

고상반응법을 이용한 Fe-KL 제올라이트의 제조 및 특성연구

유준환, 김대성, 장종산, 박상언
한국화학연구소 촉매연구부 공업촉매연구팀

Preparation and Characterization of Iron-Loaded Zeolite KL via Solid-State Method

J. W. Yoo, D. S. Kim, J.-S. Chang and S.-E. Park
Industrial Catalysis Lab., Catalytic Div., KRICT

I. 서 론

제올라이트에 금속 양이온을 교환할 때 용액상에서의 이온교환법이 전통적으로 널리 사용된다. 그러나 제올라이트와 금속 화합물간의 고상 반응을 통한 직접적인 이온교환이 역시 가능하다고 알려져 있으며, 다가금속 양이온을 제올라이트에 도입하거나 이원기능의 촉매를 제조하는데 적용될 수 있다[1]. 고상 반응을 이용한 이온교환법은 방법이 간단하며, La^{3+} 과 같은 다가 금속의 경우 높은 이온교환도를 얻을 수 있고, 물을 사용하지 않기 때문에 폐수 발생을 억제할 수 있는 잇점을 갖고 있다[2]. 제올라이트에서 고상반응을 이용한 이온교환법은 Rabo 등[3]과 Clearfield 등[4]에 의해 1970년대 초에 처음 제시되었으나 체계적인 연구는 최근에야 비로서 시작되었다[5-6]. Karge 그룹은 고상 반응법에 의해 La^{+3} , Fe^{3+} , Mn^{+2} 과 같은 다가의 금속 양이온이 제올라이트 세공내에 이온교환됨을 FT-IR 연구를 통해 관찰하였고[5], Kucherov 등은 CuO , Cr_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 와 같은 산화물을 이용하여 고상 반응법으로 HZSM-5에 이온교환됨을 EPR 연구를 통해 확인하였다[6].

이전의 연구에서 고상반응법에 의해 수식된 Fe/KL 제올라이트가 일염화벤젠의 액상 염소화 반응에서 KL 제올라이트에 비해 촉매활성과 p-이염화벤젠의 선택성을 동시에 향상시킬 수 있는 효과적인 촉매로서 제시된 바 있다[7]. 본 연구에서는 고상 반응법을 이용하여 철화합물에 의해 수식된 KL 제올라이트의 특성조사를 통해 제올라이트 세공내에 도입된 철화합종에 관해 살펴보고자 하였다.

II. 실험

제올라이트 KL은 UOP의 ELZ-L(Lot. 97009210180 ; $S_{BET}=375m^2/g$)을 사용하였으며, 단위격자의 조성은 $K_2[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 22H_2O$ 였다. 철의 전구체는 $FeCl_3$ 를 사용하였다. 고상 반응법에 의한 Fe/KL 제올라이트의 제조는 건조된 KL에 $FeCl_3$,

를 혼합, 분쇄한 후 550°C까지 서서히 승온하여 소성한 후 증류수로 잔류한 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하여 건조하였다. 이렇게 수식된 철화학종은 진공하에서 피리딘 흡착을 통한 "in-situ" FT-IR (Perkin Elmer 2000)과 EPR (Bruker E-300) 분석을 통해 확인되었다. 그리고 고상반응법에 의한 철의 수식으로 인한 산점 변화는 암모니아를 탐지기체로 사용한 암모니아 승온탈착 (NH₃-TPD) 실험으로 조사하였다.

III. 결과 및 토론

알칼리 함유 제올라이트에 금속이온의 교환은 피리딘을 탐지물질로 흡착한 경우 FT-IR 분석에 의해 효과적으로 확인될 수 있다[8]. Karge 등에 따르면 금속 양이온이 포함된 제올라이트의 경우 1440 cm⁻¹ - 1460cm⁻¹ 범위에서 흡착된 피리딘의 IR 밴드가 특징적으로 관찰되며, 이는 피리딘-양이온의 배위결합에 기인한 피크로서 서로 다른 종류의 금속 양이온이 함유된 제올라이트에서 금속 양이온을 구분하는데 적용될 수 있다고 제시되었다.

