

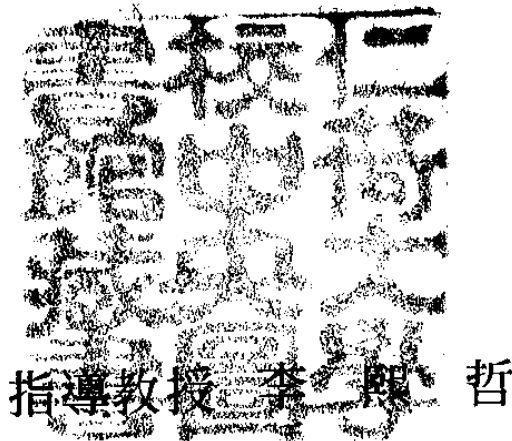
AHAOIM88020

工學碩士學位請求論文

졸-겔法에 의한 高純度 Alumina製造에
관한 研究

A Study on the Preparation of High Purity
Alumina by Sol-gel Method

1988年 8月



이 論文을 碩士學位論文으로 提出함

仁荷大學校 大學院

化學工學科 (化學工學專攻)


黃 圭 敏


211 763


94. 5. 24

이 論文을 黃圭敏의 碩士學位論文으로 認定함

1988年 8月 日

主審 權利熙 

副審 李熙哲 

委員 安和承 

要 約

高純度の 微細한 alumina 粉末을 製造하기 위하여 aluminum scrap으로부터 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 와 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 를 合成하였으며, 이 化合物을 sol-gel 法으로 加水分解시켜 얻은 微細한 Al-hydroxide 를 溫度別로 燒成시켜 여러가지 轉移 alumina 를 製造하여 그 特性을 조사하였다.

Al-alkoxide 들은 25°C 의 酸性媒質中에서 加水分解되어 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 生成하며, $85 \sim 300^\circ\text{C}$ 의 溫度에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 脫水되어 $\text{AlO}(\text{OH})$ 의 double chain 을 形成하는 것으로 보인다.

이러한 Al-hydroxide 들은 燒成溫度에 따라 여러가지 相轉移過程을 거치며 500°C 부근에서 擔體 및 觸媒物質로 많이 쓰이는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 나 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 生成되며 1200°C 이상의 高溫에서는 안정하고 觸媒活性이 없는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 生成된다.

製造된 試料를 使用하여 methanol 로부터 dimethyl ether (DME) 의 轉換反應을 조사한 結果 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 로부터 만들어진 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (E_1) 가 가장 높은 97%의 轉換率을 나타냈으며, 燒成溫度 500°C 까지는 溫度가 높아짐에 따라 酸點이 더 많이 生成하였다.

또한 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 로부터 製造된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (R_1) 의 細孔徑分布가 $\sim 20 \text{Å}$ 사이에서 높은 細孔容積을 나타내어 $470 \text{m}^2/\text{g}$ 의 比表面積을 나타내었고, 이러한 轉移 alumina 들의 純度は 99.995%이었으며 500°C 以上으로 燒成溫度가 上昇함에 따라 比表面積이 감소되었다.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 生成되는 총괄적 反應에서 그 反應次數는 1次反應으로 나타났으며 그것의 겉보기 活性化 에너지는 167KJ/mol 이었다.

ABSTRACT

Aluminum alkoxides, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ and $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, were synthesized using aluminum scrap and corresponding alcohols to prepare fine alumina in high purity.

Hydrolysis of the synthesized Al-alkoxides was carried out by sol-gel method to prepare the Al-hydroxides, and the properties of transitional aluminas prepared at various temperatures were investigated.

It seems that $\text{Al}(\text{OH})_3$ was formed from Al-alkoxides by hydrolysis in the acidic media at 25°C and that the $\text{Al}(\text{OH})_3$ was dehydrated to $\text{AlO}(\text{OH})$ double chain about $85 \sim 300^\circ\text{C}$.

Depending on calcination temperature, Al-hydroxides were changed to various transitional aluminas.

The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ used as catalyst and supports were formed about 500°C , whereas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, stable and inactive form was prepared above 1200°C .

For the conversion of methanol to dimethyl ether (DME) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (E_1) prepared from $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ showed the highest catalytic acidity among the samples, and had the more effective acid sites than the rest.

The pore size of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (R_1) prepared from $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ revealed a distribution in the range of $\sim 20\text{\AA}$, and its specific surface area was measured to be $470\text{ m}^2/\text{g}$.

The purity of these transitional aluminas was 99.995%, and as the calcination temperature increased, the specific surface area was decreased.

It seems that the formation reaction of α -Al₂O₃ from Al(OH)₃ was 1st order and the apparent activation energy was about 167 KJ/mol.

目 次

要 約

ABSTRACT

I. 序 論	1
II. 實 驗	4
II-1. 出發原料 및 使用機器	4
II-2. 實驗方法 및 裝置	5
II-2-1. Aluminum alkoxide 의 合成	5
II-2-2. 加水分解	8
II-3. 物性測定 및 分析方法	10
II-3-1. F.T.I.R. 分析	10
II-3-2. 反應性 및 表面酸性度測定	10
II-3-3. 熱分析	10
II-3-4. BET法에 의한 比表面積測定	11
II-3-5. X-線廻折分析	11
II-3-6. 走査電子顯微鏡觀察	11
II-3-7. 純度 및 密度測定	11
II-3-8. 示差熱分析	11
II-3-9. 細孔徑分布測定	12
II-3-10. Al(OH) ₃ 로부터 α -Al ₂ O ₃ 의 生成速度	12

III. 結果 및 考察	15
III-1. Al-alkoxide의 合成과 分析	15
III-1-1. Al-alkoxide의 合成	15
III-1-2. 合成된 Al-alkoxide의 分析	16
III-2. Al-alkoxide의 加水分解	18
III-2-1. Al(OH) ₃ 의 生成機構	18
III-2-2. AlO(OH)의 生成機構	20
III-3. X-線廻折分析	21
III-4. F.T.I.R. 分析	27
III-5. Alumina 觸媒의 反應性과 表面酸性度 測定	29
III-6. 細孔徑分布測定	38
III-7. 比表面積과 走査電子顯微鏡觀察	38
III-8. Al(OH) ₃ 로부터 α -Al ₂ O ₃ 生成에 대한 速度論	43
IV. 結 論	47
REFERENCE	50

感謝의 글

I. 序 論

金屬과 알코올의 hydroxylic hydrogen 과의 置換反應에 의하여 形成된 M (OR)_x 形態의 alkoxide 가 알려진 것은 1846 年에 Ebelman 과 Bouguet 에 의하여 Silicon 과 Boron 의 誘導體가 合成된것이 始初였으나 一般的으로 이 化合物이 活用된 시기는 1950 年代부터이다.¹⁾

그후 많은 alkoxide 가 酸化 還元觸媒, olefin 의 重合觸媒 및 페인트, 잉크등의 皮膜乾燥促進劑등으로 많이 使用되었음에도 불구하고 이 化合物에 대한 體系的인 研究는 미흡한 실정이며, 最近에 이르러 alkoxide 가 電子材料, 光學材料, 機械的 構造材料, 코오팅 및 세라믹의 構造材料 合成등에 이 용됨으로써 이에대한 研究가 급격히 進展되어 왔다.^{1,2,3)}

高純度の alkoxide 를 이용하여 sol-gel 法으로 製造된 金屬酸化物的의 長點은 化學的으로 均質이며 粒度分布幅이 좁고 粒子크기가 작아서 높은 比表面積을 갖기 때문에 SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, AlN, Sialon, Mullite 등과 같이 세라믹 構造材料合成에 利用하는 研究가 더 한층 관심을 끌고있다.

이러한 構造材料중에서도 특히 擔體 및 觸媒物質과 세라믹의 原料物質로 많이 쓰이는 alumina 는 18 세기 初에 高溫爐가 개발되면서 부터 이용되기 시작했다.³⁾

Alumina 는 aluminum hydroxide 를 燒成함에 따라 여러가지 相 (phase) 으로 轉移하는데, 使用되는 aluminum hydroxide 의 構造와 形態에 따라 相轉移過程이 다르게 나타난다.

一般的으로 Gibbsite 와 Bayerite 는 組成式이 같은 Al(OH)₃ 로 表示되나 構造的인 差異에 의하여 Gibbsite 는 χ -Al₂O₃, κ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ 順으로 轉

移되며 Bayerite 는 η - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 로 相이 變化한다.³⁾

擔體 및 觸媒物質로서 중요한 alumina 는 높은 表面積과 熱的 安定性, 높은 表面酸性도를 가지는 結晶性이 낮은 spinel 類似構造의 γ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 이며, 세라믹에 使用되는 alumina 는 表面積이 적고 安定한 α - Al_2O_3 이다.⁴⁾

이러한 alumina 들의 가장 중요한 構造的 特徵중의 하나는 酸素음이온이 close packing 하고 있는 틈새에 Al^{3+} 이 들어있는 構造로서 α - Al_2O_3 는 hexagonal close packing (h.c.p) 을, γ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 와 같은 轉移 alumina 는 cubic close packing (c.c.p) 構造를 이루고 있다.

Aluminum oxide 들은 양이온이 tetrahedral 위치와 octahedral 위치에 存在하며 轉移 alumina 들의 構造的 特徵은 tetrahedral 과 octahedral 의 위치에 存在하는 aluminum 이온의 比率과 對稱形態로 區別되는데⁵⁾ 이것은 spinel 構造에 있어서 Mg^{2+} 는 tetrahedral 위치를 占有하고 Al^{3+} 는 octahedral 위치를 占有하는 MgAl_2O_4 와 類似한 構造이다.

Alumina 의 製造方法에는 bauxite 를 原料로 하는 濕式法인 Bayer process 와 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \sim 18 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 aluminum hydroxide 를 沈殿시켜 製造하는 方法등이 있으며^{3,6,7,8,9,10)} 乾式法으로는 aluminum 粉末이나 無水 AlCl_3 를 이용하는 flame 法, plasma 法 및 discharge 法등이 있다.^{11,12,13,14)}

現在工業的인 alumina 의 製造方法으로는 前者가 後者보다 많이 使用되고 있으나 濕式法에 이용되는 原料物質들은 原料自體에서 除去되지 못하고 남아있는 Fe, Ni, Pb 등과 같은 不純物로 인해 觸媒反應에서 活性이나 선택성이 低下될뿐만 아니라 세라믹의 基礎原料로 使用될때 製品에 crack 을

유발하게 되어 品質을 떨어뜨린다.

高純度の 微細한 粒子粉末을 얻기 위해서는 Al-alkoxide 를 合成하여 加水分解시켜 Al-hydroxide 를 製造하고 이것으로부터 目的하는 alumina 製品을 만드는 것이 좋을 것으로 생각된다.

따라서 本 研究에서는 aluminum scrap 을 原料로하여 高純度の aluminum alkoxide 를 直接合成하였고 이것을 sol-gel 法으로 加水分解시켜 $Al(OH)_3$ 와 $AlO(OH)$ 를 製造하였다.

얻어진 Al-hydroxide 를 燒成하고 그 처리조건에 따른 相轉移過程과 脫水重合過程을 X.R.D.와 F.T.I.R. 을 이용하여 究明하였으며, 이때 生成된 $\gamma-Al_2O_3$ 와 $\eta-Al_2O_3$ 의 純度, 表面酸性度, 比表面積, 細孔徑分布 및 反應性 등의 觸媒의 特性을 研究하였으며, 無定形의 $Al(OH)_3$ 로부터 結晶質 $\alpha-Al_2O_3$ 의 生成過程을 動力學的으로 考察하였다.

II. 實 驗

II-1. 出發原料 및 分析機器

(1) 出發原料

本 研究에서 使用한 試料 및 試藥을 Table 1에 나타내었다.

Table.1. Starting Materials

starting material	Chemical formula	Grade and purity	Source
aluminium sheet			
isopropyl alcohol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	E.P.	KATAYAMA CHEM.CO.
s-butyl alcohol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	E.P.	KATAYAMA CHEM.CO.
sodium hydroxide	NaOH	G.R.	JUNSEI CO.
Mercuric chloride	HgCl_2	E.P.	WAKO.CO.
Hydrochloric acid	HCl	E.P.	YAKURI CHEM. CO.
Ether	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	E.P.	TEDIO.CO.
Carbon tetra-Chloride	CCl_4	G.R.	SHINYO. CHEM.CO.
Aluminium Chloride.	AlCl_3	E.P.	YAKURI CHEM.CO.
Alpha-Alumina.	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	G.R	WAKO. LTD.

(2) 分析機器

本 實驗에서 原料 및 生成物의 分析에 使用한 測定機器는 Table 2 와 같다.

Table.2.

Name	Model	Manufacturing Co.
Fourier Transform Infrared Spectrophotometer.	DIGILAB-80	DIGILAB
X-Ray Diffractometer.	PW-1710	PHILIPS
Gas Chromatograph (Computing intergrator)	GC-RIA	SHIMADZ
D.T.A.	PTC-10A	RIGAKU
Surface Area Analyser	MS-8	QUANTA CHROME
Scanning Electron Micro-scope	X-650	HITACHI
Spectrophotometer	SPT-88	BAUSCH, LOMB. CO.

II-2. 實驗方法 및 裝置

II-2-1. Aluminum alkoxide 의 合成

本 實驗에서는 aluminum scrap 을 使用하여 Al-alkoxide 를 合成하였다.

Aluminum scrap 을 좁은 크기로 잘라 Fig.1에 나타낸 方法으로 아말감 化시켰으며 Fig.2의 裝置를 이용하여 아말감 化된 aluminum과 過量의 iso-propyl alcohol 을 反應시켜 $Al(O C_3H_7)_3$ 를 合成하였다.

아말감화된 aluminum은 空氣中에서 쉽게 酸化되므로 iso-propyl alcohol이 담긴 플라스크에 신속하게 옮겨넣고 맨틀을 이용하여 iso-propyl alcohol의 boiling point인 82°C를 유지하며 反應시켰다.

또한 $Al(OC_2H_5)_3$ 를 合成하기 위해 sec-butyl alcohol을 약 50°C로 豫熱한후 아말감화된 Aluminum을 신속히 넣고 sec-butyl alcohol의 boiling point인 99°C를 유지하며 反應시켰다.

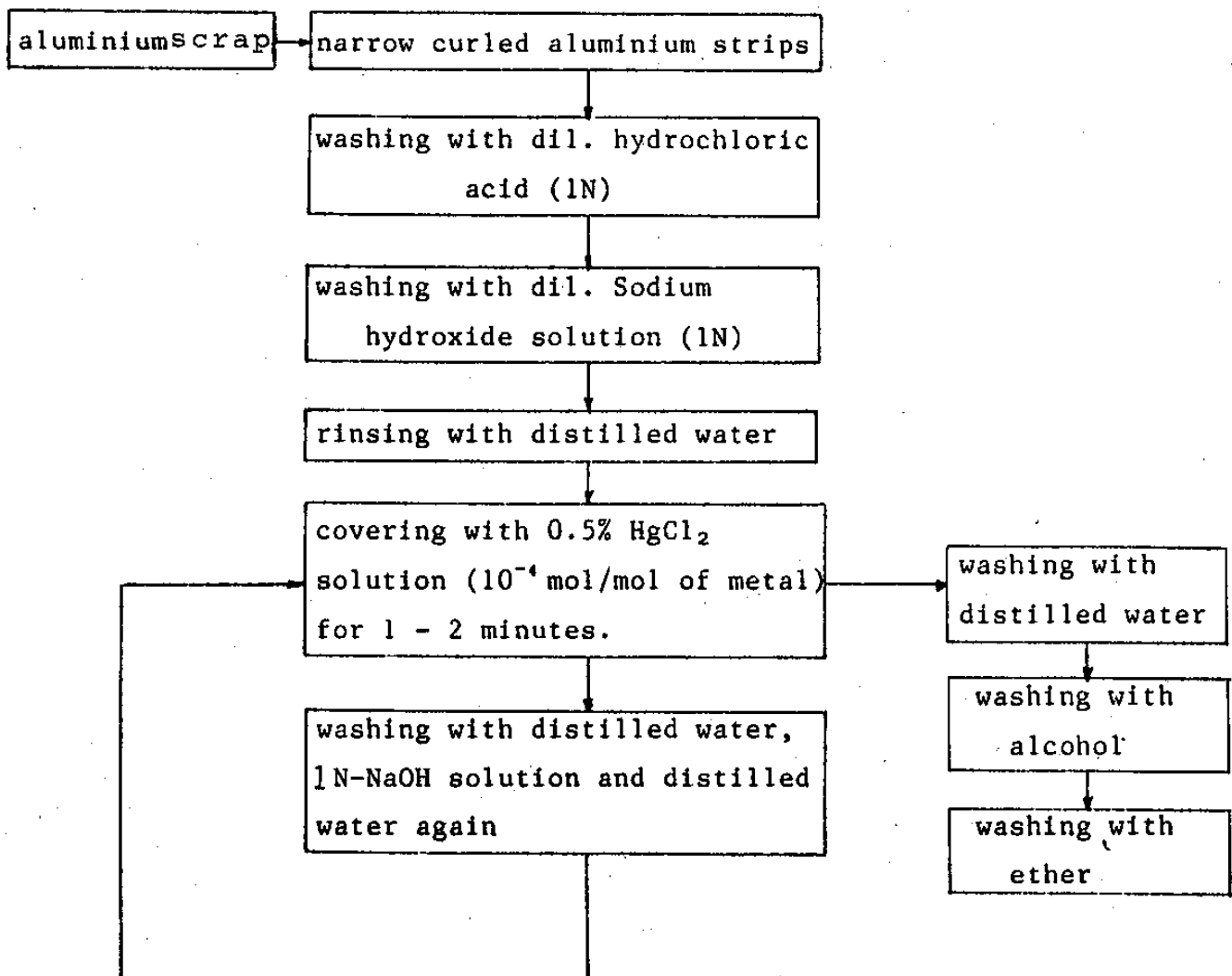
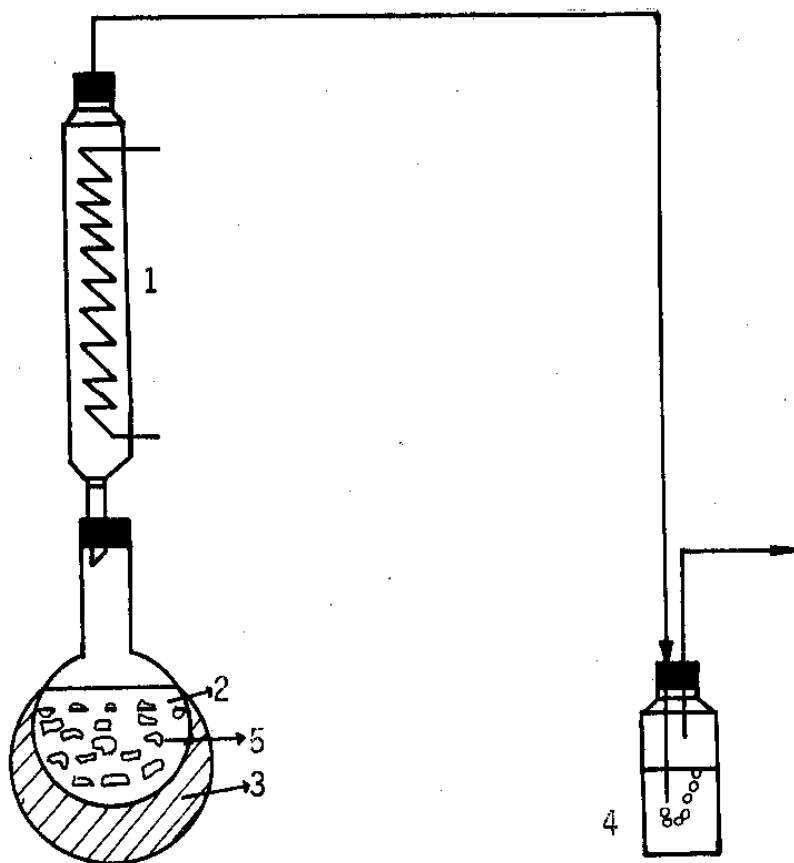


Fig. 1 . Schematic diagram for the pretreatment process of aluminium strips.



