

스테아르산염을 이용한 중형기공성 Ni-Mg/Al₂O₃ 촉매의 단일공정 제조

김영훈, 김필, 김창목, 이종협
서울대학교 응용화학부

One-Step Synthesis of Ni-Mg/Al₂O₃ with Mesopore Structure Using Stearic Acid Salt

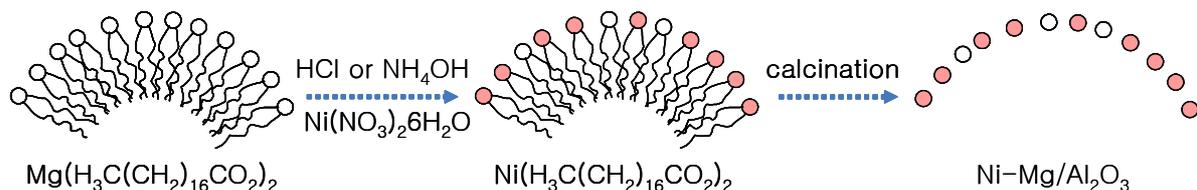
Younghun Kim, Pil Kim, Changmook Kim and Jongheop Yi
School of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

메조포러스 실리카의 발명은 알루미나, 지르코니아, 타이타니아 등과 같은 비실리카계 물질을 이용한 메조포러스 물질 제조의 기반이 되었다. 촉매로 주로 사용되는 알루미나의 경우, 기공의 불규칙성으로 인한 기공막힘 현상과 빠른 촉매비활성화가 담체로서의 단점으로 지적되어왔다. 구조유도체를 이용한 메조포러스 알루미나의 제조법은 기공의 균일성이 우수하면서도 비표면적이 넓은 촉매 담체를 제조할 수 있다[1-4]. 탈염소화반응과 같은 촉매 반응에는 주로 니켈담지형 알루미나가 사용되고 있으며, 담지법으로는 함침법, CVD 등 다양한 방법이 사용된다. 본 연구에서는 금속이 담지되어 있는 메조포러스 형태의 촉매를 제조하고자, 스테아르산염을 구조유도체로 이용하여 단일공정으로 제조할 수 있는 방법을 제안하였다. 여기서는 제조한 촉매에 관한 XRD, NMR, TPR 분석을 위주로 설명하고자 한다.

이론 및 실험

구조유도체로 저가의 마그네슘 스테아르산염을 사용하였다. 액상에서 마이셀을 형성하는 중에 산이나 염기의 처리를 통하여 Mg²⁺ 이온을 Ni²⁺으로 치환할 수 있다. MgCl₂, Mg(OH)₂의 ΔH는 모두 니켈염 보다 90 kcal/mol 정도씩 작다. 즉 Mg의 염이 액상에서 보다 쉽게 형성되어 마이셀의 Mg²⁺가 Ni²⁺로 전환되기 쉬워진다. 그러나 금속침전염의 용해도와 pH에 따른 상거동이 상이하야 Mg²⁺ 이온 전체가 Ni²⁺로 전환되지 않는다. 따라서 pH를 HCl, NH₄OH로 조절하여 제조 조건에 따른 금속담지량을 변화시켰다.



Scheme 1. Schematic of one-step synthesis of Ni-Mg catalyst.

메조포러스 알루미나의 제조방법은 Scheme 1과 같다. Magnesium stearate(MS)와 nickel nitrate를 용해시킨 부탄올 용액에 HCl과 NH₄OH를 일정 당량씩 공급하였다. 침전물을 제거한 뒤 반응용액에 알루미늄 전구체(aluminum *sec*-butoxide)가 용해되어 있는 부탄올 용액을 혼합하였다. 여기에 미량의 물을 제공하여 전구체의 수화와 축합반응을 유발시켜 24시간동안 반응시켰다. 상온에서 48시간동안 건조한 시료를 450°C에서 3시간동안 소성을 시켰다. HCl로 처리한 시료는 구조유도체의 Mg와 산의 몰비에 따라서 Ni-71(HCl/Mg=1), 72(HCl/Mg=2), 73(HCl/Mg=3)으로 명칭하였다. NH₄OH로 처리한 시료 중, 침전물로 제조한 물질은 Ni-74S(NH₄OH/Mg=1), 75S, 76S로 명칭하였고 반응

용액으로 제조한 시료는 Ni-74(NH₄OH/Mg=1), 75, 76으로 명칭하였다.

