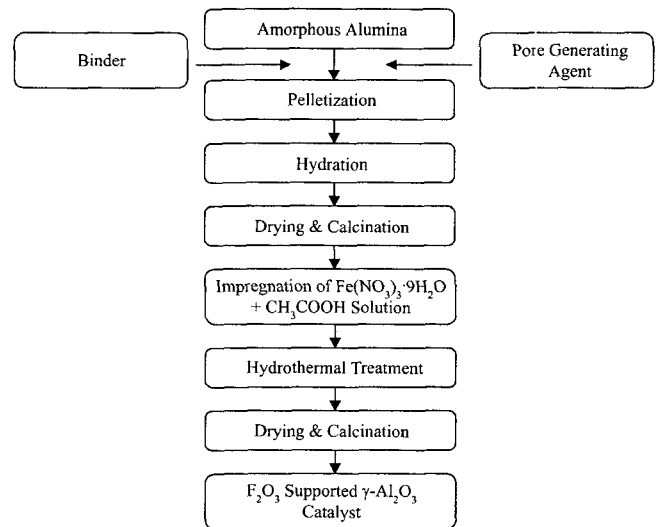
**Table 2.** Physical Properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Supported  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Pellet according to the Change of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Concentration

Analysis items	$\text{CH}_3\text{COOH}$ concentration by weight per 100 g of $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)				
	2.5	5	10	15	20
Phase	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$
BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	198	175	159	183	216
Pore volume ( $\text{cc}/\text{g}$ )					
>10,000 Å	0.05	0.04	0.05	0.06	0.12
5,000~10,000 Å	0	0.02	0	0.03	0.05
1,000~5,000 Å	0.02	0.11	0.04	0.14	0.26
100~1,000 Å	0.60	0.81	0.86	0.81	0.48
<100 Å	0.21	0.16	0.17	0.16	0.31
Total	0.88	1.14	1.13	1.20	1.22
Pellet diameter (mm)	4.83	5.02	5.05	5.03	5.16
Crushing strength (MPa)	1.35	1.26	1.29	1.03	1.18
Average pore dia. (Å)	165	246	233	244	179
Porosity (%)	71	74	82	78	77

pellet 무게의 2.5%, 5%, 10%, 15%, 20%에 해당하는  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 를 순수 50 g에 각각 용해시켜 혼합용액을 제조하였다. 각 혼합용액에 담체용  $\gamma\text{-alumina}$  pellet 20 g을 rotary evaporator에 넣고 상온에서 진공상태로 3시간 동안 침적시켜 기포를 완전히 제거하였다. 계속 진공을 유지하면서  $60^\circ\text{C}$ 까지 승온하여 혼합용액/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  무게비가 1.05가 되도록 증류한 후, 시료를 유리병에 넣고 잘 밀봉하였다. 이 유리병을 물이 들어있는 고압반응기 속에 넣고  $200^\circ\text{C}$  온도로 3시간 유지하여 수열처리를 실시한 다음, 상온으로 냉각하였다. 이후 시료를 꺼내어  $150^\circ\text{C}$ 에서 3시간 건조하고  $650^\circ\text{C}$  온도로 2시간 소성하여 물성의 변화를 분석하였다. 이에 대한 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같으며, 실험의 모든 과정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

### 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 X-선 회절분석기(XRD: D/MAX-III B, Rigaku, Japan)를 사용하였고, 승온과정에서 결정상의 변화를 관찰하기 위해 시차열분석(DTA: TGA-2950, TA Inst.)을 행하였다. 입자외형 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, AutoPore IV 9500 Micro. Inst.)에 의해 측정하였다. Pellet

**Fig. 1.** Flow diagram for preparation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  supported  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pellet by hydrothermal treatment.

의 직경변화는 마이크로미터(Micrometer)를 이용하여 1개의 시료 당 20개씩 취하여 측정하였으며, 최고 값과 최하 값을 버린 나머지를 평균하여 구하였다. 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  $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$  크기의 침상 및 판상 모양을 나타낸다.<sup>15)</sup> 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  $650^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소성하여 기공형성제로 사용한 활성탄과 폴리에틸렌 분말을 완전히 산화시킨 담체용  $\gamma\text{-alumina}$  pellet의 X-선 회절패턴을 나타낸 그림이다. 그림을 통하여 의사베마이트가 상전이 되면서  $\gamma\text{-alumina}$ 가 생성되었음을 알 수 있다.

