

산화아연에서의 C_3H_6 의 산화반응

全學濟[†] · 韓鍾洙

한국과학원 화학과

(1980. 12. 5 접수)

Oxidation Reaction of C_3H_6 on Zinc Oxide

Hakze Chon[†] and Chong Soo Han

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea

(Received Dec. 5, 1980)

요 약. 산화아연에서 흡착산소종과 프로필렌의 상호작용을 EPR과 TPD를 사용 연구했다. 흡착산소종 O_2^- 는 25°C에서 프로필렌과 작용, $g=1.96$ 의 반응중간체를 생성했는데 이는 200°C 이상에서 H_2 , CO와 CO_2 , CH_4 등으로 분해되었다. 흡착산소종 O^- 는 프로필렌과 상호작용, $g=2.008$ 의 중간체 및 완전산화물인 CO_2 , H_2O 등을 생성했다.

ABSTRACT. The reactions of adsorbed oxygen species, O_2^- and O^- , with propylene on ZnO were studied by EPR spectroscopy and temperature programmed desorption technique.

Propylene interacts with adsorbed O_2^- at 25°C and the surface intermediate was decomposed to CO, H_2 , CO_2 and CH_4 by raising the temperature above 200°C, while O^- gave the products of complete oxidation, CO_2 and H_2O above 300°C.

1. 서 론

프로필렌의 부분산화는 프로필렌이 π -알릴중간체가 되어 흡착된 산소와 결합하는 과정을 거친다고 생각된다. 대부분의 연구가 π -알릴중간체에 역점을 두었고 흡착된 산소의 상태에 따른 반응성에 대해서는 비록 완전산화 측면이긴 하지만 흡착산소종이 잘 알려진 산화아연에 국한되고 있다^{2,3}. 산화아연에서의 산소종은 전기적 방법³ 그리고 EPR 분광법에^{4,5} 의해서 180°C 이하에서는 $g=2.054$, 2.008, 2.0033의 매우 안정한 O_2^- 형태로, 보다 높은 온도에서는 $g=2.014$ 의 산소결합에 trap 된 O^- 형태로 존재함이 알려졌다. Kugler⁶ 등은 25°C에서 흡착된 산소종 O_2^- 는 프로필렌과 반응, glyceraldehyde라 생각되는 탈착되지 못하는 중간체가 생성됨을 적외선분광법으로 발견했으며 Davydov는 승온탈착으로 400°C에서 CO_2 와 H_2O 가 탈착

됨을 보고했다¹. 본 연구에서는 O_2^- , O^- 등이 프로필렌과 어떤 상호작용을 갖는가를 EPR 분광법과 질량분석기가 부착된 승온탈착장치에 의해 조사하였다.

2. 실험

시약 및 기구. 산화아연은 액체질소 온도에서 질소흡착에 의한 BET 표면적이 5.0 m^2/g 인 New Jersey Zinc Co.의 SP 500을 사용하였다. 산소는 Matheson의 초고순도급(99.99%)을 프로필렌은 화학용순수약품(CP)을 사용하였다. EPR 스펙트럼은 이미 기술한 장치로 얻었으며 대부분의 스펙트럼은 동조진폭 1×1.0 gauss에서 얻었고 g 값은 DPPH($g=2.0036$)를 사용했다⁵.

승온탈착스펙트럼은 시료가 들어있는 반응기를 variable leak를 통하여 100 l/sec의 pumping speed를 갖는 Finnigan 400 사중극자질량분석기

