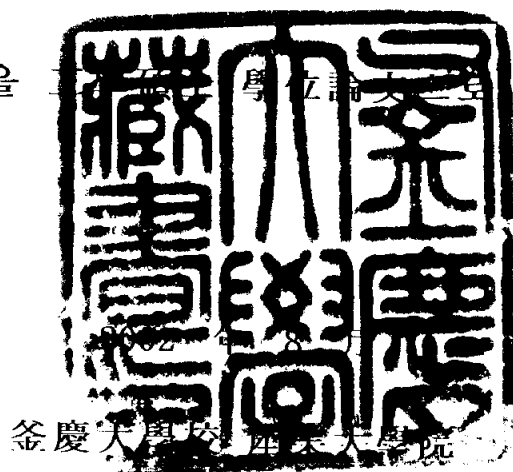


工學碩士 學位論文

니오븀-철 혼합산화물의 특성분석 및 촉매활성

指導教授：禹 熙 哲

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함



化學工學科

梁 熙 晶

이 논문을 梁熙晶 의 工學碩士
學位 論文을 認准함

2002 年 8 月

主	審	工學博士	李 碩 熙 (印)
委	員	工學博士	禹 熙 哲 (印)
委	員	工學博士	金 容 河 (印)

Characterization and Catalytic Activities of Nb-Fe Mixed Oxide

Hee-Jeong Yang

Department of Chemical Engineering

Graduate School of Industry

Pukyong National University

Abstract

The Fe-Nb (1:1 mole ratio) binary metal oxide was prepared by a coprecipitation procedure. The structural and acid-base properties of this mixed oxide treated at different calcination temperatures from 723 to 1223 K were characterized by BET surface area measurement, X-ray diffraction, NH_3 and CO_2 temperature programmed desorption (TPD) techniques. Their catalytic behaviors were tested by the isopropanol (IPA) decomposition reactions (dehydrogenation and oxydative dehydrogenation) and the sulfur dioxide reduction with carbon monoxide. These results were then compared to those of both Nb_2O_5 and Fe_2O_3 . The mixed oxide was shown to be amorphous up to 823 K where it crystallized in the orthorhombic structure of FeNbO_4 with the decrease of specific surface area, which was converted to its monoclinic structure. Compare with single Nb_2O_5 and Fe_2O_3 , Fe-Nb mixed oxides showed higher selectivity of acetone in the both dehydrogenation and oxidative dehydrogenation of IPA, indicating that their redox properties were greatly improved and new basic features were created. On the other hand, the surface reactivity of Nb-Fe oxides depended on their calcination temperatures.

Calcination at higher temperatures improved both redox and basic properties. Sulfur dioxide conversion and selectivity to sulfur were closely related to the strength of the basicity and to the redox ability of the surfaces. The synergistic effect in the catalytic activity might be accounted by the creation of new active sites.

목 차

ABSTRACT	i
부 차	ii
List of Tables	iv
List of Figures	v
1. 서론	1
2. 이론	3
2-1. 산화철	3
2-2. 니오븀산화물의 구조 및 물리적 특성	5
2-3. FeNbO ₄ 구조 및 특성	7
3. 실험	10
3-1. 주매의 제조	10
3-2. 시료 특성분석	10
3-2-1. SEM(Scanning Electron Microscopy)분석	10
3-2-2. XRD (X-ray Diffraction)분석	12
3-2-3. BET 비표면적 분석	12
3-2-4. 승온기법 실험	12

3 3. 실험장치 및 방법	15
4. 결과 및 고찰	19
4 1. 결정 구조 및 표면적 분석	19
4 2. SEM 분석	22
4 3. 암모니아 승온 탈착 실험	22
4 4. CO ₂ 승온 탈착 실험	25
4-5. 이소프로필 알콜 분해반응	28
4-6. SO ₂ 환원반응	32
4-7. 촉매표면 특성과 반응활성과의 상관관계	35
5. 결론	37
참고문헌	38

List of Tables

Table 1. Some properties of Niobium.	6
Table 2. Operating conditions of GC for the analysis of reactants and products.	17
Table 3. Physical properties of Nb/Fe(1/1) mixed oxides with different calcination temperatures.	21
Table 4. The desorption amount of NH ₃ and CO ₂ on Nb/Fe(1/1) mixed oxides with calcination temperatures.	27
Table 5. Isopropyl alcohol(IPA) decomposition reaction over Nb/Fe oxides.	29
Table 6. Decomposition rate of IPA over Nb/Fe oxides.	30
Table 7. Reduction of SO ₂ /CO for various Nb/Fe(1/1) catalysts with different calcination temperatures.	34

List of Figures

Fig. 1 . Perspective illustration of hematite(α -Fe ₂ O ₃).	4
Fig. 2 . Structure of Rutile.....	9
Fig. 3. Flow chart of metal oxides synthesis process.	11
Fig. 4. Schematic diagram of reaction system.	14
Fig. 5. XRD patterns of Nb/Fe(1/1) mixed oxides with oxides with different calcination temperature.	20
Fig. 6. SEM for Nb/Fe(1/1) mixed oxide over various calcination temperature.	23
Fig. 7. NH ₃ -TPD spectra of ammonia of Nb/Fe mixed oxides calcined with different temperatures.	24
Fig. 8. CO ₂ -TPD spectra of Nb/Fe(1/1) mixed oxides with different calcination temperature.	26
Fig. 9. Effect of reaction temperature on the SO ₂ conversion and sulfur selectivity over Nb/Fe mixed oxides.	33
Fig. 10. Correction of activity and Acid/Base ratio over various Nb/Fe(1/1) catalysts.	36

1. 서론

일반적으로 금속산화물은 그 자체가 고체산 혹은 고체염기 촉매임과 동시에 조촉매로 사용되어지고 있으며, 반응물에 제한된 양의 산소를 제공하여 산소첨가나 탈수소화 시키는 부분산화반응에 공업적으로 가장 널리 사용되어지고 있다. 대개 이들 산화물 촉매는 다성분계로 이루어져 있으며, 촉매로서의 산-염기 성질이 개개의 성분의 고유한 그것과는 아주 다른 것으로 알려져 있다. 즉, 제 2 의 금속산화물을 첨가시킬 경우, 표면구조의 변경과 아울러 산의 종류와, 그 세기 및 양이 변화 될 수 있고, 이러한 변화된 산 특성은 촉매의 활성과 선택성에 지대한 영향을 미치게 된다.

최근에는 산-염기 성질 외에 산화-환원 기능이 있는 금속원소를 첨가함으로써 이들 성질을 이용한 유기합성 또는 환경제어 촉매로서의 이용에 관심이 집중되어지고 있는 추세이다. 원소 주기율 표상에서 니오븀(Nb)은 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 지르코늄(Zr)등에 둘러싸여 있으며, 그 주위 원소들과의 전기 음성도와 이온반경에는 많은 차이가 나지 않지만, 니오븀 화합물의 산성적 성질과 담체 및 촉진제로서의 효과 면에서는 주위 원소들과 많은 다른 점이 목격되고 있다[1, 2]. 철의 경우에는 암모니아 합성, 수성가스전환반응 및 탈수소화반응 등에 이미 공업적으로 널리 사용되어지고 있으며, 환원 분위기에 따라 3 가, 2 가 또는 0 가의 각각 다른 산화수를 지닐 수 있다[3]. 특히, 신 촉매소재로서 주목되는 니오븀산화물에 제 2 의 금속 혹은 금속산화물을 첨가함으로써 본래의 성질을 보다 개선시켜 촉매 또는 촉매담체(support)로서의 적용을 위한 개발에 근래 많은 연구진이 참여하고 있다. 예를 들면 니오븀 산화물에 타이타니아,

알루미늄, 실리카 등의 전통적 담체 성분을 첨가함으로서 니오븀 산화물의 새로운 산성적 성질을 유도하거나 또는 열적, 기계적 성질을 향상시키는 연구 및 금속촉매 담체로서의 연구가 주로 이루어져 왔다[2, 4].

이러한 관점에서 본 연구는 약한 산성적 성질을 가진 니오븀 산화물과 산화 환원적 성질을 지닌 철(Fe) 산화물로 이루어진 지금껏 거의 연구된 바 없는 Nb/Fe 이성분계 금속산화물을 통상적 촉매제조 방법인 공침법을 사용하여 Nb/Fe 몰비를 1로 하는 촉매를 제조하고, 이들의 물리화학적 성질을 조사하였다. 또한, 이 촉매를 일산화탄소에 의한 SO₂의 제거반응에 적용하여 그 반응성을 알아보고 물리화학적 특성과의 상관관계를 찾고자하였다.

2. 이론

2.1. 산화철

산화철의 대표적인 물질인 헤마타이트(hematite, α -Fe₂O₃)는 1925 년 Pauling 등[5]에 의해 corundum 구조를 갖고 있음이 처음 연구되었다. 그리고, 헤마타이트의 결정구조 및 자기구조가 1960 년대에 Shull 등[6] 과 Shirane 등[7, 8] 에 의해 중성자 회절분석으로 연구되었다.

