

## 졸-겔법에 의한 여러 상의 고순도 Alumina 제조에 관한 연구

黃圭敏·朴承洙·李熙哲<sup>1</sup>

인하대학교 공과대학 화학공학과

(1988. 10. 31 접수)

### A Study on the Preparation of Various Phase Alumina in High Purity by Sol-Gel Method

Kyu Min Hwang, Seung Soo Park, and Hee Chul Lee<sup>1</sup>

Department of Chemical Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea

(Received October 31, 1988)

**요 약.** 금속알루미늄 조각과 alcohols을 반응시켜 Al-alkoxides를 합성하였으며 이것을 가수분해하여 얻은 Al-hydroxides와 시약  $AlCl_3$ 로부터 얻은 Al-hydroxides를 여러 온도에서 소성하여 여러 상의 고순도  $Al_2O_3$ 를 제조하였다. 제조한  $\gamma$ 와  $\eta$ 상 알루미늄의 촉매적 특성을 알아보았고,  $Al(OH)_3$ 로부터  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 의 생성과정을 속도론적으로 고찰하였다.

**ABSTRACT.** Aluminum alkoxide,  $Al(OC_3H_7)_3$  and  $Al(OC_4H_9)_3$ , were synthesized using aluminum sheet and corresponding alcohols to prepare various phase alumina in high purity. Aluminum hydroxides were prepared by hydrolysis of synthesized Al-alkoxides and from reagent  $AlCl_3$ . The catalytic properties of  $\gamma$  and  $\eta$ - $Al_2O_3$  prepared at various temperatures were investigated and the reaction kinetics of  $\alpha$ - $Al_2O_3$  formation from  $Al(OH)_3$  was considered.

#### 서 론

Aluminum hydroxide를 소성하면 여러가지 상(phase)의 alumina로 전이하는데, 사용되는 aluminum hydroxide의 구조와 형태에 따라 상전이 과정이 다르게 나타난다. 이중  $\gamma$ ,  $\eta$  상의  $Al_2O_3$ 는 촉매 또는 담체로 많이 사용된다.

Alumina의 제조방법에는 Bauxite를 원료로 하는 습식법인 Bayer process와  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18 \cdot H_2O$ ,  $AlCl_3 \cdot 18H_2O$ 를 이용하여 aluminum hydroxide를 침전시켜 제조하는 방법 등이 있으며,<sup>1-4</sup> 건식법으로는 aluminum 분말이나 무수  $AlCl_3$ 를 이용하는 flame 법, plasma 법, discharge법 등이 있다.<sup>5-7</sup> 그러나 보다 고순도이며 미세한 분말의 알루미늄을 얻기 위해서는 Al-alkoxide를 합성하여 이를 가수분해시켜 Al-hydroxides를 만들고 이것으로부터 목적하는 여러 상의 알루미늄을 만드는 것이 좋을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 금속알루미늄을 원료로 하여 고순도의 Al-alkoxide를 합성하였고 이것을

sol-gel법으로 가수분해시켜  $Al(OH)_3$ 와  $AlO \cdot (OH)$ 를 제조하였으며 비교를 위하여 특급 시약인  $AlCl_3$ 를 출발물질로 하여 알루미늄 수산화물도 만들었다. 얻어진 Al-hydroxides를 소성하는 처리 조건에 따른 상전이과정과 생성된  $\gamma$ 와  $\eta$ 상 알루미늄의 촉매적 특성을 연구하였으며 무정형의  $Al(OH)_3$ 로부터 결정질  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 의 생성과정을 동역학적으로 고찰하였다.

#### 실 험

##### Al-Alkoxide의 합성

금속알루미늄 조각을 세척하여 아말감화시키는 과정과 이것을 isopropyl alcohol과 반응시켜  $Al(OC_3H_7)_3$ 를 합성하는 방법은 전보<sup>8</sup>에 보고한 방법과 같다.  $Al(OC_4H_9)_3$ 를 합성하기 위하여 *sec*-butyl alcohol을 약 50°C로 예열한 다음 아말감화된 알루미늄 조각과 반응시켜 반응온도를 *sec*-butyl alcohol의 끓는 점인 99°C로 유지한다. 이 반응은 자체 반응열에 의해 진행되며

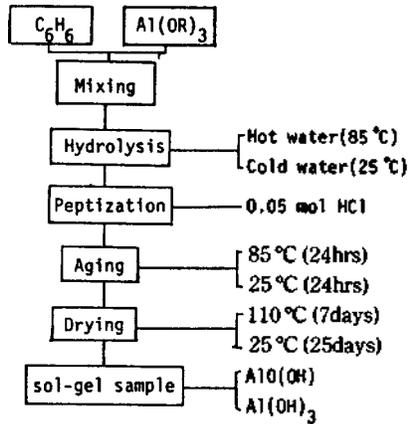


Fig. 1. Procedure for preparation of aluminum hydroxides by sol-gel method.

isopropyl alcohol을 사용하였을 경우보다 반응시간이 훨씬 단축된다. 반응이 끝난 후 미반응 alcohol은 증발 제거하였고  $Al(OC_3H_7)_3$ 는 205~210°C 하에서 7mmHg로 감압증류하여 얻었다.

