

구리(II)를 이온교환한 제올라이트 Y에서 프로필렌의 흡착특성

魚勇善 · 全學濟

한국과학원 화학과

(1978. 12. 21 접수)

Propylene Adsorption Characteristics on Copper(II)- Exchanged Zeolite Y

Young Sun Uh and Hakze Chon

Department of Chemistry, The Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea

(Received Dec. 21, 1978)

요 약. 구리(II)를 이온교환한 제올라이트 Y에서 프로필렌의 흡착을 부피법, 온도상승에 따른 탈착법 및 전자스핀공명스펙트럼을 사용하여 검토하였다. 프로필렌의 흡착량은 구리이온의 교환도가 증가함에 따라 증가하였다. 흡착된 상태는 최소한 4가지로서 6.4 °C/min으로 온도를 상승시켰을 때 탈착온도가 108 °C(α), 243 °C(β), 284 °C(γ) 및 420 °C(δ)였다. 이중 α 피크는 제올라이트 격자내에 흡착된 것이었고, β 및 γ 는 구리 이온과 구리 이온에 의해 생성될 수 있는 Brönsted 산점에 의해 흡착된 것이라고 생각되며 δ 피크는 Brönsted 산점에 의한 프로필렌의 중합체의 분해물이라고 생각된다.

ABSTRACT. The adsorption of propylene on copper(II)-exchanged zeolite Y was studied by temperature programmed desorption (TPD) technique and electron spin resonance. The amount of propylene adsorbed increased with increasing copper ion content. Four TPD peaks with desorption temperature maxima at 108 °C(α), 243 °C(β), 284 °C(γ) and 420 °C(δ) were observed (heating rate: 6.4 °C/min). α Peak which was also observed in the TPD of propylene from NaY may be assigned to propylene physically adsorbed on the zeolite surface, β and γ peaks to the chemisorbed propylene either on copper ion or Brönsted acid site produced by copper ion, and δ peak to cracking products from the polymeric material formed from propylene adsorbed.

서 론

제올라이트는 수화도가 크고 결정의 파괴없이 가역적으로 탈수-수화가 가능하므로 건조제로서 이용하고 탈수하였을 때 결정의 약 50%에 해당하는 부피의 공동이 있고 균일한 분자 크기의 홈(channel)을 갖고 있으며 그 종류 또는 이온 교환, 산처리 등 적당한 변화를 줌으로써 세공의 크기를 조절할 수 있으므로 분자체(molecular

sieve)로서의 작용이 있어서 선택적인 흡착제로서 사용하여 왔다.¹

최근에 이르러서 제올라이트를 촉매로서 이용하게 되었으며 전이금속을 이온교환한 제올라이트의 촉매작용이 다양하게 쓰이고 있다.² 구리(II)를 이온교환한 제올라이트는 프로필렌의 산화반응에 쓰여지고 있다.³⁻⁵

Angell⁶ 등은 NaY에 프로필렌을 흡착시켜 흡착상태를 Raman 스펙트럼으로 조사한 결과 프

로필렌 자체의 스펙트럼과 큰 차이가 없는 것으로 부터 물리흡착이라고 하였다.

Hall^{7,8}은 탈양이온 제올라이트 Y에 프로필렌을 상온에서 흡착시키면 제올라이트내의 프로톤 산점에 수소결합 또는 카르보늄이온 형태로 흡착이 일어난다고 하였다. 프로톤 산점과 프로필렌의 상호작용을 적외선스펙트럼과 중수소를 치환한 프로필렌을 사용하여 동위원소 교환이 일어나는 것으로서 카르보늄이온이 형성된다고 하였다.

본 연구에서는 구리(II)를 이온교환한 제올라이트 Y에 프로필렌을 흡착시킬 때 구리이온의 영향, 흡착종의 수 및 흡착되어 있는 상태를 부피흡착법, 온도상승에 따른 탈착법 및 전자스핀공명스펙트럼을 사용하여 검토하였다.