Fig. 1은 KL 제올라이트에 피리딘을 100°C에서 흡착하고 여러 온도에서 탈착한 후의 IR 스펙트럼들이며, Fig. 2는 고상반응법에 의해 1 wt.% FeCl₃를 KL 제올라이트에 담지한 시료의 피리딘 흡착 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 1(b)의 100°C에서 KL에 피리딘을 흡착한 IR 스펙트럼에서는 1439, 1487, 1588 cm⁻¹의 특징적인 피크들이 관찰되었다. 이러한 밴드 가운데 1439 cm⁻¹ 피크는 KL 제올라이트의 칼륨이온에 배위되는 피리딘의 C=C(N) 결합의 ν (C=C(N)) 진동에 기인한 피크로 추정할 수 있다. 그리고 이 피크는 200°C 이상에서 피리딘의 탈착에 의해 거의 사라졌다. 한편 고상 반응법에 의해 철을 담지한 시료에 피리딘을 흡착시킨 경우에는 KL에서의 1439 cm⁻¹의 밴드와 함께 1454 cm⁻¹에서의 새로운 밴드가 관찰되었다 (Fig. 2(b)). 새로이 생성된 1454 cm⁻¹의 밴드는 KL에 이온교환된 Fe³⁺ 이온에 배위결합된 피리딘의 밴드로서 추정되며, 이 밴드는 200°C에서 진공탈착한 후에도 세기의 변화없이 거의 그대로 유지되었다. 또한 철의 담지에 의해 1545 cm⁻¹에서 Bronsted 산점과 관련된 밴드가 역시 관찰되었다. 이 결과에서는 고상반응법에 의해 철을 담지할 경우 철이 제올라이트 양이온 자리에 이온교환되며, KL 제올라이트에 비해 더 강한 산점이 제올라이트에 형성됨을 보여준다.

철이 고상반응법에 의해 수식된 경우 더 강한 산점이 생성된다는 것은 NH₃-TPD 분석으로부터도 확인할 수 있다. 즉, KL 제올라이트에서는 135°C의 탈착 피크가 관찰되는 반면에 철로 수식된 KL 제올라이트는 2개의 탈착피크를 나타냈다. 하나는 KL과 유사한 온도에서 나타났으며, 또 다른 하나는 450°C의 고온에서 탈착되는 결과를 얻었다.

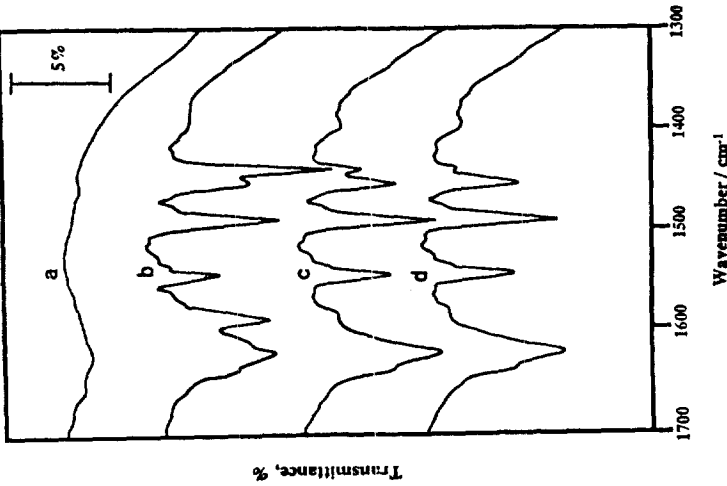


Fig. 2. IR spectra of pyridine adsorbed on 1Fe/KL zeolite : (a) background (450°C, 3 hrs) (b) 1 torr pyridine adsorption (100°C, 1 hr), then evacuation (150°C, 1 hr) (c) evacuation (150°C, 1 hr) (d) evacuation (200°C, 1 hr).

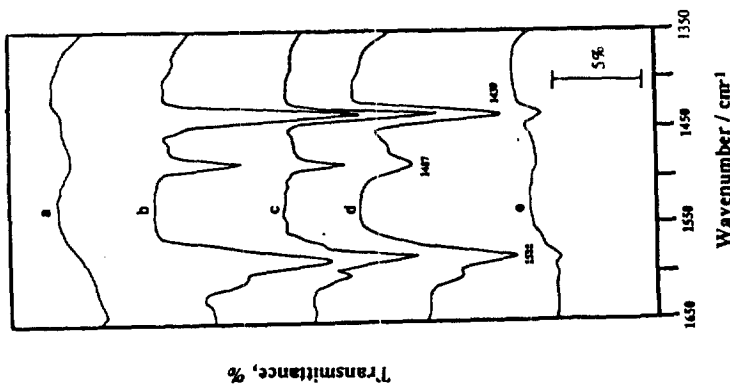


Fig. 1. IR spectra of pyridine adsorbed on KL zeolite : (a) background (450°C, 3 hrs) (b) 1 torr pyridine adsorption (100°C, 1 hr), then evacuation (r.t., 1 hr) (c) evacuation (100°C, 1 hr) (d) evacuation (150°C, 1 hr) (e) evacuation (200°C, 1 hr).