- | | |
|-----------------------------------|------------|
| 1. Reflux condenser | 2. Alcohol |
| 3. Mantle | 4. Bottle |
| 5. Narrow curled aluminium strips | |

Fig.2. Schematic diagram of aluminium alkoxide synthesis apparatus.

II-2-2. 加水分解

微細한 Al_2O_3 粉末을 얻기 위해 먼저 Al-alkoxide를 Fig.3-1 과 같은 過程으로 加水分解하여 aluminum Hydroxide 를 製造하였다.

먼저 $Al(OR)_3$ 를 C_6H_6 에 완전히 녹인다음 加水分解시키기 위해 $Al(OR)_3$ 의 30 mol 배에 해당하는 $85^\circ C$ 와 $25^\circ C$ 의 증류수를 10 ml/min 의 速度로, 滴加하였고 해교제로는 0.05mol 의 HCl 을 使用하였다.

反應物을 20min 동안 攪拌하여 白色의 colloidal sol 을 만든 後 $85^\circ C$ 와 $25^\circ C$ 에서 24hr aging 시켜 투명한 gel 을 製造하였으며 이것을 $110^\circ C$ 와 $25^\circ C$ 에서 乾燥시켜 粉末狀態로 만들었다.

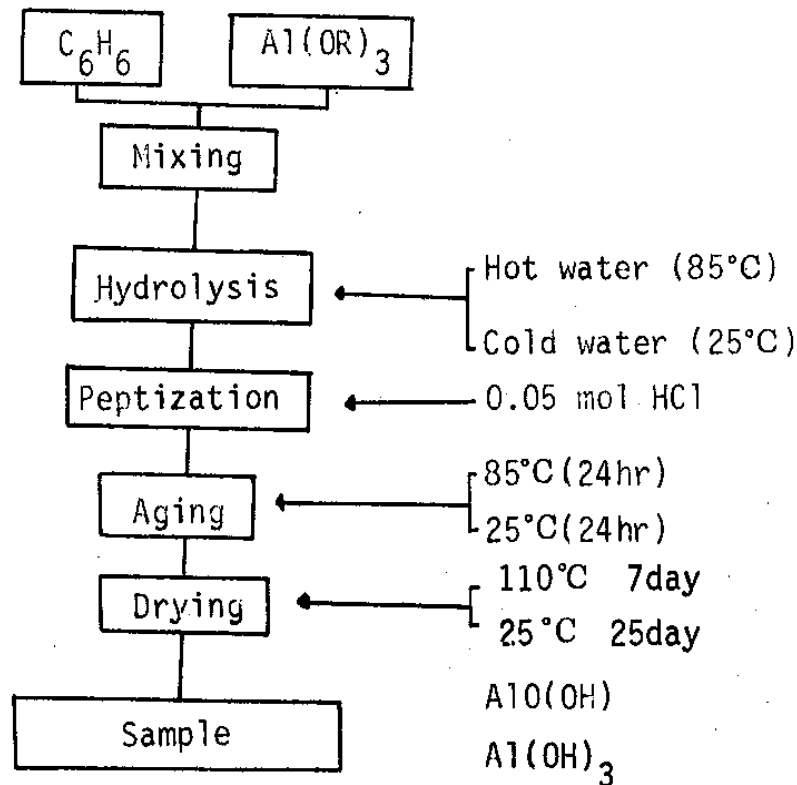


Fig.3-1. Procedure for preparation of $Al(OH)$ and $Al(OH)_3$ samples by sol-gel method.

또한 Al-alkoxide에서 製造한 試料와 觸媒의 特性을 比較하기 爲해 Fig. 3-2와 같은 方法으로 $AlCl_3$ 와 $NaOH$ 를 反應시켜 Al-hydroxide를 製造하였으며 濾過後 slurry에 잔류하는 Na^+ , Cl^- 를 除去하기 爲해 증류수로 여러번 洗滌, 濾過하여 乾燥하였다.

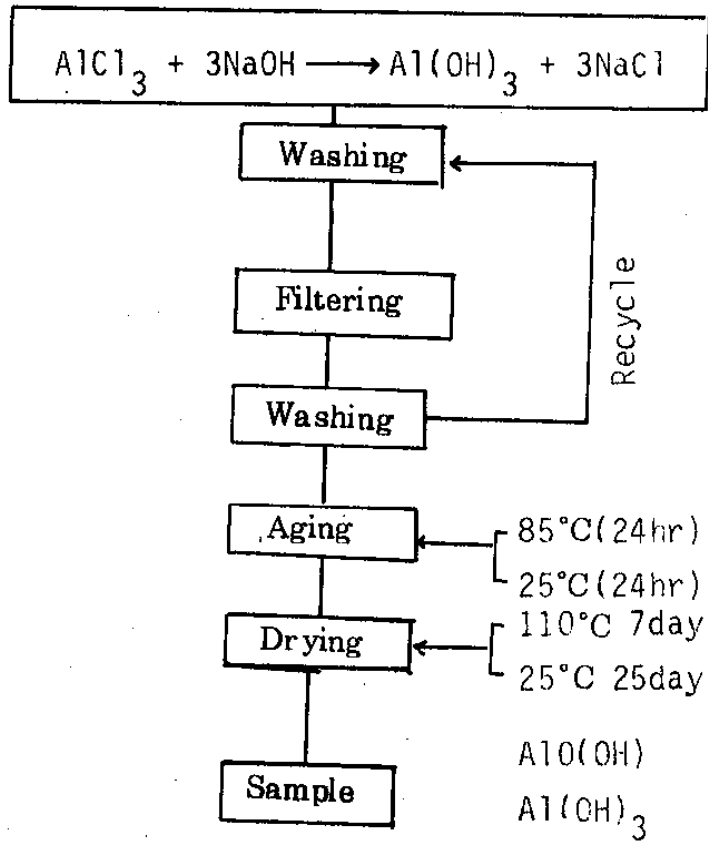


Fig.3-2.Procedure for preparation of sample from aluminium chloride.

II-3. 物性測定 및 分析方法

II-3-1. F.T.I.R. 分析

Digilab-80 型의 적외선 분광기를 사용하여 合成한 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 와 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 를 分析하였으며, aluminum oxide 의 脫水重合舉動을 알아보기 위해 溫度別로 燒成한 alumina 試料를 分析하였다.

分析方法은 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 는 2g 을 CCl_4 溶媒에 녹여 液相의 試料를 만들어 分析하였으며, 固相의 alumina 粉末은 0.5 wt % 로 하고 KBr 을 99.5 % 로 하여 混合한 試料를 pellet 으로 만들어 分析하였다.

II-3-2. 反應性 및 表面酸性度の 測定

反應性 測定은 觸媒 alumina 試料를 Gas Chromatograph (Shimadzu Co. Model, GC-RIA) 를 이용하여 methanol 로부터 dimethyl ether (DME) 로의 轉換率을 Fig.4 의 裝置를 사용하여 조사하였으며, 이때 column 의 溫度를 150°C , carrier gas 로는 질소 ($30\text{cm}^3/\text{min}$), 觸媒試料의 量은 各各 1g 으로 하였다.

表面酸性度の 測定도 G.C. 分析에 의해 行하였으며 製造된 試料 0.3g 에 pyridine 을 1hr 동안 吸着시킨 다음 질소를 $150\text{cm}^3/\text{min}$ 의 유속으로 흘리고 감압하여 物理吸着된 pyridine 을 脫着시킨 다음 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 昇溫시키면서 脫着되는 pyridine 의 量을 測定하였다.

II-3-3. 熱分析

sol-gel 法에 의해 製造된 Al-hydroxide 들을 燒成시켜 非晶質 alumina 粉末의 相轉移過程을 알아보기 위하여 乾燥된 $\text{AlO}(\text{OH})$ 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 전기로내에서 서서히 가열하여 $100, 200, 300 \dots\dots 1300^\circ\text{C}$ 에서 各各 1時間

씩 유지한 후 급냉시켜 X線廻折分析으로 相轉移過程을 조사하였다.

II-3-4. B.E.T. 法에 의한 比表面積 測定

B.E.T. 法을 이용하는 比表面積 測定裝置 (Quanta Chrome, MS-8) 을 使用하여 試料를 200°C에서 질소가스를 통과시켜 充分히 脫着處理한 後 질소의 液化溫度에서 N₂ 와 H₂ 의 混合가스 (30:70mol %) 를 주입시켜 吸着된 질소가스의 量으로부터 比表面積을 구했다.

II-3-5. X-Ray 廻折分析

各 溫度別로 燒成된 試料의 相轉移過程을 알아보기 위해서 Vertical type X-Ray Diffractometer (Philps Co. PW-1710) 를 使用하여 Cuk α ;Ni filter, Scanning speed 5°/min, full scale; 2000cps, 2 θ ; 20 ~ 70°의 條件에서 生成된 試料의 相 (phase) 을 A.S.T.M. card 를 利用하여 확인하였다.

II-3-6. 走査電子 顯微鏡觀察

相轉移에 따른 試料粒子的 形態 및 表面構造를 觀察하기 위하여 Hitachi Co. Scanning Electron Microscope (Model, X-650) 를 利用하였다.

觀察條件은 加速電壓 20kV, 倍率 \times 30000 로 하여 백금 Coating 한 粉末試料에 대해서 觀察을 行하였다.

II-3-7. 純度測定 및 密度測定

試料의 純度は Spectrophotometer (Bausch & Lomb Co. Model, Spectronic 88) 를 利用하여 測定하였으며, 겉보기 密度는 KSL-3114 方法으로 測定하였다.

II-3-8. 示差熱分析

試料의 脫水舉動과 相轉移過程을 규명하기 위해 D.T.A. (Model, PTC-10 A) 를 시행하였으며 常溫으로부터 1300°C 까지 10°C/min 의 昇溫速度로 加

熱하였고 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 표준물질로하여 空氣中에서 測定하였다.

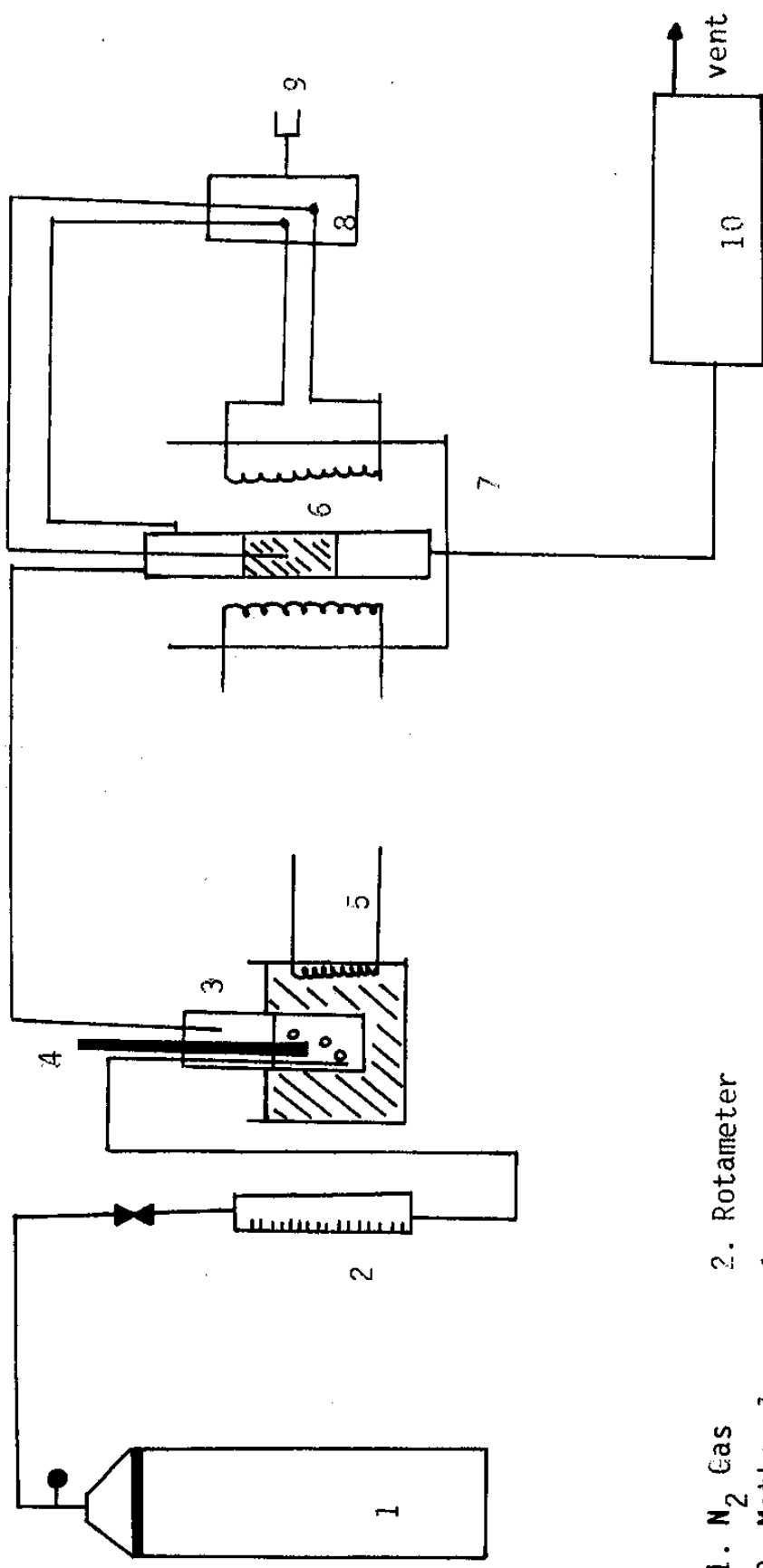
II-3-9, 細孔徑分布測定

試料의 細孔徑分布는 吸着實驗裝置 (Cahn system 113) 를 使用하여 액체질소 온도에서 질소가스의 吸着等溫線을 決定하여 測定하였으며 測定裝置는 Fig. 5에 나타내었다.

II-3-10. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 生成速度

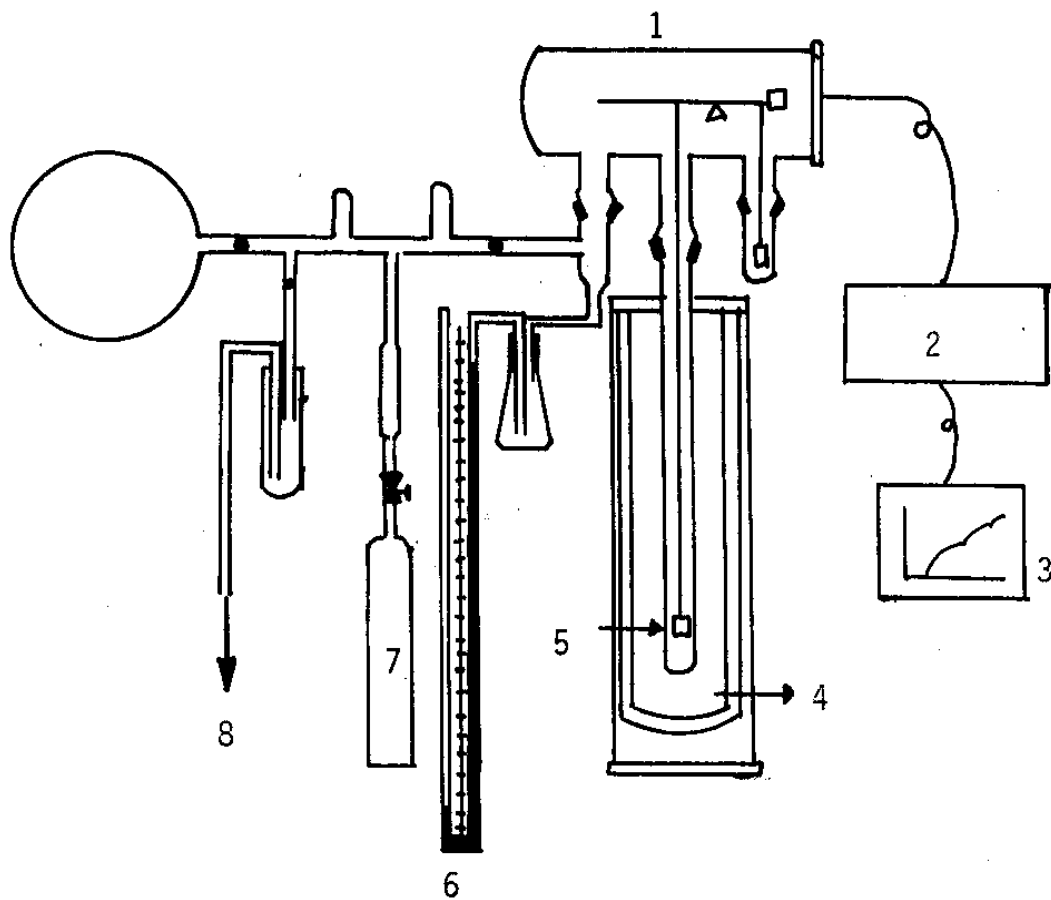
Wako 製品의 純粹한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 一定한 重量比로 混合하여 X-線廻折分析을 하고 두 結晶物質을 主特性피크를 상대적으로 比較하여 檢량선을 작성하였다.