육방정 축(hexagonal axes)으로 나타낸 헤마타이트의 단위격자 구조를 Fig. 1 에 나타내었다. 공간군이 R3c 이며, 단위격자는 육방조밀(hexagonal closed packing) 구조로 쌓인 6 개의 산소층과, 6개의 분자(Fe₂O₃)로 구성되어 있다. 그리고, 산소 6 배위 자리의 2/3를 차지하고있는 Fe³⁺ 는 결정 c축 방향으로 이웃에 나란히 놓이며, 산소 8면체의 한 면을 공유한다. 따라서, Fe³⁺ 들은 공유하는 면을 중심으로 서로 반발을 하여, 산소 8면체의 중심이 아닌 반대 방향으로 약간 변위된 자리에 위치한다. 한편, 헤마타이트 분말에 실험 관찰된 격자정수는 $a_0=5.0356$ Å(두번째 최인접 산소사이의 거리), $c_0=13.749$ Å으로 보고되어있다[9].

헤마타이트에서는, 조교환 상호작용에 의해 c축 방향으로 인접한 Fe³⁺ 사이에는 자기모멘트가 반평형, 동일면의 Fe³⁺ 사이에는 평형을 이룬다. 그런데, 서로 반평형인 이온(Fe³⁺)의 숫자가 동일하기 때문에 헤마타이트는 자기구조가 반강자성(antiferromagnetism)이 되어야한다. 그러나, 실제로는 자기 모멘트가 완전한 반평행이 아니며, 상온에서 0.3 emu/g 정도의 약한 강자성(parasitic ferromagnetism, helicalmagnetism)을 나타낸다.

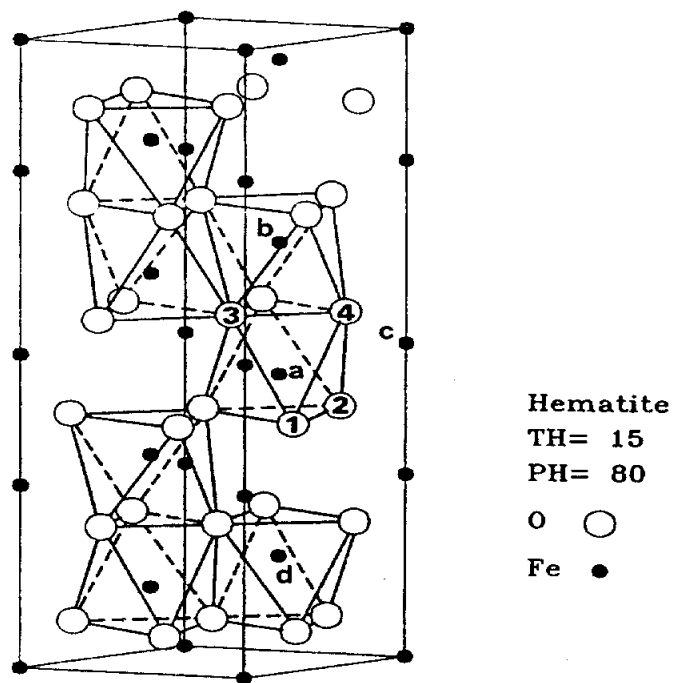


Fig. 1. Perspective illustration of hematite(α -Fe₂O₃).

2.2. 니오븀산화물의 구조 및 물리적 특성

니오븀산화물은 Brönsted 산점과 Lewis 산점을 함께 지닌 몇 안 되는 금속산화물중의 하나이며, 함수니오븀산화물($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; niobic acid)의 경우에는 $\text{H}_0 = -5.6 \sim -8.2$ 범위의 높은 산의 세기를 보여주는 것으로 보고되고 있다[10, 11]. 이러한 산의 세기는 황산 농도 70 ~ 90 %에 해당하는 것으로 함수니오븀 산화물 그 자체가 물을 포함하고 있음에도 불구하고 그 표면에 강한 산성을 지니고 있음을 나타내는데, 이러한 특성으로 인해 물분자가 참여하거나 또는 방출되는 산에 의해 촉진되는 반응들에서 높은 촉매적 활성과 선택성 및 안정성을 보여주는 것으로 알려지고 있다.

원소 주기율 표상에서 니오븀(Nb)은 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 지르코늄(Zr) 등에 의해 둘러싸여 있다. 니오븀과 그 주위 원소들과의 전기 음성도와 이온 반경에서는 많은 차이가 나지 않지만, 니오븀산화물의 산성 성질과 담체 및 촉진제로서의 효과면에서는 주위 원소들과 많이 다른 점이 목격되고 있다[1]. 니오븀에 관한 물리적 특성치를 Table 1에 나타내었다[12,13].

Table 1. Some properties of Niobium[12,13]

Property	Value
atomic number	41
atomic weight	92.906
atomic volume, cm ³ /mol	10.8
atomic radius, nm	0.147
electronic configuration	Kr4d ⁴ 5s ¹
ionization potential, V	6.77
crystal structure	bcc
lattice constant at 0°C, nm	0.33004
density at 20°C, g/cm ³	8.66
mp, °C	2468±10
bp, °C	5127
latent heat of fusion, kJ/mol ^a	26.8
latent heat of vaporization, kJ/mol ^a	697
heat of combustion, kJ/mol ^a	949
heat capacity, J/(mol · K) ^a	
at 298 K	24.7
at 1500 K	29.7
at 3000 K	33.5
entropy, J/(mol · K) ^a	
at 298 K	36.5
at 1500 K	79.6
at 3000 K	111.6
vapor pressure at 2573 K, mPa ^b	22
evaporation rate at 2573 K, μg/(cm ² · s)	1.9
thermal conductivity at 298 K, W/(m · K)	52.3
coefficient of linear thermal expansion (291-371 K), per °C	7.1 × 10 ⁻⁶
volume electrical conductivity, % IACS ^c	13.3
electrical resistivity, Ω · cm	13-16 × 10 ⁻⁶
temperature coefficient of resistivity, per°C	3.95 × 10 ⁻³
work function, eV	4.01
secondary emission (primary δ _{max} =400 V), eV	1.18
positive ion emission, eV	5.52

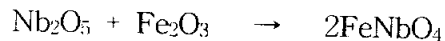
^aTo convert J to cal, divide by 4.184.^bTo convert mPa to μm Hg, divide by 133.3.^cIACS = International Annealed Copper Standard.

2-3. FeNbO₄ 구조 및 특성

FeNbO₄ 는 ABO₄ 의 루타일(rutile) 구조를 갖는 물질로서 가스센서, 촉매 또는 광 검출 기술 등 광범위한 곳에 사용되고 있다[14]. 그 구조를 Fig. 2 에 나타내었다.

FeNbO₄ 는 검은 갈색을 띠며, 부분 환원된 경우 Fe²⁺ 와 Fe³⁺ 이온이 공존하므로, 반도체적 성질과 자성적 성질, 광활성적 성질을 동시에 가지며, 최근 이 물질에 대한 관심이 증가하고 있다. 광활성적 성질을 이용한 태양 에너지의 전환에 실용적으로 이용되고 있으며, 또한, 단일상의 페롭스카이트(perovskite)형의 Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 의 제조를 위한 원료의 기초물질로도 응용되어, 복합세라믹의 용적재 응용에도 적용되고있다[15].

Nb₂O₅ 와 Fe₂O₃ 의 몰비를 1:1 로 하여 고상에서 합성할 경우 다음과 같은 반응식을 따른다.



지금까지 FeNbO₄에 관하여 많은 연구가 이루어져 왔으며, 그 결과 FeNbO₄ 혼합물은 4가지 구조의 형태를 가진다고 알려져 있다. 이를 아래에 나타내었다.

1. *P*2/*c* (wolframite-type) space group 에서는 monoclinic 구조를 가지며, Fe, Nb 의 원자가 질서 정연하게 분포 되어있고, 25~1085 °C 사이에서는 안정하다.

2. $C2/m$ ($AlNbO_4$ -type) space group 에서는 monoclinic 구조를 가진다.
3. $Pbcn$ ($MnTa_2O_6$ 또는 α - PbO_2 형) space group 에서는 orthorhombic 구조를 가지며, 양이온이 무질서하게 위치하고있으며, 비교적 1085~1380 °C에서 안정하다.
4. $P4_2/mnm$ (rutile-type) space group 에서는 tetragonal 구조를 가지며, 양이온이 무질서하게 위치하며, 1380~1410 °C 에서 비교적 안정하다.

따라서, 일반적으로 $FeNbO_4$ 는 제조시 $Fe_4Nb_2O_9$ 또는 $FeNb_2O_6$ 와 같은 물질이 미량 포함되며[16,17], 결정상은 열처리 온도에 따라 25~1080 °C (monoclinic), 1085~1380 °C (orthorhombic), 1380~1410 °C (tetragonal) 구조를 갖는다[14,18,19].