#### Al-Alkoxide와 $AlCl_3$ 의 가수분해

미세한 알루미나 분말을 얻기 위해 Al-alkoxide를 Fig. 1과 같은 방법으로 25 및 85°C에서 가수분해하여  $AlO(OH)$ 와  $Al(OH)_3$ 를 제조하였다. 또한 Al-alkoxide로부터 제조한 알루미나와 비교하기 위하여 특급 시약인  $AlCl_3$ 와 NaOH를 양론비로 반응시키고 세척 여과과정을 반복한 다음 Al-alkoxide 때와 같이 저온(25°C)과 고온(85°C)에서 각각 24시간 숙성한 후 건조하여  $AlO(OH)$ 와  $Al(OH)_3$ 를 제조하였다.

**$AlO(OH)$ 와  $Al(OH)_3$ 의 소성.** 일반전기로의 중앙부에 시료를 담은 Boat를 밀어넣고 10°C/min의 승온속도로 100°C로부터 1300°C까지 100°C의 간격으로 각각 소성한 후 차가운 물에 투입함으로써 급냉시켜 여러 상(phase)의  $Al_2O_3$ 를 얻었다.

#### 물성측정 및 분석방법

**F.T.I.R.(Fourier Transform Infrared Spectrometry) 분석.** 적외선 분광기(Digilab 80)를 사용하여 합성한 Aluminum tri-iso-propoxide와 Aluminum tri-secondary butoxide를 분석하였다.

**X-선 회절분석.** 제조된  $AlO(OH)$ 와  $Al(OH)_3$ 를 소성하여 얻은 소성물을 Philips Co. PW-1710으로 X-선 회절분석을 하였다.

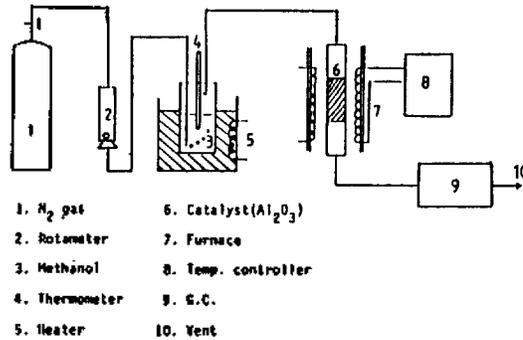


Fig. 2. Schematic diagram of methanol dehydration system.

**시차 열분석.** 시료를 상온으로부터 1100°C까지 공기분위기하에서 10°C/min의 승온률로 가열하여 시차 열분석을 하였는데 사용한 기기는 Seiko ssc 580 DS였다.

**비표면적과 세공경 분포(Pore Volume Distribution) 측정.** B. E. T. 법을 이용하는 비표면적 측정장치인 Quanta Chrome, MS-8로 비표면적을 구하였으며, 세공분포는 흡착실험 장치인 Chan system 113을 사용하여 액체질소 온도에서 질소가스의 흡착등온선을 결정하고 흡착이 모세관 응축에 의해 일어난다고 가정하여 흡착등온선으로부터 변형된 Pierce법으로 세공경 분포를 측정하였다.

**순도측정 및 주사전자현미경 관찰.** 알루미나의 순도는 Bausch & Lomb, Spectronic 88을 사용하여 측정하였고 주사전자현미경은 Hitachi, X-650을 사용하여 소성온도에 따라 얻은 것을 관찰하였다.

**알루미나의 촉매역할과 표면상성도의 측정.** 제조한 알루미나 시료의 촉매역할을 알아보기 위하여 Fig. 2와 같은 방법으로 methanol로부터 dimethyl ether로 전환되어지는 것을 Shimadzu, GC-RIA로 측정하고 반응성에 가장 큰 영향을 미치는 표면상성도는 알루미나 시료에 pyridine을 흡착시킨 후 연속적으로 승온함으로써 탈착되는 pyridine의 양을 GC(Gas Chromatography)로 측정하였다.

**$Al(OH)_3$ 으로부터  $Al_2O_3$ 의 생성을 측정.** Wako 제품인 순수한  $\alpha-Al_2O_3$ 와  $Al(OH)_3$ 을 일정한 중량비로 혼합한 후 X-선 회절분석으로 두 결정물질의 주 특성 피크를 상대적으로 비교하

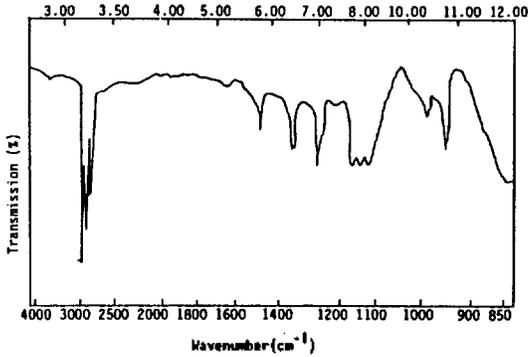


Fig. 3. Fourier transform infrared spectrum of aluminum tri-sec butoxide.

