

## $\gamma$ -알루미나 제조 및 특성 연구 — 침전 pH와 소성온도의 영향 —

이경환 · 하백현<sup>†</sup>

한양대학교 공과대학 화학공학과  
(1995년 2월 9일 접수, 1995년 8월 10일 채택)

## Preparation and Characteristic for $\gamma$ -Alumina — Effect of Precipitation pH and Calcination Temperature —

Kyong-Hwan Lee and Baik-Hyon Ha<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea  
(Received 9 February 1995; accepted 10 August 1995)

### 요 약

질산알루미늄용액에 수산화암모니아를 가하여 침전된 수산화알루미늄에 대하여 침전시 pH와 소성온도를 달리하여 알루미나를 제조하였다. 이들 시료에 대하여 액체질소온도에서 질소 흡/탈착등온선을 얻고 시료의 비표면적, 세공용적과 세공경의 분포를 구하였다. 또한 이들 시료에 대하여 암모니아 TPD와 피리딘 FT-IR로 산의 특성을 연구하였으며 SEM으로는 형성되는 알루미나의 모양을 관찰하였다. 형성되는 모든 알루미나는  $\gamma$ -알루미나이었다. 질소흡착의 탈착등온선을 해석하면 침전시 pH가 9.65에서 침전된 수산화알루미늄은 소성온도 430°C에서 평균 탈착세공경이 4 nm이던 것이 소성온도에 따라 선형적으로 증가하여 750°C에서는 6.5 nm 정도로 확대되었다. 500°C에서 소성한 것은 세공경이 3 nm와 5 nm의 두 개의 세공경 구조로 이루어졌다. 침전시 pH가 9이하에서는 세공이 원통형에 중간중간 협공이 있는 세공구조를 이루나 9이상에서는 판형간극형이었다. pH가 7과 8.7에서는 4 nm 정도의 협소한 분포의 세공이 이루어지나 pH가 9.25와 9.5에서 침전시킨 수산화알루미늄을 600°C에서 소성한 경우는 4 nm와 7 nm의 두 개의 세공분포를 이루었다. pH가 더 커져 9.65가 되면 4 nm의 분포가 큰 구조를 이루었다. 암모니아 탈착에 의한 산 특성은 암모니아 탈착 온도가 110°C, 340°C 그리고 590°C의 세 개의 탈착점을 가지나 소성 온도가 600°C 이상이 되거나 침전시 pH가 9.25 이상의 경우에는 기존 세 가지의 산점외에 720°C에 강산점이 생성되었다.

**Abstract**— $\gamma$ -Alumina was prepared from aluminum hydroxide which was precipitated at different pH by ammonia and calcined at various temperatures. The nitrogen sorption isotherms of  $\gamma$ -alumina were measured at liquid nitrogen temperature and their BET surface areas, pore volumes and pore size distributions from desorption branches of the isotherms were obtained. The acidic properties by ammonia TPD, pyridine-FT-IR and the scanning electron microscopy were also studied. All the alumina obtained in this study were  $\gamma$ -alumina. The pore size obtained from adsorption branch increased from 4 nm to 6.5 nm with the calcination temperature for aluminum hydroxides precipitated at pH 9.65 size. Bimodal pore size distribution obtained having highest peak at 3 nm and 5 nm for the sample calcined at 500°C. Pore structure of alumina was the ink-bottle type for the alumina precipitated at less than pH 9, but the slit type appeared for the alumina precipitated at more than pH 9. Bimodal pore size distribution was also obtained for two alumina precipitated at pH 9.25 and 9.5. The ammonia desorption temperatures in ammonia-TPD for the samples were 110°C, 340°C and 590°C. The new strong acid site at 720°C appeared increasing calcination temperature.

**Key words:**  $\gamma$ -Alumina, Precipitation pH, Calcination Temperature, Pore Distribution

### 1. 서 론

중질유 처리에 사용되는 촉매는 활성에 영향을 주는 산 특성이 중요할 뿐만 아니라 세공경과 그의 분포도 중요한 요소로 되고 있다. 탈황을 주 목적으로 하는 촉매는 Bertolacini[1] 등의 연구에 의하면 높은 활성과 활성 저하를 억제하기 위해서는 두 개의 세공경 구조를

가진 것이 중요하다고 하였다. 또한 Stiegel[2] 등의 연구에서는 석탄액화물의 수소처리시 사용되는 촉매로  $\text{NiMo-Al}_2\text{O}_3$ 의 활성은 세공 구조에 무관하고 활성 금속의 함량에 관계가 있다고 하였지만 최근에 Song[3] 등의 연구에서는  $\text{NiMo-Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서도 아스팔트의 전화가 어느 정도의 세공 크기에는 영향을 받았다고 하였다. 여러 연구자들이 세공의 중요성을 언급하고 있는데 특히 반응물의

크기와 형상에 따라 촉매의 세공구조의 형태가 적절해야 함을 지적하고 있다. 그래서 활성 또는 활성저하와 세공구조와의 관계를 고려해서 반응의 형태, 예를 들면 수소화 탈황 또는 수소화 분해에 따라 세공의 구조를 조절하여야 한다. 중질유와 같이 반응물의 분자 크기 분포가 넓으면 세공경 분포도 넓고 두 개 이상의 세공구조가 유리하다[1, 4-6]. FCC공정에 필요한 알루미나의 경우는 탈황 공정의 촉매와 같이 넓은 하나의 세공구조보다는 오히려 두 개 이상의 세공구조와 두 종 이상의 산성이 유리하다[7].

따라서 이 연구에서는 중질유 FCC용 촉매제조에 이용될 γ형 알루미나 제조에서 세공의 단일구조와 두 개 이상의 세공분포가 이루어지는 제조조건을 찾기 위하여 연구하였다. 질산알루미늄용액에 암모니아수를 가하여 수산화알루미늄을 침전시키고 이 때 침전시 pH를 변화시켰으며 이들의 소성온도를 달리하여 처리함으로써 얻어지는 알루미나의 세공구조가 어떻게 변화되는지 그리고 그의 산의 성질을 암모니아 TPD로 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

알루미나 제조를 위하여 사용된 질산알루미늄[ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ]과 암모니아수(35% $\text{NH}_4\text{OH}$ )는 일본 Junsei Chemical Co.의 1등급을 사용하였다. 수산화알루미늄은 일정한 농도의 질산알루미늄용액에 35%  $\text{NH}_4\text{OH}$ 수용액을 가하여 침전시켜 얻고 이를 잘 혼합한 후 상온에서 20시간 동안 숙성시켰다. 혼합한 후의 pH가 7, 8.7, 9.25, 9.5 그리고 9.65가 되도록 암모니아수의 양을 조절하였다. 침전하여 숙성된 수산화알루미늄을 여과하고 건조기에서 130°C로 하루 동안 건조시켰다. 건조된 시료를 소성하여 γ-알루미나를 만들었다.