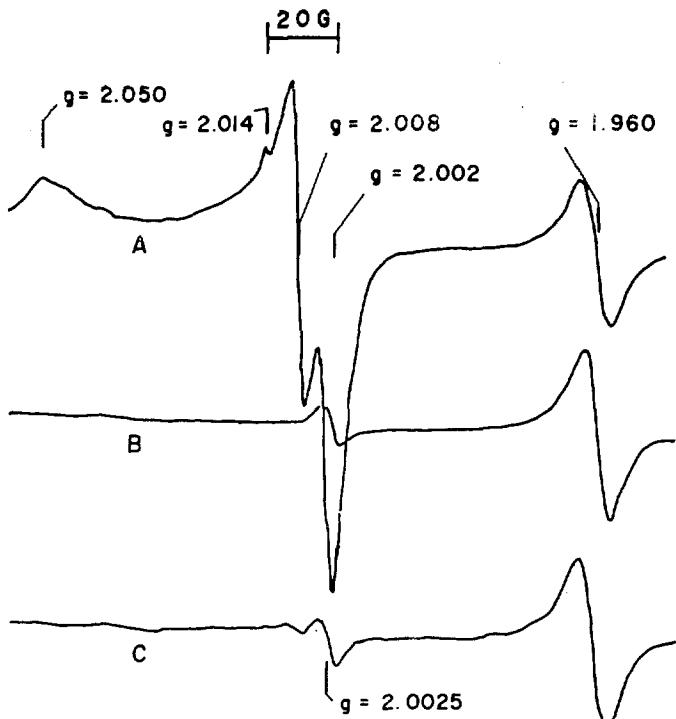


Fig. 1. EPR spectra of $\text{ZnO}-\text{O}_2-\text{C}_3\text{H}_6$ system. A: O_2 adsorbed on ZnO at 100°C , B: C_3H_6 introduced at 100°C on A, C: O_2 adsorbed at 25°C on B.

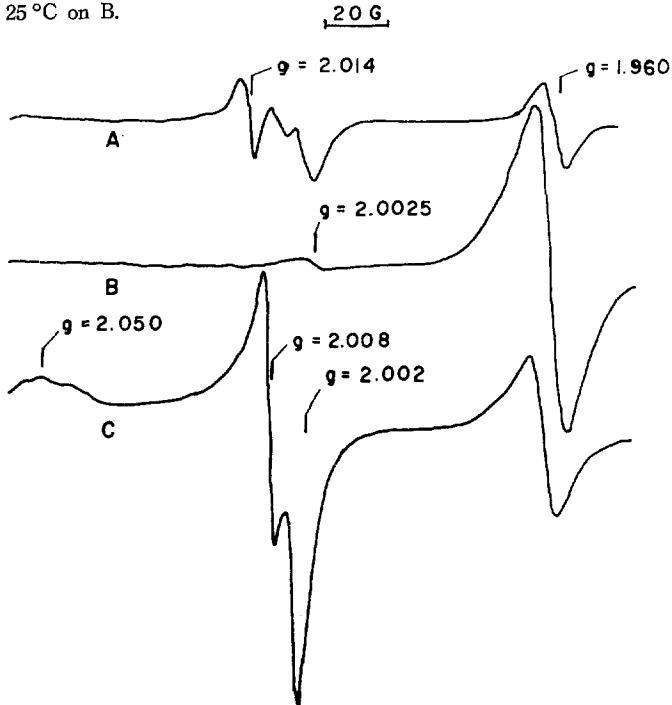


Fig. 2. EPR spectra of $\text{ZnO}-\text{O}_2-\text{C}_3\text{H}_6$ system. A: O_2 adsorbed on ZnO at 300°C , B: C_3H_6 introduced at 300°C on A, C: O_2 adsorbed at 25°C on B.

에 부착하여 얻었으며 승온율은 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 였다.

실험방법. EPR 분광법을 이용한 실험에서는 470°C , 10^{-5} mmHg 에서 20여분 배기하여 $2.1 \sim 1.9$ 의 g 값 범위에 $g=1.960$ 이외의 모든 피이크가 사라짐을 확인하고 다음과 같은 일련 과정을 따랐다 (Fig. 1, 2).

(1) 조사하고자 하는 온도($t^\circ\text{C}$)에서 10 mmHg 의 산소를 2분동안 시료와 접촉시키고 같은 온도에서 배기한후 -196°C 에서 EPR스펙트럼을 얻었다 (스펙트럼 A).

(2) $t^\circ\text{C}$ 에서 산소가 흡착된 시료를 같은 온도에서 5분간 프로필렌과 접촉시키고 2분동안 배기시켜 반응하지 않은 반응물과 탈착한 생성물은 제거한후 -196°C 에서 EPR스펙트럼을 얻었다 (스펙트럼 B).