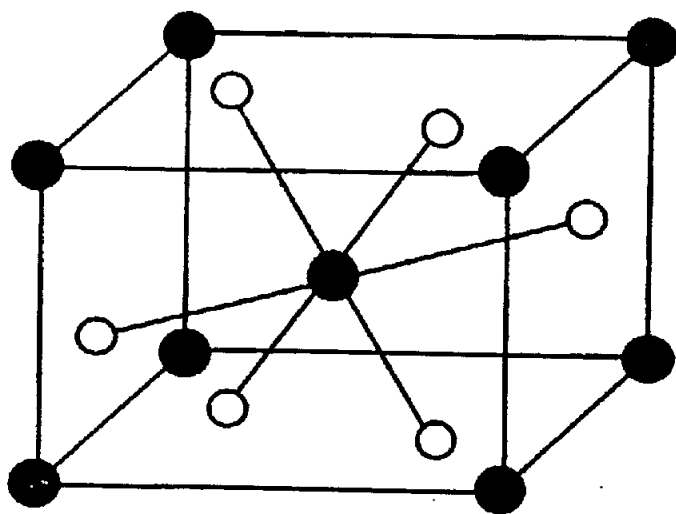


Fig. 2. Structure of Rutile

3. 실험

3. 1. 촉매의 제조

Nb/Fe 촉매의 제조에 사용되어진 모든 화학약품($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NbCl_5 , NH_4OH)들은 고순도를 사용하였으며, 촉매제조에 대한 제법을 요약하여 Fig. 3 에 나타내었다.

Nb/Fe 의 물비가 1/1 이 되도록 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 NbCl_5 를 취하여 증류수와 에탄올을 사용하여 녹인 후, 두 용액을 혼합하고 이 혼합액을 6N NH_4OH 를 사용하여 적정하여 pH 7~8이 되도록 하였다. 생성된 입자는 세척, 건조과정을 거친 후 여러 온도에서 공기를 사용하여 소성하였다.

3. 2. 시료 특성분석

3. 2. 1. SEM(Scanning Electron Microscopy)분석

시료의 입자형상을 보기 위하여 Scanning Electron Microscopy (SEM)을 이용하여 촉매의 형상을 관찰하였다. SEM 은 Hitachi 사의 S-2400 을 이용하였다. SEM 측정에는 시료를 샘플 cell 위에 테이프로 고정시킨 후 gold 코팅과정을 거쳐, 배율 15 K 에서 입자의 형상을 관찰하였다.

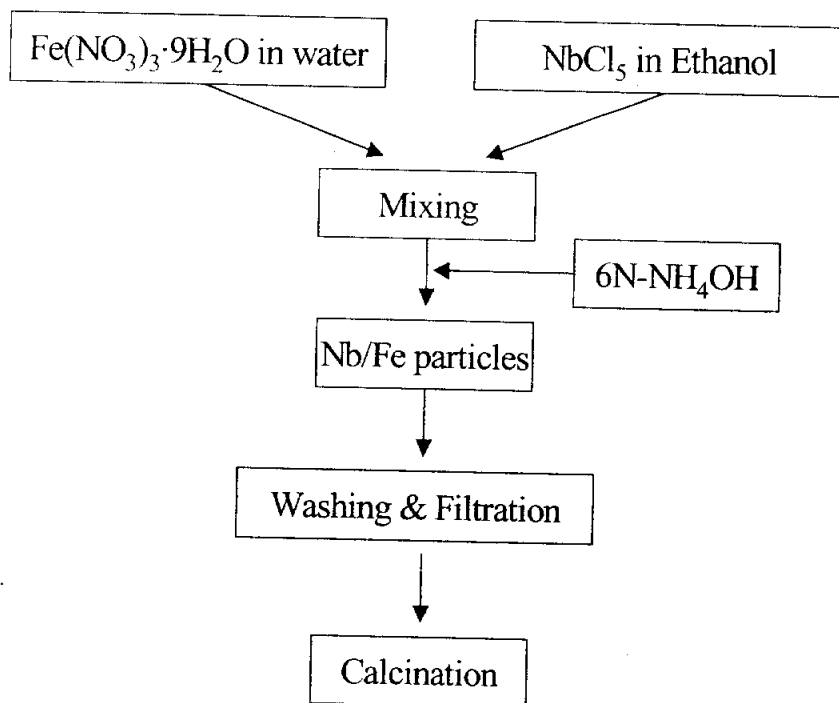


Fig. 3. Flow chart of metal oxide synthesis process.

3 2 2. XRD (X-ray Diffraction)분석

제조된 산화물의 결정구조를 알아보기 위해 X-선 회절분석(X-ray diffraction)을 행하였다. 분석에 사용된 기기는 Philips X'pert-MPD 로써 10 kV, 30 mA 에서 Cu-k α target(wavelength 1.54056 Å)를 사용하여 scan 속도를 4°/min 으로 하여 2 θ 값을 5~80° 범위에서 측정하였으며, 성분 분석은 X-선 형광분석법(X-ray Fluorescence, 이하 XRF)을 사용하였으며, 사용기기는 Shimadzu Co. 의 XRF-1700 이다.

3 2 3. BET(Brunaure, Emmett and Teller) 비표면적 분석

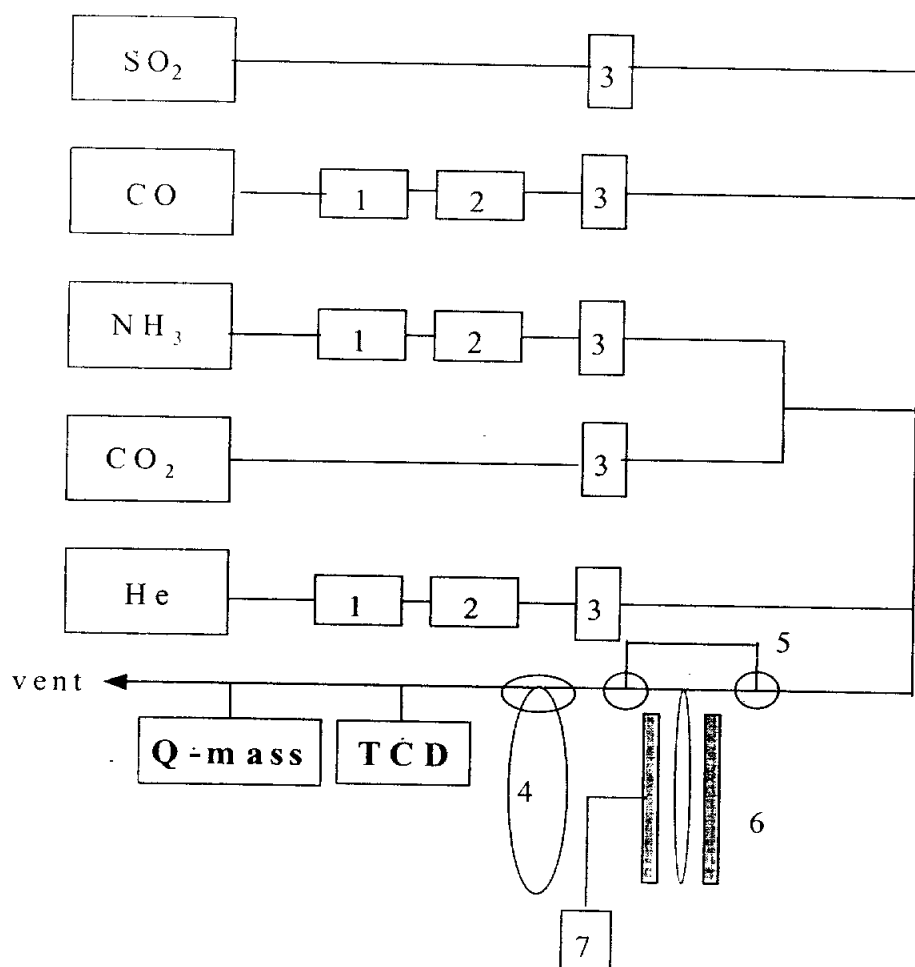
제조되어진 산화물의 결정상태에 따른 표면적의 변화를 알아보기 위하여 micrometrics Co. 의 PAA(physical adsorption analyser) 흡착장치를 사용하여 액체질소 온도, 77 K 에서 측정되었다. 시료는 질소 흡착전 진공 분위기(약 10⁻⁴ torr)에서 2 시간 동안 300 °C 에서 전처리 하였으며, 흡착량의 변화를 BET 식에 적용함으로써 비표면적을 구하였다.

3 2 4. 승온기법 실험

실험에 적용된 촉매들에 대한 산-염기 특성을 알아보기 위하여 승온탈착(temperature programmed desorption ; TPD) 기법이 적용되었다.

