

## 베릴리아-실리카 복합산화물 촉매의 산 및 촉매성질

박은희, 손종락  
경북대학교 공과대학 공업화학과

### Acidic and Catalytic Properties of Beryllia-Silica Catalyst

Eun-Hee Park and Jong-Rack Sohn  
Dept. of Industrial Chemistry, Engineering College  
Kyungpook National University

#### 서론

고 내열성 산화물 가운데 세라믹 물질로 우수한 베릴리아는 그것의 높은 열전도성 때문에 공업적으로 많이 이용되고 있다<sup>1)</sup>. 베릴리아의 열전도성은 온도뿐만 아니라 순도와 다공성에 크게 영향을 받는다. 또 베릴리아는 높은 전기저항성, 낮은 유전상수 및 높은 열조도성때문에 트랜지스터, 반도체, 변압 코일 등의 전기제품에 다양하게 이용되고 있다<sup>2)</sup>.

실리카는 플라스틱과 고무의 충전제<sup>3)</sup>, 촉매의 담체<sup>4)</sup>, 흡습제등으로 이용되고 있는데 이것은 실리카 표면이 물과 수산기로 덮혀있어 이중 대부분은 온도를 높이면 떨어져 나오게 되지만, 일부 수산기는 상당히 높은 온도에서도 실리카 표면에 잔존하는 것으로 알려져 있다<sup>5)</sup>. 이런 수산기를 다른 화학종들로 치환시키면 실리카의 흡착력과 촉매적 특성등 표면성질이 변화하게 된다. 이런 실리카의 특성을 이용한 다양한 복합 산화물 촉매에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다<sup>6-7)</sup>.

본 연구에서는 실리카의 표면성질을 고려하여 베릴리아-실리카 복합산화물 촉매를 공침법으로 제조하고 제조된 촉매의 산의 양, 산의세기등과 촉매활성과의 상호관계를 알아보았다. 그리고 촉매활성에 영향을 미치는 촉매의 구조, 표면성질, 물리적 성질도 병행하여 연구하였으며, 산의 양 및 산의세기와 촉매활성과의 연관성 알기위해 test reaction으로 알코올의 탈수반응과 탄화수소의 cracking반응을 수행하였다.

#### 실험

염화 베릴륨과 규산소다 혼합용액에 암모니아수를 떨어뜨려 여러 mole비의 Beryllia-Silica 촉매를 공침법으로 제조하였다. 제조한 촉매의 표면적은 방법에 따라 액체 질소온도에서 질소 기체의 흡착량을 측정하여 구하였다. 제조된 촉매의 특성을 알아보기위해 Mattson Galaxy-6030E FT-IR spectrometer를 사용하여 촉매 10 wt%가 되게 KBr과 섞어 tablet으로 만든뒤 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 적외선 스펙트럼을 얻었다. 고체산의 산 성질은 heatable gas cell속에

촉매 wafer를 넣고 진공시킨뒤 암모니아와 피리딘을 흡착하여 적외선 스펙트럼으로 알아보았다. 베릴리아-실리카 촉매의 구조 변화는 Philips, X'PERT XRD 장치를 이용하여 연구하였으며, 제조된 촉매의 산의 양은 암모니아 화학흡착법<sup>8)</sup>을 이용하여 측정하였으며, 촉매의 산세기는 Hammett 지시약<sup>9)</sup>을 사용하여 정성적으로 측정하였다. 베릴리아-실리카 산화물상에서 촉매활성 반응은 Shimadzu Model 4A Gas Chromatography와 연결된 micro-pulse reactor로 수행되었다.

**결과 및 토론**

제조된 촉매의 특성을 적외선 분광법을 이용하여 알아보았다. Fig.1은 베릴리아의 함량에 따른 베릴리아-실리카 복합산화물의 IR spectra인데 베릴리아 함량이 1-20% 일 경우 실리카의 특성 peak인 1196, 1087, 969, 및 810  $cm^{-1}$  부근의 Si-O stretching vibration band와 460  $cm^{-1}$  부근에 있는 Si O의 Si-O bending vibration band가 나타났다<sup>10)</sup>. 그러나 베릴리아 함량이 33 mole% 부터는 silica의 구조가 다소 변하여 베릴리아의 특성이 나타나기 시작하여 90 mole%에서는 실리카의 특성은 거의 없었으며 베릴리아의 특성만이 나타났다.