(3) 시료를 25°C 에서 2분간 5 mmHg 의 산소와 접촉한후 같은 온도에서 배기 25°C 에서 EPR스펙트럼을 얻어 표면반응 생성물의 탈착여부를 확인했다 (스펙트럼 C).

승온탈착 실험에서는 시료를 6 ton/cm^2 의 압력으로 pellet으로 만든뒤 pyrex 반응기에 넣고, 470°C 에서 배기, 질량분석기로 CO_2 , H_2O 의 탈착이 거의 없음을 확인하고 사용했다.

3. 결과

흡착된 산소종의 EPR스펙트럼의 변화를 추적하여 프로필렌과의 상호작용을 조사했다. 25 , 100°C 에서 산소를 흡착시켰을 때 흡착종 O_2^- ($g=2.002$, 2.008 , 2.050)의 스펙트럼 그리고 $g=2.014$ 의 단일 피이크가 나타났으며 프로필렌을 산소 흡착온도에서 접촉시켰을 경

우 O_2^- 의 스펙트럼이나 $g=2.014$ 의 피이크는 없어지고 $g=2.0025$ 의 등방성스펙트럼이 보였다 (Fig. 1A, B). 그러나 $g=1.960$ 의 피이크는 변화가 없었으며 상호작용된 시료에 25°C 에서 산소를 접촉시켜도 스펙트럼은 변하지 않았다 (Fig. 1C). 200°C 나 300°C 에서도 프로필렌은 전술한 스펙트럼을 갖는 흡착종들과 상호작용, $g=2.0025$ 의 스펙트럼이 나타나고 $g=1.960$ 의 피이크가 크게 증가하였다 (Fig. 2A, B). 여기에 25°C 에서 산소를 접촉시키면 $g=2.008$, 2.002 , 2.050 의 O_2^- 스펙트럼이 보이면서 $g=1.960$ 의 피이크는 현저히 감소한다 (Fig. 2C). 이들 사실을 종합하면 프로필렌은 25°C 부터 O_2^- 그리고 $g=2.014$ 의 스펙트럼을 갖는 흡착종과 상호작용하여 200°C 에서 탈착하거나 변화하는 중간체와 300°C 에서도 변화하지 않은 중간체를 생성한다고 할 수 있다.

프로필렌과 O_2^- 의 상호작용을 확인하기 위하여 25°C 에서 산소를 흡착시킨 시료를 프로필렌과 100분동안 접촉시켰을 때 $g=1.96$, $g=2.0025$ 의 두 등방성스펙트럼이 얻어졌으며 $g=1.96$ 의 피이크는 200°C 에서 $g=2.0025$ 의 피이크는 400°C 에서 배기하면 그 크기가 줄면서 $g=1.96$ 의 피이크의 크기가 증가했다. 350°C

에서 시료에 산소를 흡착시키면 $g=2.014$ 의 피이크는 O_2^- 스펙트럼에 비해 현저히 증가한다. 이렇게 350°C 에서 산소를 흡착시킨 시료에 250°C 에서 프로필렌을 접촉시키면 $g=2.008$ $g=2.0025$ 의 등방성스펙트럼이 나타나고 $g=1.960$, $g=2.014$ 의 피이크가 커진다. $g=2.008$ 의 피이크와 변화된 $g=2.014$ 의 피크는 200°C 에서 배기하면 없어지고 $g=1.960$ 의 피이크가 커졌다. $g=2.0025$ 의 피이크는 O_2^- 와 프로필렌의 상호작용에서와 같이 400°C 에서 배기할 때 사라졌다.