결과 및 토론

MS와 니켈이온을 이용하여 제조한 알루미나의 기공특성은 Figure 1과 같다. 염산을 처리한 알루미나의 경우(pH=3.1~3.5), 매우 균일한 기공분포(FWHM=0.63 nm)를 보이고 있다. 즉 침전물을 제거한 용액에 구조유도체가 함유되어 있었다고 본다. 마이셀 효과를 나타내지 않을 경우는 Ni-74c와 같이 기공분포도가 상당히 넓어지게 된다. Ni-71c의 비표면적과 기공체적은 스테아르산을 이용하거나 MS만을 이용하여 제조한 알루미나의 절반정도의 수치를 보이고 있다[3-4]. 암모니아를 이용한 알루미나의 경우(pH=4.1~7.8), 기공분포도는 넓어졌으나 기공의 크기가 6 nm 정도로 커졌으며 기공의 체적(0.45 cm³/g)과 비표면적(281 m²/g)이 기존의 스테아르산을 이용한 알루미나의 결과와 거의 일치하였다. 저각 X선 산란 분석을 했을 때, 저각에서 하나의 피크만을 보이고 있다. 이는 기공들의 분포가 균일하지 못하다는 증거로서 제조된 알루미나가 wormhole 형태의 기공분포를 갖는다고 볼 수 있다. 스테아르산을 이용하여 제조한 알루미나에서도 이와 동일한 SAXS, TEM 결과를 얻을 수 있었다[4].

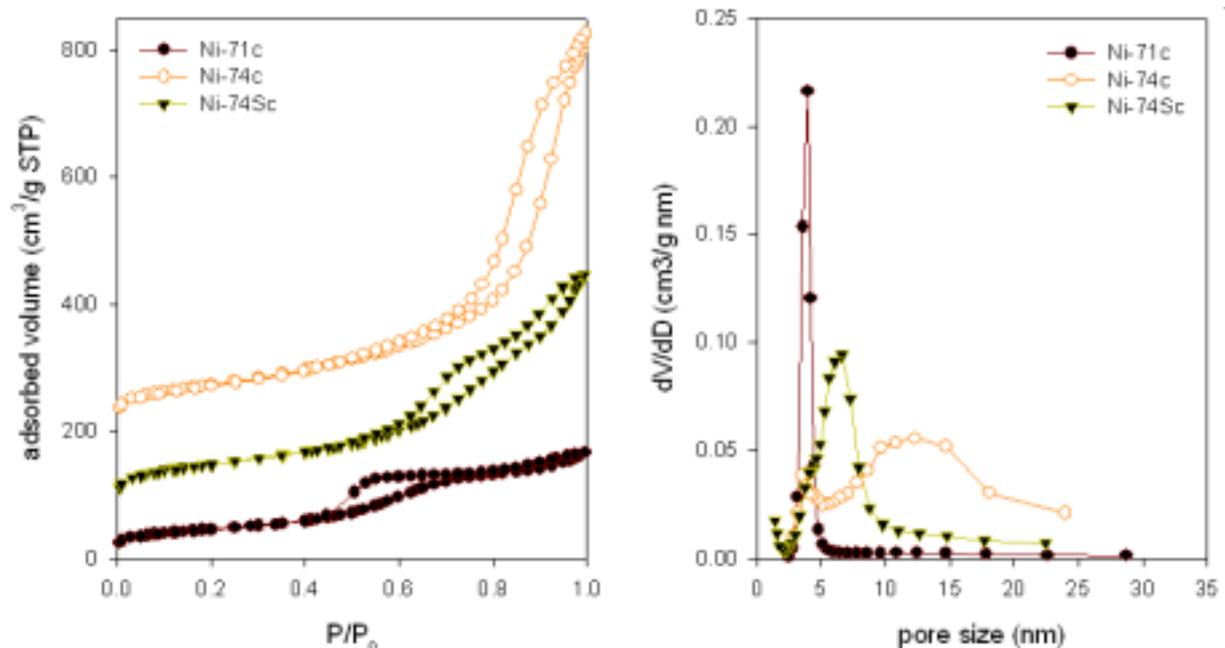


Figure 1. N₂ isotherms and pore size distribution of Ni-71c and Ni-74Sc.