이와 같은 담체용  $\gamma\text{-alumina}$  pellet에  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량을  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 일정하게 하고,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 농도를 2.5~20%로 변화시켜  $200^\circ\text{C}$  온도로 수열처리하면 Fig. 2(b)~(f)와 같이 결정의 형상은  $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$  크기의 각기 다른 침상 모양으로 변하며, 결정의 성장으로 인해

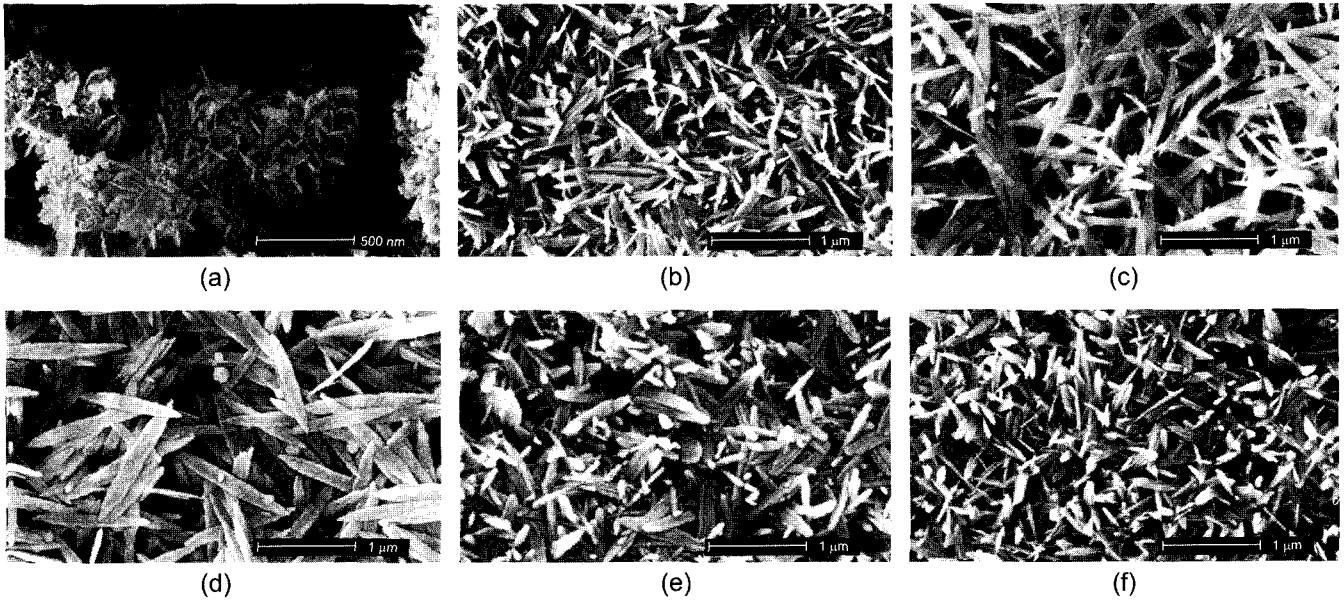


Fig. 2. SEM micrographs of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets according to the change of CH<sub>3</sub>COOH concentration; (a) 0%, (b) 2.5%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 15%, and (f) 20%.

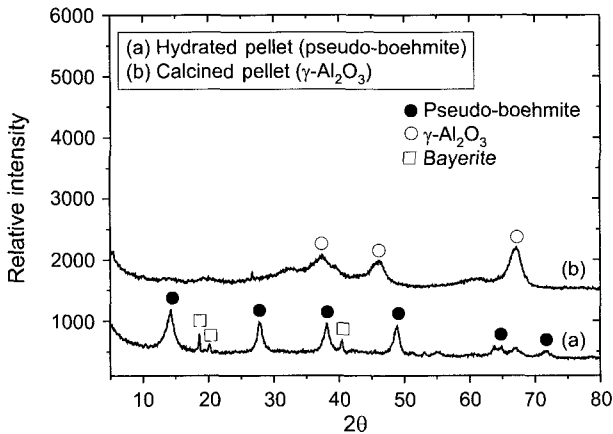


Fig. 3. XRD patterns of (a) hydrated pellet and (b) calcined pellet.

