

轉移金屬 陽이온을 갖인 Zeolite-Y 觸媒의 酸化作用

—일 산화탄소의 酸化反應—

李 斗 謙* · 河 白 顯* · 韓 南 淑*

Oxidation by Zeolite-Y Containing Cations of Transition Metals

—Oxidation of Carbon Monoxide—

*Doo Kyum Lee · *Baik Hyon Ha · *Nam Sook Hahn

Dept. of Chem. Eng., HanYang Univ.

Abstract

Zeolites Y ion-exchanged with cation of transition metals were tested for oxidation reaction.

For the oxidation of carbon monoxide by Zeolite Co(II)Y, Fe(II)Y, Ni(II)Y, Cr(III)Y and Mn(II)Y, rate equations obtained are as follows.

$$\begin{aligned} V_{\bar{C}O} &= k P^{1/2}_O P^0_{CO} & \text{for Ni(II)Y} \\ V_{\bar{C}O} &= k' P^{1/2}_O P^0_{CO} & \text{Cr(III)Y, Fe(II)Y, Co(II)Y} \\ V_{\bar{C}O} &= k'' P^{1/2}_O P^3_{CO} & \text{Mn(II)Y} \end{aligned}$$

Mechanism of Twigg-Redeal type which carbon monoxide adsorbs chemically and oxygen arrive on the surface as gas phase was also proposed.

Activation energies of the above transition metal Zeolites were measured at the temperature range of 200-400°C to discuss the mechanism.

1. 諸 論

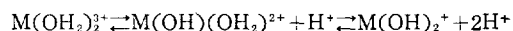
Zeolite는 SiO_2 와 AlO_2 의 四面體가 기하학적으로 배열된 結晶이며 특히 faujasite에 속하는 Zeolite-Y는 그 가 가지는 細孔이 다른 Zeolite類에 비하여 크고 큰 空洞을 가지고 있으며 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 比가 커서 熱에 대한 안정도가 높아 여러 有機反應에 유리한 조건을 구비하고 있다.

Zeolite가 觸媒로서 이용되는 이유는 그의 원래 가진 Na^+ 을 다른 2價 또는 3價의 陽이온으로 치환시킨 것이 酸性을 나타내기 때문에 이 성질을 이용하여 silica-

*漢陽工大 化學工學科

alumina에서와 같이 炭化水素反應에서 分解, 異性化, 重合 및 還元 등에 사용하며 이들 반응에 많은 연구가 되어 있고 또 産業적으로 여기에 많이 이용되고 있다.

이러한 炭化水素反應은 Zeolite가 가진 陽이온의 성질에 따라 酸性 및 酸強度¹⁾가 변하는바 이는 특히 陽이온이 알칼리 土類金屬일 경우 IR 분석에 의하면^{2,3)}, Zeolite 표면에서 다음과 같은 金屬이온의 平衡狀態가 이루어 지기 때문이다.



따라서 H^+ 의 성질은 M(알칼리 土類金屬)의 종류에 따라 변화한다. 또한 이 陽이온의 종류에 따라 空洞구조

의 기하학적 변화를 일으켜서 선택성 및 활성^{4),5),6),10)}에 많은 영향을 줌으로 양이온의 종류 및 그의 교환율에 따라 酸性도의 변화, 촉媒活性 擴散係數⁹⁾의 변화등에 관한 연구가 있다.

그런데 양이온이 轉移金屬일 경우는 반응 분위기에 따라서 d 電子의活性化로 각종 酸化-還元반응을 기대할 수 있으며 최근 이에 대한 기초연구가 활기를 띠고 행하여 지고 있다. Klier⁷⁾는 $Ni(II)Y$ 및 $Co(II)Y$ 에 대하여 양이온이 일반적 酸化-還元 분위기에서 즉 수소 및 산소중 $250^{\circ}C$ 까지도 이온상태로 안정하다는 것을 밝혔고 그 양이온의 原子價 변동에 대한 酸化-還元系를 지적하고 있다.

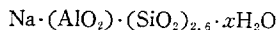
한편 Rogiuski¹⁵⁾ 등은 轉移金屬을 가지는 Zeolite에 대하여 무기화합물 즉 암모니아, 아황산가스, 산화질소, 일산화탄소 등의 메탄등 여러화합물의 산화 반응을 시도 하였으며 그의 촉媒作用을 轉移金屬의 原子價 변동에 의한 효과라고 설명하고 있다. 또 部分酸化反應으로 메탄으로부터 포르마린을 X, Y 및 mordenite의 Na-type에 의하여 얻은 예도 있다.¹⁶⁾ 그의 NaX에 대하여 CO로부터 COS¹²⁾을 얻은 예도 있으며 金屬을 담지시켜 표면적(表面積)을 이용한 예도 있다.¹¹⁾

그러나 아직 活性點의 本質에 대하여서는 확실한 파악을 하지 못하고 있다.