여 검량선을 작성하고 이 검량선을 기준으로 Al-(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>로부터 제조한 Al(OH)<sub>3</sub>을 1100, 1200, 1230, 1260, 1290, 1300°C에서 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0시간 동안 가열처리하여 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성물을 구하였다.

결과 및 고찰

**Al-Alkoxide의 합성.** 합성된 aluminum tri-isopropoxide의 분석결과는 전보<sup>8</sup>에 보고된 결과와 같았으며, aluminum tri-secondary butoxide의 분석결과는 Pouchert<sup>9</sup>의 IR 분석결과와 동일함을 확인하였다. Fig. 3의 aluminum tri-secondary butoxide의 스펙트럼에서 sec-butoxy group의 흡수대가 1150, 1140, 1110 cm<sup>-1</sup>의 부근에서 나타났는데 이중 1150 cm<sup>-1</sup>의 피이크는 sec-branching에 의한 것이고 1140 cm<sup>-1</sup> 부근의 피이크는 alkyl absorption으로 인해 나타났으며 1110 cm<sup>-1</sup>의 피이크는 C-O stretching vibration에 기인하는 것으로 알려져 있다<sup>10</sup>. 또한 2800 cm<sup>-1</sup> 부근의 피이크는 sec-butyl기의 특성 피이크로 알려져있고 1380 cm<sup>-1</sup> 부근의 피이크는 gem-dimethyl structure로 인해 나타난 것이며 3400 cm<sup>-1</sup> 부근의 피이크는 실험시 가수분해되어 나타난 hydroxyl absorption으로 인해 나타난 것으로서 분석결과가 문헌<sup>10</sup>과 일치함을 확인하였다.

**Al-Alkoxide의 가수분해.** Al(OR)<sub>3</sub>를 25°C의 물로 가수분해한 결과 Fig. 8에 보인것과 같이 비정질인 Al(OH)<sub>3</sub>가 생성되었으며 85°C의 물로 가수분해시킨 경우에는 Fig. 7의 비정질 AlO(OH)가 생성되었음을 확인하였다. 이러한 금속

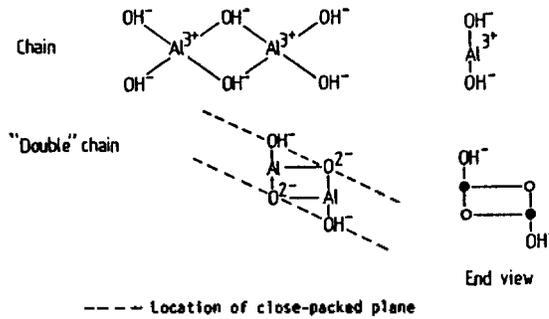


Fig. 4. Boehmite crystal structure.

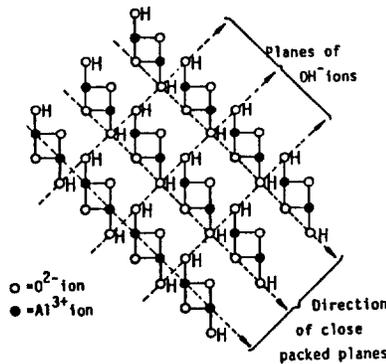
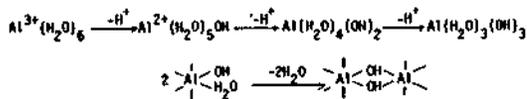


Fig. 5. Packing of double chains in AlO(OH).

alkoxide의 가수분해 mechanism은 거의 알려져 있지 않으나 25°C의 차가운 물에서 진행되는 Al-(OR)<sub>3</sub>의 가수분해는 산성매질 (acidic condition) 중에서 aqua complex (Al<sup>3+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>)를 만들며 pH가 증가함에 따라 다음과 같은 mechanism으로 polymer를 형성하는 것으로 보고된 바 있다<sup>11</sup>.



이러한 형태의 mechanism은 일반적으로 Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>와 같은 금속에 적용되는 것으로 알려져 있다.

또한 80°C 이상의 뜨거운 물에서 가수분해되는 Al(OR)<sub>3</sub>는 Fig. 4에 나타난 것과 같이 초기에 Al(OH)<sub>3</sub> chain이 연속적인 double chain을 형성한 다음 3차원적으로 연결된 AlO(OH) 구조를 이루며 (Fig. 5) 이것은 서로 평행한 double chain으로 구성되어 O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, Al<sup>3+</sup> 이온이 chain에 대해서 평행하게 위치하는 것으로 알려져 있다<sup>12</sup>.