이 檢량선을 기준으로 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 로부터 製造된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 1100, 1200, 1230, 1260, 1300°C에서 各各 0.5, 1, 1.5, 2hr 동안 加熱處理하여 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 生成率을 구했다.



- 1. N₂ Gas
- 2. Rotameter
- 3. Methanol
- 4. Heater
- 5. Thermometer
- 6. Catalyst. Al₂O₃
- 7. Temp. controller
- 8. Temp. controller
- 9. Power
- 10. G.C

Fig.4. Schematic diagram of methanol dehydration reaction system.



- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| 1. Electrobalance | 2. Amplifier |
| 3. Recorder | 4. Liquid N ₂ bath |
| 5. Sample | 6. Manometer |
| 7. N ₂ Cylinder | 8. Vacuum pump |

Fig.5. Schematic diagram of N₂ adsorption system.

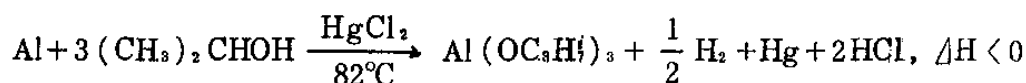
Ⅲ. 結果 및 考察

Ⅲ-1. Al-alkoxide의 合成과 分析

Ⅲ-1-1. Al-alkoxide의 合成

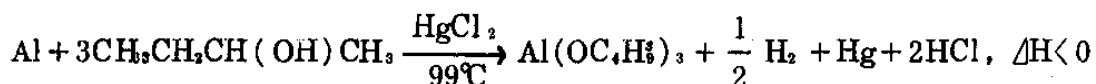
金屬 alkoxide는 金屬과 alcohol, 金屬鹽化物과 alcohol, 그리고 金屬과 alcohol의 反應에 의해 合成된 alkoxide와 또다른 alcohol과의 相互交換反應에 의해 合成되며 여러가지 方法으로 分類할 수 있으나,^{12,15,16} alcohol에 대한 金屬의 活性을 이용하는 方法은 알칼리金屬과 베릴륨, 마그네슘, 알루미늄등과 같은 陽性이 높은 金屬에 局限된다.^{12,15-17}

一般的으로 aluminum iso-propoxide의 生成反應은 다음의 反應式으로 표현된다.



Iso-propyl alcohol의 boiling point인 82°C로 유지하여 反應시킨 Al(OC₃H₇)₃의 合成時間은 本 實驗條件下에서 4~5時間이 소요되었으며 反應이 끝난후 未反應 alcohol은 증발시켜 除去하고 145~150°C에서 5mmHg로 減압증류하여 純粹한 Al(OC₃H₇)₃를 얻었다.

또한, aluminum sec-butoxide의 生成反應은 다음과 같은 反應式으로 쓸 수 있다.



Aluminum 조각과 sec-butyl alcohol의 反應은 熱에 상당히 민감하기 때

문에 細心한 注意를 要한다.

Sec-butyl alcohol 을 약 50°C로 豫熱한 後 아말감化된 aluminum 조각 을 신속히 넣으면 gas 가 발생하기 시작하며 sec-butyl alcohol 의 boiling point 인 99°C까지 加熱하면 反應이 急激히 進行된다.

이때 電源을 차단하고 플라스크를 空氣中에서 冷却시키면 自體反應熱에 의해 反應이 進行되며 iso-propyl alcohol 을 이용하였을 경우보다 反應時間이 훨씬 단축되었다.

反應이 끝난후 未反應 alcohol 은 역시 증발시켜 제거하였으며, $Al(OC_4H_9)_3$ 는 205 ~ 210°C에서 7mmHg로 감압증류하여 얻었다.

이와같은 Al-alkoxide 의 生成反應은 $HgCl_2$, I_2 와 같은 觸媒物質이 必要하며²⁾ 위와 같은 方法으로 제조한 Al-alkoxide 의 수율 (Yield) 는 약 85 %였다.

III-1-2. 合成된 Al-alkoxide 의 分析

$Al(OC_3H_7)_3$ 와 $Al(OC_4H_9)_3$ 의 F.T.I.R. spectrum을 Fig.6 과 Fig.7 에 나타내었다.

Fig.6 의 $Al(OC_3H_7)_3$ 의 F.T.I.R. spectrum에서는 iso-propoxy group 의 흡수대로서 1175cm^{-1} , 1135cm^{-1} , 1100cm^{-1} 의 피크를 나타내는데¹⁹⁾ 이 중 1175cm^{-1} 의 피크는 iso-branching에 의해 나타난 것이고 1135cm^{-1} 의 피크는 alkyl absorption에 의해 나타난 것이며 1100cm^{-1} 의 피크는 C-O stretching vibration으로 인해 나타난것으로 알려져 있다.

Fig.7 의 $Al(OC_4H_9)_3$ 의 spectrum에서도 sec-butoxy group 들의 흡수대가 1150 , 1140 , 1110cm^{-1} 의 부근에서 나타나는데²⁰⁾ 이 중 1150cm^{-1} 의 피크는 sec-branching에 의해 나타난 것이고 1140cm^{-1} 부근의 피크는 alkyl

absorption으로 인해 나타났으며 1100cm^{-1} 의 피크는 역시 C-O stretching Vibration에 기인한다고 알려져 있다.

그외 두경우 2800cm^{-1} 부근에 나타난 피크는 iso-propyl基와 sec-butyl基의 特性피크로 알려져 있고, 1380cm^{-1} 부근에 나타난 피크는 gem-dimethyl structure로 인해 나타난 것이며, 또한 3400cm^{-1} 부근의 피크는 實驗時 加水分解되어 나타난 hydroxyl absorption으로 인해 나타난 것으로 이러한 Al-alkoxide의 分析結果가 문헌²⁾과 일치함을 확인하였다.

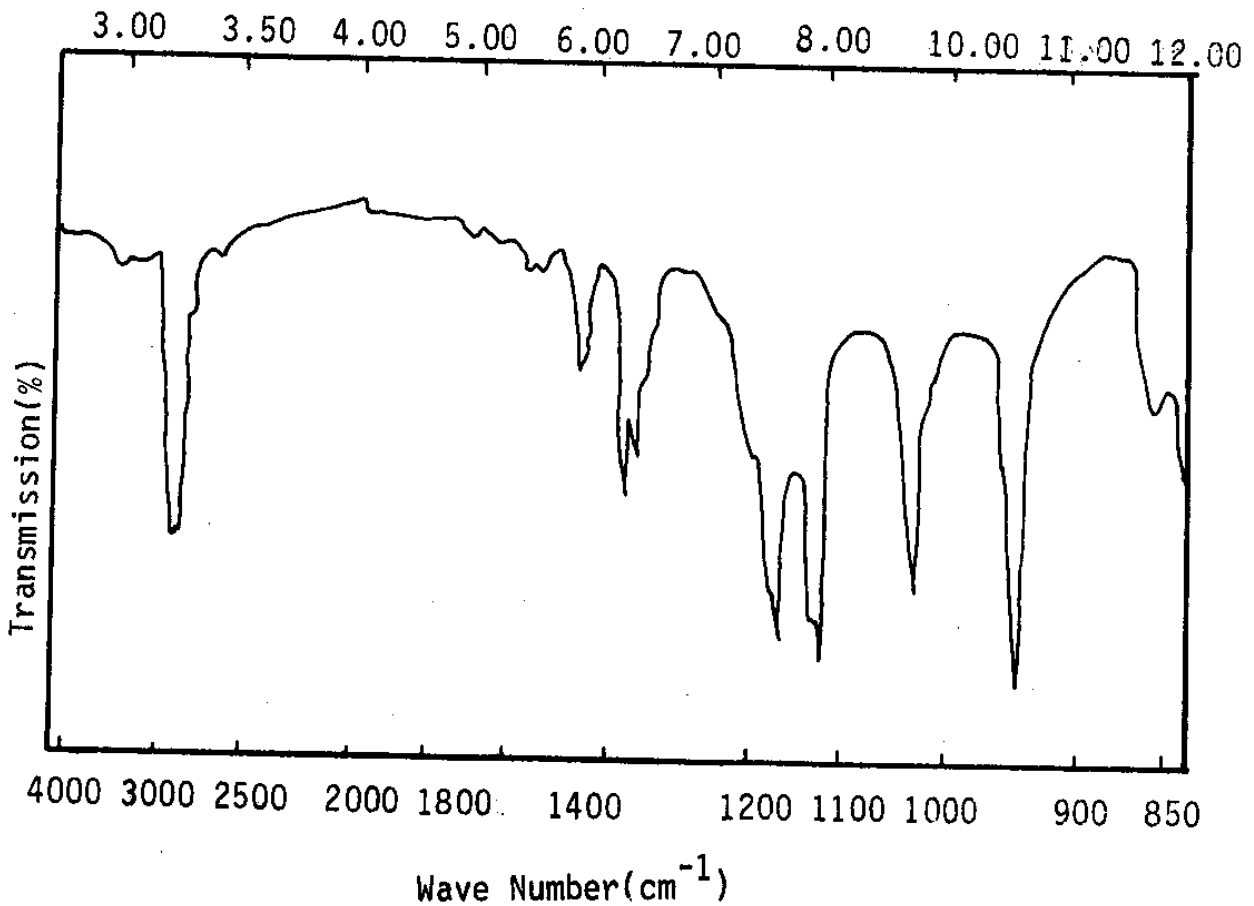


Fig.6. Fourier Transform Infrared spectrum of aluminium triisopropoxide.

III-2. Al-alkoxide 의 加水分解

III-2-1. Al(OH)₃ 의 生成機構

金屬 alkoxide는 알콕시그룹으로 인하여 金屬原子가 陽電荷를 띠게 되고 이로인해 金屬原子가 쉽게 親核攻擊을 받게되어 hydroxyl 基를 갖는 물 뿐만 아니라 많은 有機化合物과도 쉽게 反應을 한다.^{1,2,18)}

이러한 加水分解mechanism은 거의 알려져 있지 않으나 D'Adamo와 kineticle²⁾이 제안한 것과 같이 過量의 H₂O가 存在할때는

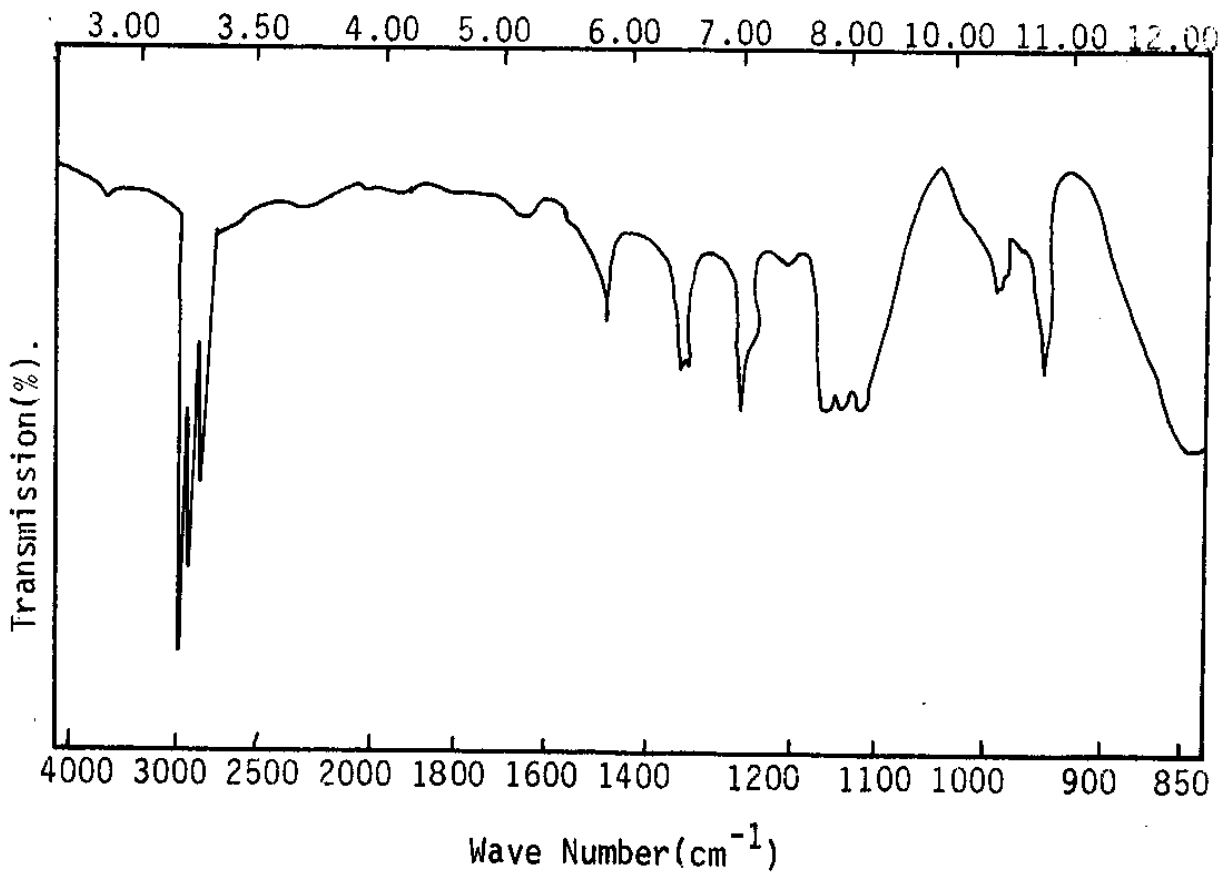
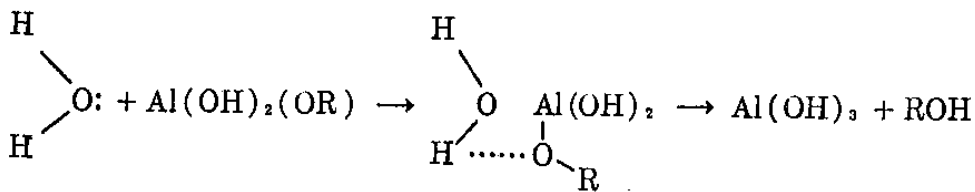
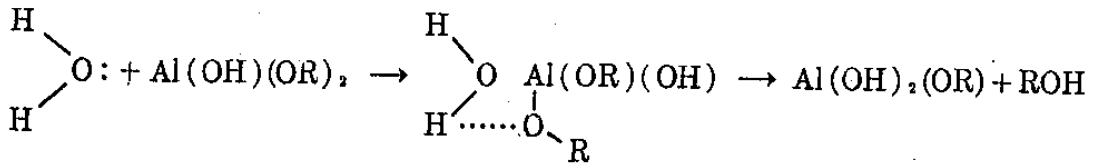
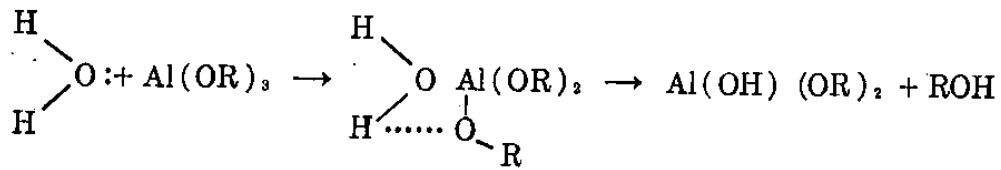


Fig.7. Fourier Transform Infrared spectrum of aluminium tri-sec-butoxide.



로 되어 Al-Hydroxide 를 生成한다고 하였다.

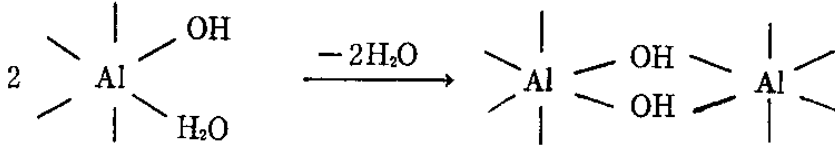
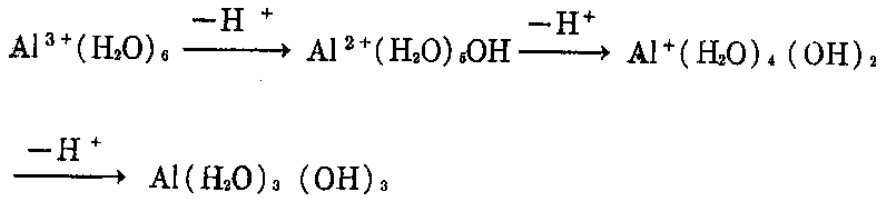
그러나 Al-alkoxide 는 silicon alkoxide 나 titanium alkoxide 와 같은 다른 金屬 alkoxide 와는 달리 이러한 加水分解速度가 매우 빨라 空氣中의 水分과 접촉하여도 즉시 加水分解되어 白色沈澱이 生成되므로 sol-gel 狀態로 유도하기 위해 적당한 해고제를 사용해야 하는데 本 實驗에서는 강전 해질인 HCl 을 使用하였다.

또한 Yoldas^{22,23)} 는 Al-hydroxide 를 加水分解시키는 경우 물의 溫度에 따라 生成物의 종류가 變한다고 보고하였다.

즉, 차가운 물로 加水分解하는 경우에는 Al(OH)₃가 生成되나 80°C 以上の 뜨거운 물로 加水分解하면 AlO(OH)가 生成된다고 알려져 있다.