전처리한 측매를 25°C 에서 $0.001 \text{ mL STP/g ZnO}$ 의 프로필렌과 15분동안 접촉 승온탈착시켰을 때 100 , 250°C 에서 봉우리를 갖는 두 프로필렌의 피이크가 나타났으며 350°C 이상에서 작은 양의 CO , CH_4 그리고 CO_2 , H_2O 가 탈착되었다 (Fig. 3). 25°C 에서 산소를 흡착시킨 시료에 $0.001 \text{ mL STP/g ZnO}$ 의 프로필렌을 15분간 접촉시키고 승온탈착했을 때는 220°C 부터 CO 의 탈착이 관찰되었으며 정량적은 아니지만 많은 양의 수소가 감지되었고 CH_4 의 탈착양이 산소를 흡착시키지 않은 앞의 경우보다 증가했다 (Fig. 4). 산소를 300°C 에서 흡착시켜 25°C 에서 $0.001 \text{ mL STP/g ZnO}$ 의 프로필렌과 15분간 접촉시키고 승온탈착했을 때는 현저히 많은 CO_2

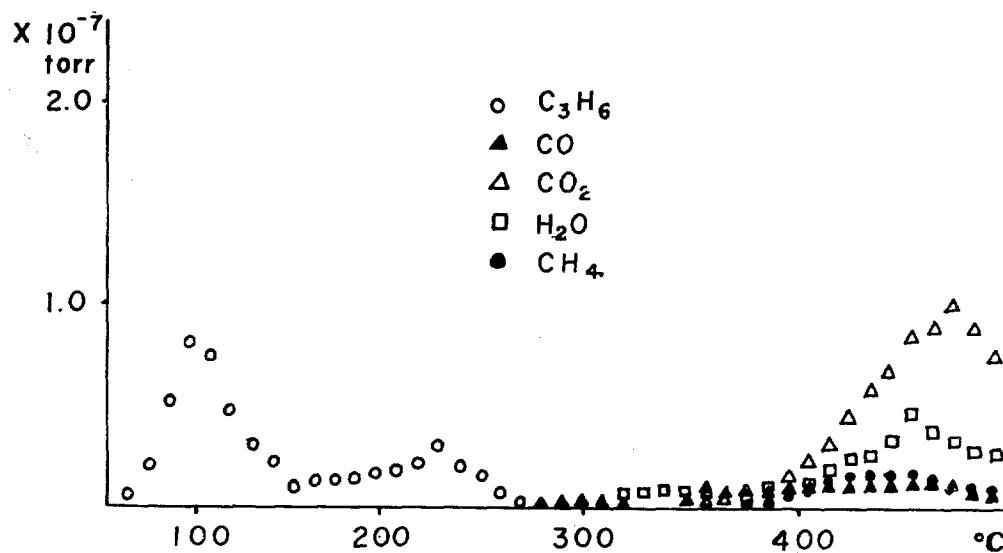


Fig. 3. TPD spectrum of $\text{ZnO}-\text{C}_3\text{H}_6$ system. Contacted $10 \mu\text{l STP C}_3\text{H}_6$ for 15 min at 25°C on ZnO .

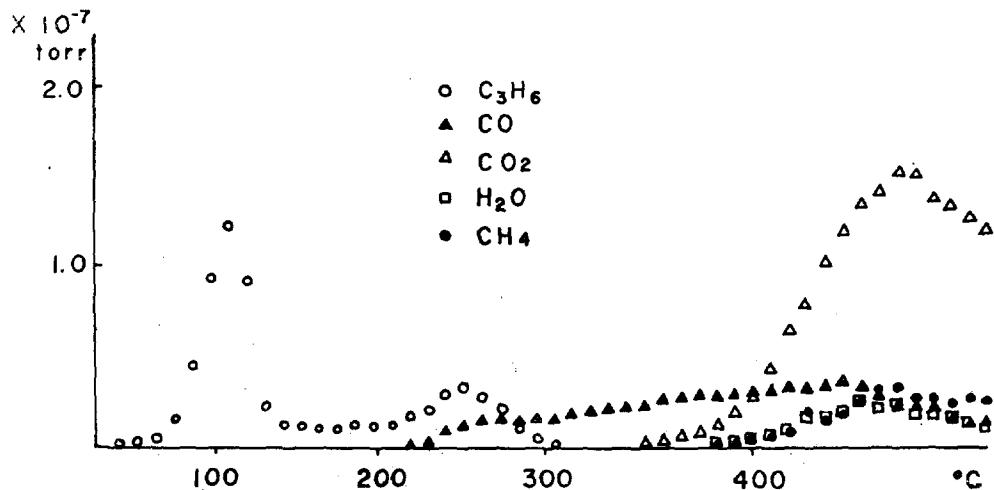


Fig. 4. TPD spectrum of $ZnO-O_2-C_3H_6$ system. Contacted 10 μl STP C_3H_6 after adsorbing O_2 at 25 $^{\circ}C$ on ZnO .