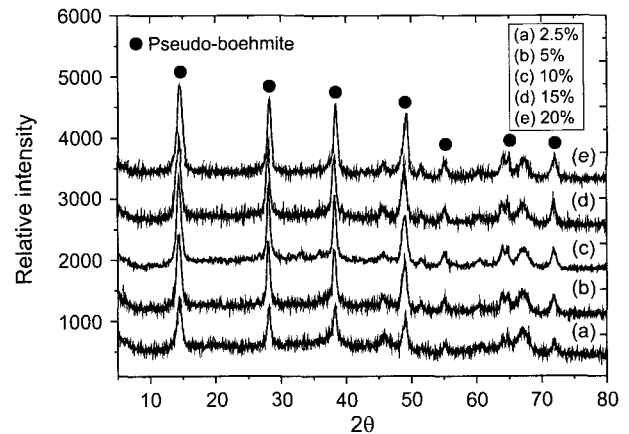


Fig. 4. XRD patterns of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets according to the change of CH<sub>3</sub>COOH concentration.

Fig. 4와 같이 X-선 회절강도가 증가하게 된다. CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 2.5% 정도로 낮을 때는 Al<sup>3+</sup> 양이온과 화합하는 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 음이온의 charge 수가 부족하여 수열과정에서 결정을 성장시키기 위한 충분한 수화 겔의 형성이 어려우므로 Figs. 2(b) 및 4(a)에서 보는 바와 같이 폭이 가늘고 길이가 작은 의사베마이트 결정이 석출되게 된다.<sup>13-15)</sup> CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 5~10%로 증가하면 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>의 charge 수가 증가하고 CH<sub>3</sub>COO/Al의 화학양론적 원자비 (atomic ratio)를 충족하게 되어 결정 형태는 Fig. 2(c), (d)와 같이 길이가 길고 끝이 뾰족한 안정된 침상모양으로 성장한다. 그러나 CH<sub>3</sub>COOH 농도가 15% 이상에는 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>의 charge 수가 지나치게 많게 되어 용액의 수소이온농도를 증가시키고 결정성장을 위한 활성화에너지가 상승하

므로 길이가 짧고 끝이 둥근 불완전한 모양의 침상형태를 나타낸다. 한편 CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 5% 이상에서는 Fig. 4(b)~(e)에서와 같이 유사한 회절강도의 X-선 회절패턴을 나타내는데, 이는 Al<sup>3+</sup> 이온과 결합할 수 있는 충분한 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 이온이 존재하기 때문에 수열과정 초기에 무정형의 수화 겔 형성이 용이하여  $\gamma$ -alumina로부터 의사베마이트로의 가역반응이 촉진된 결과로 보여진다.

한편 침상의 결정은 Fig. 5와 같이  $\gamma$ -alumina 입자 사이의 빈 공간에서 잘 생성된다. 이는 결정이 성장을 방해하는 장벽이 존재하지 않고, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O와 CH<sub>3</sub>COOH 혼합용액의 확산과 접촉이 용이하기 때문이다. 따라서 성형과정에서 pellet 내부에 인위적인 공간을 형성시켜  $\gamma$ -alumina pellet을 제조하는 것이 필요하다.

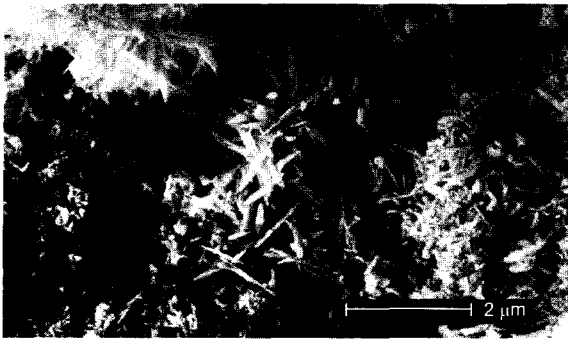


Fig. 5. SEM micrograph of boehmite crystals created between particles of hydrothermally treated  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellet in aqueous solution of the mixture of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