따라서 25°C의 차가운 물에서 進行되는 Al(OR)₃의 加水分解는 몹시 acidic 한 조건에서 다음과 같이 aqua complex (Al³⁺(H₂O)₆)를 만들며 이것은 PH가 증가함에 따라 다음과 같은 mechanism으로 Polymer 를 形

成한다고 되어 있다.²⁴⁾



이러한 形態의 mechanism은 一般的으로 Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 와 같은 金屬에 적용되는 것으로 알려져 있다.²⁴⁾

III-2-2. $\text{AlO}(\text{OH})$ 의 生成機構

80°C 以上の 뜨거운 물에서 加水分解되는 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 는 Fig.8-1 에 나타난 것과 같이 초기에는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ Chain 이 연속적인 double chain 의 形態를 形成한 다음 三次的으로 연결된 $\text{AlO}(\text{OH})$ 構造 (Fig.8-2) 를 이루며, 이것은 서로 平行한 double chain 으로 構成되어 O^{2-} , OH^- , Al^{3+} 이온이 chain 에 대해서 平行하게 위치한다.⁵⁾

또한 Fig.9 에서 boehmite 가 약 470°C 부근에서 吸熱피크를 나타내는 것은 $\text{AlO}(\text{OH})$ 중의 水分이 脫水되기 때문인 것으로 생각되며, 130°C 부근에서의 작은 吸熱피크는 小量의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 生成되었거나 부착수의 影響으로 생각된다.

또한 차가운물로 加水分解시킨 試料는 130°C 부근에서 큰 吸熱피크를 나타내기 때문에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에서 $\text{AlO}(\text{OH})$ 로 바뀌는 것으로 생각되며, 470°C 부근의 吸熱피크는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 의 脫水에 의한 것으로 생각된다.

그러나 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 脫水에 의해서 生成된 $\text{AlO}(\text{OH})$ 는 뜨거운물로 加水 分解하여 生成된 $\text{AlO}(\text{OH})$ 와는 構造的으로 다르기 때문에 相轉移過程은 같 지 않다.

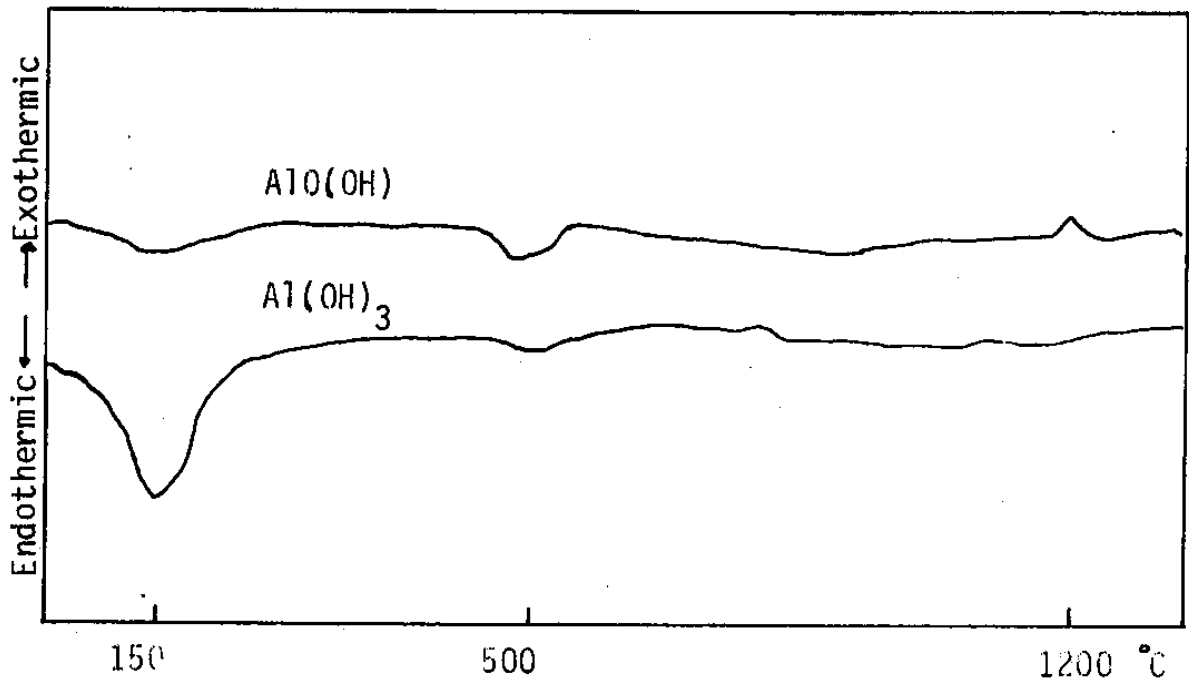
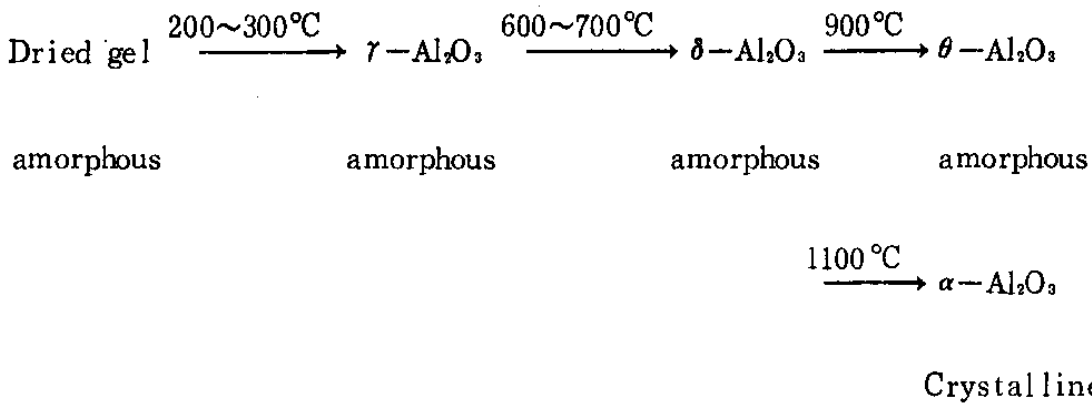


Fig.9.D.T.A. curves for uncalcined aluminium hydroxide.

III-3. X-線廻折分析

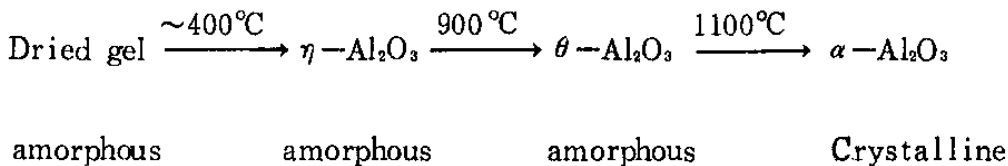
$\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 $\text{AlO}(\text{OH})$ 의 燒成物에 대한 X.R.D. 分析結果 다음과 같은 相轉移過程을 알 수 있었다.

$\text{AlO}(\text{OH})$ 의 경우 Fig.10-1에서 보는 바와 같이



300°C에서 燒成된 試料에서는 boehmite가 감소되고 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 나타나며, 400 ~ 500°C 사이에서는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 만이 生成되고, 800°C에서는 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가, 1000°C에서는 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 生成되었으며, 1200°C以上에서는 結晶質 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 生成되었음이 확인되었다.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 경우에는 Fig.10-2에서 보여지는 것과 같이 500 ~ 800°C 부근에서 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 存在하며, 1000°C에서 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1200°C에서 安定한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 나타났다.



이러한 相轉移過程은 문헌³⁾에 보고된 結果와 일치하였으며 非晶質의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 200 ~ 300°C사이의 低溫에서 轉移하는데, 이 溫度는 Crystalline boehmite에서 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 轉移하는 溫度보다 낮으며, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 역시 轉移溫度가 낮은것을 알 수 있었다.

이것은 Dwivedi²⁶⁾ 등에 의하면 非晶質 alumina가 몹시 活性化된 狀態에

있으므로 다음 轉移溫度까지 좀더 낮은 活性化에너지가 必要하기 때문이라고 하며, 本 實驗의 結果 이러한 現象으로 인해 轉移溫度가 낮아진 것으로 생각된다.

이와같이 燒成溫度에 따라 轉移하는 alumina는 여러가지 形態로 나타났으며, 이는 tetrahedral 과 octahedral hole에 存在하는 Al^{3+} 이온의 比率과 對稱形態때문에 생기는 構造的 差異에 기인하기 때문인 것으로 해석된다.

A.S.T.M. card²⁶⁾에서 확인한 $\gamma-Al_2O_3$ 의 주피크는 0.139, 0.273, 0.199 nm로 本 實驗에서 나타난 $\gamma-Al_2O_3$ 주피크와 一致하였으며 $\eta-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$ 및 $\alpha-Al_2O_3$ 의 경우에도 역시 같은 結果를 얻었다.

그러나 boehmite로부터 生成된 非晶質 $\delta-Al_2O_3$ 와 $\theta-Al_2O_3$ 는 生成溫度 범위가 좁고 非晶質이기 때문에 X-線 廻折分析으로 명확히 區別하기 어렵다.

그런데 $\delta-Al_2O_3$ 와 $\theta-Al_2O_3$ 의 겉보기 密度는 각각 3.2, 3.55 g/cm³로서 큰 差異가 있으므로²⁷⁾ 試料의 겉보기 密度를 測定함으로써 이들을 서로 區別할 수가 있었다.

Fig. 11에 나타난 것과 같이 겉보기 密度를 測定한 結果, 800°C에서 密度가 거의 3.10 g/cm³인 것으로 보아 $\delta-Al_2O_3$ 相이 存在하고 1000°C에서는 3.50 g/cm³로서 $\theta-Al_2O_3$ 相이 存在하는 것으로 생각된다.

이러한 相轉移過程은 $AlCl_3$ 와 $NaOH$ 의 反應에 의해 生成된 $\delta-Al_2O_3$ 와 $\theta-Al_2O_3$ 경우의 轉移過程과 거의 一致하였다.

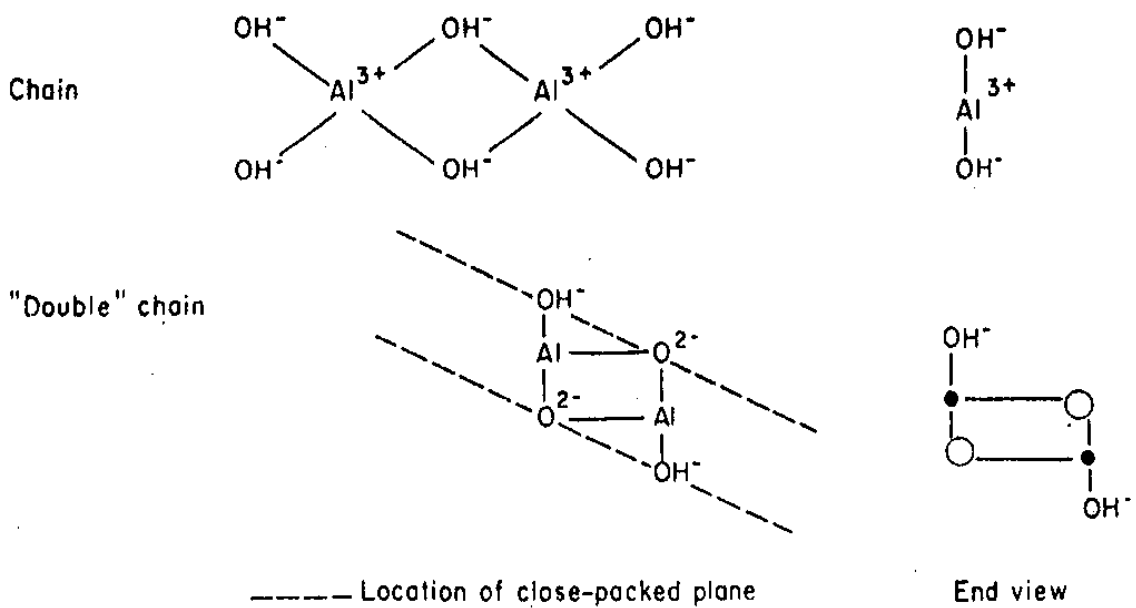


Fig.8-1 Boehmite crystal structure. 5)

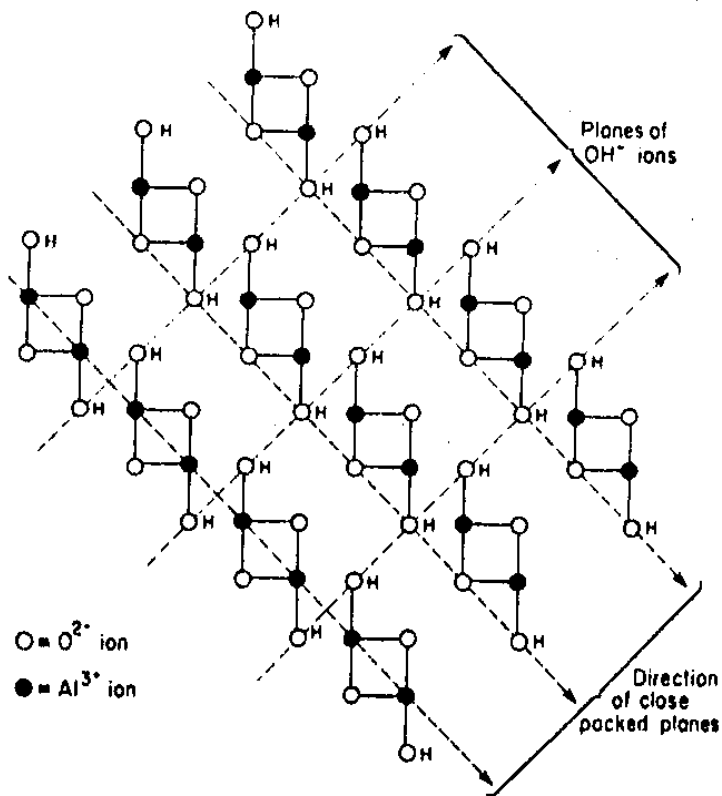


Fig.8-2 Packing of double chains in AlO(OH)⁵⁾

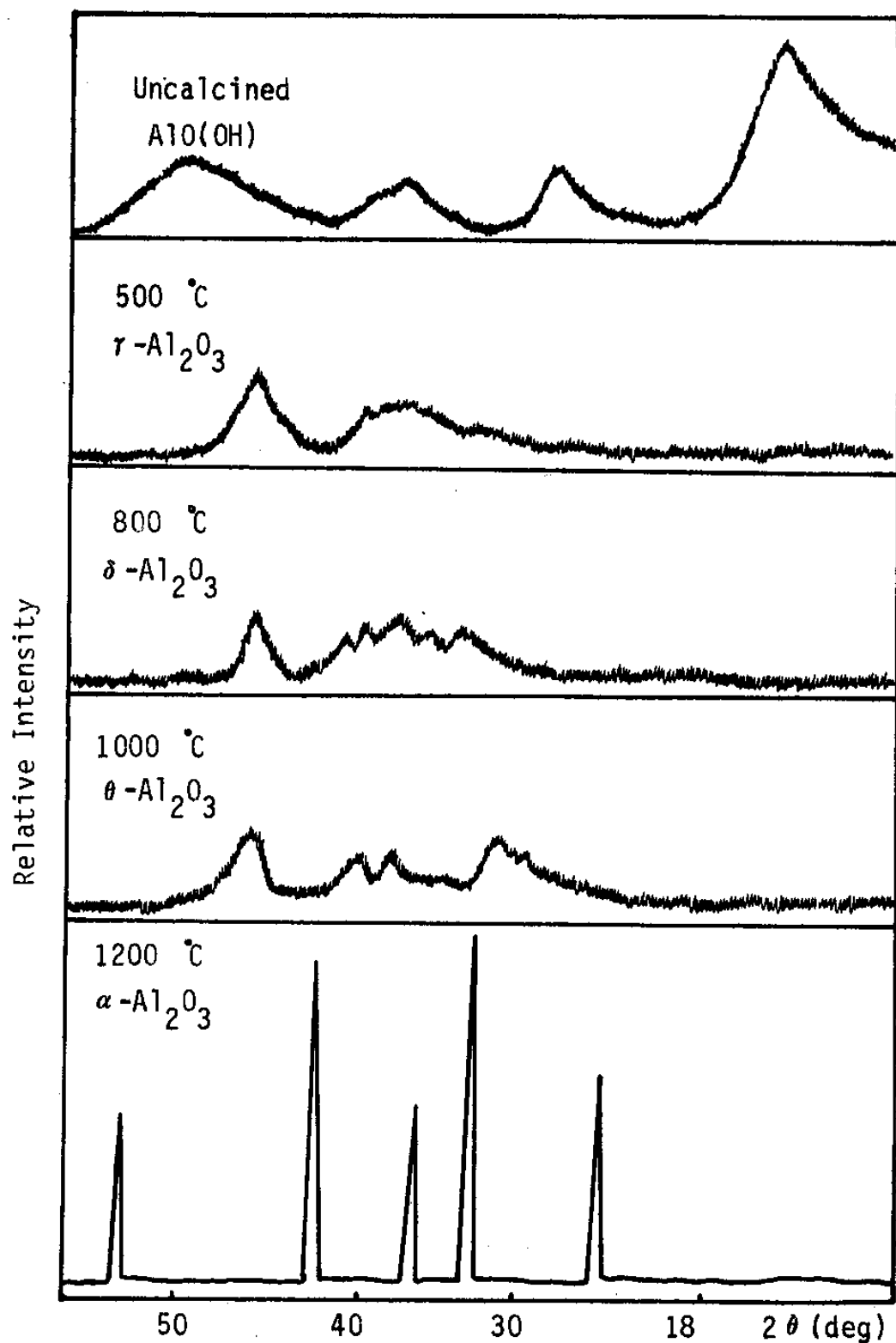


Fig.10-1.X-Ray Diffraction patterns for AlO(OH) powders calcined to temperatures indicated.

