

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지 Co, Mo 질화물 촉매의 특성분석

이진구, 고희림, 김진홍, 김경림  
연세대학교 화학공학과

### Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Co, Mo nitrided catalysts

Jihn Koo Lee, Hyoung Lim Ko, Jin Hong Kim and Kyung Lim Kim  
Department of Chemical Engineering, Yonsei University  
Shichon-ding, Seodaemun-ku, 120-749, Korea

#### 서론

Topotactic reaction으로 무담지  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 촉매를 제조할 경우 높은 비표면적(~220 m<sup>2</sup>/g)을 형성할 수 있으나, Mo 산화물이 분말상태여서 소량 제조의 한계점이 노출되며 담지 촉매에 비하여 높은 비표면적을 형성하기 어려운 점이 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지 Mo 촉매에 관한 연구로 Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 benzene의 수소화반응 등[1]과 n-butane의 수침분해반응[2]이 보고되었으나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체 표면에서 탄화물에 대한 구조적, 화학적 규명은 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 졸-겔법[3,4]에 의하여 여러가지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지 Co, Mo, Co-Mo 산화물을 제조하였다. 이때 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조, morphology, 비표면적, 세공분포를 비교하며, Co, Mo, Co-Mo 질화물의 담지구조를 산화물 및 황화물과 비교하여 분석하고자 하였다.

#### 실험

Aluminium isopropoxide로 두가지 졸-겔법에 의하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하였다. 또한 해교에 의해 섬유줄이 형성되었을 때 cobalt nitrate, ammonium molybdate, molybdenyl acetylacetonate 등을 첨가하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지 Co, Mo, Co-Mo 산화물을 제조하였다.

NH<sub>3</sub>를 38 h<sup>-1</sup>의 속도로 흘려주면서 Volpe 및 Boudart 방법[5]에 의하여 승온시켜 질화물 촉매를 제조하였다. 촉매 제조과정 중에 NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 변화를 TCD로 감지하여 변환과정을 이해하고자 하였다.

또한 H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 혼합기체를 38 h<sup>-1</sup>의 속도로 흘려주면서 723 K에서 4시간동안 유지하여 황화물 촉매를 제조하였다.

#### 결과 및 고찰

두가지 겔의 TEM 사진에 의한 morphology를 확인한 결과 섬유 겔(A12)의 길이는 20~50 nm사이였다. 또한 2-butanol에 용해된 aluminum isopropoxide의 수화에 의해 형성된 block-like 겔(A11)은 3차원 성장을 시사하고 있다. 섬유겔과 block-like 겔 사이의 이러한 구조적 차이가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 물성에 직접 연관되며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지촉매의 활성의 차이로 귀결된다.

Pseudoboehmite와 boehmite의 XRD pattern은 아주 비슷하지만 pseudoboehmite는 boehmite보다 물을 많이 함유하고 있기 때문에 (002)면의 면간거리가 잘 결정화된

boehmite( $d=0.611$  nm)에 비해  $\sim d=0.67$  nm(1.7 mol의 물 함유)까지 변이 될 수 있는 것으로 보고되었다[6]. 실험결과 (002)면의 면간거리가 Al1, Al2에서 각각 0.66 nm( $2\theta=13.5^\circ$ ), 0.63 nm( $2\theta=14.0^\circ$ )로 모두 물을 함유한 pseudoboehmite라고 할 수 있다. Peak intensity는 (002)면에서 Al2(542.9 cps)가 Al1(412.3 cps) 보다 커서 결정성이 더 좋다고 할 수 있겠다.

Boehmite를 수시간동안 소성하였을 경우 탈수에 의하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 전이한다. 이 과정에서 각 단결정은 외형을 유지하면서 spinel 구조(FCC)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 전이한다. 소성과정중 hydroxyl 이온의 걸림과 aluminum 이온의 부분적으로 무질서한 운동은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel구조에서 무질서도의 원인이 된다. hydroxyl 기는 사면체 배위가 팔면체 배위보다 산도가 높다. NMR 분석에 의하면 사면체 배위가 결정화된 시료보다 비정질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 더 적다고 보고되었다. 비정질 시료의 약산성은 사면체 배위에서 Al<sup>3+</sup> 이온의 수가 적음에 기인함을 알 수 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 XRD pattern에서 주 피크( $d=0.140$  nm,  $2\theta=66.8^\circ$ )에서 강도가 상업용  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Procatalyse), Al2, Al1이 각각 242.2 193.2 119.3 cps이었고, Al1의 경우 무질서도가 심한 비정질이었다. 비정질일수록 산성이 적다면  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Al2 > Al1의 순서대로 산성이 약함을 유추할 수 있다.