따라서 본연구에서는 轉移金屬의 양이온을 가지는 Zeolite-Y에 대하여 반응이 간단한 일산화탄소의 산화반응에 의하여 $Ni(II)Y, Fe(II)Y, Co(II)Y, Cr(III)Y$, 및 $Mn(II)Y$ 의 촉媒特性을 反應速度式과 活性化 Energy로 검토하고 反應機構를 가정하여 速度式을 얻은것과 비교하여 보았다.

2. 實 驗

(a) 촉媒: Zeolite NaY¹³⁾는 본연구실에서 合成한 것으로 그의 化學式은 다음과 같다.



이의 結晶度는 X-線에 의하여 순도가 높은 것임을 확인했다. 이 Zeolite NaY를 니켈 2價, 망간 2價 철 2價, 코발트 2價 및 크롬 3價의 염산염의 2N溶液으로 $80^{\circ}C$ 에서 12시간씩 5회이상 새로운 액으로 갈면서 포화이온 교환을 시켰다. 따라서 이온 교환율은 약 70%에¹⁴⁾ 달했을것으로 생각된다. 이와 같이 이온교환된 것을 $100^{\circ}C$ 의 건조기에서 건조하고 압착기로 성형, 분쇄 그리고 30~50 mesh의 크기로 하여 반응기에 넣고 $500^{\circ}C$ 에서 약 3시간 건조공기를 통하여 活性化 하였다.

(b) 實驗方法: Fig. 1과 같이 反應器는 4 mm ϕ 의 pyrex 관으로 여기에 촉媒약 0.16 gr를 넣고 소정의 반응기체 혼합물을 水滴에 의하여 흐르도록한 저장기에서 공급하며 水分을 제거하기 위하여 silica-gel 및 molecular sieve 층을 통과시킨후 소형 rotameter로 流量을 측정, 反應器로 드러가도록 하였다. 流速이 일정해지고 反應層의 溫度가 일정해진후 silica-gel과 molecular sieve 13X의 칼럼을 가진 gas chromatograph에 의하여 生性物을 分析하였다. 反應氣體混合物은 일산화탄소, 산소 및 질소의 혼합물로 산소의 分壓은 <0.25 , 일산화탄소의 分壓은 <0.05 [atm]에서 변화시

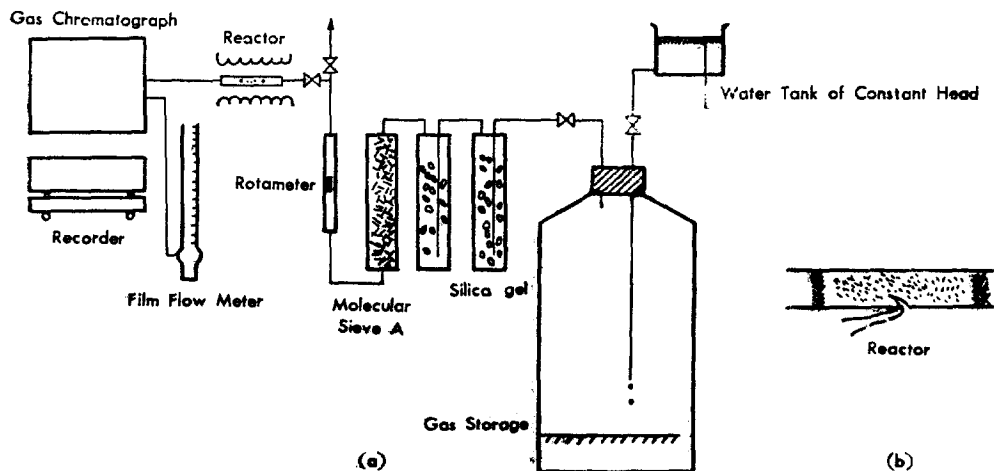


Fig. 1. Experimental Apparatus

쳤고 접촉시간은 0~1[sec] 범위에서 조절하였다. 反應層의 溫度는 層벽에 열전대를 밀착시켰다. (Fig. 1, b)