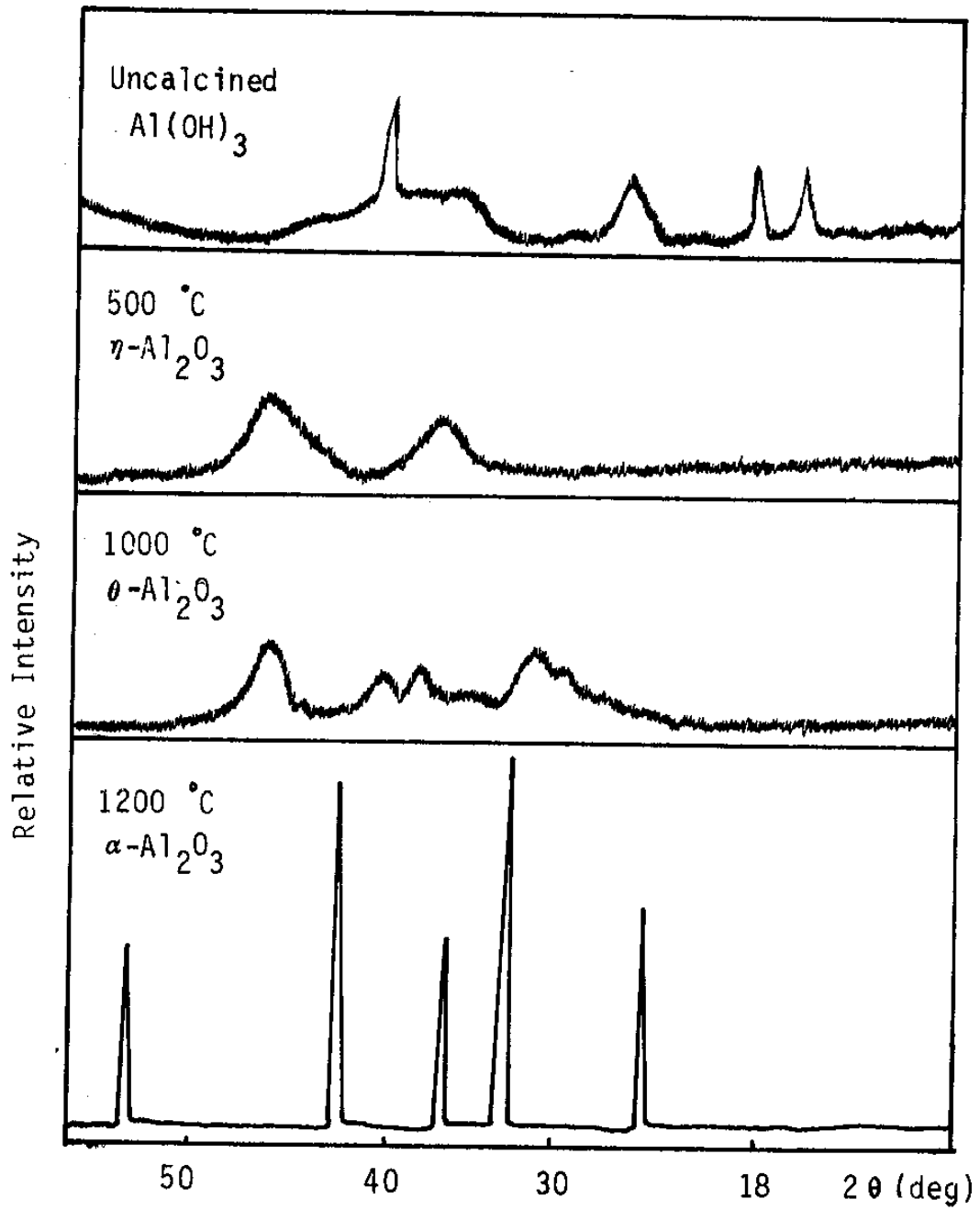


Fig.10-2.X-Ray Diffraction patterns for Al(OH)_3 powders calcined to temperatures indicated.

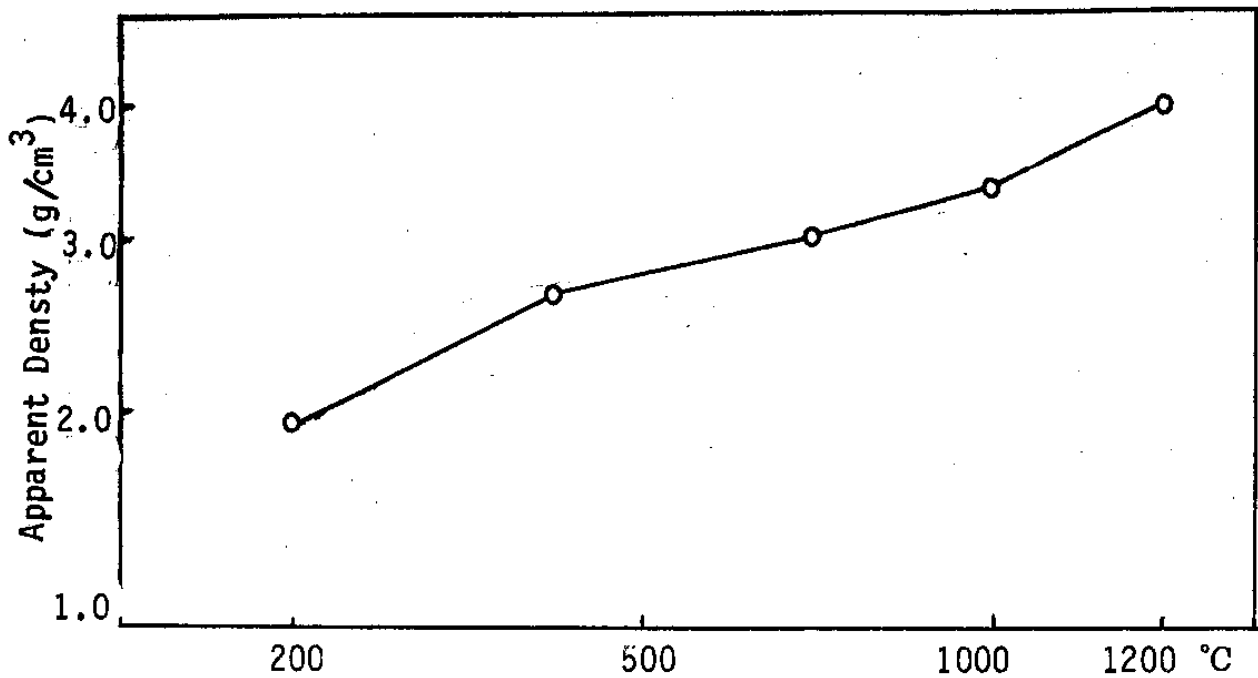


Fig.11. Plot of apparent density vs. calcination temperatures.

III-4. F.T.I.R. 分析

溫度에 따른 $\text{AlO}(\text{OH})$ 의 脫水舉動과 transmittance의 變化, 相轉移에 따른 吸收 spectra의 狀態를 觀察하기 위해 F.T.I.R. 分析을 하였다.

Fig.12에 나타난 바와 같이 燒成하지 않은 hydrate는 $3150 \sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 강하고 넓은 흡수대가 나타나는데, Abrams 등에^{6,31,32)} 의하면 이 흡수대는 結合水의 O-H stretching vibration에 관계되고, 1655 cm^{-1} 부근의 吸收피크는 構造에 있는 H-O-H bending mode, 3200 cm^{-1} 과 3500 cm^{-1} 부근의 2개가 넓은 피크는 hydration water에 기인하며, 또한 $3000 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대에서는 free hydroxyl group의 radial stretching vibration이 나타난다고 한다.

또한 Sack⁶⁾ 등은 $700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 O-H bending mode가 나타나

며 600 cm^{-1} 부근의 吸收피크는 Al-O stretching vibration 혹은 結合水의 Al-OH wagging vibration mode 에 기인하고 741 cm^{-1} 의 吸收피크는 Al-O stretching vibration 과 結合水의 vibration mode 인 Al-OH rocking 의 結果라고 보고하였다.

200°C 에서는 비록 약간의 脫水가 進行되었지만 $3200 \sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 의 높은 흡수대가 좁아진것을 제외하고는 거의 비슷하였다.

이러한 脫水現像은 aluminum 이온과 연결된 free hydroxyl group 이 除去되었기 때문이라고 알려져 있으며³³⁾ 이것은 Fig.7의 D.T.A 곡선에서 초기의 吸熱피크로도 알 수 있다.

500°C 에서는 Fig.9-1의 X.R.D. 측정결과 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 生成되었음을 알 수 있었고 $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 의 넓은 흡수대가 다소 감소하는 現像은 dehydroxylation에 의한 것으로 생각되며 D.T.A 곡선에서 500°C 부근에 나타난 작은 發熱피크로도 알 수 있다.

$450 \sim 950\text{ cm}^{-1}$ 의 넓은 영역에 걸쳐 觀察되는 저주파 흡수대는 tetrahedral 과 octahedral hole 에 Aluminum 이온이 存在하기 때문에 생기는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 복잡한 Al-O vibration 때문이며, 1655 cm^{-1} 의 피크는 結合水의 bending vibration 에 의해 생기며 500°C 에서는 뚜렷이 감소되었으나 1100°C 까지 나타나는 3500 cm^{-1} 의 흡수대는 試料의 높은 比表面積과 KBr 의 吸濕性 때문에 생긴다는 보고⁶⁾가 있다.

800°C 에서는 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 存在하며, IR 피크의 強度는 500°C 보다 날카롭게 증가되었으나 낮은 溫度의 影響으로 脫水가 미흡하여 아직까지 넓게 나타나는 것으로 생각된다.

1000°C 에서는 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 存在하였으며, 500 cm^{-1} 에 나타난 吸收 피크는

700°C 以上の 溫度에서는 Al^{3+} 이온이 더 많이 노출되어 Lewis acid site가 증가하므로 酸性度は 다시 증가하나, 900°C 以上の 溫度에서는 alumina 觸媒의 表面이 붕괴되어 表面積이 줄어들기 때문에 酸度は 감소된다고 한다.³⁴⁾

本 實驗에서는 이러한 觸媒의 活性과 酸點特性과의 關係를 조사하기 위해 $Al(OC_2H_5)_3$ 로부터 製造한 $\gamma-Al_2O_3$ (R_1), $\eta-Al_2O_3$ (E_1)와 $Al(OC_4H_9)_3$ 로부터 製造한 $\gamma-Al_2O_3$ (R_2), $\eta-Al_2O_3$ (E_2), 그리고 $AlCl_3$ 로부터 얻은 $\gamma-Al_2O_3$ (R_3), $\eta-Al_2O_3$ (E_3) 및 Merk 製品의 $\gamma-Al_2O_3$ (G_1)를 CH_3OH 로부터 dimethyl ether (DME)로의 轉換反應에서 觸媒로 使用하여 그 活性을 測定하였으며, 또한 以上の 各 觸媒에 대하여 Pyridine을 吸着시킨 다음 溫度上昇에 따라 脫離되는 Pyridine의 量을 相互比較함으로써 觸媒의 表面酸性도와 反應性과의 關係를 검토하였다.

Fig.13에 나타난것과 같이 $\gamma-Al_2O_3$ 의 轉換率은 R_1 試料가 94%로 가장 높았으며 그 다음이 R_2 (83%), R_3 (76%)의 順으로 나타났으며 G_1 (63%)이 가장 낮은 轉換率을 나타내었다.

그리고 Fig.14에서는 $\gamma-Al_2O_3$ 에서 가장 轉換率이 높은 R_1 과 $\eta-Al_2O_3$ 인 E_1 試料의 轉換率을 比較하였는데 R_1 (94%) 보다 E_1 (97%) 試料의 轉換率이 더 크게 나타났다.

또한 Fig.13,14에서 알 수 있는 것과 같이 時間이 지남에 따라 轉換率이 低下되는 原因은 觸媒에 反應으로 生性된 H_2O 分子의 OH^- 이온이 피독되어 活性이 떨어지기 때문으로 생각된다.

이렇게 轉換率에 影響을 미치는 主要原因은 表面酸性度の 差異에 의한 것으로³⁵⁾ Fig.15에 나타난것과 같이 $\gamma-Al_2O_3$ 의 表面酸性度は 高溫에서 acid

site가 더 많이 存在하는 R₁ 試料가 가장크고 그 다음이 R₂, R₃의 順으로 나타났다.

또한 Fig.16은 γ -Al₂O₃인 R₁과 η -Al₂O₃인 E₁ 試料를 比較한 것으로 R₁보다 E₁ 試料가 더 높은 表面酸性度를 나타내어 觸媒의 反應性은 表面酸性도와 밀접한 관계가 있음을 뒷받침하였다.

이와같은 γ -Al₂O₃와 η -Al₂O₃의 acid site의 差異는 γ -Al₂O₃보다 η -Al₂O₃ 格子內的 tetrahedral hold에 더 많이 Al³⁺ 이온이 存在하므로 좀더 강한 酸性을 나타내기 때문인 것으로 생각되며 觸媒의 活性에 影響을 미치는 觸媒의 純度가 Al-alkoxide에서 製造된 試料는 Table 3에서 조사된 바와같이 99.995%였으나 AlCl₃로부터 製造된 試料는 그 以下인 것으로 나타나 R₃ 試料의 낮은 轉換率은 不純物에 의한 影響도 있다고 생각된다.

	Al	Na	Si	Fe	Mg	Ti	V	Mn	Cu	Zr
G ₁	v.s	T	FT	T	FT	T	T	FT	FT	FT
R ₁	v.s	T	T	T	T	T	T	FT	FT	FT
R ₂	v.s	T	T	T	T	T	T	FT	FT	FT
R ₃	v.s	v.s	W	T	W	T	T	FT	FT	FT
v.s; 10% above. FT; 0.001% below W; 0.01-0.1% T; 0.001-0.01%										

Table.3. Purity of alumina catalysts.

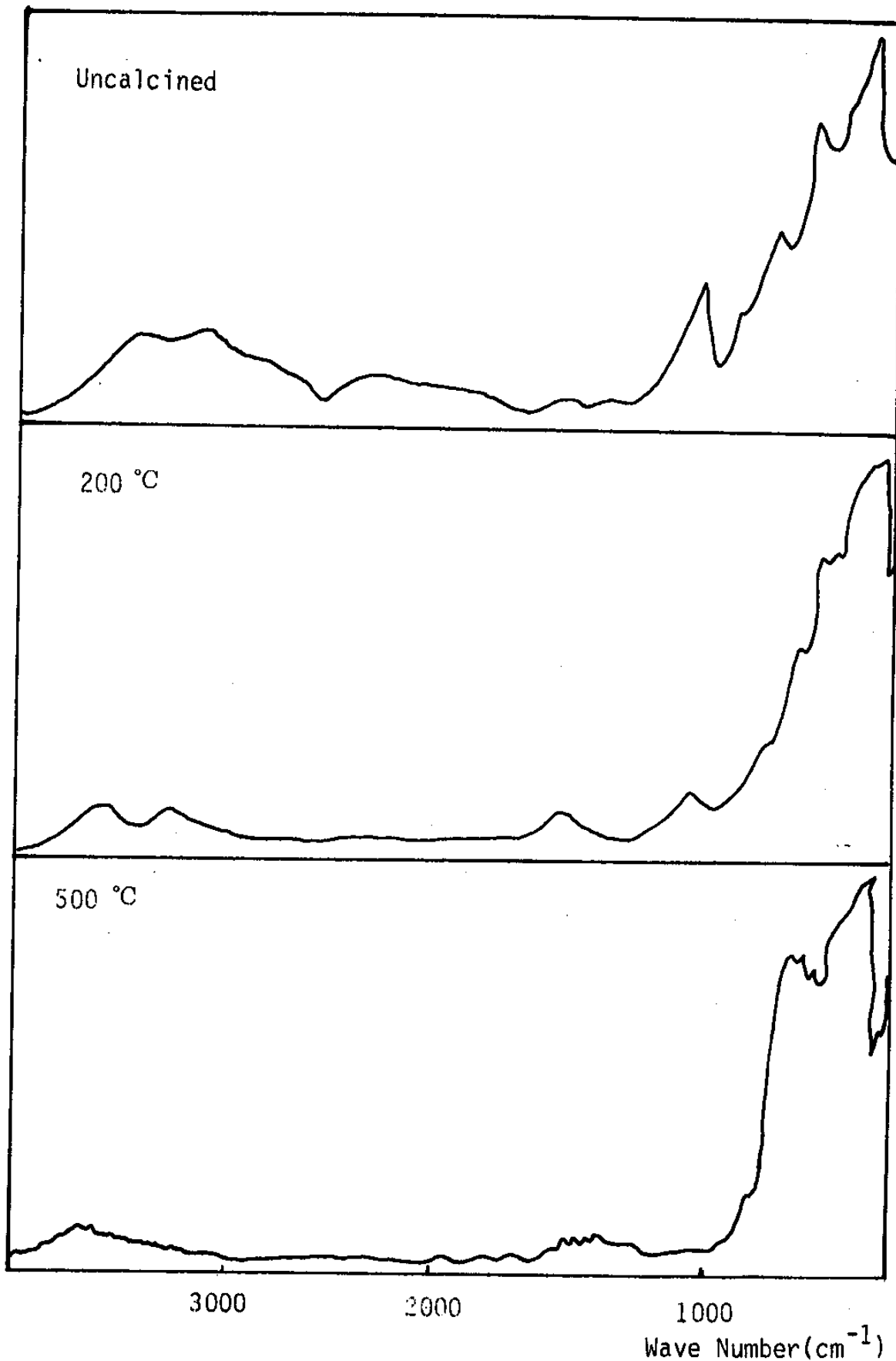


Fig.12. Fourier Transform Infrared spectra for powders calcined to temperatures indicated.