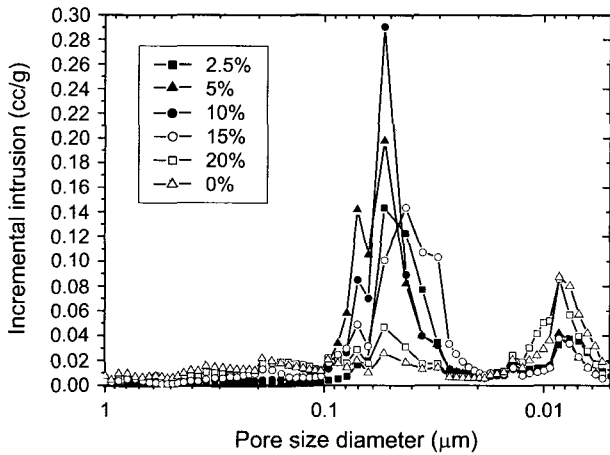


Fig. 6. Pore size distributions of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  supported  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellets according to the change of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  concentration.

### 3.2. 기공부피의 변화

$\text{CH}_3\text{COOH}$ 를 포함한  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  용액에서 수열처리 하면 pellet 내부  $\gamma$ -alumina 입자의 표면에서 침상의 의사베마이트 결정이 생성되기 때문에  $\gamma$ -alumina pellet은 팽창하여 기공부피가 증가하게 된다.<sup>15)</sup> 그러나  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 와  $\text{HNO}_3$  용액의 농도에 따라 다양한 기공구조를 나타내게 되며 pellet의 팽창과 수축에 기인한 직경변화가 발생하게 된다. Fig. 6 및 Table 2에서 보는 바와 같이  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 농도가 2.5%로 낮을 때는 100~1,000 Å 사이의 기공부피가 최초 0.34 cc/g에서 0.60 cc/g로 증가하지만 전체기공부피가 1.26 cc/g에서 0.88 cc/g로, pellet의 직경이 5.13 mm에서 4.83 mm로 상당히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 용액 내에서  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 가 해리되어 생긴  $\text{HNO}_3$  용액의 물분율이  $\text{CH}_3\text{COOH}$  용액의 물분율보다 월등히 높아 수열과정에서  $\text{HNO}_3$ 의 작용이 우세하여  $\gamma$ -alumina 입자를 용해시킨 결과로 볼 수 있다.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 농도가 증가하여 10%가 되었을 때 100~1,000 Å 사이의 기공부피가

0.86 cc/g로 최대값을 나타내고, 전체기공부피가 1.13 cc/g로, 직경은 5.05 mm로 약간 감소하는 경향을 나타내게 된다. 이는  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 농도가 10%일 때  $\text{CH}_3\text{COO}/\text{Al}$ 의 원자비가 안정한 구조의 의사베마이트 결정을 석출시킬 수 있는 화학양론적 조성 범위에 내에 있기 때문이며, 전체기공부피와 pellet의 직경이 소폭 감소한 이유는  $\text{HNO}_3$ 의 작용으로  $\gamma$ -alumina 입자표면의 일부가 용해되었기 때문이다.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 농도가 15%일 때는 10%일 때와 비교해서 유사한 기공구조를 나타내지만 Table 2에서 보는 바와 같이 1,000 Å 이상의 기공이 약간 많이 존재한다. 이는 Fig. 2(c)와 같이 길이가 짧은 의사베마이트 결정이 석출되면서 1,000 Å 이상의 큰 기공을 감소시키지 못한 결과로 볼 수 있다.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 농도가 20%에 도달하면 Tables 1과 2에 나타난 바와 같이 pellet의 직경과 전체기공부피가 거의 변하지 않는 것을 알 수 있다. 이는  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 물분율이 높아  $\text{HNO}_3$ 의 작용이 억제된 결과이고, 용액의 수소이온농도가 상승하여 결정성장에 방해를 받아 Fig. 2(f)와 같이 크기가 작은 의사베마이트 결정으로 재결정되었기 때문이다. 따라서 100 Å 이하의 미세기공과 1000 Å 이상 큰 기공의 소멸이 둔화되어 100~1,000 Å 범위의 기공부피가 0.17 cc/g 증가하는데 그쳤고, Tables 1과 2에서 보는 바와 같이 비표면적도 거의 변하지 않게 되는 것이다.