450°C에서 소성한 시료에 관한 상분석을 실시하였다(Figure 2). 소성한 시료의 색상을 통하여 알루미나 담체에 담지된 금속의 형태를 간접적으로 확인 할 수 있다. Ni-71c는 어두운 연두색을 띄며, Ni-74c와 Ni-74Sc는 각각 옅은 하늘색과 회색을 띄고 있다. 원소분석결과, Ni-74Sc는 3% Mg, 6% Ni을 함유하고 있으며 비양론비적 산화니켈(NiO_{1+x})의 색상을 보이고 있다. 이는 다음 TPR 결과에서 알 수 있듯이 니켈 스피넬 구조형성으로 인한 니켈과 알루미늄간의 강한 결합력으로 비양론비적인 산화니켈이 형성되었다고 본다. Ni-74c는 2% Ni만이 담지 되었으며, 양론비적인 산화니켈(NiO)이 형성되었다. Ni-71c 또한 양론비적 산화니켈이 형성되었으며, 담지금속량은 Ni-74Sc와 유사하였다. 금속산화물의 담지량은 산과 염기의 처리량이 증가할수록 감소하였으며, 니켈이 산과 염기 처리 양에 보다 의존적이다.

스테아르산을 이용하여 제조한 알루미나에서는 뚜렷한 γ 상을 확인할 수 있었으나, 니

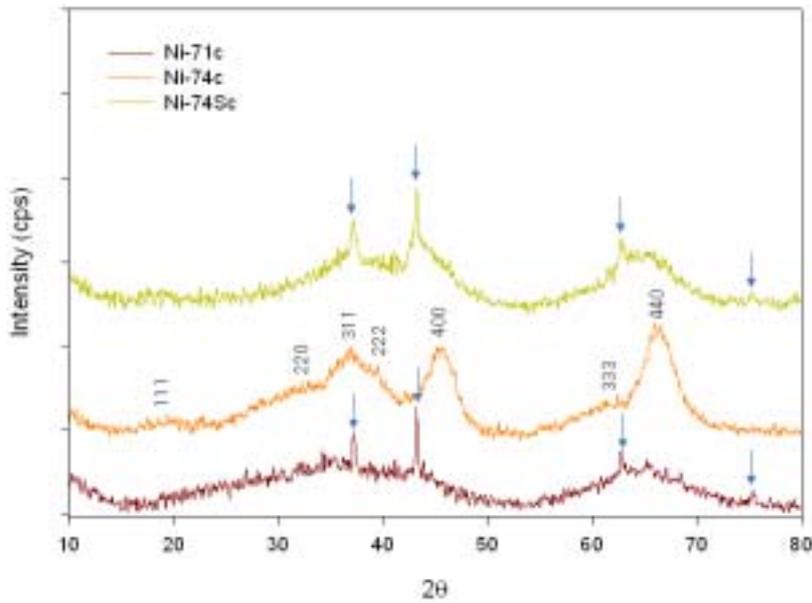


Figure 2. XRD patterns of Ni-71c, 74c, and 74Sc.

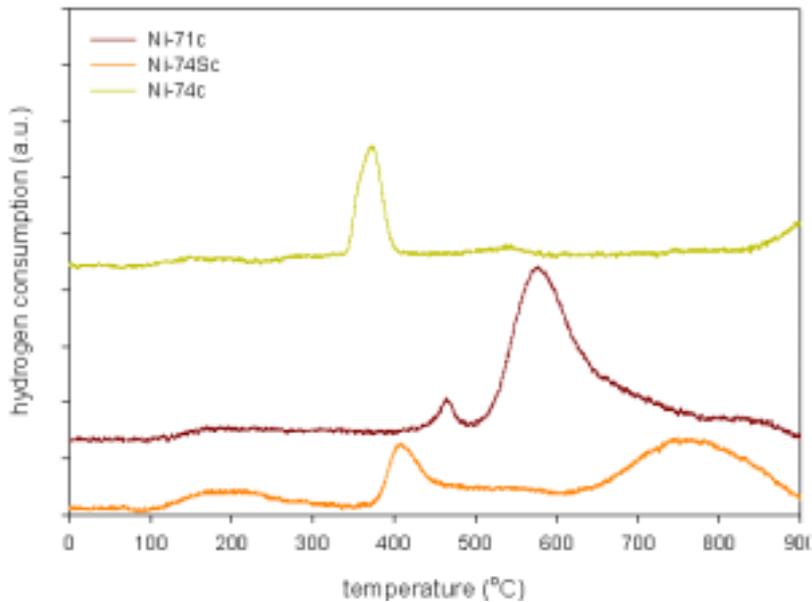


Figure 3. TPR curves of Ni-71c, 74c, and 74Sc.