각 실험에서 촉매는 0.1 g 을 반응기에 넣은 후 500 °C 에서 1시간 He

으로 전처리 한 다음 반응가스인 NH_3 및 CO_2 를 흡착 후 일정속도로 승온하여 탈착을 행하였다. 연속 고정층 반응기와 Quadrupole mass spectrometer(Hiden Co.)를 이용하여 in-situ 시스템에서 분석하였으며, 질량분석기의 진공도는 약 3.0×10^{-6} torr 을 유지하여 각 성분을 분석하였다. 승온실험에 적용된 장치의 구성을 Fig. 4 에 나타내었다. 특히 시료들의 산점을 알아보기 위한 암모니아 TPD 의 경우는 약 0.1 g 의 시료를 사용하여 암모니아를 흡착시켰다. 시료는 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 He 분위기에서 100 ml/min 의 유속으로 전처리 후 상온까지 냉각하고, 10% NH_3 (He balance)를 30 ml/min 유속으로 30 분간 흡착하였다. 그리고 이것을 100ml/min 의 He 으로 2 시간 동안 purge 시킨 후 He 100 ml/min 의 유속과 함께 상온에서부터 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 NH_3 를 탈착시키며 데이터를 수집하였다.



- | | | |
|------------------------|--------------------|--------|
| 1. Moisture trap(5A) | 2. Oxygen trap | 3. MFC |
| 4. Sulfur removal trap | 5. Three-way valve | |
| 6. Reactor heater | 7. PID Controller | |

Fig. 4. Schematic diagram of reaction system.

3.3. 실험장치 및 방법

제조되어진 혼합산화물 촉매상에서 시료들의 산-염기의 특성을 알아보기 위해 암모니아 TPD, CO₂ TPD 및 Isopropyl alcohol(IPA) 분해반응을 행하였다. 암모니아와 CO₂ TPD 분석은 앞절 3-2-4 에서 설명하였다.

IPA 분해반응실험에 사용된 반응가스는 13 ℃로 유지된 saturator 에 IPA 를 넣고 He 또는 air 를 흘려 IPA 의 증기압이 20.54 mmHg 가 되도록 하였으며, 전체유량은 30 ml/min 으로 유지하였다. 반응실험은 상압하에서 수행되었으며 0.2 g의 촉매를 충전 시킨 후 He을 100 ml/min 으로 흘려 주면서 500 ℃ 까지 온도를 올려 1 시간동안 전처리를 한 후 반응온도인 190 ℃ 로 온도를 내려서 수행하였다.

또한 혼합산화물 촉매상에서 일산화탄소 환원제에 의한 SO₂ 환원반응에 적용하여 특성분석 결과와 그 반응성을 비교하여 보았다. 장치의 구성은 Fig. 4 와 같은 것을 사용하였으며, 반응 실험에 사용된 SO₂(1.97 %, He Balance)는 건조과정 없이 마이크로 필터만을 거친 후 사용되었다. CO(4.05 %, He Balance) 및 He(99.999%) 은 제올라이트 5A 를 통과시켜 수분을 제거하였으며, 또한 산소를 제거하기 위해 MnO₂ 트랩을 통과시켜 반응에 사용하였다. CO/SO₂ 반응에 사용된 반응기는 고정층 반응기로써 반응기 하부에 황 추출기가 장착된 것을 제작하여 사용하였다. 반응가스의 유량은 질량유량조절기(mass flow controller ; MFC) 로 조절되었으며, 반응온도는 비레세어식(HY-P100) 온도조절계를 사용하여 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위로 조절되었다. 이때 사용된 열전대는 K 형을 사용하였으며, 반응기의 중심부인 촉매층에 담겨져 사용되었고, 사용된 촉매량은 0.3g 이었다. 반응물인

CO/SO₂ 의 비율은 2/1(1% SO₂) 이며, 공간속도(gas hourly space velocity : GHSV)는 15000 l/kg-cat./hr 로 하여 상압에서 반응을 수행하였다. 반응물의 분석은 On-line 으로 연결된 열전도 검출기가 장착된 기체크로마토그래피(Shimadzu Co., 17A series) 에 의해 수행되어졌다. 반응물 과 생성물의 분석을 위해서 길이가 2m, 직경 1/4" 의 Porpak T 칼럼을 사용하였고, 기체크로마토그래피의 분석조건을 Table 2 에 나타내었다. 그리고, 최종 반응시스템에서 배출되는 가스 중의 산성가스인 SO₂, COS 등을 제거하기 위해 4 M KOH 용액 트랩을 사용하였으며, 이를 거친 후 나머지 가스를 후드로 배출시켰다.

Table 2. Operating conditions of GC for the analysis of reactants
and products

Content	Operating condition
Column	Porapak T (80/100 mesh, 2.0m)
Detector	TCD
Carrier flow rate	He, 30 ml/min
Oven temperature	120 °C
Injecton temperature	120 °C
Detector temperature	200 °C
Sample loop volume	2 ml

다음은 촉매상에서의 CO 에 의한 SO₂ 환원반응에 대한 전화율, 선택도 및 수율을 정의 한 것이다.

$$\text{SO}_2 \text{ Conversion}(\%) = \frac{(\text{SO}_2)_{\text{input}} - (\text{SO}_2)_{\text{output}}}{(\text{SO}_2)_{\text{input}}} \times 100$$

$$\text{CO Conversion}(\%) = \frac{(\text{CO})_{\text{input}} - (\text{CO})_{\text{output}}}{(\text{CO})_{\text{input}}} \times 100$$

$$\text{S}_n \text{ Selectivity}(\%) = \frac{(\text{SO}_2)_{\text{input}} - (\text{SO}_2)_{\text{output}} - (\text{COS})_{\text{output}}}{(\text{SO}_2)_{\text{input}} - (\text{SO}_2)_{\text{output}}} \times 100$$

$$\text{COS Selectivity}(\%) = \frac{(\text{COS})_{\text{output}}}{(\text{SO}_2)_{\text{input}} - (\text{SO}_2)_{\text{output}}} \times 100$$

$$\text{COS Yield}(\%) = \frac{\text{SO}_2 \text{ Conversion}(\%) \times \text{COS Selectivity}(\%)}{100} \times 100$$

$$\text{S}_n \text{ Yield}(\%) = \frac{\text{SO}_2 \text{ Conversion}(\%) \times \text{S}_n \text{ Selectivity}(\%)}{100} \times 100$$

여기서, 각 항들은 각 물질들의 농도를 나타낸다. 부산물로 생각되는 CS₂ 는 본 반응에서는 생성되지 않았으므로 상기식에서 배제되어졌다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 결정 구조 및 표면적 분석

Fig. 5 는 Nb/Fe 혼합산화물을 550 °C 에서 1150 °C 까지 단계적으로 소성하여 XRD 특성분석을 한 결과이다. 550 °C 에서 소성하였을 경우 XRD 특성분석에서 무정형상을 보여 주었고, 온도가 800 °C 까지 증가함에 따라 orthorhombic 결정상이 매우 발달함을 보여 주었으며, 소성온도가 950 °C 에서 1150 °C 로 점차 증가함에 따라 결정상이 monoclinic 상으로 변화됨을 알 수가 있었다[20].

Table 3 는 소성온도에 따른 Nb/Fe 혼합산화물의 비표면적, 세공크기 및 세공부피, 입자크기 등의 물리화학적 특성을 나타낸 것으로, 소성온도에 따라, 비표면적과 세공부피는 점진적으로 감소한 반면, 입자크기는 커지는 경향을 보였다. 이는 Fig. 5 의 XRD 결과에서 나타난 바와 같이 650 °C 이상의 온도에서 FeNbO_4 로의 결정화에서 비롯된 것으로 보인다. 단일 성분의 Nb_2O_5 와 Fe_2O_3 에 비해 결정의 크기가 매우 작으며, 비표면적은 Nb_2O_5 와 비슷하였다.

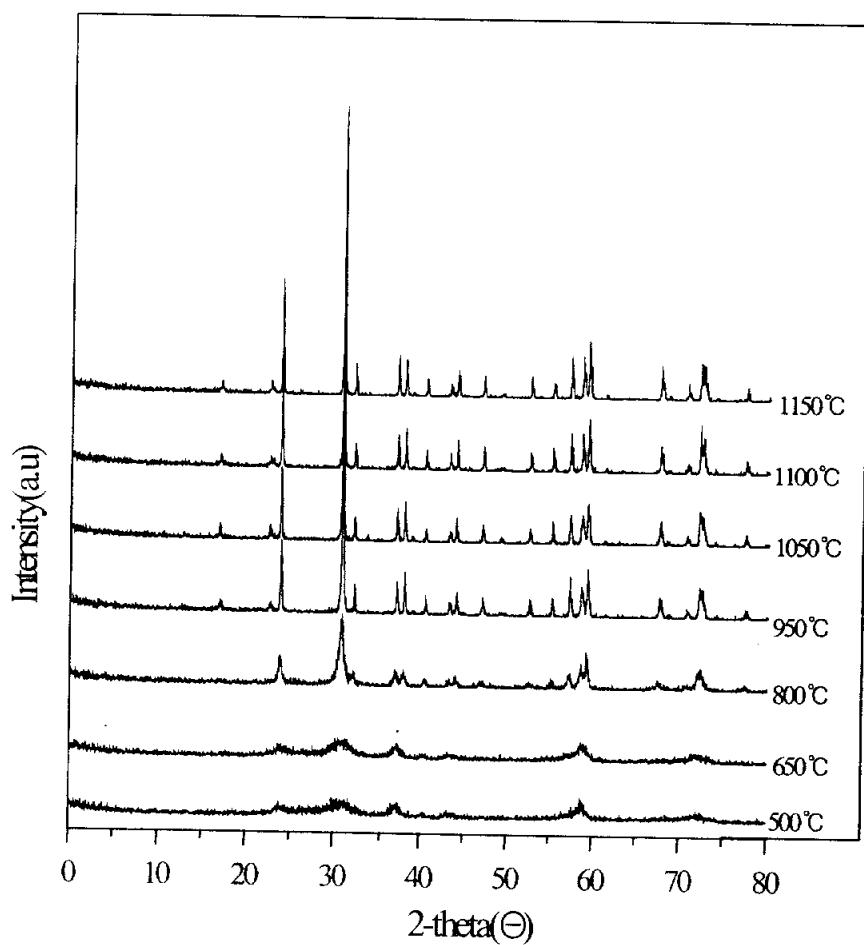


Fig. 5. XRD patterns of Nb/Fe(1/1) mixed oxides with different calcination temperature.