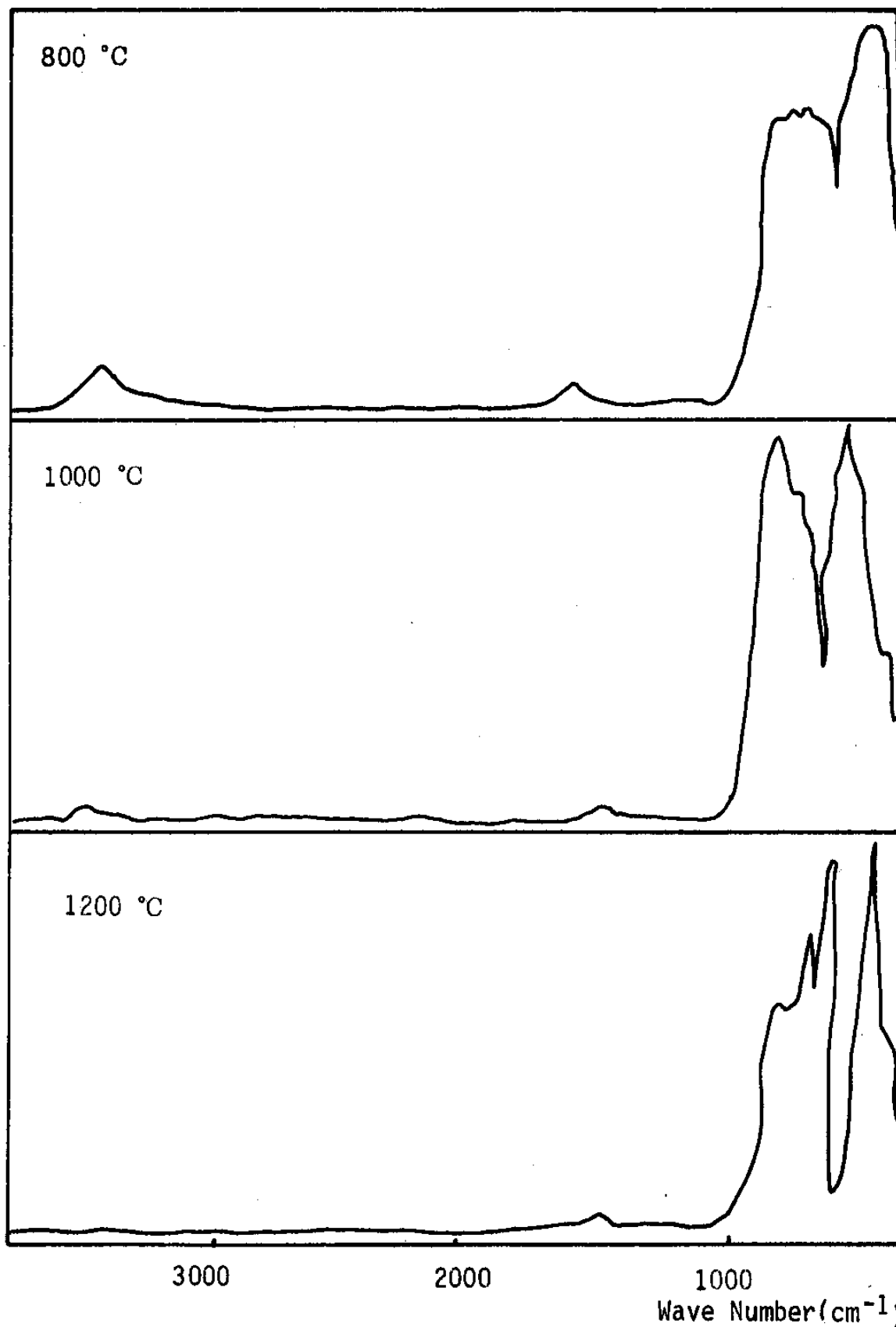


Fig.12. Fourier Transform Infrared spectra for powders calcined to temperatures indicated.

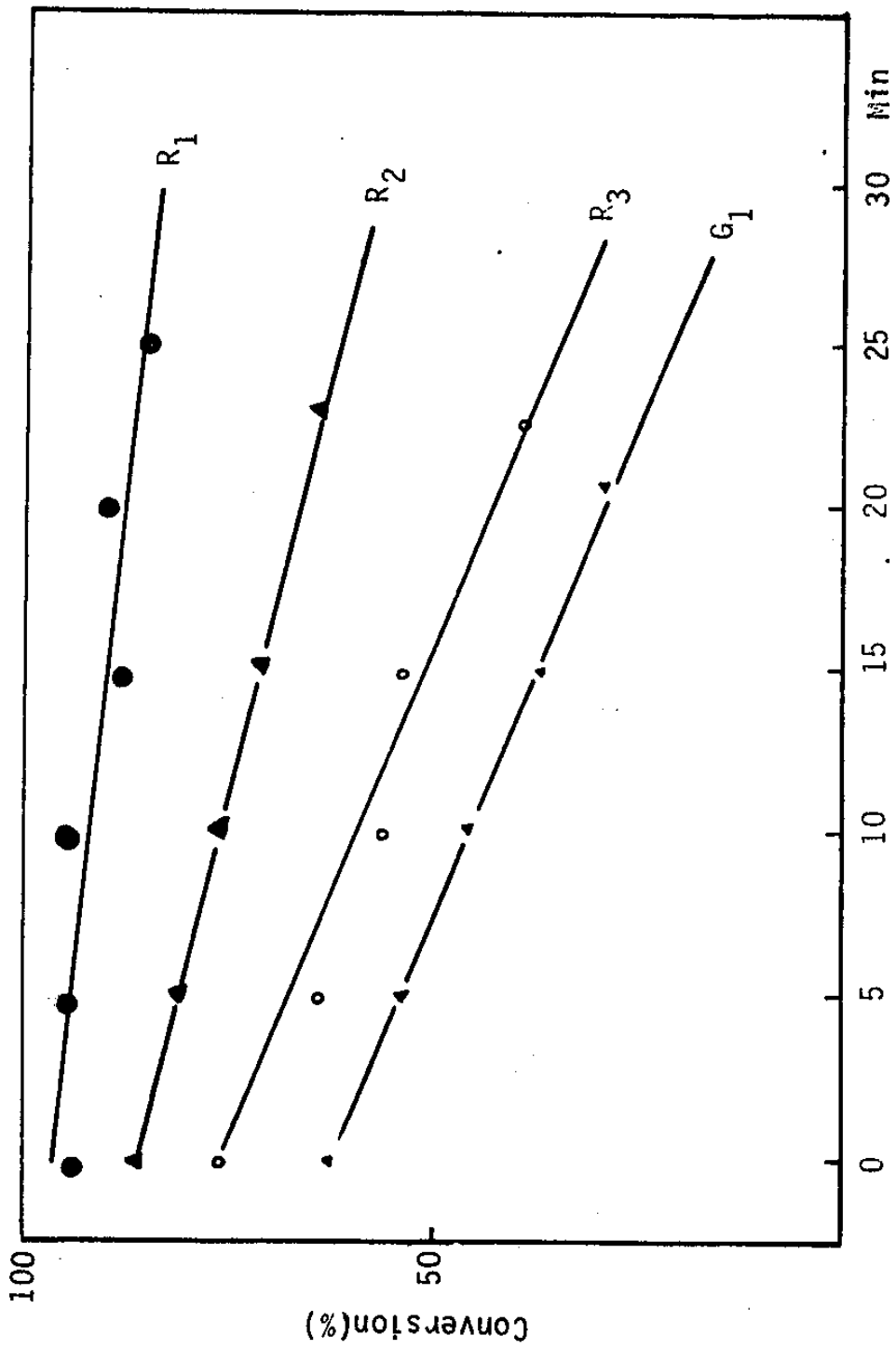


Fig.13.Data of methanol conversion to D.M.E. on gamma-alumina catalysts.

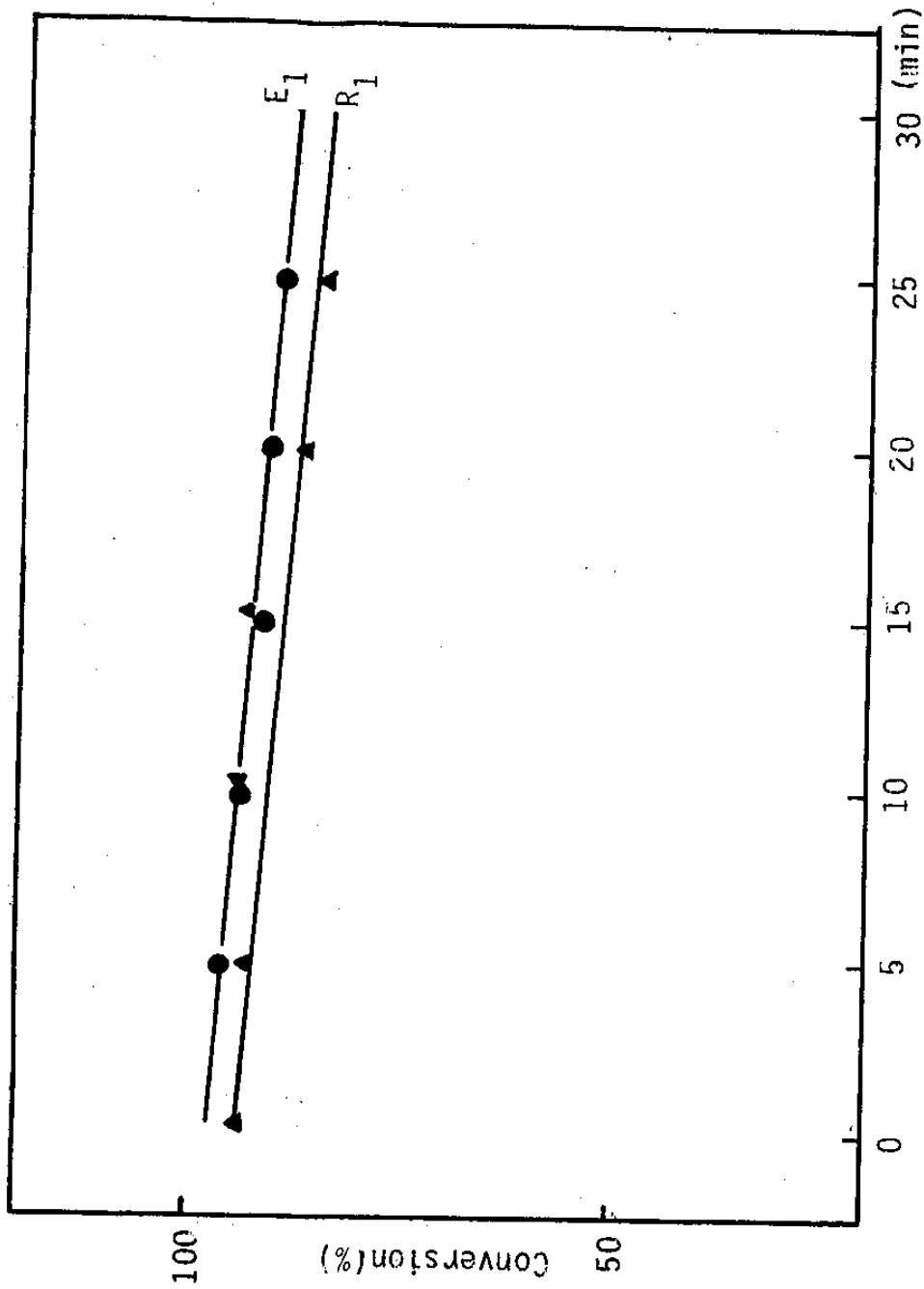


Fig.14. Data of methanol conversion to D.M.E. on gamma-alumina (R_1) and eta-alumina (E_1) catalysts.

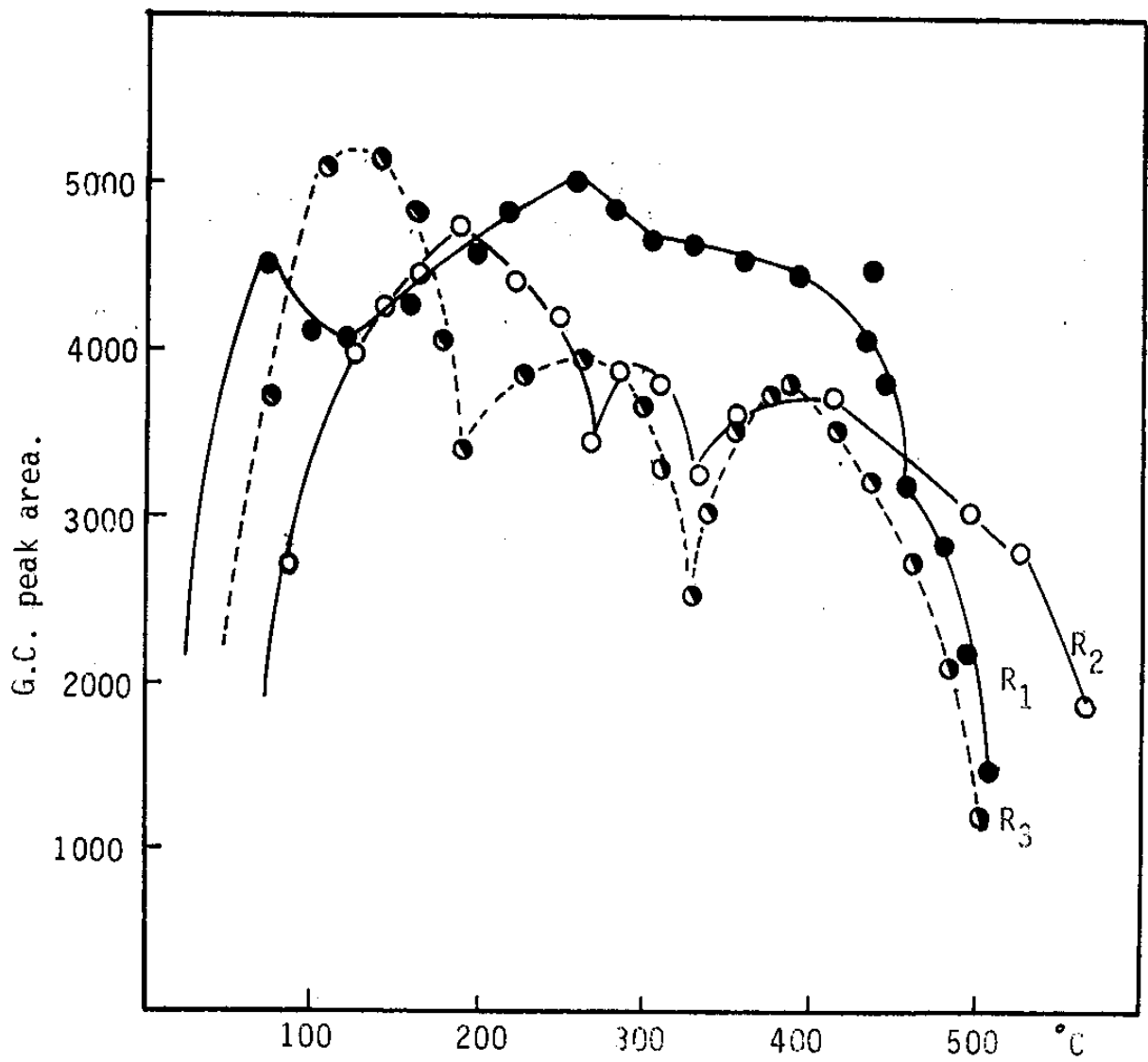


Fig.15. Temperature programmed desorption of pyridine on gamma alumina catalysts.

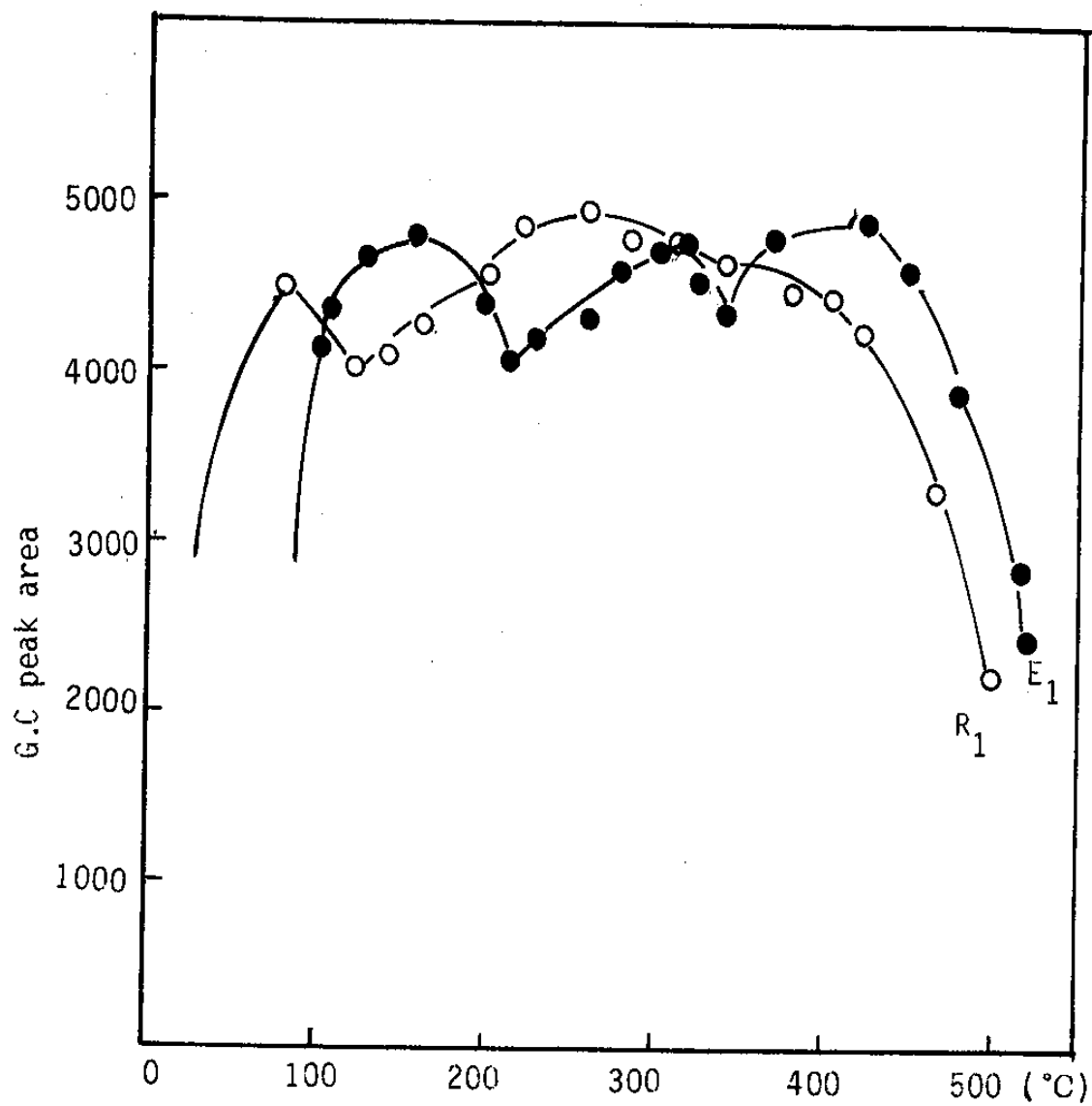


Fig.16. Temperature programmed desorption of pyridine on gamma alumina(R_1) and eta-alumina(E_1).