실 험

재료 및 시약. 본 실험에서 사용한 제올라이트는 Union Carbide, Linde Div. 의 NaY를 사용하였으며 이것의 평균 조성은 $\text{NaY} = \text{Na}_{56.5}(\text{AlO}_2)_{56.5}(\text{SiO}_2)_{135.5} \cdot 246\text{H}_2\text{O}$ 이다. 이때 수분의 양을 일정하게 하기 위해서 염화암모늄이 포화된 수용액을 넣어둔 밀폐용기 내에서 보관하였다. 구리이온의 교환은 10g의 NaY를 물에 풀어두고 여기에 원하는 이온교환도가 되게 적정량의 0.1 M CuCl_2 용액을 저어주면서 서서히 가한 후 24시간 동안 Na^+ 를 Cu^{2+} 로 교환시켰다. 이온교환이 끝나면 유리거르기로 걸러서 증류수로 씻고 거른액과 씻은액을 합하여 남아 있는 구리이온을 분석하므로써 이온교환도를 계산하였다.

프로필렌과 헬륨은 각각 Matheson Gas Products의 순수화학적약급(C.P)과 고순도급(Ultra high purity)을 사용하였다.

흡착실험. 흡착실험은 Fig. 1과 같은 장치를 사용한 부피법을 사용하였다. 진공부분은 액체질소트랩, 수은확산펌프, 진공펌프의 순으로 연결되었다. 시료를 시료관에 넣고 진공으로 하여 250 °C에서 약 4시간 탈수시켜 압력이 10^{-4} mmHg 이하가 되게 한다. 헬륨가스로서 빈부피(dead volume)를 측정하고 난 후 흡착할

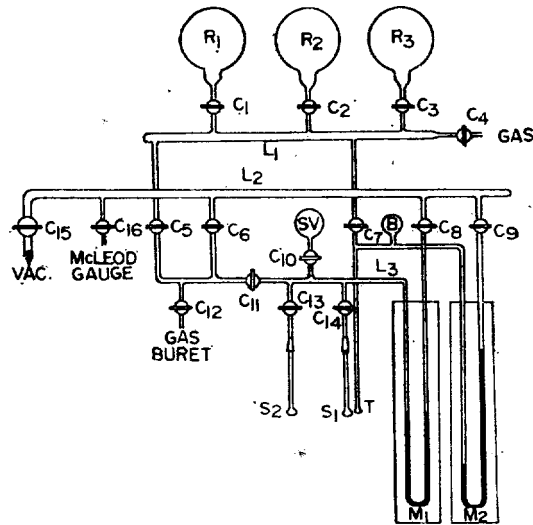


Fig. 1. Volumetric gas adsorption apparatus.

R's: gas reservoir, He(R₁) N₂(R₂) C₃H₆(R₃);
C's: vacuum stopcock; L₁: gas reservoir line; L₂:
main vacuum line; SV: standard volume; S₁, S₂:
sample holder; T: Gas thermometer Tip; B: Buffer
M₁: manometer for sampling line; M₂: Gas
thermometer

가스로서 흡착량을 측정하였다. 프로필렌의 흡착량은 상온에서 측정하였다.

탈착 실험. 탈착실험은 Fig. 2와 같은 장치를 사용하였다. 여기서 포트들은 늘름-뿔의 동작으로 유로(flow direction)를 바꾸는 형태의 것을 사용하였다. 반응기는 바깥지름이 6.35 mm 스테인레스관 20 cm의 것을 사용하였고 이것은 원통형 전기로에 넣어서 온도를 조절하였다. 반응기의 바깥벽에 열전대(C/A)를 밀착시켜서 온도의 측정 및 조절을 하였다.

시료 0.20 g을 반응기 중앙에 넣고 양단을 유리솜으로 막은 후 반응기를 장치에 연결하고 포트 P₁을 점선, P₂를 점선으로 하여 약 3시간 동안 진공에서 400 °C로 하여 수분을 제거한다. 온도를 낮추어 실온으로 한 후 P₂를 점선으로 하여 프로필렌을 흡착시켰다. 프로필렌의 흡착은 시료를 프로필렌을 약 10분간 통하였다. 상온에서 과량의 프로필렌을 진공으로 하여 제거한 후 P₁을 실선으로 하여 반응기가 운반기체인 헬륨

유로에 있게 한다. 이 때 헬륨의 유량조절기, 검출기 등은 Varian 회사의 Model 1420 가스 크로마토그래프의 것을 사용하였다.