Table 3. Physical properties of Nb/Fe(1/1) mixed oxides with different calcination temperatures

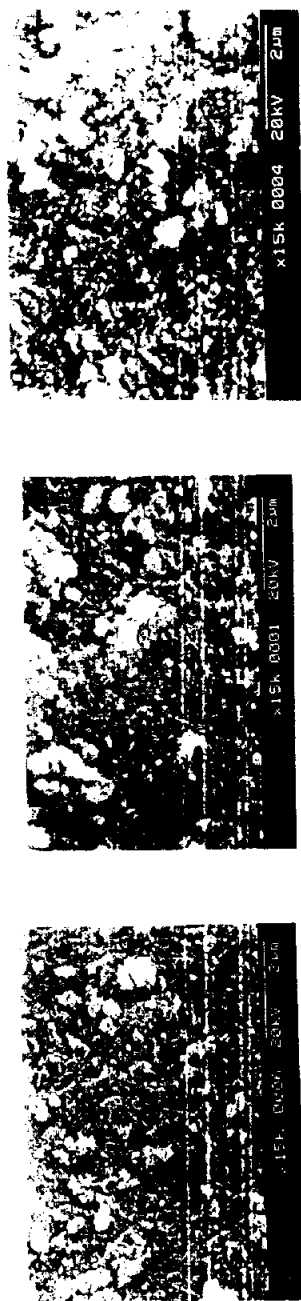
Catalysts	Cal'n Temp.(°C)	Particle size(nm)		Pore size(nm)	Pore volume(cc/g)	BET surface area(m ² /g)
		XRD	BET			
α -Fe ₂ O ₃	550	44	59	-	-	19
Nb ₂ O ₅	550	26	19	-	-	67
Nb/Fe-550	550	14	17	15	0.28	73
Nb/Fe-650	650	14	30	26	0.27	41
Nb/Fe-800	800	14	46	52	0.20	15
Nb/Fe-950	950	42	47	139	0.01	3

4.2. SEM 분석

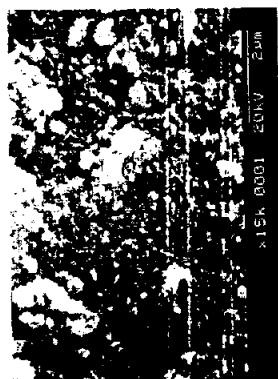
Nb/Fe 혼합산화물의 소성온도에 따른 입자의 외관을 관찰한 SEM 사진 결과를 Fig. 6 에 나타내었으며, 소성온도의 증가로 인한 결정의 생성이 XRD 결과와 동일하게 나타났다. 즉, 저온에서는 미세 결정이었으나, 소성온도를 증가하였을 경우 그 결정성이 발달됨을 보여주고 있으며, 950 °C 에서는 구형에 가까운 입자가 생성됨을 알 수 있다.

4.3. 암모니아 승온 탈착(TPD) 실험

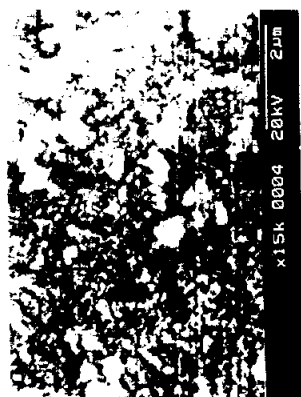
Fig. 7 은 소성온도에 따른 Nb/Fe 혼합산화물 및 단일성분의 Nb₂O₅ 와 Fe₂O₃ 의 NH₃-TPD 산 특성을 분석한 결과이다. 단일산화물인 Nb₂O₅ 와 Fe₂O₃ 의 경우 물리적 흡착으로 보이는 100 °C 부근의 매우 약한 산점과 250 °C 부근에서의 산점을 함께 보여주었으며, Nb₂O₅ 의 경우 450°C 부근에서 보다 강한 산점이 또한 존재함을 알 수 있었다. 전체적으로 Nb₂O₅ 가 Fe₂O₃ 보다는 훨씬 강한 산의 세기와 더불어 산량이 많다는 것을 나타낸다. 반면, Nb/Fe 혼합산화물의 경우 Nb₂O₅ 에서 보여주었던 450 °C 부근의 강한 산점은 보유하지 않았으며, 소성온도에 따라 산량이 급격히 줄어드는 것을 보여 주었다. 소성온도가 950 °C 일 경우에는 산량이 거의 사라졌음을 나타내었다. 이는 Verdrine 등[21] 의 보고에서도 알 수 있듯이 소성온도의 증가에 따라 산점의 감소를 볼 수 있으며, 또한, BET 결과에서 보여준 소성온도에 따른 비표면적의 감소와 일치하는 것으로 생각된다.



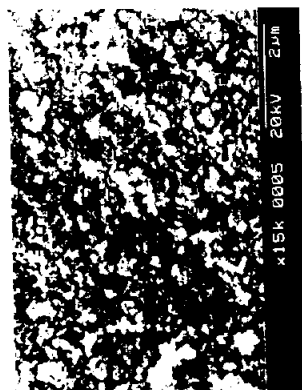
(a)



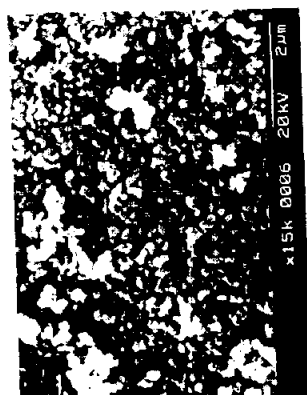
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 6. SEM for Nb/Fe(1/1) mixed oxide over various calcination temperature.

(a) Before Calcination (b) 500 °C (c) 650 °C (d) 800 °C (e) 950 °C

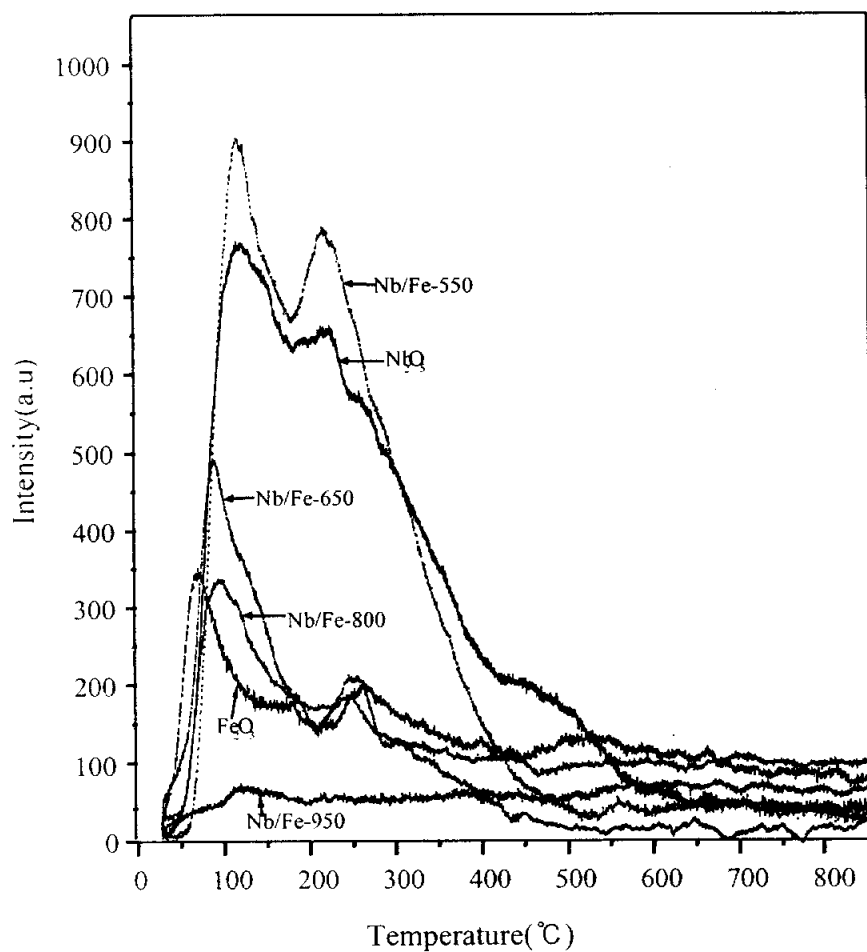


Fig. 7. NH_3 -TPD spectra of ammonia of Nb/Fe mixed oxides calcined with different temperatures.
(Total flow : 100 cc/min, 0.1 g-cat., $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

1.4. CO₂ 승온 탈착(TPD) 실험

염기점을 알아보기 위해 CO₂ TPD를 행하여 그 결과를 Fig. 8 에 나타내었다. Nb₂O₅ 경우 CO₂ 최대 탈착점이 182 와 410 °C 부근에서 두 peak 가 관찰되었고, Fe₂O₃ 의 경우 350 °C 와 550 °C 에서 염기점의 존재를 보여주었다. 소성온도에 따르는 Nb/Fe 혼합산화물은 소성 온도에 따라 염기량이 급격히 줄어들었으며, Fe₂O₃ 에서 나타났던 330 °C 부근의 염기점과 함께 250 °C 부근에서 새로운 염기점의 생성이 목격되었다.