LT(low temperature peak), HT(high temperature peak) NiO로 볼 수 있다. 높은 온도에서 약간의 NiAl_2O_4 의 특성피크가 나타나고 있다. Ni-74Sc에서는 니켈의 담지량의 증가로 니켈의 특성 피크가 모두 나타나고 있다. LT, HT, NiAl_2O_4 세가지 피크가 서로 다른 온도에서 나타나고 있다. 그러나 Ni-74c는 LT만을 보이고 있는데 이는 벌크상태의 기공외부 니켈로서 기공내부에 담지된 니켈의 함량이 매우 적음을 나타낸다.

니켈이 담지된 촉매에 대한 ^{27}Al MAS NMR 분석을 통하여 Ni 원자의 위치를 간접적으로 확인 할 수 있다(Figure 4). 스테아르산을 이용한 제조한 알루미늄(AIS)나 마그네슘염을 이용한 경우($\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$)에서는 Al^{IV} 와 Al^{VI} 의 배위상태가 주를 이루고 있다. Mg나 Ni과 같은 불순물이 알루미늄 제조에 관여하면서 Al^{V} 배위상태가 증가하였다. 이는 스피

켈이 치환된 MS 구조유도체를 이용하였을 때는 제조조건에 따라서 XRD 피크의 형상이 달라졌다. 염산을 사용한 시료는 니켈의 특성피크가 38, 43, 65, 76도에서 각각 나타났으나 알루미늄의 전형적인 피크는 보이지 않고 있다. 암모니아를 처리한 뒤 침전물이 제거된 반응용액을 이용하였을 때는 니켈의 특성피크는 나타나지 않고 γ -알루미나 상만 나타났다.

즉 니켈의 상당부분은 Mg과 치환되었거나 침전물 형태로 남아있어서 반응용액 내부에는 잔류하지 않는 것으로 나타났다. 실제로 암모니아를 처리한 침전물을 이용하여 제조한 알루미늄에서는 알루미늄의 특성 피크와 니켈의 특성 피크가 모두 나타났다. 니켈 피크는 알루미늄의 특성 피크 위치와 유사하여, 니켈의 높은 강도로 인하여 알루미늄의 고유 패턴에서 벗어났다.

제조한 알루미늄에 대한 TPR 실험을 실시하였다. 산화니켈의 환원력은 $\text{Ni}_2\text{O}_3 > \text{NiO} \sim \text{Ni}(\text{tetra}) > \text{NiAl}_2\text{O}_4$ 의 순서로 니켈 알루미늄의 경우 700°C 이상에서 환원이 가능할 정도로 알루미늄과의 강한 결합력을 보인다. Ni-71c는 450°C 와 600°C 에서 환원피크를 보이며, 각각

넬 구조의 발생을 나타내며, 구조적으로 불안정한 상태를 야기시킨다. 그러나 Al^{IV} 는 Lewis 산 역할을 하게 되어 크래킹 반응에 사용될 수 있다. 양이온 vacancy의 상당부분 (60%)이 알루미늄 입자 표면 스피넬 구조내부의 4배위수에 분포하고 있으며, 이는 표면의 니켈 원자에 대한 스피넬 결합을 유도하게 된다. 즉 표면의 한층정도의 양이온 vacancy가 니켈로 치환되는 $NiAl_2O_4$ 의 구조를 지니게 된다. 이는 Al^{IV} 주변의 전자밀도를 감소시켜며 외부자기장에 대한 deshielding으로 chemical shift(δ)가 양의 값으로 이동 (+2.5 ppm)하게 된다. 이와 반대로 높은 배위수의 Al^V , Al^{VI} 는 반대경향을 보이는데, 이는 내부에 위치하고 있는 높은 배위수의 알루미늄이 국지적인 상자기성의 영향으로 전하가 증가하여 shielding이 추가적인 발생한다. 즉 그림에서처럼 피크가 음의 값으로 이동 ($-5 Al^V$, $-2.5 Al^{VI}$)하게 된다.