운반기체인 헬륨을 30 ml/min 으로 통과면서 반응기의 온도를 시간에 따라 일정한 속도로 올리면서 탈착되는 양을 온도와 함께 기록하여 TPD 스펙트럼을 얻었다.

EPR 스펙트럼의 측정. EPR 스펙트럼은 Varian E-1 Spectrometer 를 사용하였다. 이 때 Microwave 의 진동수는 9.52 GHz, 동조진동수 100 KHz, 동조진폭은 1.0×10^6 였다. 때때로 동조진폭을 이보다 낮추어서 사용하였으며 그때는 그 값을 결과에서 밝혀 두었다. g 값의 기준은 Varian 회사의 strong pitch ($g=2.00288$)로 하였다.

시료는 바깥지름의 3 mm 인 석영관에 넣고 이것을 진공흡착장치에 연결하여 전처리 (pretreatment) 및 시료가스의 흡착을 시킨 후 EPR 스펙트로미터에서 스펙트럼을 얻는다. 스펙트럼은 모두 실온에서 얻었다.

결과 및 고찰

Fig. 3 는 상온에서 프로필렌의 Cu(60)Y 및

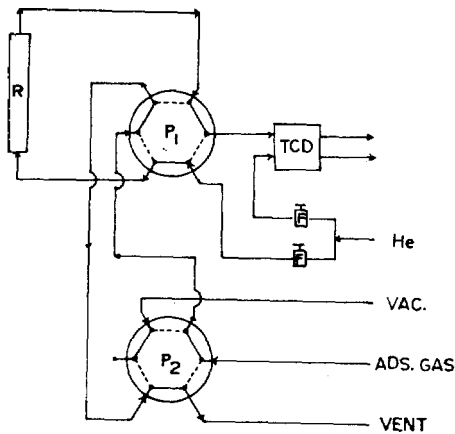


Fig. 2. Schematic flow diagram for TPD measurement.

TCD : thermal conductivity detector; F : differential flow controller; P₁ : 7-port valve, P₂ : 6-port valve. R : Reactor

NaY 에서의 흡착등온선을 나타낸다.

구리(II)이온의 교환도를 바꾸었을 때 프로필렌의 흡착량을 Fig. 4 에 보였다. 프로필렌의 흡착량은 구리이온의 이온 교환도가 20 % 될 때까지는 큰 변화가 없다가 30 % 를 넘으면서 흡착량이 증가하였다. 프로필렌의 kinetic diameter 는 4.5 Å 으로¹⁰ Y형 제올라이트에서 sodalite unit (free aperture: 2.2 Å)나 이중 6각고리 (2.2 Å)¹¹ 내에 들어갈 수 없으므로 흡착은 supercage 에서 일어날 것이다. 구리(II)이온을 교환한 제올라이트 Y에서 구리이온의 분포는 이중 6각고리 (D6R)내에 위치한 S₁ 및 sodalite 내의 S₁, S₂ 위치에 주로 있게 되므로^{12,13} 낮은 이온 교환도에서는 구리이온의 영향이 나타나지 않게 된다. 이온교환도를 증가시키면 supercage 내에 위치한 S₁, S₂ 에 구리이온이 존재하게 되므로 구리이온의 영향이 나타난다.