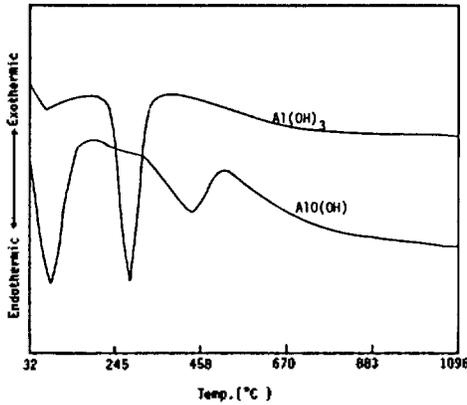


Fig. 6. DTA curves of uncalcined aluminum hydroxides.

수산화알루미늄의 가열에 의한 상전이(Phase Transition)와 열분석. Dörre 등<sup>13</sup>에 의하면 전이온도에 따른 알루미늄의 상전이 과정은 Al-hydroxide의 구조적 차이에 의해 여러가지 형태로 나뉘어 있음을 알 수 있다. Fig. 6은 Al(OH)<sub>3</sub>로부터 생성된 AlO(OH)와 Al(OH)<sub>3</sub>의 상전이 과정을 알아보기 위하여 시차열분석을 행한 결과이다. 그림으로부터 AlO(OH)의 경우 100°C 부근에서 크고 넓은 흡열피크가 관찰되는데 이는 부착수의 탈수에 기인하는 것으로 생각되며 450°C 부근의 또 하나의 흡열피크는 두 분자의 AlO(OH)로부터 OH-기가 H<sub>2</sub>O로 탈수되어  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성과 관계되는 것으로 생각된다. 또한 Al(OH)<sub>3</sub>의 경우 100°C 부근에서 나타나는 작은 흡열피크는 부착수의 탈수에 의한 것으로 생각되며 300°C 부근에서 나타나는 강한 흡열피크는 Al(OH)<sub>3</sub>중의 수산기에 의한 탈수에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 이러한 시차열분석으로는 생성온도 범위가 좁은 전이알루미나를 명확하게 구별할 수가 없으므로 X-선 회절분석으로 온도에 따른 상전이 과정을 조사한 결과를 다음과 같이 상전이가 일어남을 알 수 있었으며 그 대표적인 예들을 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 AlO(OH)는 온도에 따라 다음과 같은 상전이가 일어났으며

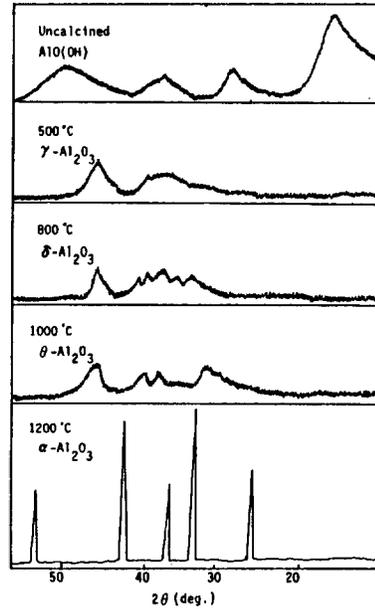
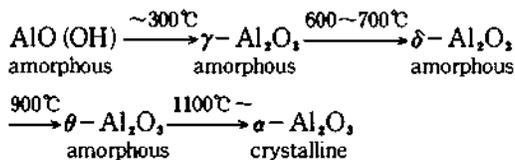


Fig. 7. X Ray diffraction patterns for AlO(OH) powders calcined to temperature indicated.

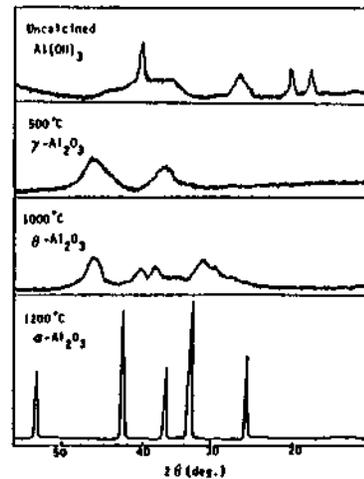
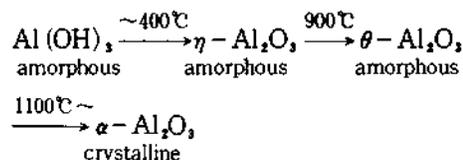


Fig. 8. X Ray diffraction patterns for Al(OH)<sub>3</sub> powders calcined to each temperatures.

Al(OH)<sub>3</sub>의 경우에는 Fig. 8에 나타난 것과 같이 500~800°C 부근에서  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재하며 1000°C에서  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1200°C 이상의 온도에서는 안정한  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되었다.