Table 4 는 산점 과 염기점을 정량화 하기 위하여 암모니아 및 CO₂ TPD 실험을 통해 얻어진 결과이다. 암모니아 TPD 의 경우, Nb/Fe 혼합산화물은 단일성분의 Nb₂O₅ 에 비해 산점의 량이 적었으며, 소성 온도가 증가할수록 그 량이 급격히 줄어들었다. 하지만 비표면적당 산점의 량은 소성온도 650 °C 에서 최저치를 보이다가 800 °C 와 950 °C 에서는 다시 증가됨을 나타내었다. CO₂ TPD 에서 얻어진 염기점의 량을 고찰해보면, Nb/Fe 혼합산화물은 같은 온도 550 °C 에서 소성된 단일성분의 Nb₂O₅ 혹은 Fe₂O₃ 보다 훨씬 많은 염기점을 지니고 있음을 보여주었으며, 소성온도가 증가됨에 따라 그 량이 감소하였다. 비표면적당 염기점의 량은 소성온도가 증가할수록 절대량이 감소함에도 불구하고 크게 증가함을 나타내었다. 결과적으로 Nb/Fe 혼합산화물은 단일성분의 Nb₂O₅ 와 Fe₂O₃ 에 비해 산성적 성질이 감소하고 반면, 염기적 성질이 크게 향상됨을 나타내었고, 그들 성질의 상대적 비율은 소성온도 800 °C 까지는 acid/basic 의 비율이 6 내지 8 로서 큰 변화가 없었다. 그러나, 950 °C 에서는 그 비율이 1.9 로서 크게 감소되어 산성적성질이 보다 크게 영향을 받음을 보여주었다.

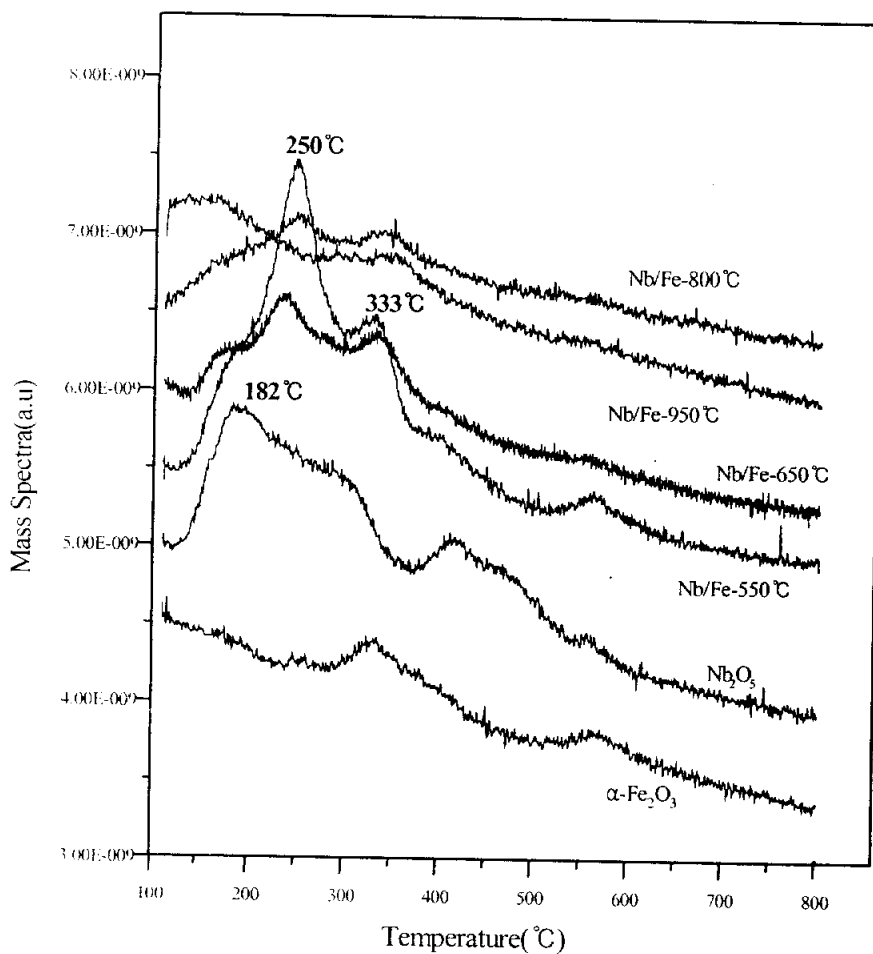


Fig. 8. CO₂ TPD spectra of Nb/Fe(1/1) mixed oxides with different calcination temperature.

(Total flow : 50cc/min, 0.1g-cat., 10°C/min)

Table 4. The desorption amount of NH_3 and CO_2 on Nb/Fe(1/1)

mixed oxides with calcination temperatures					
Catalysts	Desorbed amount ($\mu\text{mol/g-cat.}$)		Desorbed amount ($\mu\text{mol/m}^2\text{-cat.}$)		Acid/Base ratio
	NH ₃	CO ₂	NH ₃	CO ₂	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	67.46	4.96	3.55	0.26	13.6
Nb ₂ O ₅	306.0	13.77	4.57	0.21	22.2
Nb/Fe-550	280.0	31.66	3.84	0.43	8.8
Nb/Fe-650	94.68	14.33	2.31	0.35	6.6
Nb/Fe-800	65.24	10.45	4.35	0.70	6.2
Nb/Fe-950	14.36	7.40	4.79	2.47	1.9

1.5. IPA 분해반응

Table 5 은 시료의 산-염기 및 산화환원(redox) 성질을 알아보기 위해 isopropyl alcohol(IPA)의 분해반응에서 얻어진 결과이다. 우선, 운반가스로서 헬륨 존재하에서의 탈수소 반응(dehydrogenation)에서 propene의 선택도를 살펴보면, 니오븀과 철 단일 산화물인 경우, Nb_2O_5 는 단지 propene만을 생성시킨 반면 Fe_2O_3 는 약 10 %의 acetone에 대한 선택도를 보여줌으로서 전자는 산성적 성질만을 보유한 반면, 후자는 염기적 성질도 지니고 있음을 나타내었다. 반면, Nb/Fe 혼합산화물은 propene과 acetone을 모두 생성시킴으로서 두 성질을 모두 지니고 있음을 보여주었고, 보다 높은 소성온도의 것일수록 산성적 성질이 감소하고 염기적 성질이 증가함을 보여주었다. 그러나, 공기 존재하에서 IPA를 반응시킨 산화적 탈수소반응(oxydehydrogenation)에서는 Nb/Fe 혼합산화물이 소성온도에 따라 propene의 선택도가 낮아지고; 반대로 acetone의 선택도가 점차 증가함을 보였다. 또한 혼합산화물은 소성온도에 상관없이 단일 산화물보다 강한 redox 성질을 가진다는 것을 나타낸다. 또한, 혼합산화물은 단일 성분의 것보다 redox 성질이 소성온도에 상관없이 상대적으로 큼을 알 수 있다.