III-6. 細孔徑分布測定結果

Fig.17 은 製造된 γ - Al_2O_3 의 細孔徑分布를 나타낸 것으로서 3가지 모두 $\sim 40 \text{ \AA}$ 범위의 細孔徑分布를 갖고 있으나 특히 R_1 試料가 $\sim 20 \text{ \AA}$ 사이에서 다른 R_2, G_1 試料보다 細孔容積이 더 큰것을 알 수 있다.

이것은 Homer adkins에 의하면²⁶⁾ Al-alkoxide가 加水分解되어 形成된 Al-hydroxide에서 hydroxyl groups에 의해 채워진 空洞의 크기는 hydroxyl groups의 부피에 의해서가 아니라 alkyl groups에 의존한다고 한다.

즉, alkyl groups의 크기와 形態가 Al-hydroxide의 熱處理동안 물 (H_2O)로서 除去되어진 觸媒의 細孔크기를 結定하는 要因으로 생각된다.

따라서 aluminum原子에 結合하는 isopropyl alcohol ($-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$
OH)이 sec-butyl alcohol ($-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$)보다 alkyl groups 크기와 形態가 작기때문에 R_1 의 細孔容積이 R_2 보다 크다고 생각한다.

III-7. 比表面積과 走査電子顯微鏡 觀察

Al-alkoxide의 加水分解에 의해서 形成된 Al-hydroxide의 脫水過程을 보면 附着水 (unbonded water)는 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 사이에서 分離되고 結合水 (bonded water)는 1000°C 까지 단계적으로 分離되는 것으로 알려져 있다.²⁶⁾

Fig.18 은 燒成溫度에 따른 試料의 比表面積을 나타낸 것으로 Fig.17에서 보여진것과 같이 細孔容積이 가장 큰 R_1 試料의 比表面積이 $470\text{m}^2/\text{g}$ 으로 가장크고 그 다음이 R_2, R_3 의 順으로 나타났다.

$100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 까지 燒成시킨 試料의 比表面積은 H_2O 가 分離됨에 따라 증가하나 500°C 以上の 溫度에서는 微細氣孔이 붕괴되어 감소하는 것으로

생각된다.

Fig.19는 이러한 微細氣孔의 變化를 S.E.M.으로 觀察한 것으로 製造된 非晶質 alumina 觸媒의 微細氣孔은 燒成溫度가 上昇함에 따라 표면 확산과 부피 확산 등에 의해서 ³⁰⁾ 比表面積이 감소하는 것으로 생각된다.

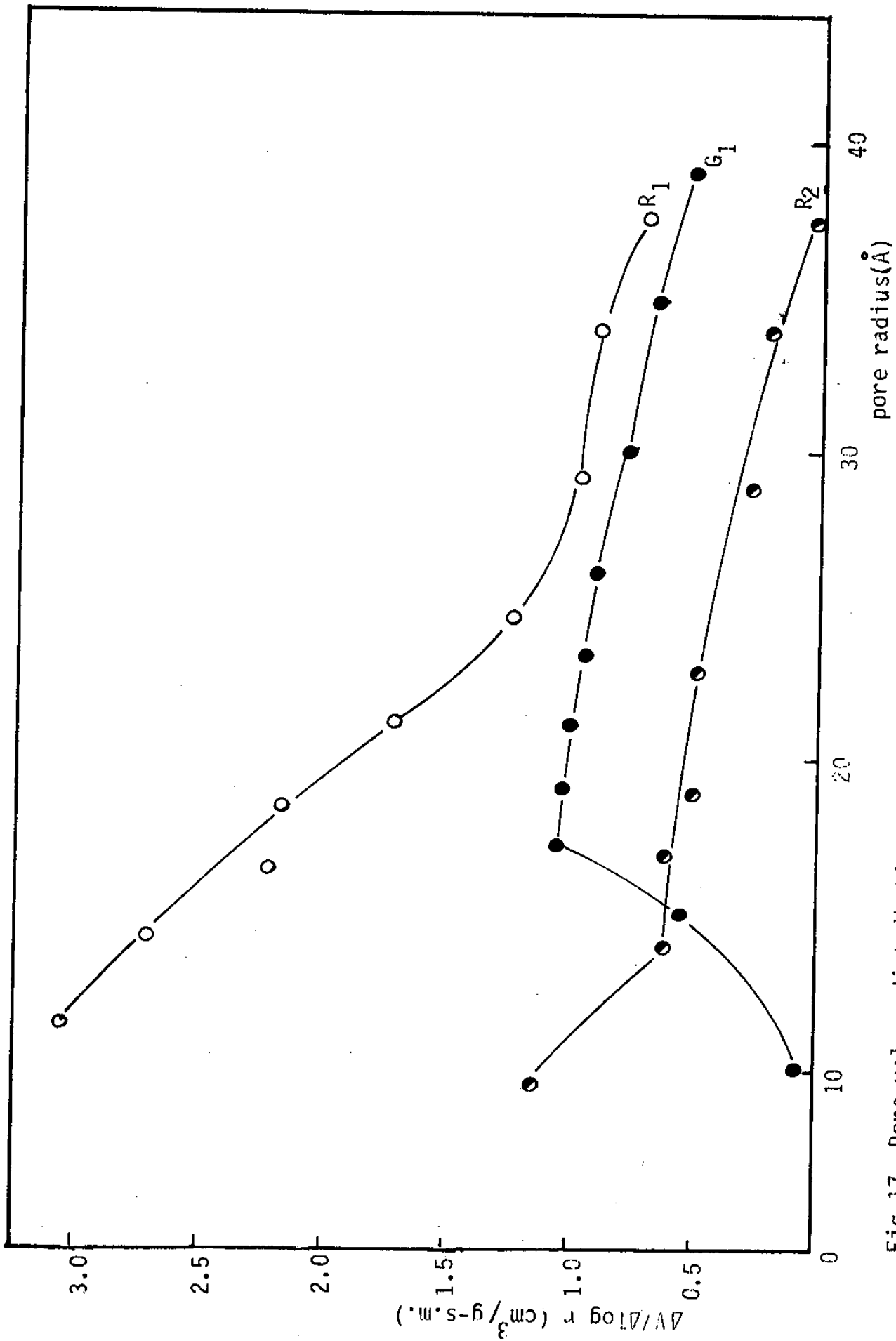


Fig.17. Pore volume distribution of gamma-alumina catalysts

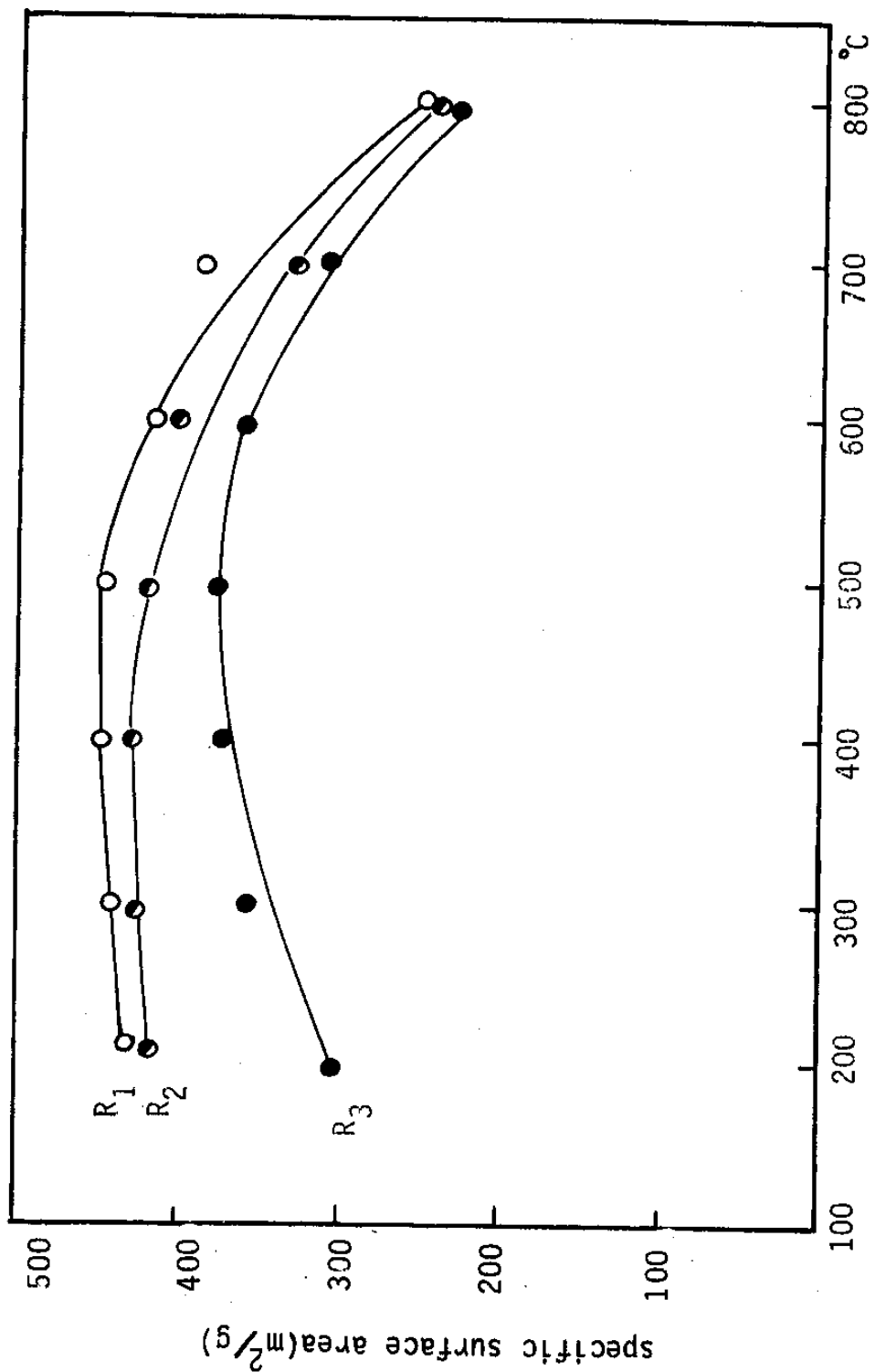
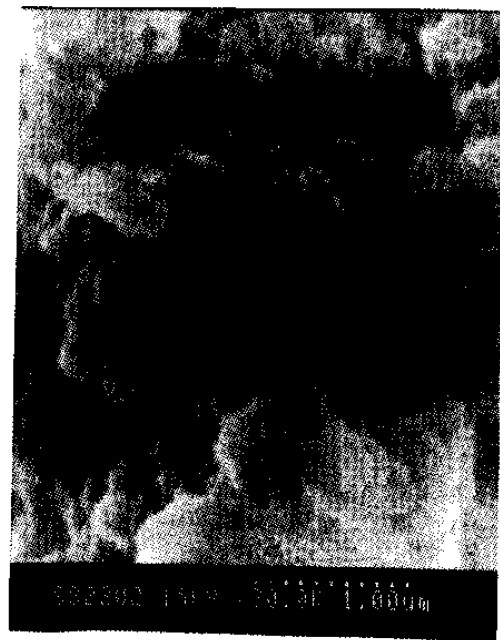


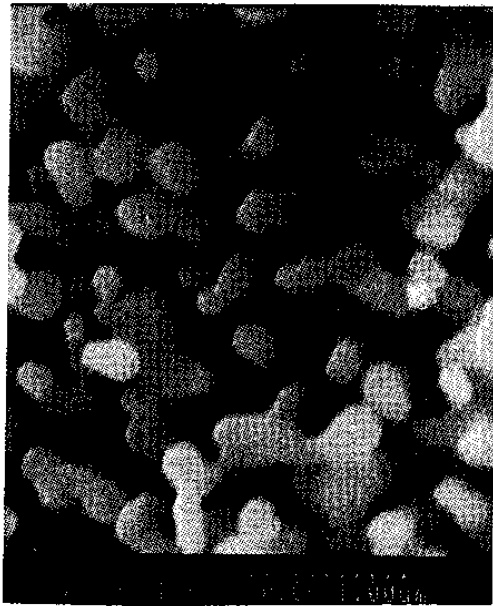
Fig.18. Plots of specific surface area of gamma-alumina catalysts



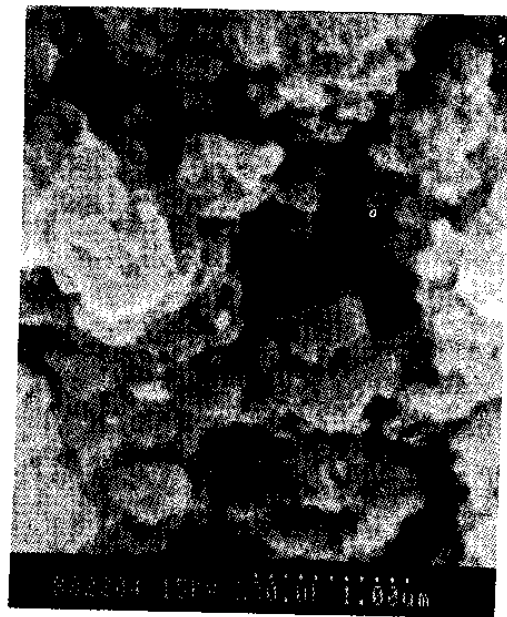
(b)



(a)



(d)



(c)

(a). γ - Al_2O_3 (500°C. 1hr. calcining)

(b). δ - Al_2O_3 (800°C. 1hr. calcining)

(c). θ - Al_2O_3 (1000°C. 1hr. calcining)

(d). α - Al_2O_3 (1200°C. 1hr. calcining)

Fig.19. Scanning Electron Micrographs of prepared catalysts(R_1).

III-8. Al(OH)₃로부터 α-Al₂O₃ 생성에 대한 속도론

Al-alkoxide에서 제조된 Al-hydroxide 들로부터 α-Al₂O₃의 생성에 대한 속도론적인 연구는 아직 보고된 바 없으나 steiner는³⁵⁾ 주요 불순물이 Si, Fe, Mg인 Cubic 형태와 γ-Al₂O₃로부터 α-Al₂O₃의 생성 반응은 0차 반응으로 활성화 에너지는 480KJ/mol 이라고 보고 하였으며 kato 등³⁶⁾은 aluminum sulfate를 이용하여 제조한 rhombohedral 형태의 γ-Al₂O₃로부터 α-Al₂O₃의 생성 반응은 3차 반응으로 Avrami 속도식을 이용하여 구한 활성화 에너지가 490kJ/mol 이었으며, 열처리 초기 단계에서 α-Al₂O₃의 핵생성이 일어나 3차원으로轉移된다고 보고하였다.

또한 Johnson은³⁶⁾ Ammonium aluminum sulfate (AlNH₄(SO₄)₂·12H₂O)를 냉동 건조하여 제조한 시료를 소성시켜 얻은 α-Al₂O₃의 생성 반응은 1차 반응으로 반응의 활성화 에너지는 340kJ/mol 이라고 보고하였다.

본 실험에서는 비결정인 Al(OH)₃로부터 결정인 α-Al₂O₃의 생성 반응을 속도론적으로考察하였는데 핵생성과 확산 모델이 Avrami 식인 $-\ln(1-\alpha) = kt^n$ 에 잘 적용되었으며^{36),37),38)} 이식을 이용하여 Fig.20의 전환률로부터 구한 반응 차수는 1차 반응으로서 Johnson의 경우와 일치하나 Fig.21,22와 같이 구한 겉보기 활성화 에너지는 더 작은 167kJ/mol이었다.

이와같은 활성화 에너지의 차이는轉移하는 alumina에 포함된 불순물의 종류와 양 및出發物質의 결정 형태에 따른轉移溫도의 차이에 기인하며 본 실험에서는 Al-alkoxide로부터 제조한 Al(OH)₃가 고순도이고 비결정이기 때문에 Johnson의 보고값보다 활성화 에너지가 더 적게 나타난 것으로 생각된다.

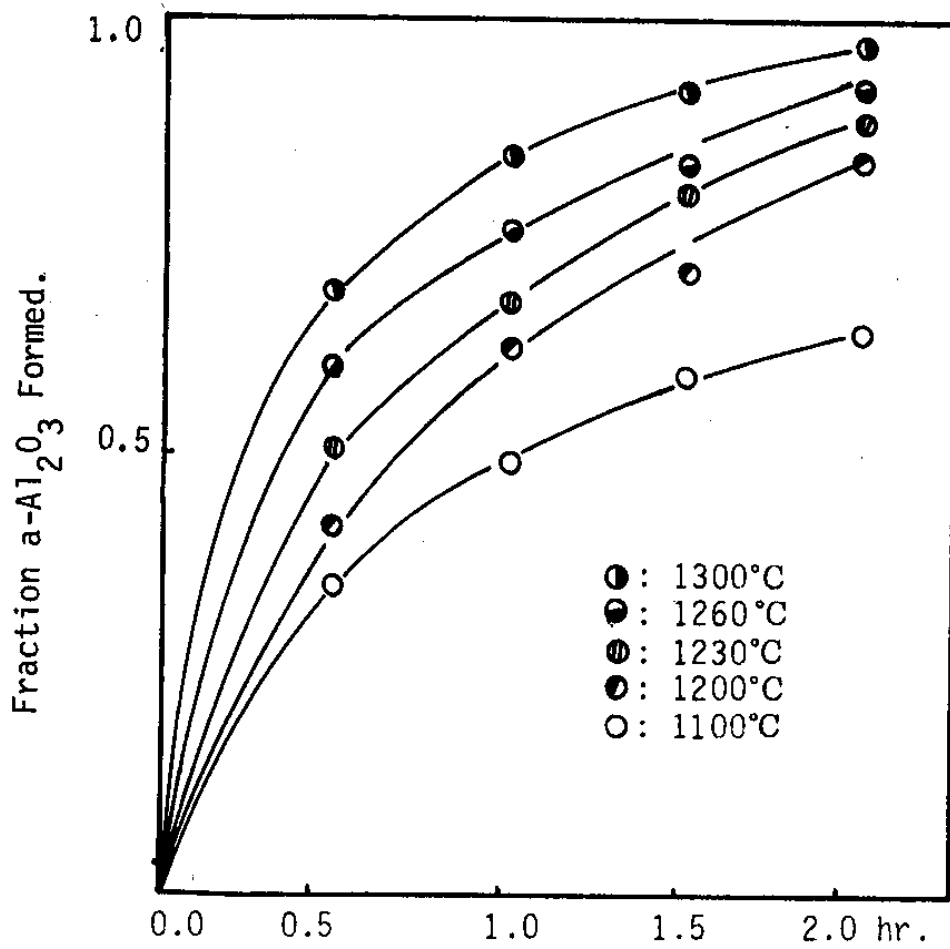


Fig.20. Concentration of α -phase in the $\text{Al}(\text{OH})_3$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase transformation at various temperatures.