그림 1에서 졸-겔법에 의하여 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 세공분포를 비교하면 해교에 의해 제조한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Al2)의 세공이 훨씬 작았다. 비표면적의 경우도 Al1, Al2 각각 237.5 m<sup>2</sup>/g, 172.5 m<sup>2</sup>/g으로 Al1이 작았으며 이는 Ishiguro의 결과와는 배치되는 것이다. Al2의 경우 Co를 담지시켰을 경우 Co 이온이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix에 결합되어 Co-O-Al 결합을 형성하는 단점이 있다[3]. 해교에 의해 형성된 졸에 ammonium molybdate(AM), molybdenyl acetylacetonate (MA)를 첨가하여 제조하였을 때, 이들의 세공지름은 그림 2와 같이 증가되었으며, 비표면적도 각각 AlMoN1(MA 첨가) 302.2 m<sup>2</sup>/g, AlMoN2(AM 첨가) 311.9 m<sup>2</sup>/g으로 증가하였다. 상업용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Procatalyse)의 경우 비표면적이 245.3 m<sup>2</sup>/g이며, 따라서 해교에 의한 졸-겔법을 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지 산화물을 제조하는 경우 기하학적인 특성이 보다 우수하다고 판단된다.

무담지 산화물의 질화특성을 알아보기 위하여 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub> 그리고 이들을 1:1로 섞은 혼합물의 질화과정을 *in situ*로 분석하였다. 이 결과에서 H<sub>2</sub>O가 생성되는 구간 및 여러승온법에 따른 최종생성물의 XRD 분석결과 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 1:1로 섞은 혼합물에서 Co는 질화되지않고 환원되었다. 또한 혼합물에서는 MoO<sub>3</sub>만의 질화과정에서 생성되지 않았던 MoN이 생성되었다. 결과적으로 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 MoO<sub>3</sub>의 1:1 혼합물에서 Co는 질화되지않고 환원되지만 Mo의 질화에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Grünert 등[7]이 제시한 방법에 의하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지촉매의 XPS 분석결과 표면의 Mo 산화물이 질화과정을 거쳐서 agglomerate되며, 산화물 및 황화물에 비해 질화물의 Mo 분산도가 제일 떨어졌다. AlMoN1과 AlMoN2의 Mo3d spectra를 그림 3에 나타냈다. AlMoN1과 AlMoN2의 Mo/Al intensity ratio비는 각각 0.688, 0.577로 AlMoN1의 Mo 분산도가 떨어졌다. Mo의 산화상태는 AlMoN1의 경우 6가 39.0%, 4가 30.1%, 2가 30.9%, AlMoN2의 경우 6가 38.1%, 4가 32.5%, 2가 29.4%이었다. 이들은 passivation으로 인하여 생성된 MoO<sub>3</sub>(6가), MoN(4가) 및 Mo<sub>2</sub>N(2가)로 생각된다. AlMoN2의 질화도가 높음을 알 수 있으며 이는 N/Mo intensity ratio로도 확인할 수 있었다.

Co를  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 12 wt% 담지시켰을 때 주로  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 생성되었다. 질화후 XPS 분석에서 N1s의 강도가 무시될만하며, 778.8 eV에서 Co의 spectra가 보이는 것으로 보아 Co가 질화되지않고 환원되는 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. Lee, J.S., Yeom, M.H., Park, K.Y., Chung, J.S., Kim, Y.G. and Moon, S.H.:*J. Catal.*, **128**, 126(1991).
2. Lee, J.S., Locatelli, S., Oyama, S.T. and Boudart, M.:*J. Catal.*, **125**, 157(1990).
3. Ishiguro, K., Ishikawa, T., Kakuta, N., Ueno, A., Mitarai, Y. and Kamo, T.:*J. Catal.*, **123**, 523(1990).
4. 이승진, 조일현, 김기영, 양승만, 박승빈:화학공학, **33**(1), 29(1995).
5. Volpe, L. and Boudart, M.:*J. Solid State Chem.*, **59**, 332(1985).
6. Saraswati, V., Rao, G.V.N. and Rama Rao, G.V.:*J. Mat. Sci.*, **22**, 2529(1987).
7. Grünert, W., Starkheev, A.Y., Feldhaus, R., Shpiro, E.S. and Minachev, K.M.:*J. Phys. Chem.*, **95**, 1323(1991).

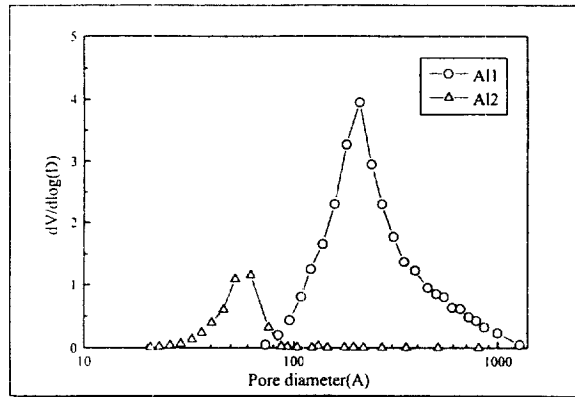


Fig. 1. Pore size distribution of aluminas : (a)Al1 and (b)Al2.