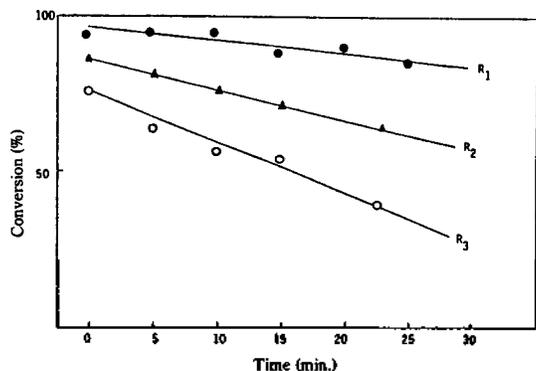


Fig. 9. Data of methanol conversion to dimethyl ether on gamma-alumina catalysts.

이러한 상전이 과정은 Dörre 등<sup>13</sup>의 결과와 비교하여 온도에 있어서는 다소의 차이가 있었으나 상변화 과정은 거의 같았으며, 소성온도에 따라 여러 형태의 전이알루미나가 존재하게 되는데 이는 tetrahedral과 octahedral hole에 존재하는  $Al^{3+}$  이온의 비율과 대칭형태 때문에 생기는 구조적인 차이에 기인하는 것으로 해석된다. 또한  $AlCl_3$ 를 출발물질로 하였을 때 생성된  $AlO(OH)$ 와  $Al(OH)_3$ 의 소성과정에서도 위와 동일한 결과를 얻었다.

**Alumina의 촉매활성과 표면산성도.** 본 실험에서 제조한 알루미나 촉매의 활성과 산점 특성과의 관계를 조사하기 위하여 전보에서 제조한  $Al(OC_3H_7)_3$ 로부터 얻어진  $\gamma-Al_2O_3$  ( $R_1$ ),  $\eta-Al_2O_3$  ( $E_1$ )와  $Al(OC_4H_9)_3$ 로부터 제조한  $\gamma-Al_2O_3$  ( $R_2$ ),  $\eta-Al_2O_3$  ( $E_2$ ) 그리고  $AlCl_3$ 로부터 얻은  $\gamma-Al_2O_3$  ( $R_3$ ),  $\eta-Al_2O_3$  ( $E_3$ )를  $CH_3OH$ 로부터 dimethyl ether (DME)로의 전환반응에서 촉매로 사용하여 그 촉매성능을 비교 검토하였으며 전술한 바와 같이 위에 기술한 각 촉매에 pyridine을 흡착시킨 후 온도상승에 따라 탈리되는 pyridine의 양을 상호 비교함으로써 촉매의 표면산성도와 반응성과의 관계를 얻었다.

Fig. 9에 나타난 것과 같이  $\gamma-Al_2O_3$ 를 촉매로 사용한 경우의 전환율은  $R_1$  촉매가 94%로 가장 높았으며 그 다음이  $R_2$ (83%),  $R_3$ (76%)의 순으로 나타났다. 또한  $\gamma-Al_2O_3$  촉매중에서 가장 높은 전환율을 나타내는  $R_1$ 과  $\eta-Al_2O_3$  ( $E_1$ ) 촉매의 전환율을 비교한 결과  $R_1$ (94%)보다  $E_1$ (97%) 촉매의 전환율이 더 크게 나타났으며 이 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

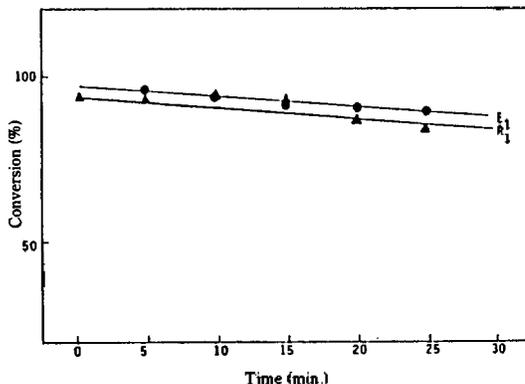


Fig. 10. Data of methanol conversion to dimethyl ether on gamma-alumina ( $R_1$ ) and eta alumina ( $E_1$ ) catalysts.

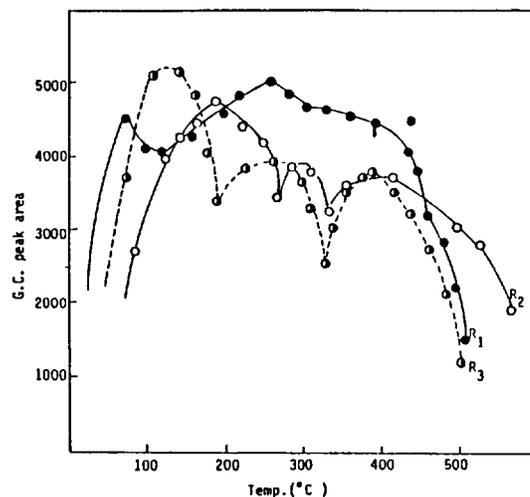


Fig. 11. Temperature programmed desorption of pyridine from gamma alumina catalysts.