### 2-2. 촉매의 특성분석

#### 2-2-1. 적외선과 전자현미경 분석

적외선 분석은 알루미나 제조의 조건 변화에 따라 생성되는 알루미나의 구조 변화를 알아보기 위하여 행하였다. 먼저 시료를 충분히 곱게 아가몰타르에서 분쇄하고 KBr에 대하여 시료가 5 wt% 되도록 하여 다시 혼합 분쇄하고 이것의 30 mg을 취하여 직경 14 mm의 디스크로 만들었다. 측정범위 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ 에서 FT-IR spectrometer를 사용하여 흡수 스펙트럼을 구하였다. 적외선 장치는 Nicolet사의 Magna-IR spectrometer 550을 이용하였다.

제조된 시료의 외부 형상을 관찰하기 위하여 주사현미경(Jeol사의 JSM-120EX)을 사용하여 10,000배로 확대 측정하였다.

#### 2-2-2. 비표면적과 세공 구조

제조된 알루미나에 대하여서는 액체질소 온도에서 질소의 흡/탈착 등온선을 얻었다. 이 등온선으로부터 비표면적 산출은 상대압 0.2 범위 내에서 BET식으로 산출하였으며, 세공용적은 상대압 0.99 근처에서 시료에 흡착된 질소량으로 구하였다. 또한 세공을 원통형으로 가정하고 BJH법으로 탈착등온선으로부터 세공경( $1.7 \text{ nm} < \text{세공 크기} < 100 \text{ nm}$ )분포를 구하였다. 시료는 분석하기 전에 300°C에서 6시간 진공처리한 후 상온으로 냉각하고 이 시료의 무게를 정확하게 평량하고 Micromeritics사의 ASAP2000을 사용하여 자동분석하였다.

#### 2-2-3. 암모니아-TPD

100-200 mesh 크기의 시료 0.1 g을 취하여 질소분위기에서 승온속도를 4 및 10°C/min로 하여 소성온도까지 올리고 이 온도에서

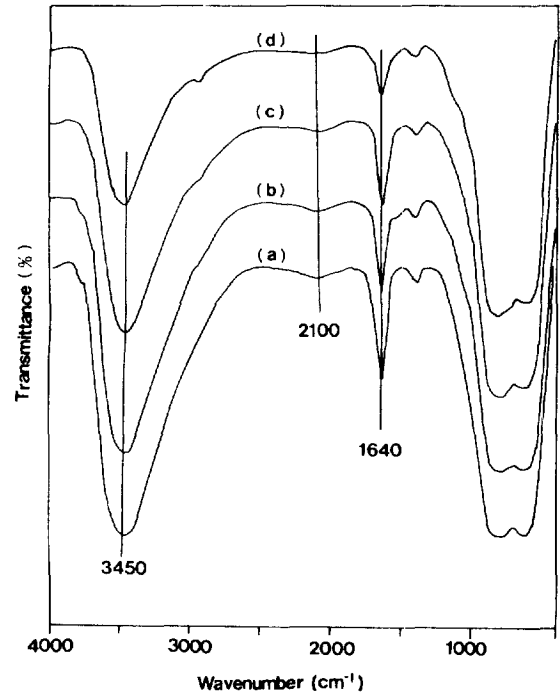


Fig. 1. IR spectra of aluminas calcined at 430°C(a), 500°C(b), 600°C(c) and 750°C(d)(heating rate : 10°C/min, pH : 9.65).

4시간 처리한 후 상온으로 냉각시켰다. 전 처리된 시료는 상온에서 암모니아를 2시간 동안 흘려서 흡착하였다. 다음 헬륨을 40 cc/min으로 보내 1시간 30분 동안 흘려 물리적으로 흡착된 암모니아를 퍼지하였다. 이 유속에서 그대로 선형적으로 온도를 올려서 암모니아 탈착을 실시하였다. 승온속도는 15°C/min로 하였고 온도범위는 상온으로부터 850°C까지 실시하였다. 탈착되는 암모니아량은 TCD로 감지하였다.

#### 2-2-4. FT-IR

분말 시료 10 mg을 취하고 이것을 600 Kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 가하여 직경 12 mm의 cell을 만들었다. 이 cell을 KBr window가 부착된 석영관으로 만든 진공 처리 장치에 넣고  $3 \times 10^{-3}$  mmHg하에서 400°C로 12시간 동안 처리한후 상온으로 떨어뜨렸다. 진공처리된 시료는 Nicolet사의 Magna-IR spectrometer 550을 이용하여 피리딘을 상온에서 흡착한후 탈착 온도를 150°C, 250°C 그리고 350°C로 변화하여 1300-2000  $\text{cm}^{-1}$ 범위의 산점 변화 과정을 분석하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3-1. 적외선 분석

침전으로 얻어지는 수산화알루미늄은 보통 건조후 300-350°C사이에서 γ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 된다[8]. Fig. 1과 2는 침전된 수산화알루미늄을 소성하여 알루미나를 만들 때의 소성온도와 암모니아수에 의한 수산화알루미늄의 침전시 pH에 따른 적외선 스펙트럼을 나타내고 있다. Rama Rao[8] 등의 연구에서 보면 수산화알루미늄을 가열해서 알루미나를 만들 때 침전된 수산화알루미늄을 여과해서 건조하면 보통 boehmite의 구조가 되어 적외선 분석에서는 3297과 3090  $\text{cm}^{-1}$ 의 겹친 피크의 Al-O-H 결합의 스트레칭 밴드가 보이고 400-1000  $\text{cm}^{-1}$ 사이의 큰 Al-O 진동 밴드가 나타난다. 그리고 1630  $\text{cm}^{-1}$ 의 H-O-H의 자유수분 그리고 작은 2100  $\text{cm}^{-1}$ 의 수소결합 밴