제조된 베릴리아-실리카 촉매의 구조를 확인하기 위하여, 베릴리아 mole%에 따른 촉매의 XRD pattern을 연구하였으며, 그 결과를 Fig.2에 나타내었다.

BeO의 함량이 1 mole% 와 20 mole% 에서는 실리카의 특성인 무정형이 나타났으며 33 mole% 에서  $2\theta$  값이 20.96°, 38.63°, 43.81° 및 48.11°에서 베릴리아의 결정이 관찰되기 시작하여 mole%가 증가할 수록 베릴리아의 특성이 강해짐을 알 수 있었다. 형성된 베릴리아는 Hexagonal형을 나타내었다.

두가지 산화물을 혼합하면 새로운 산점이 형성되는 것을, 고체 표면에 암모니아와 피리딘을 흡착시켜 IR spectra로 알아보았다. 그 결과 Lewis 산점과 Brönsted산점이 있음을 알 수 있었다. 한편 제조한 베릴리아-실리카 촉매의 산의 양을 암모니아 화학흡착법에 의해서 알아보았다. 촉매의 산세기는 Hammett

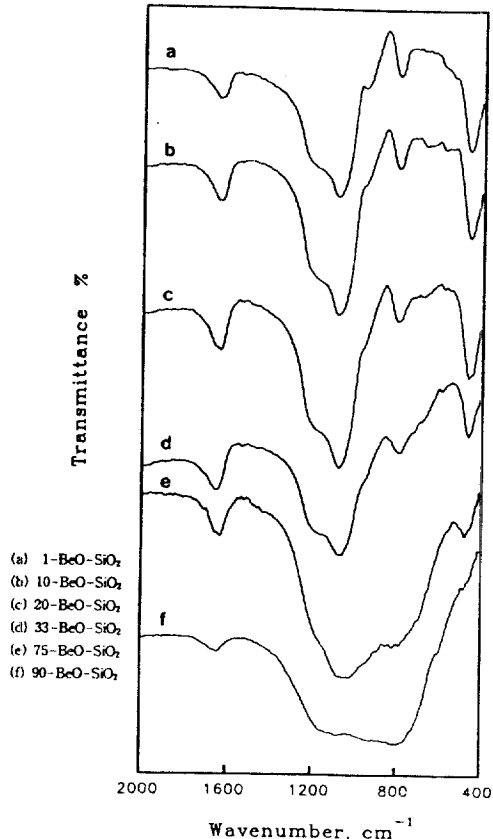


Fig.1 Infrared spectra of BeO-SiO<sub>2</sub> catalysts.

지시약을 사용하여 촉매에 흡착된 지시약의 색깔 변화를 관찰하여 알아보았다. 순수한 베릴리아는  $H_0 \leq -8.2$ , 순수한  $SiO_2$ 의 경우  $H_0 \leq +3.3$  이었으며 20-BeO- $SiO_2$ 의 경우  $H_0 \leq -14.52$ 를 나타내었다. 즉  $SiO_2$ 에 BeO를 첨가하면 산의 세기가 세어짐을 알수 있다. 그리고  $SiO_2$ 에 BeO를 첨가하면 산의 양이 증가하였으며 20 mole%의 BeO에서 최대를 나타내었다.