Fig. 9, 10에서 시간이 지남에 따라 전환율이 저하하는 원인은 촉매에 반응생성물인  $H_2O$  분자가 피독되기 때문으로 생각된다. 이렇게 전환율에 영향을 미치는 주요 원인은 표면산성도의 차이에 의한 것으로<sup>14</sup> Fig. 11에 나타난 것과 같이  $\gamma-Al_2O_3$ 의 표면산성도는 전체적으로 acid site가 더 많이 존재하는  $R_1$  촉매가 가장 크고 그 다음이  $R_2$ ,  $R_3$ 의 순으로 나타났다.

또한 Fig. 12는  $\gamma-Al_2O_3$ 의  $R_1$ 과  $\eta-Al_2O_3$ 의  $E_1$  촉매를 비교한 것으로  $R_1$ 보다  $E_1$  촉매가 더 높은 표면산성도를 나타내어 촉매의 반응성은 표면산성도와 밀접한 관계가 있음을 뒷받침하였다. 이와같은  $\gamma-Al_2O_3$ 와  $\eta-Al_2O_3$ 의 acid site의 차이는  $\gamma-Al_2O_3$ 보다  $\eta-Al_2O_3$  격자내의 tetrahedral hole에 더 많은  $Al^{3+}$  이온이 존재하므로 좀 더 강

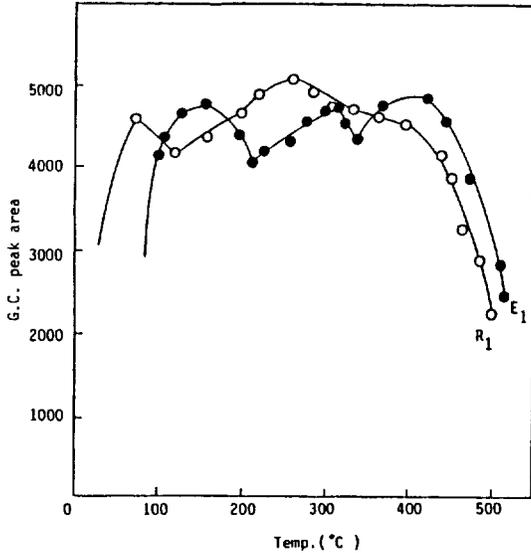


Fig. 12. Temperature programmed desorption of pyridine from gamma-alumina (R<sub>1</sub>) and eta alumina (E<sub>1</sub>).

Table 1. Purity of alumina catalyst

	Al	Na	Si	Fe	Mg	Ti	V	Mn	Cu	Zr
R <sub>1</sub> vs.	T	T	T	T	T	T	T	FT	FT	FT
R <sub>2</sub> vs.	T	T	T	T	T	T	T	FT	FT	FT
R <sub>3</sub> vs.	v.s	W	T	W	T	T	T	FT	FT	FT

v.s.: 107% above; FT: 0.001% below; w: 0.01 ~ 0.1%; T: 0.0001~0.01%; R<sub>1</sub>:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>; R<sub>3</sub>:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from AlCl<sub>3</sub>.

한 산성을 나타내기 때문인 것으로 생각되며 촉매의 활성에 영향을 미치는 촉매의 순도가 Al(OR)<sub>3</sub>로부터 제조된 촉매는 Table 1에 나타난 것과 같이 99.9%였으나 순도 98%인 AlCl<sub>3</sub>(Yakuri Chem. Co. 제품)로부터 제조된 R<sub>3</sub> 촉매의 활성이 낮은 원인은 불순물(Fe, Pb, SO<sub>4</sub>)에 의한 영향도 있는 것으로 생각된다.

**세공경 분포(Pore Volume Distribution) 측정결과.** Fig. 13은 제조된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 세공경 분포를 나타낸 것으로서 2가지 모두 ~40 Å 범위의 세공경 분포를 갖고 있으나 특히 R<sub>1</sub> 시료가 약 20~40 Å 사이에서 R<sub>2</sub> 시료보다 세공용적이 더 큰 것을 알 수 있다. Al-alkoxide가 가수분해되어 형성된 Al-hydroxide에서 hydroxyl group에 의해 채워진 공동(cavity)의 크기는 hydroxyl group의 부피에 의해서가 아니라 alkyl group에 의존하며, Al-hydroxide를 소성시키는 동안 물(H<sub>2</sub>O)로서 제거된 hole의 크기가 촉매의 세공크

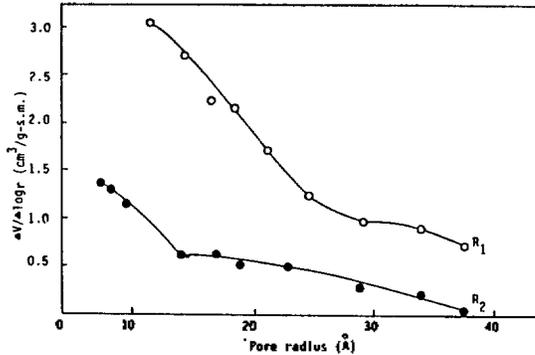


Fig. 13. Pore volume distribution of gamma-alumina catalysts.