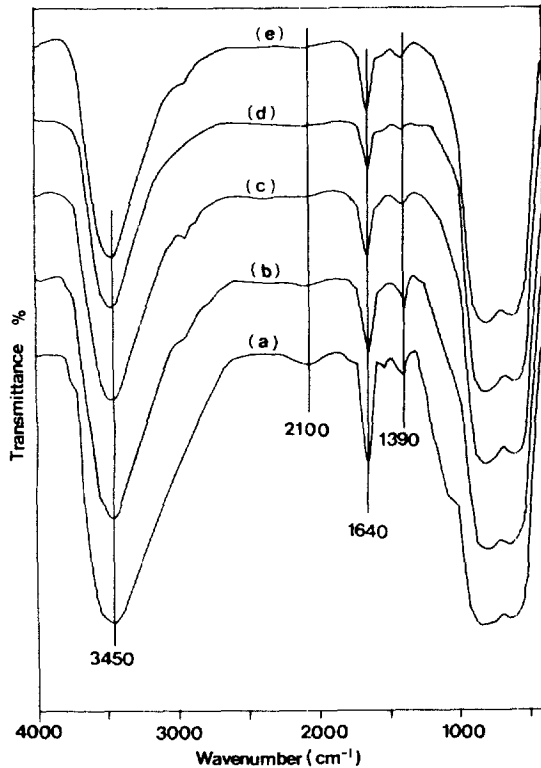


Fig. 2. IR spectra of aluminas calcined at 600°C(heating rate : 10 °C/min).

(a) pH 7, (b) pH 8.7, (c) pH 9.25, (d) pH 9.5, (e) pH 9.65.

드가 나타난다. 그런데 이것을 300°C 정도로 가열하면 3480 cm<sup>-1</sup>의 H-OH 밴드, 400-1000 cm<sup>-1</sup>의 Al-O 밴드 그리고 H-O-H의 1630 cm<sup>-1</sup>만 남으며 γ상 알루미늄으로 변화된다. 그림에서 보면 침전된 수산화알루미늄을 430°C에서 750°C 사이의 소성온도의 범위에서 처리하였는데 γ상 알루미늄만 나타나고 있는 것을 알 수가 있다. 소성온도가 증가함에 따라 3480 cm<sup>-1</sup>이 편이 되었다고 보는 3450 cm<sup>-1</sup>인 H-OH대칭 피크가 나타난 것과 3090 cm<sup>-1</sup>은 보이지 않는 것으로 γ상 알루미늄을 확인할 수가 있다. 탈수로 자유수분인 1630 cm<sup>-1</sup>에서의 H-O-H 피크는 감소하고 있다. 2100 cm<sup>-1</sup>인 수소결합 OH 피크는 변화가 미약하게 있다. 이러한 변화는 소성온도의 증가가 γ상 알루미늄에 흡착된 물 분자와 수산기를 탈수하는 것이다. Fig. 2는 소성온도가 600°C이고 침전물의 pH 변화에 따른 적외선 스펙트라의 변화를 나타내고 있다. pH가 증가해도 3450 cm<sup>-1</sup>인 H-OH대칭 피크, 자유수분의 1640 cm<sup>-1</sup>의 H-O-H 피크가 감소하고 있다. 침전시 pH의 증가는 암모늄 양이온이 많아지는 것을 의미하기 때문에 수산화알루미늄 사이에서 물 대신에 암모늄 양이온이 -Al-OH---[NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>---HO-Al-의 형태로 들어가 있다. 이를 소성하면 물보다는 반발력이 작은 암모니아 양이온에 의해 연결되어 있어 OH기에 의한 수분이 용이하게 제거됨으로써 수소결합의 OH밴드인 2100 cm<sup>-1</sup>가 감소하는 경향을 나타내고 있다[9, 10].

### 3-2. SEM 분석

Fig. 3의 (a), (b) 그리고 (c)는 pH가 9.65경우에서 소성온도의 증가에 따라 생성되는 알루미늄의 형상을 나타내고 있다. 또한 (d)는 600°C의 소성온도에서 침전시 pH가 8.7인 경우이다. pH가 9.65인 경우를 보면 소성온도가 저온인 430°C에서는 완전한 입자가 형성

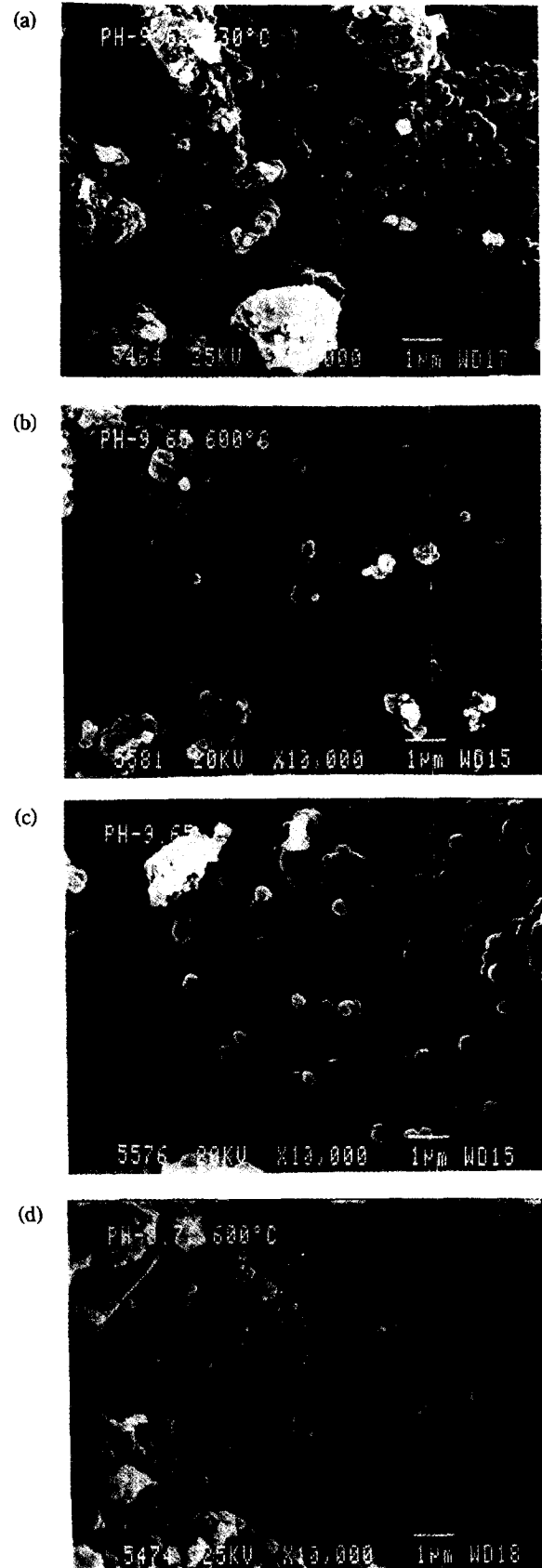


Fig. 3. Scanning electron microscopy over aluminas prepared at various calcining temperature and pH(heating rate : 10°C/min).