### 3.3. $\text{N}_2$ 흡착특성

Fig. 7은 각기 다른 농도의  $\text{CH}_3\text{COOH}$  용액에서 수열처리 하여 제조한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  담지  $\gamma$ -alumina pellet의  $\text{N}_2$  흡·탈착 등온선을 나타낸 그림이다. 그림과 Tables 1, 2에 나타난 바와 같이 수열처리하지 않은 시료와  $\text{CH}_3\text{COOH}$  농도를 20%로 하여 수열처리 한 시료는 100 Å 이하의 미세기공이 많아 비표면적은 높지만 미세기공 내부에 모세관 응축이 발생하게 되어 흡·탈착 등온선이 일치하지 않는 이력현상이 나타나게 되며, 그 폭도 넓게 나타남을 알 수

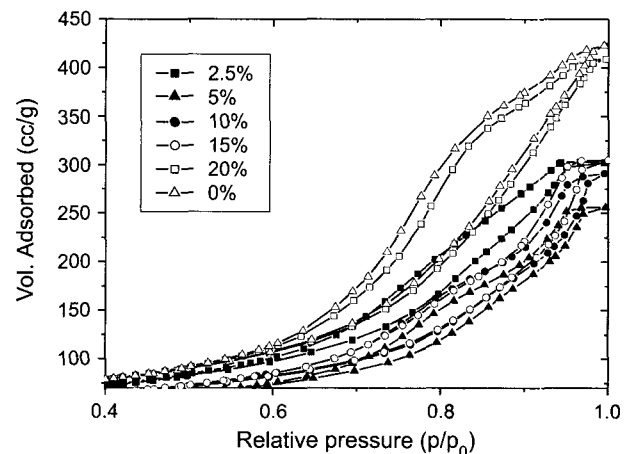


Fig. 7.  $\text{N}_2$  ads./des. isotherms of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  supported  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellets according to the change of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  concentration.

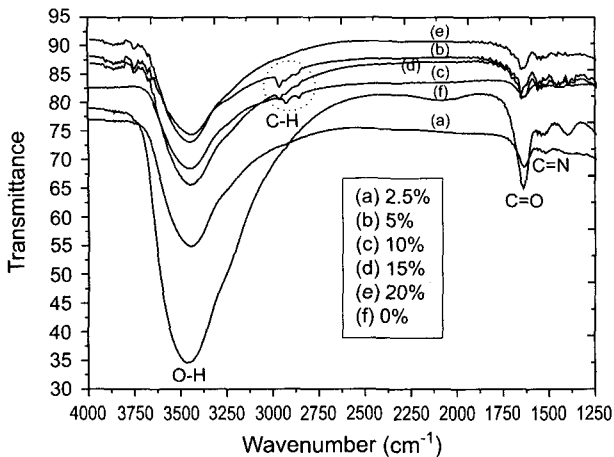


Fig. 8. Formation of new C-H functional group on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets by the action of CH<sub>3</sub>COOH.

있다.<sup>15)</sup> 그러나 CH<sub>3</sub>COOH 농도가 2.5~15% 범위에서는 100~1,000 Å 사이의 기공부피가 크고 100 Å 이하의 미세 기공이 적어 이력곡선의 폭이 감소하여 질소의 흡·탈착이 원활함을 알 수 있다.