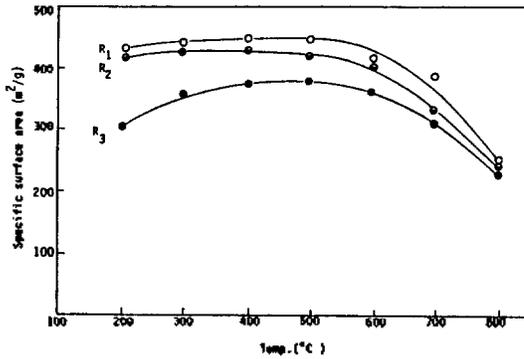


Fig. 14. Specific surface area of gamma-alumina catalysts.

기를 결정하는 요인으로 알려져 있다<sup>15</sup>. 따라서 aluminum 원자에 결합하는 isopropyl alcohol (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH)이 sec-butyl alcohol (-C(CH<sub>3</sub>)(OH)-CH<sub>2</sub>-)보다 alkyl group의 크기와 형태가 작기 때문에 R<sub>1</sub>의 세공용적이 R<sub>2</sub>보다 큰 것으로 생각된다.

**비표면적과 주사전자현미경 관찰.** Fig. 14는 소성온도에 따른  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비표면적을 측정한 것으로 세공용적이 가장 큰 R<sub>1</sub> 촉매의 비표면적이 470 m<sup>2</sup>/g으로 가장 크게 나타났다.

Al(OR)<sub>3</sub>의 가수분해에 의해서 생성된 수산화알루미늄의 탈수과정은 수산기가 분리됨에 따라 500°C 정도까지는 비표면적이 증가하나 그 이상의 온도에서는 sintering<sup>16</sup>의 발생으로 인해 감소하기 시작하는 것으로 생각되며 이러한 현상은 전이알루미늄의 표면상태를 관찰한 Fig. 15의 전자현미경 관찰 사진에서도 확인할 수 있었다.

Al(OH)<sub>3</sub>로부터  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성 속도론. 비

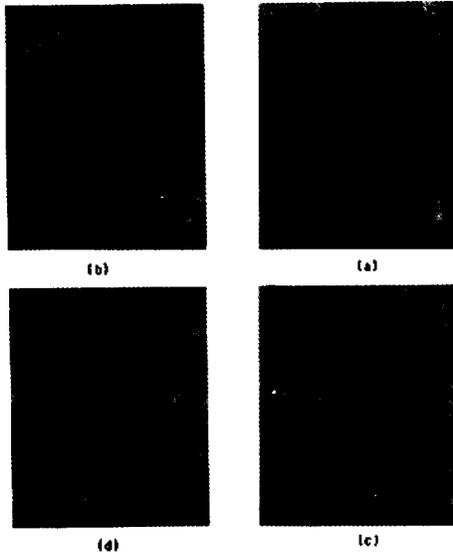


Fig. 15. Scanning electron micrographs of prepared catalyst ( $R_1$ ). (a)  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (500 °C, 1h calcining); (b)  $\delta$ - $Al_2O_3$  (800 °C, 1h calcining); (c)  $\theta$ - $Al_2O_3$  (1000 °C, 1h calcining); (d)  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (1200 °C, 1h calcining).

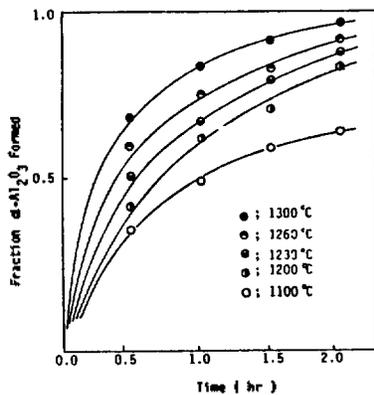


Fig. 16. Concentration of  $\alpha$ -phase in the  $Al(OH)_3$  to  $\alpha$ - $Al_2O_3$  phase transformation at various temperatures.

정질인  $Al(OH)_3$ 로부터 결정질  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 로의 전환반응에 있어 각각의 온도에서 시간에 따른 전환율을 전술한 방법으로 구한 결과를 Fig. 16에 도시하였으며 전 과정에 대한 속도론적 고찰을 한 결과 핵생성과 확산모델인 Avrami식<sup>17</sup> 즉,  $-\ln(1-x) = kt^n$ 에서  $n=1$ 인 경우에 잘 맞았고 그 결과를 Fig. 17에 나타내었다. 이러한 결과는 ammonium aluminum sulfate ( $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot H_2O$ )를 냉동 건조하여 제조한 시료를 소성시켜  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 를 얻은 Johnson의 실험<sup>18</sup>결과와 일치하나 Johnson의 실험에서의 활성화에너지는 340 kJ/mol이었음에

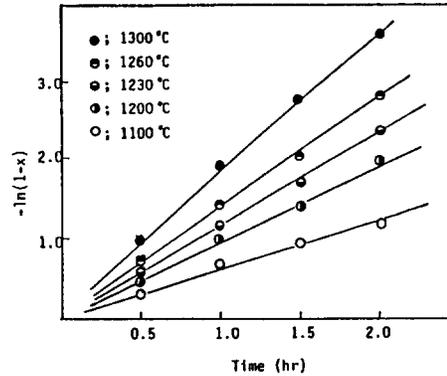


Fig. 17. Kinetic plots for  $Al(OH)_3$  to  $\alpha$ - $Al_2O_3$  phase transformation at various temperatures.