(a) 430°C, pH 9.65, (b) 600°C, pH 9.65, (c) 750°C, pH 9.65, (d) 600°C, pH 8.7.

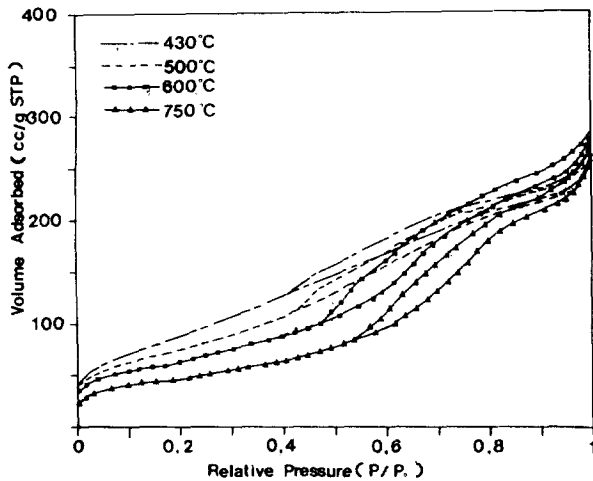


Fig. 4. N<sub>2</sub>-isotherms on aluminas calcined at various temperature(heating rate : 10°C/min, pH : 9.65).

Table 1. Surface area, pore volume and average pore diameter over aluminas calcined at various temperature by heating rate 10 °C/min for aluminum hydroxide precipitated at pH 9.65

Preparation conditions	BET surface area(m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume(cc/g)	BJH desorption average pore diameter(nm)
Calcination at 430°C	325	0.3771	4.02
Calcination at 500°C	272	0.3750	4.42
Calcination at 600°C	233	0.4082	5.31
Calcination at 750°C	174	0.3734	6.45

되지 않아 불규칙적이고 입자가 영긴 큰 덩어리가 형성되고 있다. 그러나 소성온도가 올라가 600°C 정도에서는 규칙적이고 0.1 μm 정도의 작은 구형입자가 형성됨을 볼 수가 있다. 계속 소성온도를 750 °C로 증가시키면 0.3 μm 정도의 비교적 균일하고도 큰 구형으로 성장한다. 또한 소성온도 600°C에서 pH 8.7인 경우에서는 불규칙적인 입자가 형성되어 pH 9.65 경우의 균일한 입자와 대조를 이루고 있다.

### 3-3. 알루미나의 세공 구조 변화

#### 3-3-1. 소성온도의 영향

본 연구에서 제조된 알루미나는 적외선연구에서 보면 모두 γ-알루미나를 나타내고 있다. pH가 9.65에서 침전되고 건조된 수산화알루미늄을 소성 온도를 변화시켜 가며 γ-알루미나를 제조하고 액체질소온도에서 질소 흡/탈착의 등온선을 구하여 Fig. 4에 나타내었다. 또한 Table 1은 이로부터 구한 γ-알루미나의 비표면적, 세공용적 그리고 평균세공경을 나타내고 있다. 먼저 등온선의 형태를 보면 소성 온도 500°C 이하와 600°C 이상에서 등온선의 형태가 구분되고 있다. 그리고 흡착과 탈착 사이에 큰 히스테리시스가 일어나고 있다. IUPAC 분류에서 보면 등온선의 형이 H3형으로 세공의 모양이 슬릿트형이거나 판형 입자사이에 형성된 세공이다. 상대압의 범위가 0.2내에서 BET방법에 의하여 구한 비표면적은 소성온도가 430°C에서 325 m<sup>2</sup>/g이지만 750°C에서는 174 m<sup>2</sup>/g로 430°C를 기준으로 하면 750°C에서는 비표면적이 46% 정도나 감소하고 있다. 또한

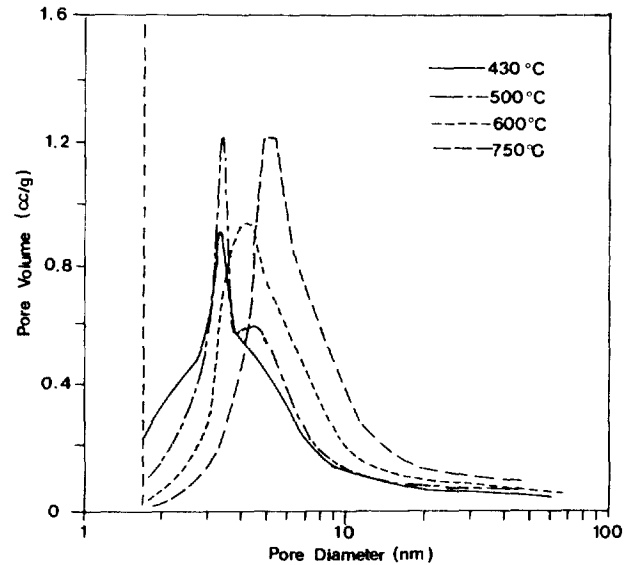


Fig. 5. Pore size distributions obtained by desorption isotherms over aluminas calcined at various temperatures(heating rate : 10°C/min, pH : 9.65).

소성온도가 증가함으로써 흡착과 탈착이 분리되는 상대압이 증가하고 있는 것으로 이것은 Kelvin방정식에 의하면 세공경이 증가하고 있음을 의미한다. Table 1에서 보면 세공용적은 소성온도가 증가함으로써 430°C에서 약 0.38 cc/g과 600°C에서는 약 0.41 cc/g으로 온도상승에 따라 세공용적이 증가하고 있다. 그러나 750°C와 같이 너무 커지면 다시 0.37 cc/g으로 오히려 감소한다.