프로필렌을 상온에서 흡착시켰다가 온도상승에 따른 탈착실험 (Temperature Programmed Desorption, TPD)을 한 결과를 Fig. 5 에 보였다. 여기에서 나타나는 피크를 편의상 낮은 온도에서부터 α , β , γ , δ 로 표시하였다. α 피크는 구리이온이 없는 NaY 에서도 상당히 큰 피크를 보이며 구리이온의 교환도에 따라 상대적

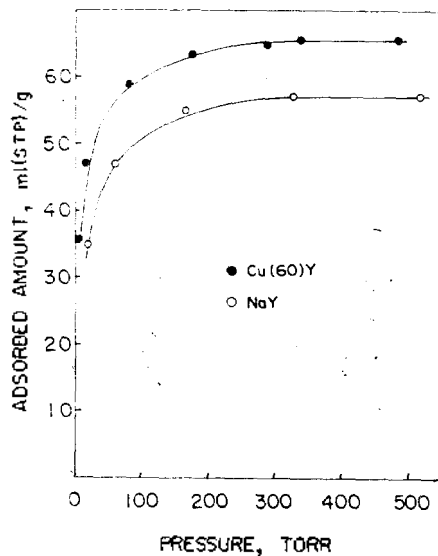


Fig. 3. Propylene adsorption isotherm at room temperature,

양에 큰 변화가 없는 것으로 보아 제올라이트구조내에 흡착하였던 프로필렌이다. β , γ , δ 피크는 구리이온의 농도에 따라 변화하는 것으로 보아 구리이온이 존재함으로써 흡착이 일어났던 것임을 알 수 있고 또 NaY에서 나타났던 피크와는 다른 종류의 활성점에 흡착하였던 것이 분명하다. 따라서 구리(II)이온을 교환한 제올라이트 Y에서는 구리이온의 영향으로 NaY에서와는 다른 형태의 프로필렌의 흡착에 대한 활성점이 존재하며 이것은 고온에서 탈착하고 탈착에 필요한 활성화에너지가 비교적 높은 화학흡착을 하고 있음을 알 수 있었다.

이 때 프로필렌이 구리를 이온교환한 제올라이트 Y에서의 상호작용을 알기 위하여 EPR 스펙트럼을 조사하였다. Cu(15)Y를 250°C에서 4시간 진공으로 하여 탈수한 후의 스펙트럼을 보면 Fig. 6에서와 같이 수평성분은 $g_{\parallel}=2.38$, $a_{\parallel}=126G$; $g_{\perp}=2.33$, $a_{\perp}=162G$ 의 두 성분으로 나뉘어지며 수직성분은 $g_{\perp}=2.05$, $a_{\perp}=19G$ 의 피크가 나타난다. 이것은 제올라이트 Y에서 최소한 두 가지의 자기적 분위기를 갖는 Cu^{2+} 이온이 존재하는 것을 의미한다.¹⁴ 여기에 프로필렌을 상온에서 100 mmHg의 압력으로 가하면 EPR 스펙트럼에는 변화가 없었다. 흡착

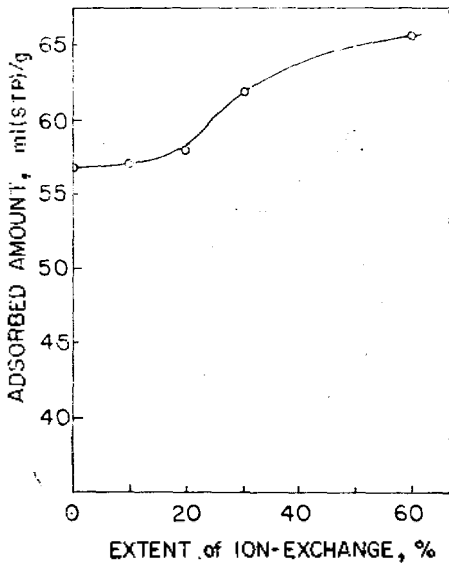


Fig. 4. Changes of adsorbed propylene with varying copper(II) content in CuY.