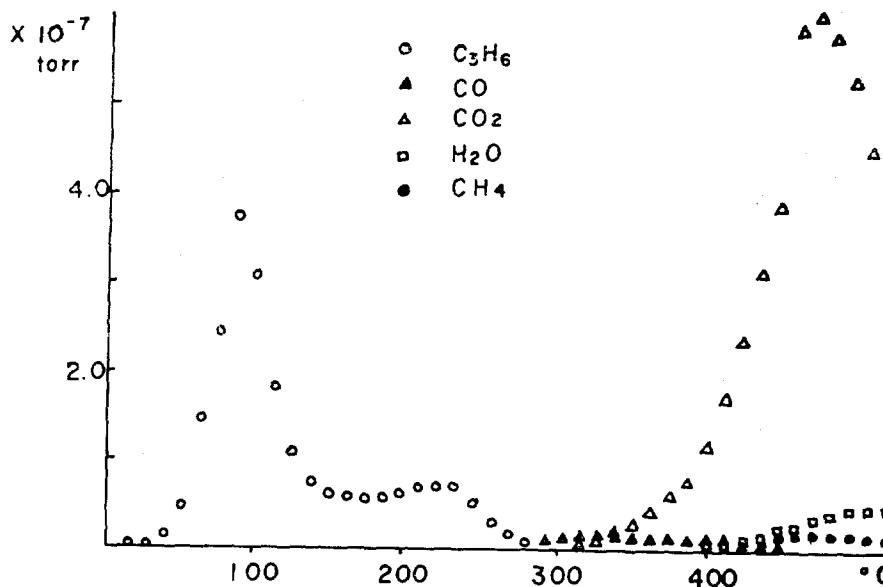


Fig. 5. TPD spectrum of $ZnO-O_2-C_3H_6$ system. Contacted 10 μl STP C_3H_6 for 15 min at 25 $^{\circ}C$ after adsorbing O_2 at 300 $^{\circ}C$ on ZnO .

가 검출되었다 (Fig. 5).

4. 고찰

EPR 스펙트럼. $g=1.960$ 의 등방성 스펙트럼은 Hausmann에 의해서 산소결합에 trap된 전자에 기인한다고 알려졌고⁷ 300 $^{\circ}C$ 에서 산소를

흡착시켜 얻을 수 있는 $g=2.014$ 의 등방성 단일 피이크는 MgO 등의 O^- 와 달리 산소원자가 F center에 trap된 전자와 상호작용하는데서 기인한다고 보고되었다.

이 O^- 는 일산화탄소, 에틸렌과 상호작용하여 $g=2.014$ 의 피이크 크기를 변화시키며 이들 흡착종은 200 $^{\circ}C$ 에서 측정표면에 전자를 되돌려 준

다. 또 O_2^- 는 100 °C에서 에틸렌과 $g=2.0002$ 의 단일 피이크의 스펙트럼을 갖는 에틸렌 산소의 중간화합물을 만든다.⁵ 결국 이런 결과들은 산소결합속의 전자가 흡착종과 상호작용하여 대칭적 단일 피이크를 준다는 것을 확인한다.

프로필렌은 산화아연 표면에서 흡착된 산소의 종류의 관계없이 $g=2.0025$ 의 단일 피이크를 보여주며 이 피이크는 400 °C에서 사라졌다. 이는 다른 연구자들이 보고한 $\pi\text{-allyl}$ dimer에 대응한다고 생각된다. (자유전자의 g 값은 2.0023으로 $g=2.0025$ 와 매우 가깝다.).^{1,2}

$g=2.014$ 의 O^- 는 프로필렌과 상호작용하여 $g=2.014$, $g=1.960$ 의 피이크를 증가시키고 $g=2.008$ 의 새로운 스펙트럼을 보여주었다. $g=1.960$, $g=2.014$ 의 증가는 에틸렌의 경우와 같이 완전산화물인 CO_2 , H_2O 가 생성되며 일부의 전자가 자유로운 상태로 되돌아감을 의미한다. $g=2.008$ 의 피이크는 아마도 표면에서 안정화된 프로필렌과 산소 한 원자의 중간 생성물의 스펙트럼에 대응하겠다.