소성온도가 증가하면 수산화알루미늄의 층사이에 있는 수산기 그룹사이의 물이 추출되면서 증기가 되어 팽창하고 탈수와 함께 산소의 재배열이 일어나서 규칙적인 cubic구조가 형성된다고 하였다 [5]. 따라서 소성온도가 증가하면 세공 크기가 커지게 된다. 600 °C에서 최대 세공용적을 이루고 600°C 이상의 소성온도에서는 오히려 소결이 일어나 세공용적이 감소하고 있다. 중질유 처리용 촉매로 탈황이나 분해 촉매에 적용하기 위해서는 세공용적이 클수록 활성이 좋은 것으로 되어 있으므로 여기에서 보면 최대 세공용적인 소성온도 600°C가 적절하다고 판단된다[11].

Fig. 5는 질소 탈착등온선으로부터 구한 소성 온도의 변화에 따른 세공경 분포의 변화를 나타내고 있다. 430°C와 500°C에서 소성 처리된 것을 보면 넓은 분포속에 3 nm 정도의 협소한 세공이 형성되어 있고 특히 소성온도가 500°C로 올라가면 430°C에서 형성된 3 nm 외에 5 nm의 새로운 협소한 세공이 이루어져 두 개의 세공경 분포가 뚜렷이 분리되어진다. 소성온도가 더 올라가 600°C가 되면 3 nm의 협소한 세공이 없어지면서 5 nm 정도로 커진 하나의 세공경 분포로 이동한다. 750°C의 소성온도가 되면 두 세공경 분포는 다 없어지고 세공경이 커진 그리고 분포가 넓어진 6 nm 정도의 세공이 형성되어 소성온도의 상승은 세공경을 크게 하거나 이중구조가 가능하게 함을 알 수가 있다.

#### 3-3-2. 수산화 침전물의 pH의 영향

숙성시 pH를 달리하여 얻은 수산화알루미늄을 소성하기 위하여 소성온도까지 올리는 승온속도를 10°C/min와 4°C/min의 두 가지 방법을 사용하였다. Fig. 6은 이들에 대한 흡착과 탈착 등온선이다. 또한 Fig. 7은 질소의 탈착등온선으로부터 구한 탈착 세공경 분포를 나타내고 있다. 질소의 흡착과 탈착 등온선의 형태에서 보면 pH 7,

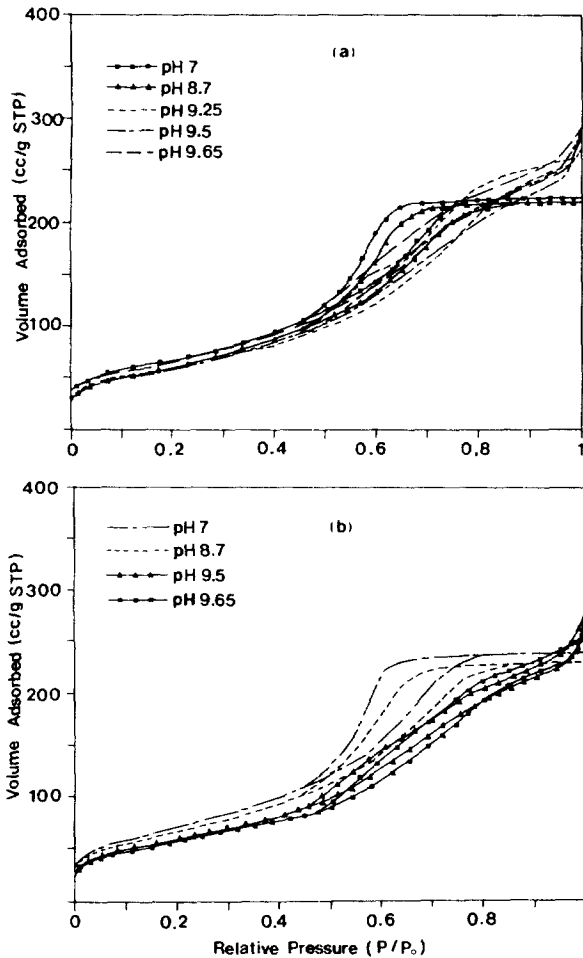


Fig. 6.  $N_2$ -isotherms of aluminas calcined at  $600^\circ\text{C}$  [heating rate :  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (a),  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ (b)].

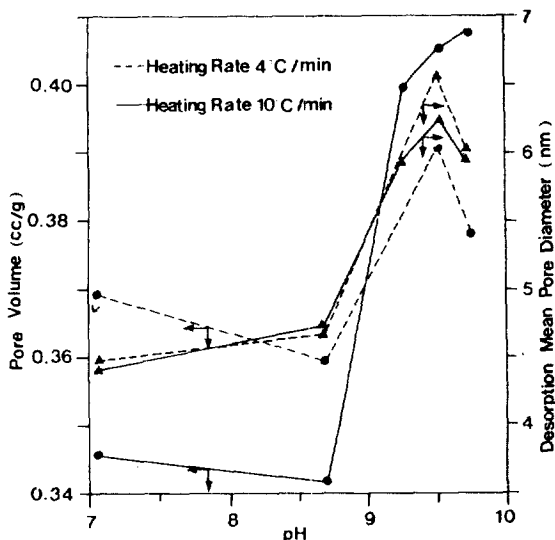


Fig. 7. Pore volumes and mean pore diameters as a function of precipitation pH over aluminas calcined at  $600^\circ\text{C}$  (heating rate :  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

8.7의 두 등온선과 pH 9.25, 9.5 그리고 9.65의 세 등온선인 두 계열의 형태로 모양이 뚜렷이 구분되었다. 즉 pH가 약 9이하의 시료에

Table 2. Surface area, pore volume and average pore diameter over aluminas calcined at  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  by heating rate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  for aluminum hydroxide precipitated at various pH