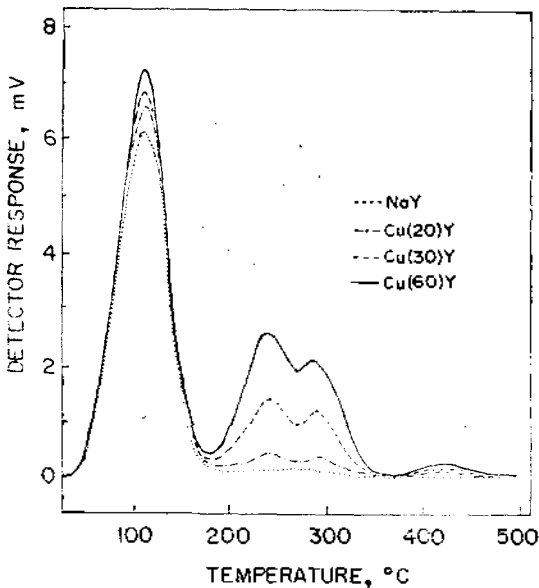


Fig. 5. TPD spectra of propylene with varying copper content with scan rate 6.4°C/min.

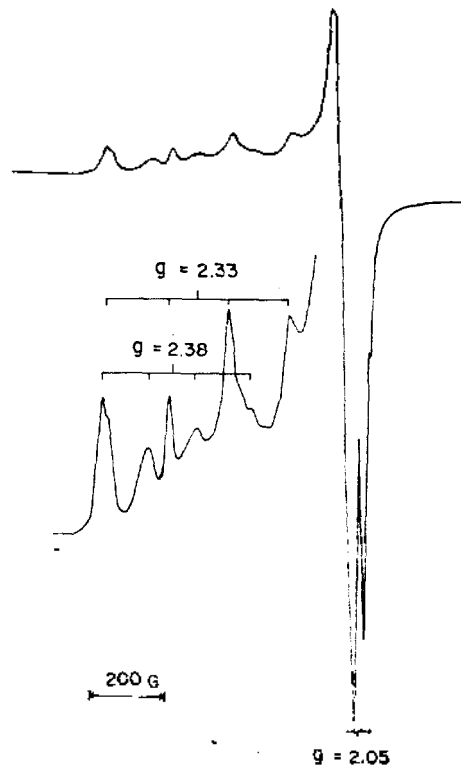


Fig. 6. E.P.R. spectrum of dehydrated Cu(15)Y.

온도를 200 °C로 하면 Fig. 7과 같은 스펙트럼을 얻는다. 이것은 Fig. 6에 비하여 종축을 10배 확대한 것으로 전체적인 Cu^{2+} 의 농도가 감소하였으며 특히 수평성분 $g=2.38$ 의 세기는 무척 감소되었고 $g=2.003$ 의 새로운 피크가 나타났다.

전체적인 Cu^{2+} 농도의 감소와 $g=2.38$ 의 피크 감소로서 알 수 있는 것은 Cu^{2+} 가 프로필렌에 의하여 Cu^+ 로 환원되어 EPR 스펙트럼에 나타나지 않은 것이며 $g=2.38$ 에 해당하는 Cu^{2+} 이온의 위치는 프로필렌의 쉽게 접근할 수 있는 곳이고 $g=2.33$ 의 위치는 그렇지 않은 곳을 알 수 있다. 이온교환을 15%로 하였을 때는 구리이온이 주로 프로필렌이 들어갈 수 없는 위치인 sodalite 내부나 D6R에 있게 되는데 이 스펙트럼에서 보면 Cu^{2+} 의 농도가 전체적으로 감소함을 보인 것은 고온에서 프로필렌이 들어감으로 인하여 구리이온의 위치에 재분포가 일어났음을 보인다. 이것은 Cu(II)Y 에서 구리와 결합할 수 있는 피리딘, 부텐 등을 흡착시켰을 때 구리이온이 supercage로 이동이 일어나는 것이 알려졌으므로¹⁵ 프로필렌에 의해서도 구리이온이 고온에서 supercage로 이동하는 것이라고 생각된다.