Fig. 18. Arrhenius plot for  $Al(OH)_3$  to  $\alpha$ - $Al_2O_3$  phase transformation.

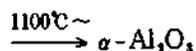
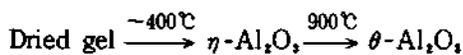
반해 Fig. 18로부터 구한 겔보기 활성화에너지는 훨씬 적은 167 kJ/mol이었다. 이와같은 활성화에너지의 차이는 전이하는 알루미늄에 포함된 불순물의 종류와 양 및 출발물질의 결정형태에 따른 전이온도의 차이에 기인하는 것으로 추측되며 본 실험에서는  $Al(OR)_3$ 로부터 제조한  $Al(OH)_3$ 가 상당히 고순도이고 비정질이기 때문에 Johnson의 보고값보다 활성화에너지가 더 적게 나타난 것으로 생각된다.

### 결론

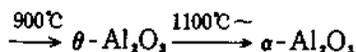
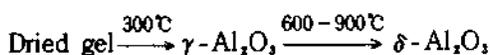
1. 합성한 Al-alkoxides를 가수분해한 후 이것을 소성하여 얻은  $Al_2O_3$ 는 99.9% 이상의 고순도이었다.
2. Al-alkoxides의 가수분해에 있어 85°C에서는  $AlO(OH)$ 가 25°C에서는  $Al(OH)_3$ 가 얻어졌으며  $AlCl_3$ 로부터 제조한 Al-hydroxides도 동일한 결과가 얻어졌다.

3.  $\text{AlO}(\text{OH})$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 소성과정에서 다음과 같은 상전이가 일어남을 확인하였다.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 인 경우



$\text{AlO}(\text{OH})$ 인 경우



4. Methanol로부터 dimethyl ether (DME)로의 전환반응은  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $E_1$ )가 가장 높은 97%의 전환율을 나타냈으며 표면산성도 측정에서도  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $E_1$ )의 산점이 고온에서 더 많이 형성되었는데 이것은  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 보다  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 tetrahedral hole에  $\text{Al}^{3+}$  이온들이 더 많이 존재하기 때문으로 생각된다.

5.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 생성반응은 핵생성과 확산모델인 Avrami식의  $n=1$ 일 때에 잘 맞음을 알았고 활성화에너지는  $167 \text{ kJ/mol}$ 로 비교적 낮았다.

#### 인 용 문 헌

- M. D. Sacks, T. Y. Tseng, and S. Y. LEE, *Ceram. Bull.*, **63**, 301 (1984).
- D. S. Tucker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C-163 (1985).
- A. J. Leonard, F. V. Couwelaert, and J. J. Fripiat, *J. Phy. Chem.*, **71**, 695 (1967).
- F. W. Dynys and J. W. Hallogan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 442 (1982).
- M. Plummer, *J. Appl. Chem.*, **8**, 35 (1958).
- S. Iijima and M. Ichikawa, *J. Catal.*, **94**, 313 (1985).
- T. Hirayama, *Yogyo#kyokai#shi*, **95**, 253 (1987).
- 河 鎬, 李熙哲, *大韓化學會誌*, **32**, 267 (1988).
- C. J. Pouchert, "I.R. Aldrich Library of Infrared Spectra Edition III," Aldrich Chemical Company, p. 1556 E. 1981.
- P. J. Elving and J. D. Winefordner, *Chem. Anal.*, **54**, 279 (1979).
- D. R. Uhlmann, B. J. J. Zelinski, and G. E. Wnek, "Better Ceramics Through Chemistry," North Holland, p. 59. 1987.
- B. C. Gates, J. R. Katzer and G. C. A. Schuit, "Cemistiy of Catalytic Process," McGraw-Hill Company, p. 245, 1925.
- E. Dorre and H. Hubner, "Alumina," Springer-Verlag, p. 194. 1984.
- D. S. Maciver, H. H. Tobin, and R. T. Barth, *J. Catal.*, **2**, 485 (1963).
- H. Adkins, *Briggs. Proc. Roy. Soc.*, London, **100a**, 88, 2175 (1921).
- W. D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1205 (1955).
- M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8**, 212 (1940).
- D. W. Johnson, J. R. and, P. K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 461 (1971).