Preparation conditions	BET surface area( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore volume( $\text{cc}/\text{g}$ )	BJH desorption average pore diameter(nm)
Calcination at $500^\circ\text{C}$ , $10^\circ\text{C}/\text{min}$			
pH 7	276	0.3467	3.56
pH 8.7	262	0.3390	3.78
pH 9.25	277	0.3893	4.74
pH 9.5	275	0.3880	4.81
pH 9.65	272	0.3750	4.42
Calcination at $600^\circ\text{C}$ , $10^\circ\text{C}/\text{min}$			
pH 7	247	0.3455	3.94
pH 8.7	232	0.3420	4.26
pH 9.25	218	0.3995	5.37
pH 9.5	218	0.4049	5.69
pH 9.65	233	0.4082	5.31
Calcination at $600^\circ\text{C}$ , $4^\circ\text{C}/\text{min}$			
pH 7	268	0.3691	3.90
pH 8.7	248	0.3591	4.12
pH 9.5	215	0.3908	5.80
pH 9.65	211	0.3783	5.38

대하여 IUPAC분류에서 보면 Type H2로 ink-bottle세공이거나 중간 중간에 좁은 통로를 만들고 있는 원통형 세공에 해당하는 등온선이 이루어 진다. 여기서는  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$  층사이에 원통에 가까운 세공이 형성되는 후자의 경우로 생각된다. pH 9.25 이상에서 제조된 것은 H3형으로 앞서 소성온도의 영향에서 본 것처럼 slit형 세공이거나 판형입자에 해당한다. Barrer[12] 등의 연구에서 천연 montmorillonite의 층상구조에 비극성 증기를 흡착하여 나타난 형태와 유사한 것으로 보아 판형입자의 적층형으로 생각된다. de Boer[13]의 소성된 alumina hydrate에 증기를 흡착한 경우도 유사한 형태를 얻고 있다. 이와 같이 pH 7, 8.7인 pH 9이하와 pH 9이상인 pH 9.25이상의 두 형태로 구분된다.

수산화알루미늄의 소성온도  $500^\circ\text{C}$ 와  $600^\circ\text{C}$ 에서 침전 pH의 변화와  $600^\circ\text{C}$ 에서 승온속도가 다른 두 경우에서의 침전 pH 변화에 대해 비표면적 및 세공용적 그리고 세공경의 변화를 Table 2에 나타내었다. 또한 가시적인 효과를 위하여 세공용적과 탈착 평균 세공경을 pH 함수로 해서 Fig. 7에 나타내었다. pH 변화에 의한 비표면적의 변화는 소성온도  $500^\circ\text{C}$ 와  $600^\circ\text{C}$ 에서  $270 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도와  $230 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도로 소성온도가 증가함에 따라 15%정도 감소하고 있지만 pH에 의해서는 영향이 거의 없었다. 또한 승온속도 4 및  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 에 따라서도 특성에 큰 변화가 없다. 그러나 Fig. 7에서 보는 바와 같이 세공용적과 세공경은 pH가 증가하여 pH 8.7까지는 변화가 적었고 pH가 9.25에서 급격히 증가하였다. 그리고 pH 9.5에서 두 경우가 최대가 되고 이후에는 약간 감소하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 8의 (a)와 (b)는 승온속도가  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 와  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 제조한 알루미늄의 질소 탈착등온선으로부터 구한 세공경 분포를 나타내고 있다. 두 승온속도에서 보면 세공경 분포의 차이는 거의 없지만 pH가 증가함에 따라 세공경이 큰 쪽으로 분포가 넓어지고 있다. 그러나 일반적으로 pH 범위에 따라 세공분포에는 크게 3가지로 분류된다. 첫째의 분류는 pH 7과 8.7인 pH 9이하인 경우로 세공경 분포폭이 비교적 좁고(2-6 nm 정도) 하나의 세공구조로 되어 있다. 두번째는 pH 9 이상의 경우 중 pH 9.25와 9.5로 세공경 폭이 넓고(2-

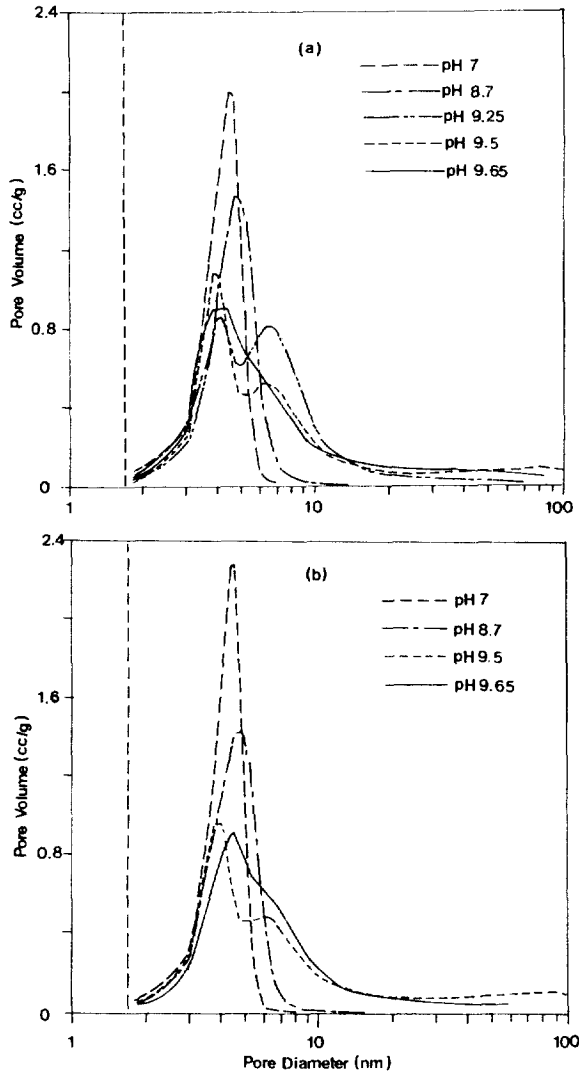


Fig. 8. Pore size distributions obtained by desorption isotherms over aluminas calcined at 600°C[heating rate: 10°C/min(a), 4°C/min(b)].

15 nm 정도) 세공구조가 두 개의 세공구조로 최대 탈착량의 세공경인 4와 7 nm 정도의 세공경 분포가 형성된다. 마지막으로 세번째는 pH 9.65 경우로 세공경 분포가 넓고(2-15 nm 정도) 7 nm 정도의 세공경 분포는 없어지고 4 nm 정도만 존재하는 큰 세공쪽으로 분포가 형성된다. 이와 같이 세 가지 형태로 분류한 경우에서 알 수 있듯이 pH가 낮은 경우에서부터 높은 경우로 변화되면서 세공경의 분포가 2-6 nm 정도에서 2-15 nm 정도로 넓어지고 있다. 즉 세공의 구조도 pH 7, 8.7의 경우에는 하나의 세공구조이나 pH 9.25, 9.5에서는 두 개의 세공구조로 변형되고 pH 9.65에서는 다시 하나의 구조로 변형되고 있다. 즉 pH조절에 의하여서도 세공조절이 가능함을 알 수 있다.