Cu^{2+} 가 Cu^+ 로 환원되었으므로 제올라이트의

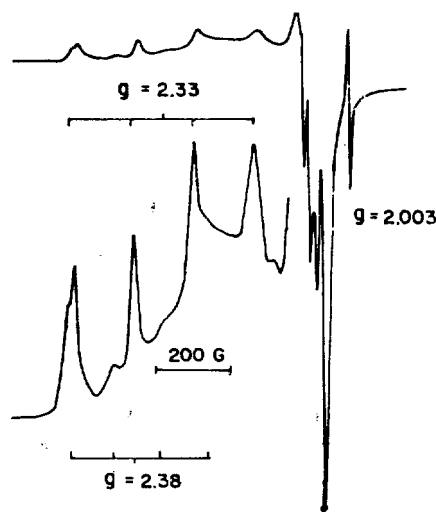


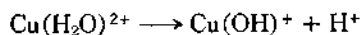
Fig. 7. EPR. spectrum of Cu(15)Y with propylene addition at 200 °C.

전하평형을 위해서는 양이온이 하나 생성되어야 하며 이것은 프로필렌의 프로톤이 하나 떨어져 나와서 전하평형을 맞추고 Cu^+ 가 알릴기와 결합한 상태로 존재하는 것 같다.

새로 나타난 피크 $g=2.003$ 의 것은 O_2 를 넣으면 그 세기는 급격히 감소하며 진공으로 하면 원래의 값으로 돌아가고 프로필렌의 흡착온도가 높을 수록 커진다. 400 °C에서 반응시키고 이 시그날을 두번 수치적분하여 얻은 스핀 밀도는 최대치가 약 $10^{17}/\text{g}$ 정도이다.

Hyperfine structure가 있는가를 확인하기 위하여 동조진폭을 10 G에서 0.01 G까지 단계적으로 낮추어 가면서 확인하였으나 단일 피크였다. g 값이 2.003 근방이고 산소에 대하여 가역적으로 그 세기가 변화하는 탄화수소의 라디칼은 charred carbon이 알려졌고¹⁶ 구리(II)와의 반응에서는 산화구리에 아세틸렌을 흡착시켰을 때 이와 비슷한 피크가 알려졌다.¹⁷ 구리를 이온교환한 제올라이트에서도 프로필렌이 구리 이온으로부터 전자 하나를 받아 생성되는 라디칼로서 생각할 수도 있겠으나 이 피크는 구리이온이 없는 제올라이트 Y에서도 나타난다. 즉 제올라이트 Y에 NH_4^+ 이온을 교환한 후 400 °C에서 가열하여 NH_3 를 제거하여 얻는 HY는 Brönsted 산점이 있으며 여기에 프로필렌을 200 °C에서 흡착시키면 g 값이 2.003, 산소에 대한 성질이 앞서와 같은 피크를 얻게 된다. 프로필렌은 Brönsted 산점에 의해서 카르보늄이온을 형성하고 이것은 쉽게 중합반응을 일으켜서 탄소질을 형성한다.¹⁸ 따라서 여기에서 나타난 피크는 산점과 프로필렌에 의하여 형성된 탄소질 즉 charred carbon에서 오는 것이라고 생각된다.

구리를 이온교환한 제올라이트 Y에서도 이와 같은 피크가 나타나는 것은 구리이온을 교환한 제올라이트에서 Brönsted 산점이 존재함을 의미한다. Brönsted 산점은 Cu^{2+} 를 교환한 제올라이트에서는 제올라이트 내의 강한 정전기장에 의해



물이 해리되어 형성될 수 있고¹⁹ 또 프로필렌을 흡착시켰을 때 온도를 높이던 앞서 설명한 것과 같이 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 로 되면서 프로필렌에서 프로톤이 떨어져 나와 이 프로톤이 Brönsted 산점으로 작용할 수 있었기 때문이라고 생각된다.

구리(II)를 이온교환한 제올라이트 Y에 프로필렌을 흡착시키면 상온에서는 프로필렌과 구리이온이 화학반응을 일으키지 않음을 EPR 스펙트럼에서부터 확인할 수 있으나 흡착실험과 탈착실험 결과를 보면 NaY에서와는 다른 화학흡착이 존재함을 알 수 있었다. 따라서 낮은 온도에서는 프로필렌이 구리이온에 배워진 상태에 가깝게 화학흡착을 하고 있는 것 같다. 또 온도를 올려감에 따라 프로필렌이 구리-알릴 형태로 되고 이러한 평형에 있는 프로필렌이 탈착하게 되는 한 종류가 있게 된다.