### 3.4. 산점의 변화

Fig. 8에서 보는 바와 같이 CH<sub>3</sub>COOH의 농도를 5~15%로 하여 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 용액과 함께 수열처리 하면  $\gamma$ -alumina 고유의 관능기인 O-H, C=O 및 C=N 이외에 C-H 관능기가 새롭게 형성되는 것을 알 수 있다. 이는 CH<sub>3</sub>COOH의 작용으로 수열처리과정에서 Al<sup>3+</sup> 이온이 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 이온과 화학결합 하여 무정형 aluminum basic salts를 형성시키고, 이 aluminum basic salts는 온도와 시간에 지배를 받아 Al-CH<sub>3</sub>COO 결합구조의 침상 의사베마이트로 성장하면서 C-H 관능기를 형성하는 것으로 볼 수 있다.<sup>13,15)</sup> Fig. 8에서와 같이 CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 2.5%로 낮을 때는 수열과정에서 CH<sub>3</sub>COO/Al의 원자비가 지나치게 낮아 HNO<sub>3</sub>가 지배적으로 작용하여 C-H 관능기의 형성을 어렵게 하며, 반대로 CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 20%로 매우 높을 때는 용액의 수소이온농도를 상승시킴으로써 안정한 의사베마이트 결정을 석출시키지 못하게 되어 C-H 관능기의 형성이 억제되는 것으로 보여진다. 관능기는 촉매로 작용하는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\gamma$ -alumina 지지체와의 결합력을 증가시키고, 촉매반응에서 반응물의 흡착을 도와 촉매반응을 촉진하는 작용을 하기 때문에 수열법에 의해  $\gamma$ -alumina pellet에 촉매를 담지시킬 때, CH<sub>3</sub>COOH의 농도를 5~15%로 조절하여 촉매 전구물질과 함께 사용하는 것이 바람직하다.

### 3.5. 기계적 강도

수열과정에서 HNO<sub>3</sub>은 알루미나 입자표면 일부를 용해시켜 입자를 결합시키는 작용을 하여 내마모도를 증가시

키게 된다.<sup>15)</sup> 또한 CH<sub>3</sub>COOH는 침상형의 긴 결정들이 사라면서 서로 뒤엉켜 강한 solid bridge를 형성시킴으로써 기계적 강도를 증가시키는 작용을 한다.<sup>13)</sup> Tables 1과 2에서 보는 바와 같이 CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 2.5%일 때는 HNO<sub>3</sub>가  $\gamma$ -alumina 입자를 용해시켜 pellet의 직경을 감소시키고 결합력을 강화시키는 작용을 하기 때문에 기계적 강도가 1.35 MPa로 가장 높게 나타난다. CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 5~10% 범위에 있을 때는 수열과정에서 CH<sub>3</sub>COOH와 HNO<sub>3</sub>가 모두 반응에 기여함으로써, pellet 내부에 solid bridge가 형성되고 입자표면이 용해되어 비교적 높은 기계적 강도 값을 나타내게 된다. CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 15% 이상에서는 의사베마이트 결정의 성장이 어렵기 때문에 약한 결합력의 solid bridge를 형성하게 되고, CH<sub>3</sub>COOH의 물분율이 HNO<sub>3</sub> 보다 월등히 높아 HNO<sub>3</sub>의 용해작용을 방해함으로써 기계적 강도가 저하되게 된다.

## 4. 결 론

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O를 1.5×10<sup>-3</sup> mol/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 일정하게 유지하고 CH<sub>3</sub>COOH의 농도를 2.5~20%로 변화시킨 용액을 직경 5 mm의 담체용  $\gamma$ -alumina pellet에 침지시켜 수열처리 하면,  $\gamma$ -alumina와 의사베마이트 사이에 가역변화가 수반되고, CH<sub>3</sub>COOH 농도에 따라 0.5~2  $\mu$ m 크기의 침상 의사베마이트 결정이 생성되었다. CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 2.5%로 낮을 때와 20%로 높을 때는 작은 크기의 의사베마이트 결정이 생성되고, 5~10% 범위에서 길이가 길고 비교적 완전한 형태의 의사베마이트 결정이 생성되었다. CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 5~15% 범위일 때 100~1,000 Å 사이의 기공부피가 0.8 cc/g 이상으로 크게 증가하였으며 산점으로 작용하는 새로운 C-H 관능기의 형성이 관찰되었다. CH<sub>3</sub>COOH 농도가 2.5~15% 범위일 때 N<sub>2</sub>의 흡·탈착이 원활하게 되어 이력곡선의 폭이 감소하였으며, 2.5~10% 범위일 때 기계적 강도가 1.26~1.35 MPa로 크게 증가하였다.

## REFERENCES

1. R. K. Oberlander, "Aluminas for Catalysts-their Preparation and Properties," *Applied Industrial Catalysis*, **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. Eng. 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," *Applied Catalysis 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).