### 3-4. 알루미나의 산 특성

#### 3-4-1. 암모니아 탈착

Fig. 9는 소성온도의 영향으로 제조시 일정 pH 9.65에서 소성 온도의 변화에 따른 암모니아 탈착 피크의 변화를 나타내고 있다. 소성온도가 430°C인 (a)는 암모니아 탈착 온도가 110°C, 340°C 그리고

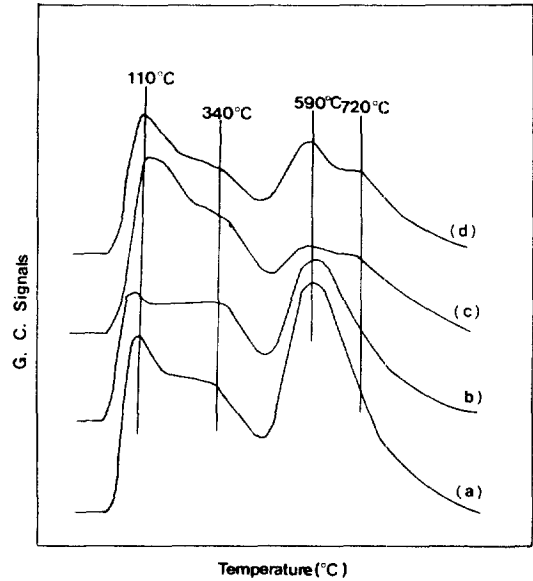


Fig. 9. Temperature-programmed desorption spectra of ammonia over aluminas calcined at various temperature(heating rate: 10°C/min, pH: 9.65).

(a) 430°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 750°C.

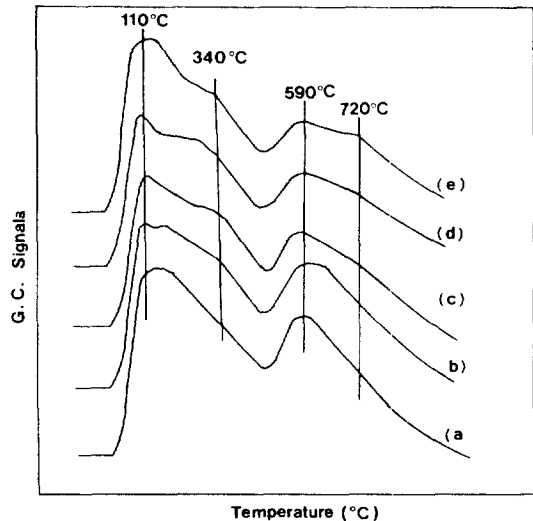


Fig. 10. Temperature-programmed desorption spectra of ammonia over aluminas calcined at 600°C(heating rate: 10°C/min).

(a) pH 7, (b) pH 8.7, (c) pH 9.25, (d) pH 9.5, (e) pH 9.65.

590°C 정도의 강산점인 세 가지의 산점으로 나타나고 있다. 소성 온도를 430°C에서 500°C로 증가하면 110°C의 산점에는 큰 변화가 없고 590°C의 강산점의 산량은 감소하고 있다. 특히 소성온도를 600°C 이상에서 처리하면 340°C의 산점과 590°C의 강산점은 약해지고 720°C에서 새로운 강산점이 나타났으며 소성온도를 더 높여 750°C에서 처리하면 590°C와 720°C 정도의 두 강산점의 산량이 조금 증가하였다.

Fig. 10은 침전 pH의 영향으로 제조시 600°C의 소성 온도에서 pH 변화에 따른 암모니아 탈착 피크 변화를 나타내고 있다. pH 7인 경우는 110°C 정도의 약산점과 590°C 정도의 강산점인 두 개의 산점이 형성되었으나 pH를 높인 8.7 이상인 경우는 340°C 정도의 중간

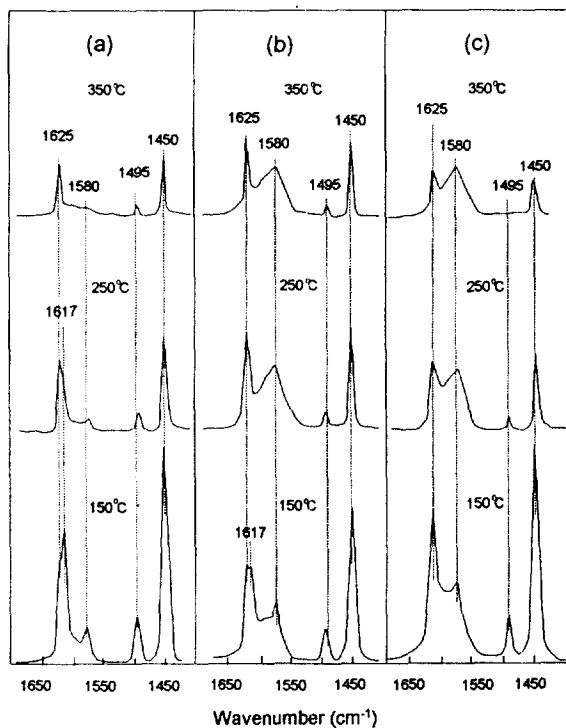


Fig. 11. Infrared spectra of pyridine adsorbed into aluminas[(a): pH 9.65, 430°C, (b): pH 9.65, 600°C, (c): pH 7, 600°C] after pyridine desorption at 150°C, 250°C and 350°C.

산점이 생성됨을 알 수 있었다. 이것은  $\text{Al}(\text{OH})_3$  사이에 암모니아 이온이 탈수를 촉진함으로써 이루어진 새로운 산점이다. 또한 pH 9.25 이상에서 제조한 경우도 720°C 정도에 새로운 산점이 나타났다.