Table 6 은 시료의 산-염기 성질에 의한 IPA의 분해반응의 속도를 생성물인 propene과 acetone에 대해 각각 나타낸 것이다. turn over frequency(TOF)는 Table 4에 나타낸 산점과 염기점의 량에 의해 계산되어졌다. 소성한 혼합산화물들의 propene의 생성속도는 소성온도가 증가함에 따라 급격히 감소하였다. 또한, propene에 대한 TOF도 소성온도에 따라 크게 감소하여 550 °C에서는 1.8 s^{-1} , 800 °C의 경우에는 0.04 s^{-1} 를

Table 5. Isopropyl alcohol(IPA) decomposition reaction over

Nb/Fe oxides						
Catalysts	Dehydrogenation(He carrier)			Oxydehydrogenation(Air carrier)		
	Selectivity(%)		IPA conversion (%)	Selectivity(%)		IPA conversion (%)
	Propene	Acetone		Propene	Acetone	
α -Fe ₂ O ₃	85.21	10.26	0.35	71.28	24.69	0.50
Nb ₂ O ₅	96.88	0.00	5.47	87.71	9.08	4.63
Nb/Fe-550	96.64	7.52	2.17	51.38	45.38	2.69
Nb/Fe-650	64.42	35.58	0.42	21.84	78.16	1.07
Nb/Fe-800	16.53	83.47	0.08	11.47	88.53	0.23
Nb/Fe-950	n/a	n/a*	n/a	0.00	100	0.02

Reaction Condition ; Flow rate : 30cc/min, Reaction Temp.=450 °C

IPA pressure : 20.54 mmHg

n/a ; not available

Table 6. Decomposition rate of IPA over Nb/Fe oxides

Catalysts	Propene		Acetone	
	Reaction rate ($\times 10^{-3} \mu\text{mol/s/g}$)	TOF ($\times 10^{-4} \text{S}^{-1}$)	Reaction rate ($\times 10^{-3} \mu\text{mol/s/g}$)	TOF ($\times 10^{-4} \text{S}^{-1}$)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.3	1.2	1.1	2.2
Nb_2O_5	146.0	32.7	n/a	n/a
Nb/Fe-550	51.8	1.8	4.7	1.5
Nb/Fe-650	7.4	0.8	4.1	2.9
Nb/Fe-800	0.3	0.04	1.7	1.6
Nb/Fe-950	n/a	n/a	n/a	n/a

Reaction Condition ; Flow rate : 30cc/min, Reaction Temp.=190 °C

IPA pressure : 20.54 mmHg

n/a ; not available

나타냄으로써 온도에 따른 산점의 감소와 더불어 산점의 성질도 함께 변화되어진 것으로 생각된다. 염기적 성질을 나타내는 acetone 의 생성은 650 °C 의 온도 까지는 크게 변화하지 않으나, 800 °C 이상에서는 크게 생성속도가 감소하였다. 대체로 Nb/Fe 혼합산화물은 단일성분의 Nb₂O₅ 보다는 Fe₂O₃ 의 반응특성과 비슷한 TOF 를 나타내었다. 550 °C 의 Nb/Fe 의 경우 Fe₂O₃ 보다 각 생성물에 대한 전체 생성속도는 크지만 TOF 는 비슷하여 반응 활성점의 성질이 비슷한 것으로 생각된다.

1.6. SO₂ 환원반응

Nb/Fe 혼합산화물들의 촉매를 이용한 CO에 의한 SO₂의 환원반응에 있어서 소성온도에 따른 반응활성을 반응온도 300 °C 에서 700 °C 까지 SO₂의 전환율과 생성물인 황의 선택도를 Fig. 9 에 나타내었다. 소성온도에 따른 Nb/Fe 혼합산화물의 경우, 대부분이 반응온도가 증가할수록 높은 SO₂ 전환율과 황 선택도를 나타내었다. 소성온도가 800 °C 이하인 혼합산화물에서는 반응온도 300 °C 에서도 반응이 개시되지만, 소성온도가 950 °C 경우는 350 °C 이하에서는 전혀 반응이 일어나지 않았으며, 소성온도 550, 650 °C의 경우 850 °C 이상에서 소성한 혼합물보다 전환율이나 원소 황의 선택도가 반응온도 450 °C 이하에서 비교적 높은 반응성을 보여 주었다. 이것은 혼합산화물들의 비표면적에 따른 반응성의 영향인 것으로 추정된다.

Table 7 는 단일 산화물인 니오븀과 철, 그리고 니오븀과 철을 물리적으로 혼합하였을 경우와 Nb/Fe 혼합산화물과의 반응성을 비교하기 위하여 반응온도 450 °C 에서 SO₂ 의 전환율과 생성물인 황의 선택도로 나타내었다. Table 7 에서 보여주는 바와 같이 단일 산화물인 Nb₂O₅, Fe₂O₃, 그리고 FeS 의 반응활성은 매우 낮은 것으로 나타났으며, Fe₂O₃ 와 Nb₂O₅를 물리적으로 혼합하였을 경우에는 62 % 정도의 SO₂ 전환율과 80 % 이상의 원소 황의 선택도를 지니는 시너지 효과를 보여주었다. 하지만 Nb/Fe 혼합산화물의 반응 활성과는 많은 차이를 나타내었다.

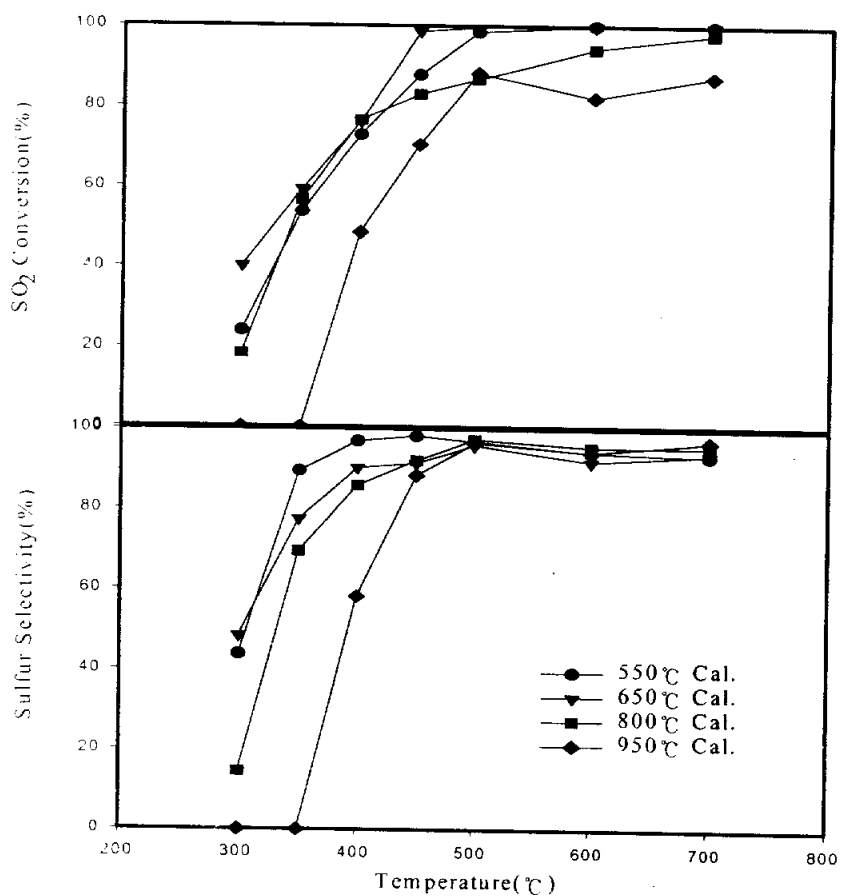


Fig. 9. Effect of reaction temperature on the SO₂ conversion and sulfur selectivity over Nb/Fe mixed oxides.

(0.3 g-cat., (CO/SO₂=2, 2% SO₂, GHSV=15000 l/kg-cat./hr)

Table 7. Reduction of SO₂/CO for the Nb/Fe(1/1) mixed oxide
and reference catalysts

	Nb/Fe(=1/1) catalyst				Reference catalyst				
	Nb/Fe -550	Nb/Fe -650	Nb/Fe -800	Nb/Fe -950	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	FeS	Fe ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅	FeS +Nb ₂ O ₅
X _{SO₂} (%)	87.90	98.57	83.08	70.51	8.88	26.55	6.53	62.32	15.60
S _s (%)	98.20	91.45	92.19	88.49	91.60	68.14	69.53	84.85	84.84

Reaction condition : 0.3 g-cat., CO/SO₂=2(1%SO₂), 450 °C

GHSV=15,000 l/kg-cat/hr

1. 7. 촉매표면 특성과 반응활성과의 상관관계

니오븀과 철의 혼합산화물 촉매의 산·염기적 성질과 SO_2 의 반응활성과의 상관 관계를 Fig. 10 에 나타내었다. acid/base 의 비율이 클 경우 (특히 Nb_2O_5 의 경우) 보다 낮은 SO_2 전화율을 보여주었으며, 그 비율이 보다 작은 Nb/Fe 혼합산화물에서 높은 전화율을 나타내었다. Nb/Fe 산화물의 소성온도가 증가함으로서 acid/base 비율은 보다 낮아지는 경향을 보이는데 5 내지 10 의 값에서 최대 전화율을 나타내었다. 이는 소성온도에 따른 비표면적의 감소와는 무관함을 보여주는 것으로 acid/base 의 비율이 SO_2 전화율에 큰 영향을 미치고 있음을 가르쳐 주는 것으로 판단된다. 반면, 황에 대한 선택도는 이들 acid/base 비율과는 무관함을 보여주었다. Nb/Fe 혼합산화물은 IPA 분해반응 결과에서 나타난바와 같이 단일성분의 Nb_2O_5 와 Fe_2O_3 보다 염기적 성질이 증가하고 redox 성질이 발달함으로서 일산화탄소에 의한 SO_2 의 환원반응에 크게 영향을 미친 것으로 생각된다.