3. 結果 및 考察

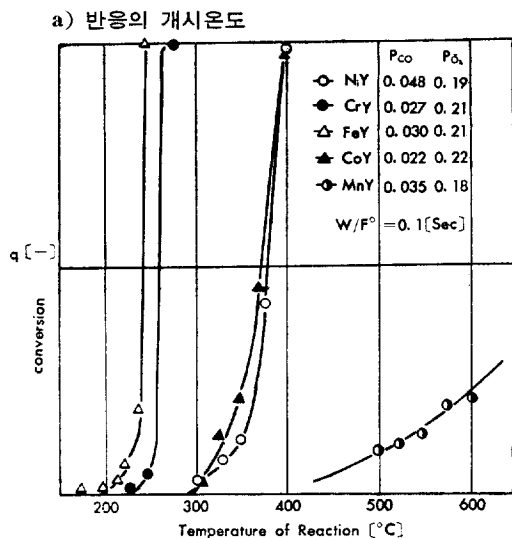


Fig. 2. Temperature Effect of Carbon Monoxidation on Zeolite

初期反應에 대한 온도의 영향을 보기 위하여 Fig. 2와 같이 반응온도에 대한 各觸媒의 轉化率을 표시하였다. 여기서 보는 바와 같이 Zeolite Co(II)Y, Ni(II)Y, Cr(III)Y, 및 Fe(II)Y는 거의 같은 특성을 보이나 Mn(II)Y는 개시온도도 높고 溫度의 의존성의 형태가 다른 것으로 보아 특성의 차이가 예측된다.

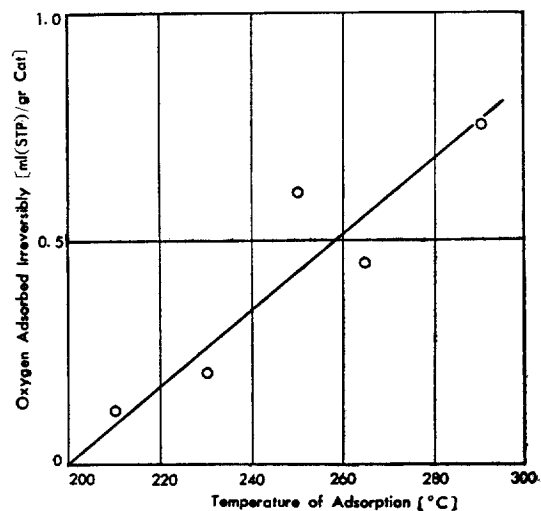


Fig. 3. Oxygen Adsorbed Irreversibly on Cr(III)Y

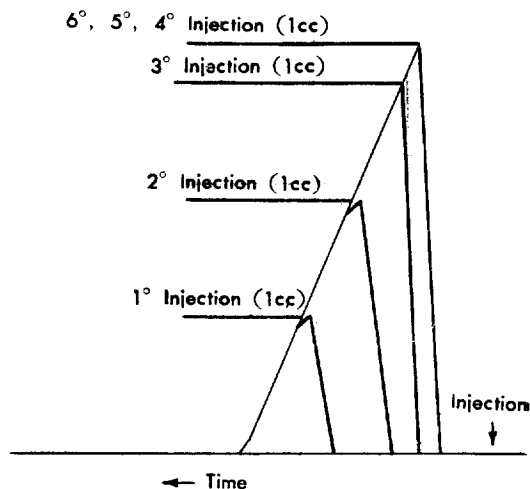


Fig. 4. Peaks of Injection of Oxygen

(b) 酸素의 非可逆吸着

Cr(III)Y의 一定量을 칼럼에 넣고 熱처리에 의하여 活性化한 후 수소기체를 200°C에서 통과하고 이어 He를 장시간 통하여 吸着된 水素를 抽出하고 이 He를 Carrier로 하여 Kiselev¹⁷⁾ 등이 非可逆化學吸着量을 測定하는데 사용한 pulse法 (Fig. 4)에 의하여 吸着量을 測定(pulse에 의한 chromatogram의 크기의 변화로) 溫度에 따라 Fig. 3에 표시하였다.

吸着量이 溫度에 따라 증가한다 이는 測定溫度 범위가 적어서 확실한 결론을 내릴 수 없었으나 非可逆吸着點이 온도 상승에 의하여 새로히 형성되기 때문이 아닌가 생각한다. 한편 일산화탄소의 경우는 非可逆吸着量을 찾을 수 없었으나 Rabo⁸⁾ 등의 實驗結果에 의하면 轉移金屬의 陽이온(Co(II)Y, Ni(II)Y)상에 적외선 진동 정도를 가지는 배위 결합을 이루는 吸着을 하며 그와 吸着은 Langmuir의 吸着式을 만족한다.

(c) 反應速度式 및 反應機構

名觸媒의 轉化率 $q[-]$ 를 접촉시간 $W/F^\circ [\text{sec}]$ 에 의하여 표시한 것이 Fig. 7, 8, 9 및 10이다.