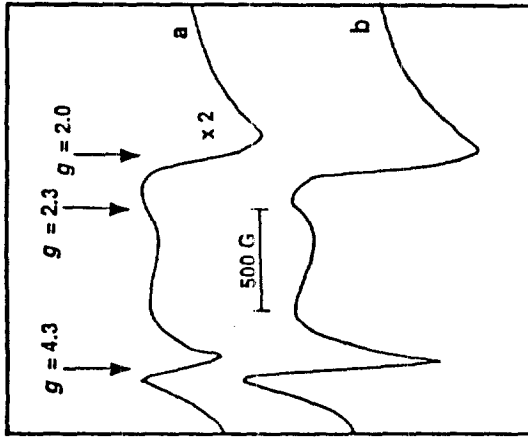


Fig. 3. EPR spectra of 3Fe/KL zeolite obtained at (a) r.t. and (b) -196°C after evacuation at 400°C.

한편 고상반응에 의해 철을 수식한 경우 Fig. 3에 나타난 바와 같이 제올라이트 촉매의 EPR 분석에서는 $g = 2.0, 2.3, 4.3$ 위치에서 최소한 3종류의 피크가 관찰되었다. $g = 2.0$ 은 양이온 자리에 있는 정팔면체 대칭성을 갖는 Fe^{+3} 이온의 피크이고, $g = 2.3$ 은 철산화물의 ferromagnetic resonance에 기인한 피크, 그리고 $g = 4.3$ 은 약간 비틀린 사면체 대칭구조를 갖는 제올라이트 골격에 치환된 Fe^{+3} 화학종에 의한 피크로 추정할 수 있다[9].

이러한 특성분석 결과로부터 고상 반응법에 의해 철 이온이 제올라이트에 이온교환될 수 있으며, 이와 더불어 철의 제올라이트 골격내 치환이 일어남을 확인할 수 있었다.

IV. 결론

본 연구에서 다가 금속 양이온인 Fe^{+3} 를 고상 반응법을 이용하여 제올라이트 KL에 수식한 경우의 특성을 분석하여 철화학종이 이온교환과 함께 골격내에 치환되었으며, 산점 증가도 함께 관찰되었다. 이러한 촉매는 일염화벤젠의 액상 염소화 반응에 촉매활성과 p-이염화벤젠의 선택성을 동시에 향상시킬 수 있는 효과적인 촉매로서 확인된 바 있어 고상 반응법이 전이금속 이온으로 제올라이트를 수식하는데 효과적인 방법으로 제시될 수 있었다.

IV. 참고문헌

- 1) H. G. Karge and H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **69** (1991) 43.
- 2) C. Jia, P. Massiani, P. Beaunier and D. Barthomeuf, *Appl. Catal.*, **106** (1993) L185.
- 3) J. A. Rabo, M.L. Poutsma, and G.W. Skeels, *Proc. of the 5th Intern. Congress on Catalysis*, J.W. Hightower (eds.), North-Holland, New York, 1973, pp. 1353 -1361.
- 4) A. Clearfield, C.H. Saldarriaga, and R.C. Backley, *Proc. of the 3rd Intern. Conf. on Mol. Sieves, Recent Research Reports*, J.B. Uytterhoeven (eds.), Univ. of Leuven Press, 1973, pp. 241 - 245.
- 5) K. Lazar, G. Pal-Borbely, H.K. Beyer and H.G. Karge, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90** (1994) 1329.
- 6) A.V. Kucherov and A.A. Slinkin, *J. Mol. Catal.*, **90** (1994) 323.
- 7) J. W. Yoo, S. H. Lee, J.-S. Chang, P.-M. Lee, and S.-E. Park, *Proc. of Intern. Symposium on Zeolites in Nanjing*, 1995, 3-103.
- 8) M. Jiang and H. G. Karge, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, **91**(12), 1845 - 1851.
- 9) G. Calis, F. Frenken, E. de Boer, A. Swolfs and M. A. Hafni, *Zeolites*, **7**(1987) 324.