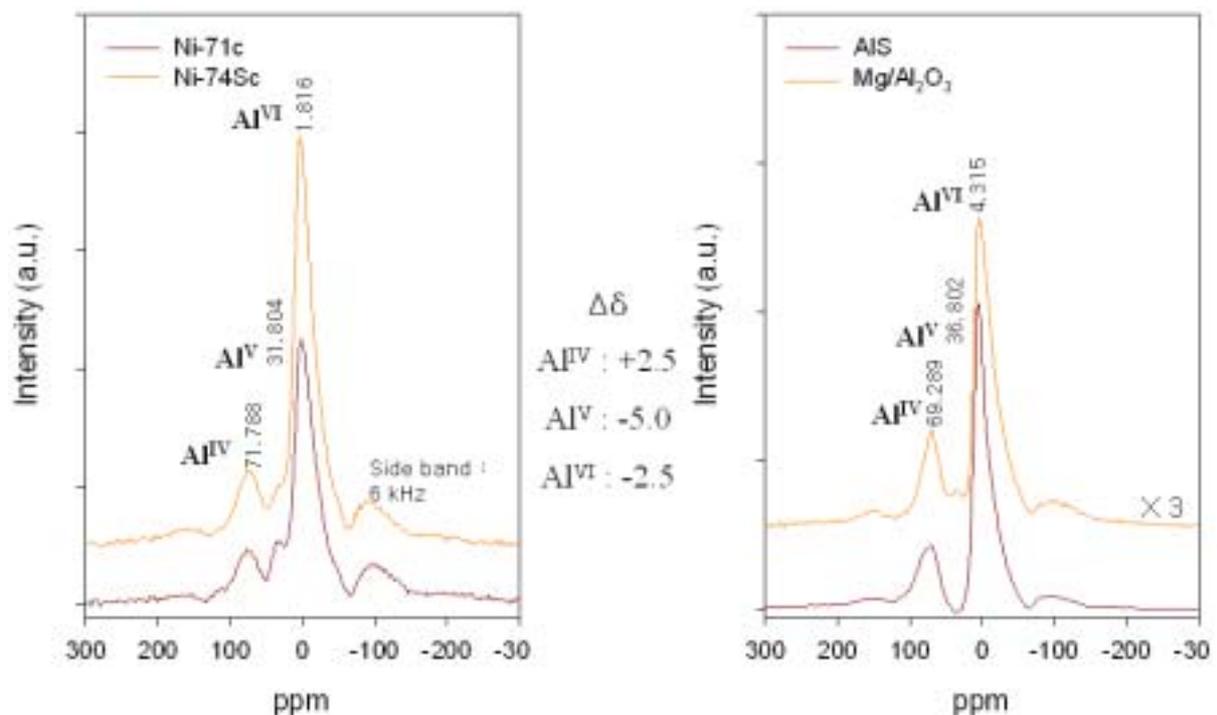


Figure 4. ^{27}Al MAS NMR of Ni-71c, Ni-74Sc, AIS, and Mg/Al_2O_3 .

결론

MS와 니켈을 이용하여 Mg^{2+} 을 Ni^{2+} 로 부분적으로 치환하여 Ni 촉매나 Ni-Mg 촉매를 단일공정법으로 제조할 수 있었다. 본 방법을 통하여 제조한 알루미늄 촉매는 금속의 고분산 효과를 얻을 수 있으며, 환원과정만 거치면 바로 촉매로 사용할 수 있는 *Instant Catalyst*를 제조할 수 있다.

참고문헌

1. F. Vaudry, S. Khodabandeh and M.E. Davis, *Chem. Mater.*, **8**, 1451, 1996.
2. S.A. Bagshaw and T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**(10), 1102, 1996.
3. Y. Kim, B. Lee and J. Yi, *Korean J. Chem. Eng.*, in press, 2002.
4. Y. Kim, C. Kim, J.W. Choi, P. Kim and J. Yi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, in press, 2002.