#### 3-4-2. 피리딘 흡착에 의한 IR

Fig. 11은 침전 pH 9.65에서 낮은 소성 온도인 430°C(a)와 높은 소성 온도인 600°C(b) 그리고 침전 pH 7에서 높은 소성 온도인 600°C(c)의 세 시료에 대한 피리딘 흡착 후 탈착 온도를 변화하여 산점의 변화를 나타냈다. 소성온도의 영향을 보기 위하여 일정한 침전 pH 9.65에서 소성 온도 430°C인 (a)와 높은 소성 온도인 600°C(b)를 비교하였다. Corma[14] 등의 연구에 의하면  $\gamma$ -알루미나에 흡착한 피리딘이 1617  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Brønsted산점이 나타나고 있다. 또한 Basil[15, 16] 등에 의하면 1495  $\text{cm}^{-1}$  밴드에서는 Brønsted산점과 Lewis산점이 혼합되어 나오고 1450  $\text{cm}^{-1}$  밴드와 1625  $\text{cm}^{-1}$  밴드가 Lewis산점으로 나타났다. Fig. 11에서 보면 침전 pH 9.65인 경우는 Brønsted산점인 1617  $\text{cm}^{-1}$  밴드가 보이나 침전 pH 7인 경우는 Brønsted산점이 보이지 않는다. 이 Brønsted산점은 탈착 온도 250°C를 넘으면 없어진다. 침전 pH 9.65인 경우 높은 소성 온도인 (b)가 낮은 소성 온도인 (a)보다 Lewis산점인 1450  $\text{cm}^{-1}$  밴드와 1580  $\text{cm}^{-1}$  밴드 그리고 1625  $\text{cm}^{-1}$  밴드 크기가 소성 온도에 따른 감소 정도를 비교해 보면 산강도가 강한 것을 알 수 있다. 또한 600°C의 소성 온도에서 높은 침전 pH 9.65(b)와 낮은 침전 pH 7(c)를 비교하면 Lewis산점인 1450  $\text{cm}^{-1}$  밴드와 1580  $\text{cm}^{-1}$  밴드 그리고 1625  $\text{cm}^{-1}$  밴드가 뚜렷이 나타나고 있다. 이들의 탈착 온도의 증가에 따른 Lewis산점의 피크 변화를 비교해 보면 산 강도는 침전 pH 7보다는 pH 9.65의 경우가 크다. Fig. 9와 10의 암모니아 탈착 피크에서 소성 온도 600°C 이상 또는 침전 pH 9.25 이상의 경우 720°C에서 새로운 산점이 나타난 것은 명확한 산점 형성 과정에 대해서는 알 수 없으나 Le-

wis산점의 산 강도가 큰 높은 소성 온도 600°C, pH 9.65에서만 나타나고 있다.

## 4. 결 론

침전 pH와 소성 온도를 변수로 제조한  $\gamma$ -알루미나는 소성 온도가 400°C 정도로 낮을 경우는 4 nm 정도의 평균 세공경을 가지나 소성 온도가 증가함에 따라 세공경은 증가하여 750°C에서는 6.5 nm 정도로 커졌다. 그러나 탈착 세공경 분포에서는 소성 온도가 500°C 근처에서 3 nm와 5 nm 정도의 협소한 이중구조를 이루고 있다. 세공구조는 침전 pH가 9이하의 경우는 원통형의 중간중간에 협공이 형성되는 구조를 이루나 pH 9 이상의 경우는 판형입자가 쌓인 사이에 세공이 이루어지는 구조를 이루었다. 침전 pH가 9이하에서는 세공용적이 0.36 cc/g 정도를 나타내고 있으나 9 이상에서는 0.39 cc/g 정도로 약 10% 정도 증가하였다. 탈착 세공경 분포의 변화를 보면 pH가 9.25와 9.5에서는 두 개의 협소한 세공을 갖는 분포를 나타내고 좀 더 커져 pH 9.65가 되면 이 중 작은 세공경은 없어진다. 산 특성은 암모니아 탈착 온도가 110°C, 340°C 그리고 590°C를 나타내고 있으나 소성 온도가 600°C 이상이 되거나 pH 9.25 이상에서는 720°C의 새로운 산점이 생성되었다. 이것은 높은 침전 pH인 9이상과 소성 온도 600°C 이상에서 Lewis산점의 산강도가 크게 나타났다. 중질유 분해용으로는 세공경 폭이 넓고 이중의 세공구조를 이루며 Lewis산점의 산 강도가 큰 600°C 정도의 소성 온도와 침전 pH 9.5 정도에서 제조된 것이 적절하다고 본다.

## 감 사

이 연구는 한국과학재단 지정인 포항공과대학의 RCCT의 재정 지원으로 연구를 수행하였다. 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- Bertolacini, R. J., Cutberlet, L. C., Kim, D. K. and Robinson, K. K.: *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, **23**, 1(1978).
- Stiegel, C. J., Tischer, R. E. and Polinski, L. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 330(1986).
- Song, C., Nihomatusu, Hanadze, K. and Nomura, M.: *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, **36**, 542(1991).
- Dobres, R. M., Rheume, L. and Ciapetta, F. G.: *I & EC Product Research and Development*, **5**(2), 174(1966).
- U.S Patent: 4, 391, 740(1983).
- Shimura, J., Shiroto, Y. and Takeuchi, C.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 330(1986).
- Biswas, J. and Maxwell, I. E.: *Applied Catalysis*, **63**, 197(1990).
- Saraswati, J., Rao, G. V. N., Rama Rao, G. V.: *J. Materials Science*, **22**, 2529(1987).
- Snel, R.: *Applied Catalysis*, **33**, 281(1987).
- Corma, A. and Perez-Pariente, J.: *Applied Catalysis*, **63**, 145(1990).
- Ohtsuka, T.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **16**(2), 291(1977).
- Barrer, R. M. and MacLeod, D. M.: *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 980(1954).
- de Boer, J. H.: "The Structure and Properties of Porous Materials", p. 68 Butterworth, London(1958).

14. Corma, A., Rodellas, C. and Fornes, V.: *J. of Catalysis*, **88**, 374(1984).
15. Basil, M. R., Kantner, T. R. and Rhee, K. H.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 3197(1964).
16. Matulewicz, E. R. A., Kerkhof, F. P. J. M., Moulijn, J. A. and Reitsma, H. J.: *J. Colloid Interface Chem.*, **77**, 110(1980).