산점이 존재하는 HY에 프로필렌을 흡착시킨 결과에 의하면^{6,9} 프로필렌은 낮은 온도에서도 수소 결합 또는 카르보늄이온 형태로 흡착하고 있음을 보이며 이것은 상온에서 탈착되지 않는다. 구리(II)이온을 교환한 제올라이트는 구리이온에 의한 물의 해리반응이 다른 금속이온에 비하여 극히 낮기²⁰ 때문에 상온에서 남아있는 물에 의한 Brönsted 산점의 형성은 기대할 수 없으므로 낮은 온도에서 흡착한 것이 Brönsted 산점에 의한 것으로는 볼 수 없다고 생각된다. Brönsted 산점에 의한 화학흡착은 구리-알릴의 중간체를 형성하면서 내어놓는 프로톤에 의해 일어날 것이 예상된다. 따라서 이것은 구리-알릴을 형성하고 난 후에 일어나야 하므로 TPD 실험에서 높은 온도에서 탈착되는 것 중의 하나가 될 것이다.

산점에 의해 중합체의 형성으로 이틀이 탈착 또는 분해반응에 의해 나타나는 피이크는 다른 것 보다 훨씬 높은 온도가 필요하게 될 것이며 이것은 δ 피이크라고 생각된다. 이것은 δ 피이크가 탄화수소들의 혼합물이었다는 것이 뒷받침하고 있다.

인용문헌

1. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", P. 593, John Wiley, New York, 1974.
2. M. L. Poutsma, ACS Monograph 171, Editor J. A. Rabo, "Zeolite Chemistry and Catalysis", P. 437, Am. Chem. Soc., Washington D. C., 1976.
3. I. Mochida, S. Hayata, A. Kato and T. Seiyama, *J. Catal.*, **15**, 314 (1969); *ibid*, **19**, 405 (1970); *ibid*, **23**, 31 (1971).
4. S. J. Gentry, R. Rudham and M. K. Sanders, *J. Catal.*, **35**, 376 (1974).
5. Y. S. Uh, and H. Chon *This Journal*, **23**, 88 (1979).
6. C. L. Angell, *J. Phys. Chem.*, **77**, 222 (1973).
7. V. B. Liengme and W. K. Hall, *Trans. Farad. Soc.*, **62**, 3229 (1966).
8. N. W. Cant and W. K. Hall, *J. Catal.*, **25**, 161 (1972).
9. J. Navakova, L. Kubelkova and P. Jiru *React. Kinet. Catal. Lett.*, **4**, 261 (1976); *Chem. Abst.*, **85**, 122, 743v.
10. P. 636 in Ref. 1
11. P. 177 in Ref. 1
12. P. Gallezot, Y. Ben Taarit and B. Imelik, *C. R. Acad. Sci. Ser. C.*, **272**, 261 (1971).
13. A. Maes and A. Cremers, *Adv. Chem. Ser.*, **121**, 230 (1973); *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **71**, 265 (1975).
14. I. R. Leith and H. F. Leach, *Proc. Roy. Soc., London A.*, **330**, 247 (1972).
15. P. Gallezot, Y. Ben Taarit and B. Imelik, *J. Catal.*, **26**, 295 (1972).
16. P. B. Ayscough, "Electron Spin Resonance in Chemistry" P. 374, Methuen & Co. London, 1967.
17. R. S. Mann and K. C. Khulbe, *J. Catal.*, **42**, 115 (1976).
18. P. A. Jacobs, L. J. Declerk, L. J. Vandamme and J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **71**, 155 (1975).
19. C. M. Naccache, Y. Ben Taarit, *J. Catal.*, **22**, 171 (1971).
20. J. W. Ward, *J. Catal.*, **14**, 365 (1969).