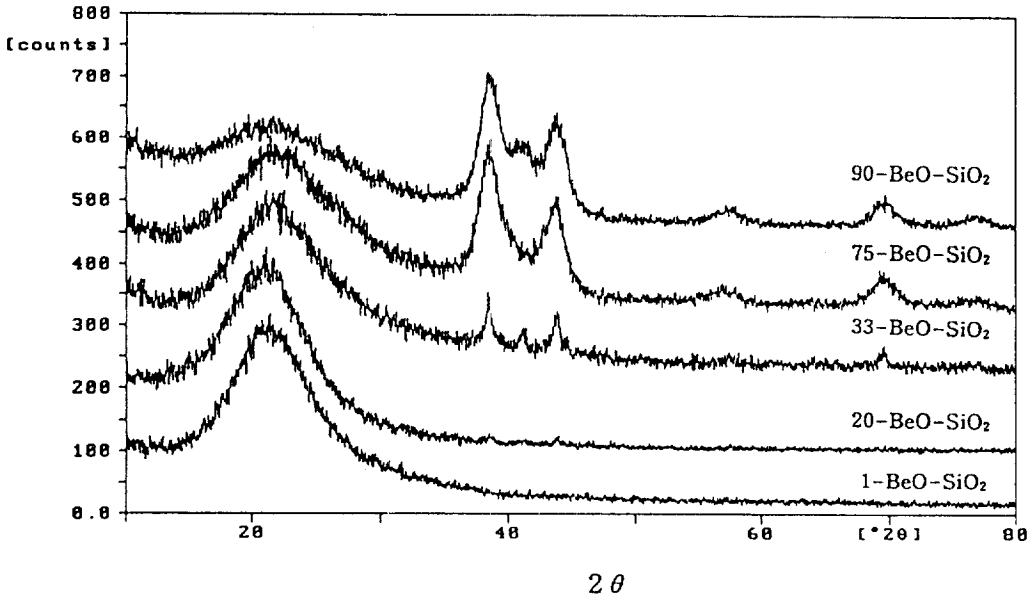


Fig.2 X-ray diffraction patterns of BeO-SiO<sub>2</sub> catalysts.

제조한 촉매의 촉매활성은 test 반응으로 알콜탈수반응과 cumene dealkylation test 반응으로 알아 보았다. Fig.3은 cumene dealkylation test반응에 의한 촉매활성을 나타 낸것인데 베릴리아 함량이 20 mole% 일때 촉매활성이 최대를 나타내었다. 앞서 기술한 바와 같이 베릴리아 함량이 20 mole% 일때 산의 양도 최대를 나타내었다. 즉, 산촉매 활성은 제조된 복합산화물 촉매의 산의 양과 밀접한 관계가 있음을 알수 있다.

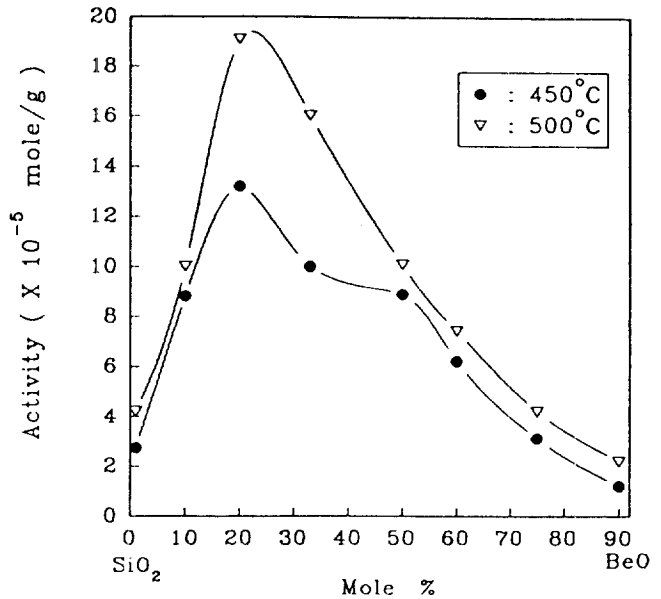


Fig.3 Catalytic activity of BeO-SiO<sub>2</sub> series catalysts for cumene dealkylation

**Reference**

1. Ryshkewitch, Eugene and Richerson, David W.: "Oxide Ceramics" p.318-349 (1985)
2. Bliss, L.G.: Bull. Am. Ceram. Soc. p.159-160(1940)
3. Beus, A. A. and Fedorchuk, S.N.: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 104, 108-111(1955)
4. CumeforoJ, J.E.: The Elect. Eng., 26, 82-87(1967)
5. Dannenberg, E.M.: Rubber Chem. Technol., 48, 410(1975)
6. Augustine, R.L. and Jiwan, L.: J. Mol. Catal., 37, 189(1986)
7. Berry, M., Champaneria, R.K. and Howell, J.A.S.: J. Mol. Catal., 37, 243(1986)
8. Van Roosmalen, A.J. and Mol., J.C.: J. Phys. Chem., 82, 2748(1978)
9. Hair, M.L. and Hertl, W.: J. Phys. Chem., 73, 2372(1968)
10. Farmer, V.C. and Russel, J.D. : Spectro. Chem. Acta, 20, 1149(1964)