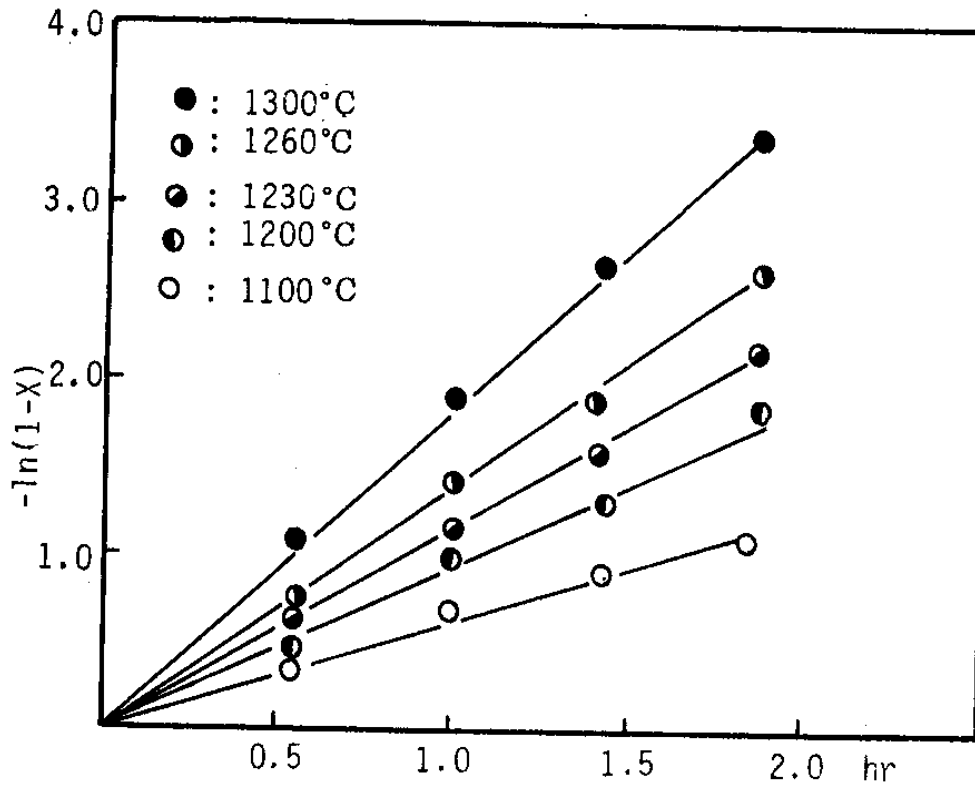


Fig.21.Kinetics plot for $\text{Al}(\text{OH})_3$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase transformation at various temperatures.

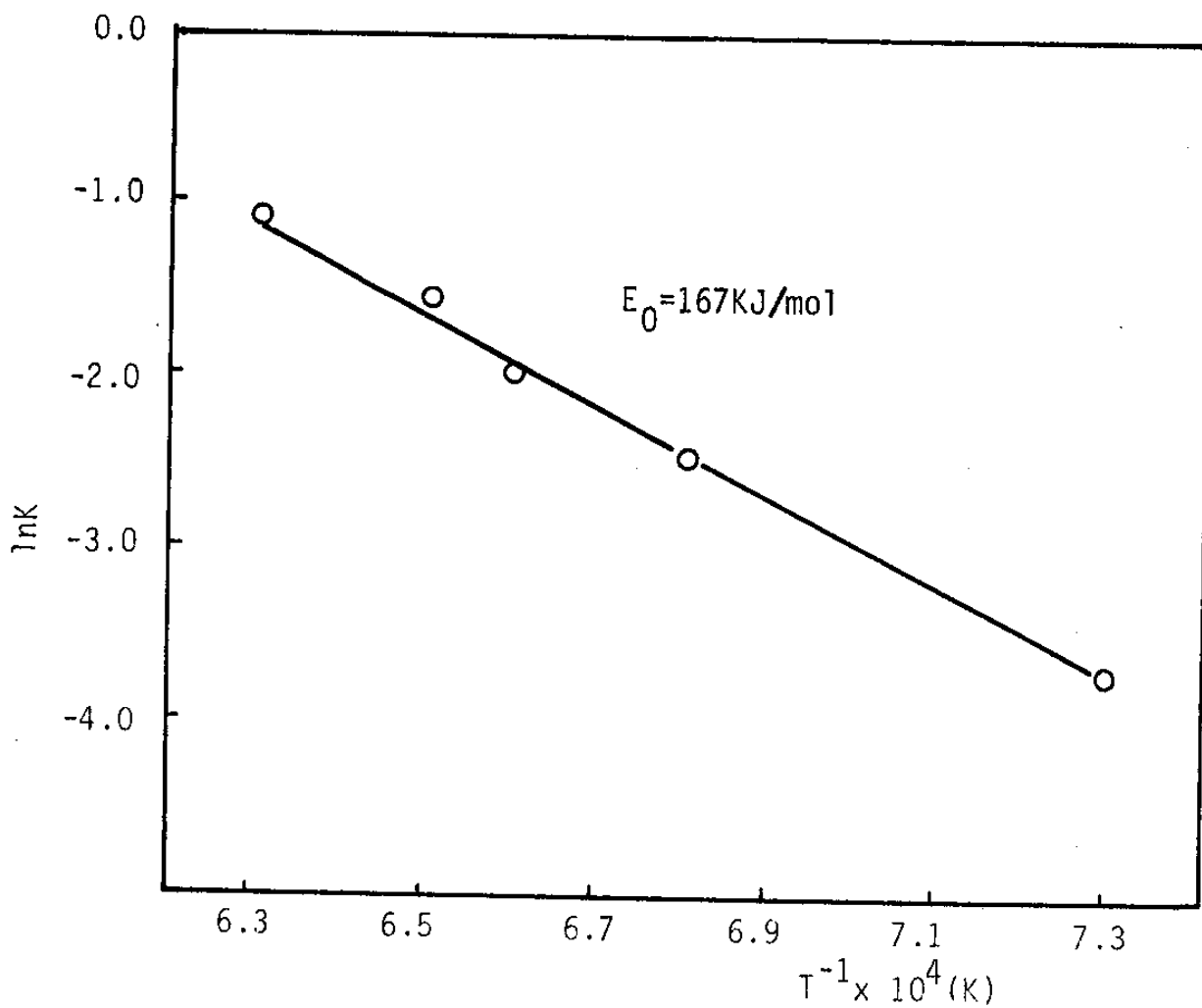


Fig.22 .Arrhenius plot for $Al(OH)_3$ to $\alpha-Al_2O_3$ phase trans-
-formation.

IV. 結 論

Aluminum scrap 을 出發原料로 使用하여 高純度 $Al(OC_3H_7)_3$ 와 $Al(OC_4H_9)_3$ 를 合成하였으며, 이것을 sol-gel 法으로 加水分解시켜 얻은 非晶質 alumina 의 生成過程 및 觸媒的 特性에 대해 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Al-alkoxide 의 合成

合成된 $Al(OC_3H_7)_3$ 와 $Al(OC_4H_9)_3$ 의 F.T.I.R. 分析結果 各 物質의 主特性피크가 문헌과 一致하고 표준물질과 同-하게 나타남으로서 合成된 物質이 純粹한 $Al(OC_3H_7)_3$ 와 $Al(OC_4H_9)_3$ 임을 확인하였다.

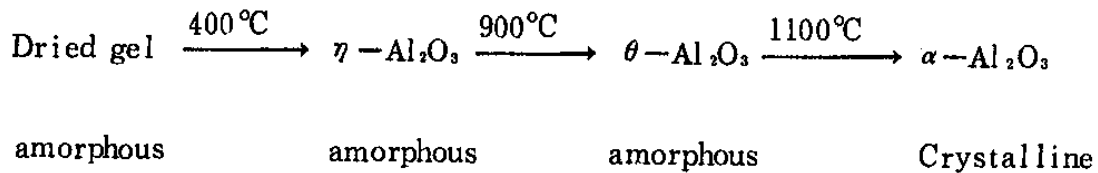
2. Al-alkoxide 의 加水分解

25 °C 의 차가운물에서 進行되는 加水分解는 酸性媒質中에서 加水分解되어 $Al(OH)_3$ 를 生成하며 85 °C 의 뜨거운물에서는 $AlO(OH)$ 의 double chain 을 이루는 것으로 생각된다.

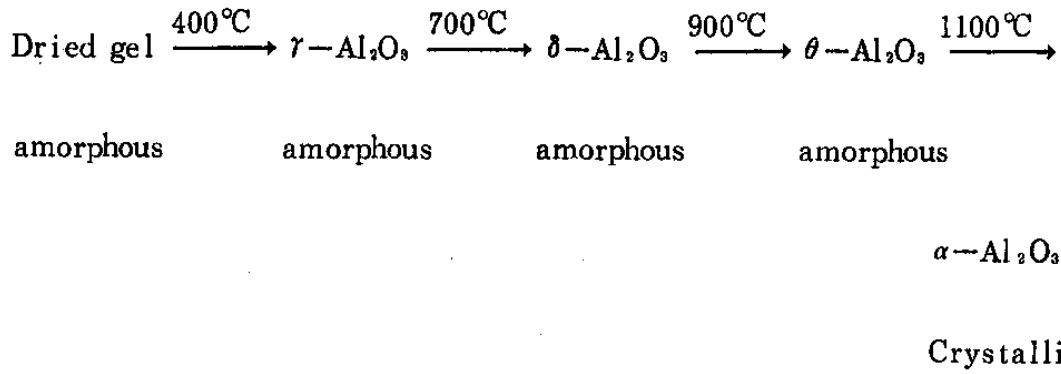
3. X-Ray 廻折分析

Al-alkoxide 로부터 製造된 $Al(OH)_3$ 와 $AlO(OH)$ 를 연속 승온시킨 結果 生成된 alumina 의 相轉移는 다음과 같다.

$Al(OH)_3$ 의 경우



$AlO(OH)$ 의 경우



이러한 相轉移過程은 Al^{3+} 양이온과 O^{2-} 음이온의 構造的差異에 기인하는 것으로 생각된다.

4. F.T.I.R. 分析

$3000 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 의 O-H stretching vibration 은 1000°C 까지 나타나며 $400 \sim 900\text{cm}^{-1}$ 의 저주파 흡수대는 溫度가 높을수록 예리한 spectra 를 나타냄으로서 이것이 Al-O vibration 의 變化를 나타낸다고 생각된다.

5. Alumina 觸媒의 反應性 및 表面酸性度

Methanol 로부터 dimethyl ether (DME) 의 轉換反應은 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{E}_1)$ 가 가장높은 97%의 轉換率을 나타냈으며 表面酸性度 測定에서도 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{E}_1)$ 의 酸點이 高溫에서 더 많이 形成되었는데 이것은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 보다 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 tetrahedral hole 에 Al^{3+} 이온들이 더 많이 存在하기 때문에 생각된다.

6. 細空徑分布測定

$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 로부터 製造된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{R}_1)$ 의 細孔徑分布가 $\sim 20\text{\AA}$ 영역에서 micro pore 가 더 많이 存在함으로서 細孔容積이 다른 試料보다 크게 나타났는데 이것은 Aluminum 原子에 結合하는 iso-propyl alcohol 이 sec-butyl alcohol 보다 alkyl group 의 크기와 形態가 작기 때문에 생각

된다.

7. 比表面積과 走査電子顯微鏡

$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 로부터 製造된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{R}_1)$ 의 比表面積이 $470\text{m}^2/\text{g}$ 으로 가장 크게 測定되었으며 Al-Alkoxide로부터 만들어진 轉移 alumina의 純度は 99.995 %였다.

또한 S.E.M. 觀察에서 Alumina의 표면상태는 溫度가 上昇함에 따라 표면확산과 부피확산등에 의하여 微細氣孔이 붕괴되어 比表面積이 감소하는 것으로 보인다.

8. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 反應速度

非晶質 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 結晶質 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 反應은 1次反應으로 걸보기 活性化 에너지는 167kJ/mol 이었으며 Al-alkoxide로부터 製造된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 高純度이고 非晶質이기 때문에 다른 物質로부터 製造된것 보다 活性化 에너지가 현저히 낮은 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, "Metal Alkoxides", Academic Press (1978).
2. D. C. Bradley, "Process in Inorganic Chemistry", Vol. 2, p. 303, (1960).
3. E. Dorre, H. Hubner, "Alumina", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York Tokyo, (1984).
4. 山田谷正子, 下村欣也, 木下武, 内田燦, 工化, 72, 1050-1055(1969).
5. B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Schuit, "Chemistry of Catalytic process", p. 249-260, McGraw-Hill Book Company (1925).
6. M. D. Sacks, T. Y. Tseng, and S. Y. Lee, Ceram. Bull., 63 (2), 301 - 310 (1984).
7. D. S. Tucker, J. Am. Ceram. Soc., 68(7), c-163-c-164(1985).
8. 加藤悦郎, 大門啓志, 山口明良, 山田哲正, Yogyo-Kyokai-Shi, 85(3), 134-140(1977).
9. A. J. Leonard, F. V. Couwelaert and J. J. Fripiat, J. Phy. Chem., 71 (3), 695-708(1967).
10. F. W. Dynys, J. W. Hallogan, J. Am. Ceram. Soc., 65(9), 442-448 (1982).
11. M. Plummer, J. Appl. Chem., 8, 35-44 (1958).
12. T. I. Barry, R. K. Bayliss and L. A. Lay, J. Mater. Sci., 3, 229-238 (1968).

13. S. Iijima and M. Ichikawa, *J. Catal.*, 94, 313-318(1985).
14. T. Hirayama, *Yogyo-kyokai-shi.*, 95(2), 253-255(1987).
15. D.C. Bradley, R.C. Methrotra and W. Wordlow, *J. Chem. Soc.*, 50, 20 (1952).
16. K. S. Mazdiyasni, *Mat. Res. Soc. Synp. Proc.*, 32, 175-186(1984).
17. D. C. Bradley, *Advances in Chem. Series*, 23, 10-36(1959).
18. Y. Ozaki, M. Hidejimg, *Materials*, 26(288), 853-857(1977).
19. C. T. Lynch, K. S. Mazdiyasni, J. S. Smith and W. J. Crawford, *Anal Chem.*, 36(12), 2332 (1960).
20. P. J. Elving and J. D. Winefordner, *Chem. Anal.*, 54, 279-285(1979).
21. C. J. Pouchert, "I. R. Aldrich Library of Infrared Spectra", Ed. III., P. 1556. E. F., Aldrich Chemical Company (1981).
22. B. T. Yoldas, *Ceram. Bull.*, 54(3), 289-290(1975).
23. B. T. Yoldas, *J. Appl. Chem. Biotechnol*, 23, 803-809(1973).
24. D. R. Uhlmann, B. J. J. Zelinski and G. E. Wnek, "Better Ceramics Through Chemistry" p. 59-70, North-Holland (1984).
25. R. K. Dwivedi, G. Gowda, *J. Mater. Sci. let.*, 4, 331-334(1985).
26. A. S. T. M. Card, 4-0875, 4-0877, 10-426, 11-173, 11-517.
27. 조성백, "Al(OC₃H₇)₃로부터 제조한 투명성 δ-Al₂O₃" 부산대학교 17-18(1987).
28. D. S. Maciver, H. H. Tobin and R. T. Barth, *J. Catal.* 2, 485 - 497 (1963).
29. H. Adkins, Briggs. *Proc. Roy. Soc. London*, 100 A, 88, 2175 -

- 2186 (1921).
30. W. D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.*, 26(10), 1205-1212 (1955).
 31. T. Sato, *J. Appl. Chem.*, 12, 553-536 (1962)
 32. L. Abrams and M. J. D. Low, *Ind. Eng. Chem. Product R&D.*, 8(1), 38-47 (1969).
 33. T. Sato, F. Ozawa and S. Ikoma, *J. Appl. Chem. Biotechnol* 28, 811-822 (1978)
 34. L.L. Hegedus et al., "Catalyst Design", 1st. Ed. p 105-108, JOHN WILEY & SONS (1987).
 35. C. J. P. Steiner, D. P. H. Hasselman and R. M. Spriggs., *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 (8), 415-413).
 36. E. kato, k. Daiman and M. Nanbu, *J. Am. Ceram. Soc.* 64(8), 436-443 (1981).
 37. D. W. Johnson and P. K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54(9), 461-465 (1971).
 38. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 8, 212 (1940).

感謝의 글

學部때부터 尊敬해오던 李熙哲 教授님의 指導下에 本 論文을 마치게 되어
무엇보다도 기쁘게 생각합니다.

또한 바쁘신 중에도 불구하고 誠心껏 本 論文을 審査하여 주신 權利默
教授님과 安和承 教授님을 비롯하여 化工科 여러 教授님들께 머리숙여 感
謝의 뜻을表합니다.

어려운 난관에 부딪칠때마다 많은 도움과 격려를 해주신 朴承洙 兄님과
金建中 兄님께 感謝를 드리며 研究室에서 苦樂을 함께 하며 아낌없는 도움
을 준 河鎬, 鄭昇教, 朴伍均 同學께도 感謝의 뜻을 전합니다.

끝으로 오늘이 있기까지 어려운 여건 속에서도 모든 精誠을 쏟으신 父
母님의 큰 恩惠에 이 작은 結實을 바치며, 사랑하는 아내와 아들 正善
이와 함께 이 기쁨을 나누립니다.

1988 年 8 月

反應工學研究室에서

黃圭敏