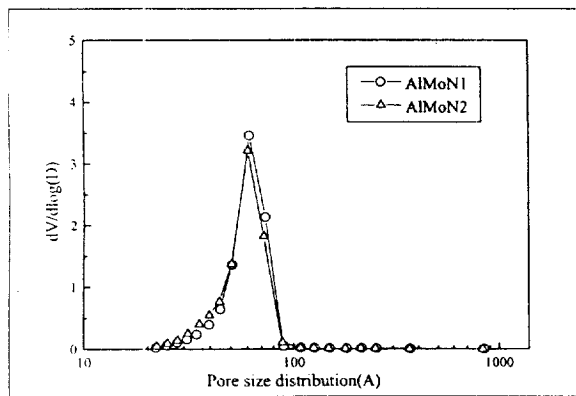


Fig. 2. Pore size distribution of catalysts : (a)AlMoN1 and (b)AlMoN2

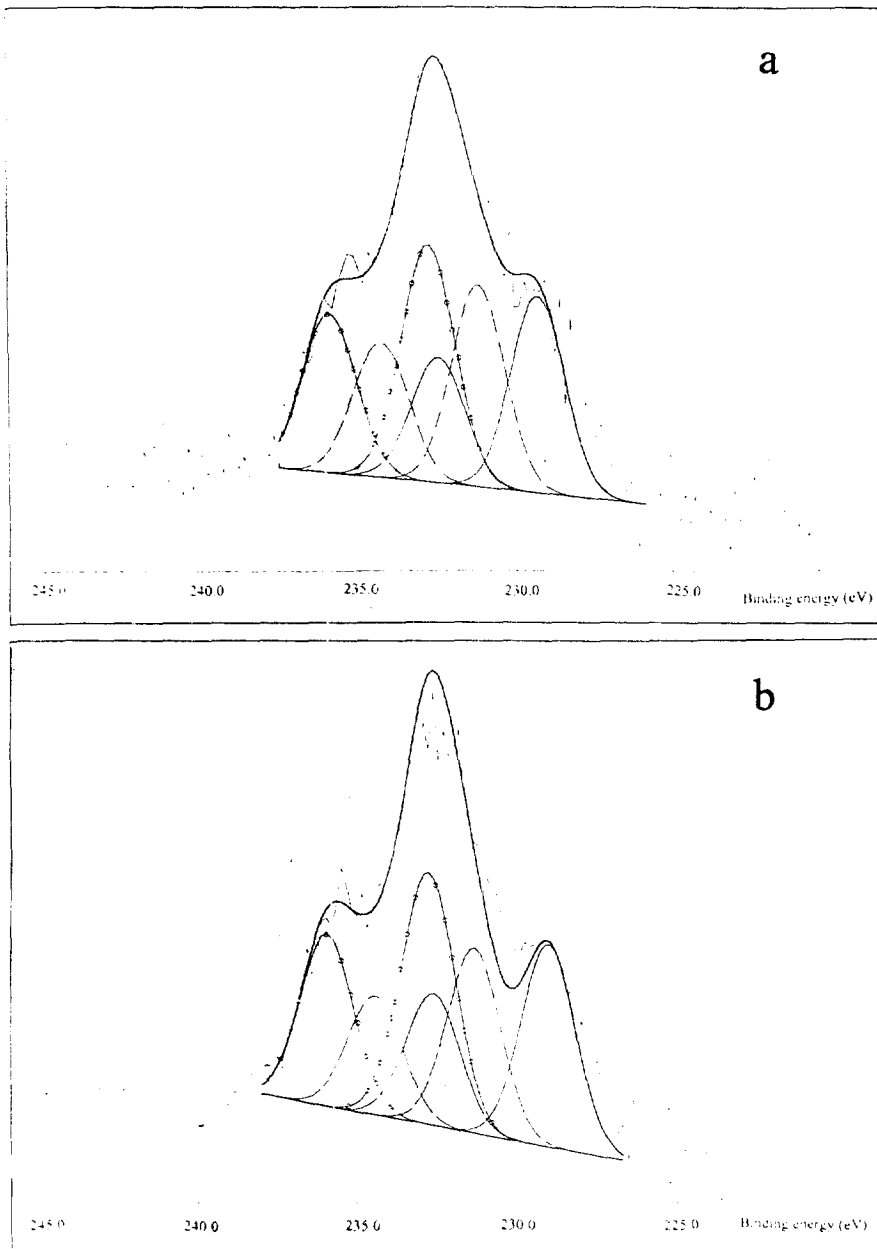


Fig. 3. XPS spectra of Mo 3d levels of catalysts : (a)AlMoN1 and (b)AlMoN2 ((-o-) Mo(6) ; (- - -) Mo(4) ; (—) Mo(2)).