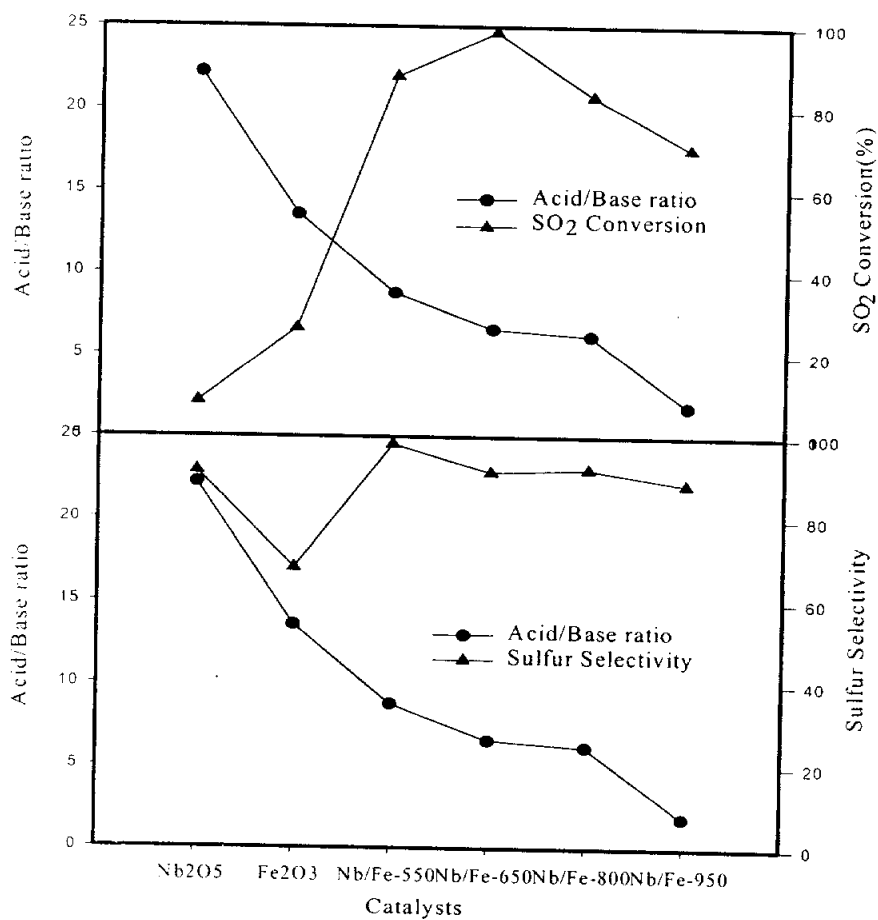


Fig. 10. Correlation of activity and Acid/Base ratio over various CB/Fe(1/1) catalysts.

(0.3g cat., (CO/SO₂=2, 2% SO₂, GHSV=15000 l/kg-cat./hr)

5. 결론

Nb/Fe(1/1) 혼합산화물을 제조하여, 물리·화학적 특성 및 반응성을 알아보았으며, 이를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) Nb/Fe 혼합산화물은 소성온도 650 °C 이하에서 무정형에 가까운 1 μm 이하의 미세 입자를 형성하였으며, 800 °C 이하의 온도에서는 FeNbO_4 orthorhombic 결정상을 나타내었고, 950 °C 이상에서는 monoclinic 상으로 전환되어졌다.
- 2) Nb/Fe 혼합산화물은 단일 Nb_2O_5 와 Fe_2O_3 에 비해 산성적 성질이 감소하고 반면, 염기적 성질이 크게 향상되었다. 소성온도에 따라 절대 산량과 염기량은 감소하지만, 800 °C 까지 그 생태적 비(acid/base)는 약 6~9 의 범위로 크게 변화하지 않았다.
- 3) IPA 분해반응으로부터 Nb/Fe 혼합산화물은 단일 성분의 산화물에 비해 염기적 성질의 향상으로 인하여 acetone 에 대한 생성속도가 철산화물에 비해 약 4 배 증가하였으며, redox 성질 또한 발달함으로서 철 혹은 니오븀 산화물에 비해 약 10 배 내지 3 배의 반응활성 증가를 가져왔다.
- 4) SO_2 의 환원 반응시 단일 성분의 니오븀과 철산화물 보다도 이를 혼합 제조시 반응 활성이 증가하는 상승효과를 나타내었으며, 소성온도가 증가함에 따라 반응활성은 약간 낮아지는 경향을 보이지만, 대개 반응온도 450 °C 이상에서 90 % 이상의 수율을 보였다.

참고문헌

- [1] K. Tanabe, *Catal. Today*, 8, p.1 (1990).
- [2] R. M. Pittman and A. T. Bell, *Catal. Lett.*, 24, p.1 (1994).
- [3] M. Bowker, "The Basis and Application of Heterogeneous Catalysis," Oxford Science Publications, (1998).
- [4] N. H. G., Penners and L. K, Koopal, *Colloid. Surface*. 19, p.337 (1992).
- [5] L. Pauling and S. B. Hendricks, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, p.781 (1925).
- [6] C. G. Shull, W. A. Strausser and E. O. Wollan, *Phys. Rev.*, 83, p.333 (1951).
- [7] G. Shirane, S. J. Pickart, R. Nathans and Y. Ishigawa, *J. Phys. Chem. Sol.*, 10, p.35 (1959).
- [8] G. Shirane, *Acta Cryst.*, 12, p.282 (1959).
- [9] Powder Diffraction File # 33-664 : Fe_2O_3 (Hematite).
- [10] K. Tanabe, *Materials Chem. and Phys.*, 17, p.217 (1987).
- [11] Z. Chen, T. Iizuka and T. Tanabe, *Chem. Lett.*, p.1085 (1984).
- [12] C. W. Robert, CRC Handbook, CRC press, p.B-45 (1987).
- [13] J. G. Arnold and A. F. Richard, The chemist's Companion, John Willey & Sons, p.84 (1972)
- [14] S. Ananata, R. Brydson and N. W. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, p.489 (1999).

- [15] T. R. Shrout and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, p.704 (1987).
- [16] J. Koenitzer, B. Khazai, J. Hormadaly, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *J. Solid State Chem.*, 35, p.128 (1980).
- [17] A. C. Turnock, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, p.177 (1966).
- [18] R. S. Routh and J. L. Waring, *J. Solid State Chem.*, 35, p.242 (1964).
- [19] M. Harder and Hk. Muller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 465, p.99 (1979).
- [20] G. Pourroy, A. M. Riera, P. Poix and R. Poinso, *J. Solid state Chem.*, 88, p.476 (1990).
- [21] J. C. Vedrine, G. Coudurier, A. Ouqour, P. G. Pries de Oliveira and J. C. Volta, *Catalysis Today*, 28, p.3 (1996).

감사의 글

배움의 기쁨과 지식의 재충전을 위해 시작했던 학위과정 동안 포항과 광양에서 수업을 위해 왔다 갔다 했던 모든 일들이 주마등같이 스쳐 지나갑니다. 늘 마음한구석에서 빨리 학위를 마쳐 배운 것을 적용해 볼려고 생각만 했었지 처음 시작과는 달리 시간이 갈수록 해이해져 가는 모습에 과정을 무사히 마칠지는 늘 의문이었고 모든 면에서 부족한 제가 여러 사람들의 도움으로 어렵사리 마치게되어 제 주위 분 들게 감사 드립니다. 특히, 저의 부족한 점을 아시어 세심한 관심과 지도로 이끌어 주시고 끝까지 포기하지 않은 우희철 교수님께 감사 드리며 실험실에서 항상 저의 논문을 위해 도와주고 희생해주었던 종국이와 지원이 정석조 박사님 ,실험실의 모든 분 들게 깊은 감사를 드립니다. 좀더 성심 성의껏 잘했다라면 더 좋은 모습으로 학위를 할 수 있었을 텐데 직장과 거리를 핑계로 열심히 하지 못했던 것이 아쉬움으로 남습니다.

저의 배움을 위해 항상 옆에서 물심양면으로 조언과 도움을 주신 포항 산업과학연구원의 고동준 박사님, 동료이자 형제 같은 김병기씨, 포항공과대학교 화공과의 변재홍 선생님께도 또한 감사함을 금치 못합니다.

학위과정이 끝나기까지 항상 옆에서 끝없는 관심과 격려를 보내주신 부모님께 숙연히 머리 숙여 감사 드리고 조금이나마 이 영광을 돌릴까 합니다.

끝으로 옆에서 저를 위해 항상 격려를 보내준 아내 미정에게도 조그마한 선물이 되었으면 합니다.

이것이 끝이 아니라 새로운 시작임을 명심하고 항상 긍정적으로 생각하며
모든 이에게 보탬이 되는 사람이 되도록 노력하겠습니다.

다시 한번 이 결실이 맺어지게 도와주신 모든 분들께 진심으로 감사 드립니다.

2002 년 8 월

양 희 정 드림