흡착된 O_2^- 는 25 °C에서 프로필렌과 작용 $g=2.0025$ 외에 $g=1.96$ 의 대칭성 단일피이크를 보여주었다. 이 스펙트럼을 CO_2 나 H_2O 등의 완전산화물에 기인한 것은 아니며 또 $g=1.960$ 의 피이크의 증가가 없는 것으로 미루어 프로필렌과 산소의 결합 중간체의 스펙트럼이라 할 수 있다.

승온 탈착실험. Fig. 3, 4, 5에서 볼 수 있듯이 프로필렌은 100 °C와 230 °C 부근에서 두 개의 봉우리를 보여주며 그 양의 비가 2:1 정도였다. 이들의 탈착온도로부터 탈착에너지지를 계산하면 각각 4 kcal/mol, 15 kcal/mol 이어서 앞 부분에서 탈착하는 프로필렌은 물리흡착된 상태 뒷 부분에서 탈착하는 프로필렌은 $\pi\text{-allyl}$ 등 화학 흡착상태라고 볼 수 있다. Davydov 등은 헬륨기류에서 승온탈착했을 때 단일피이크 밖에 관찰하지 못했는데 이는 탈착된 프로필렌이 재흡착하기 때문인 듯하다. 산소가 흡착되지 않은 시료에 프로필렌을 접촉 승온탈착시켰을 때 400 °C 정도에서 CO_2 , H_2O 등이 생성되는 것은 소량의 프로필렌 또는 $\pi\text{-allyl}$ dimer들이 산화아

연의 격자산소와 작용하여 산화되기 때문이다 (Fig. 3).

300 °C에서 산소를 흡착시킨 시료 곧, O^- 가 흡착된 시료와 프로필렌을 25 °C에서 접촉 승온 탈착시켰을 때 300 °C 이상에서 완전산화물인 CO_2 와 H_2O 가 주로 검출되었다 (Fig. 5). 곧 O^- 가 프로필렌과 작용 CO_2 와 H_2O 를 생성했거나, 거의 완전산화에 가까운 중간체까지 변화시켰다고 할 수 있으며, $g=2.008$ 의 단일피이크에 대응하는 흡착종은 완전산화 경로의 중요한 중간체임을 시사한다.

흡착된 O_2^- 와 프로필렌을 상호작용시켜 승온 탈착했을 때는 200 °C 이상에서 CO 그리고 H_2 가 검출되었으며 온도가 상승함에 따라 CO_2 , CH_4 등이 탈착되었다 (Fig. 4). 200 °C에서 $g=1.96$ 의 피이크가 없어졌던 결과를 상기하면 이 중간체가 그대로 탈착하지 못하고 분해되어 CO, H_2 등으로 분해 된다고 볼 수 있다.

이런 반응특성은 온에서의 프로필렌의 산화반응과 다른데⁸ 이는 흡착되어 있는 산소종 O_2^- 의 공간적 배열이나 에너지준위들의 차이에 기인하리라 생각된다.⁴

REFERENCES

1. A. A. Davydov, A. A. Yefremov, V. G. Mikhlichenko and V. D. Sokolovskii, *J. Catal.*, **58**, 1 (1979).
2. B. L. Kugler and R. J. Kokos, *J. Catal.*, **32**, 170 (1974).
3. H. Chon and J. Pajares, *J. Catal.*, **14**, 257 (1967).
4. J. H. Lunsford J. P. Jayne, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1487 (1966).
5. C. S. Han and H. Chon, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 218 (1980).
6. B. L. Kugler and J. W. Gryder, *J. Catal.*, **44**, 126 (1976).
7. H. Hausmann, *Z. Phys.*, **237**, 86 (1970).
8. N. W. Cant and W. K. Hall, *J. Catal.*, **52**, 81 (1978).