그런데 일산화탄소의 速度式은 일반적으로 다음과 같이 표시 할 수 있다.

$$V_{CO} = k P_{CO}^a P_{O_2}^b \quad (1)$$

여기서 a, b 는 次數이고 k 는 速度定數이다. a, b 를 결정하기 위하여 速度式을 가정한 積分法 그리고 微分法을 같이 사용하였다. 우선 산소의 농도가 일정할 경우 일산화 탄소에 대하여 0次라고 하면 그의 速度式은

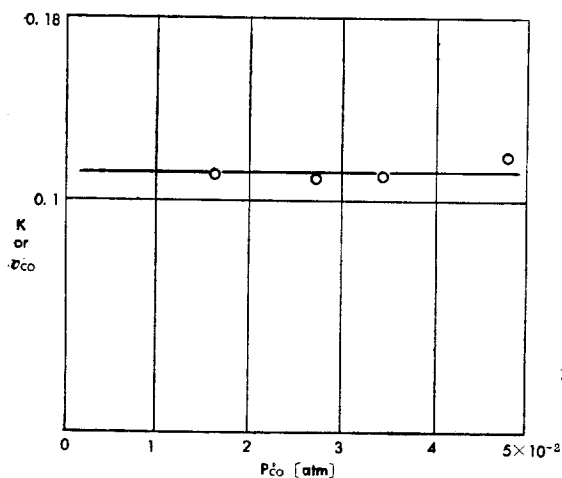
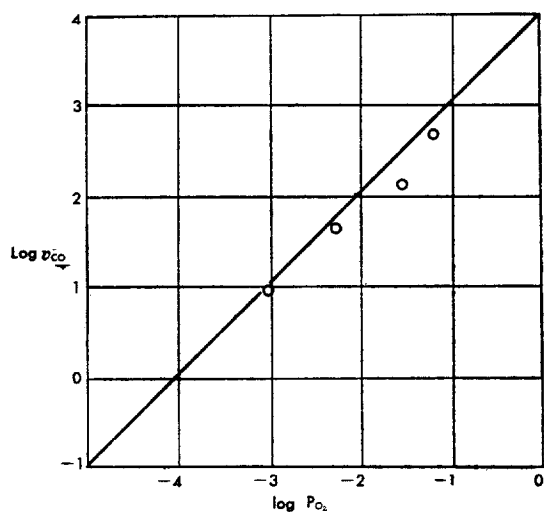
Fig. 5. Plot of Rate Equation for P°_{CO} 

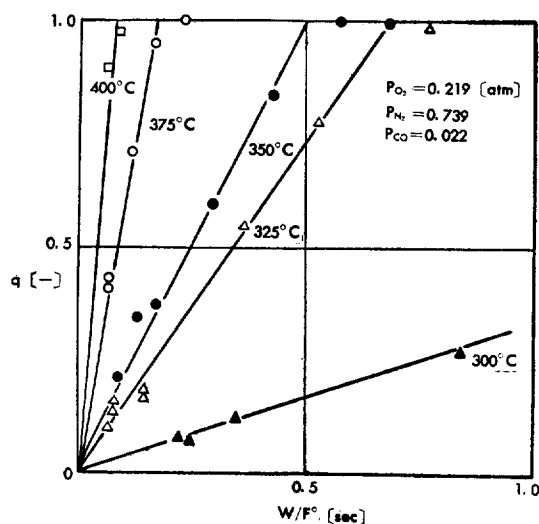
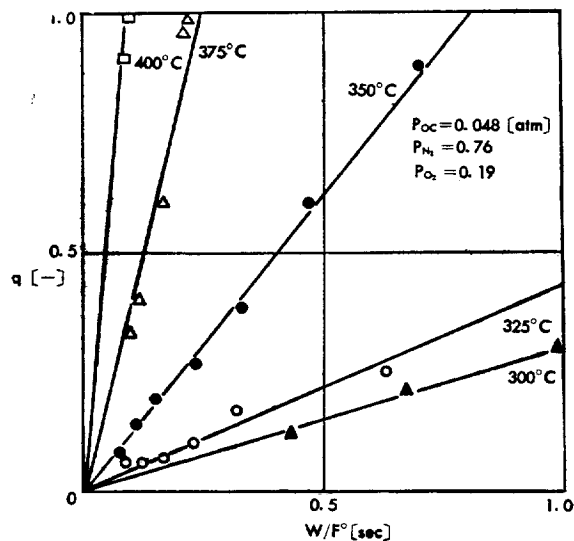
Fig. 6. Plot of First Order Rate Equation

$$V_{CO} = -\frac{dP_{CO}}{dt} = k' \quad (2)$$

이고 초기 分壓을 P°_{CO} , 轉化率을 $q = (P^{\circ}_{CO} - P_{CO}) / P^{\circ}_{CO}$ 라 하면

$$P^{\circ}_{CO} q = k' t \quad (3)$$

가 된다. 따라서 Fig. 7. 8. 9 및 10에서 보는 바와 같이

Fig. 7. Zeroth Order Plots of CO on $Co(II)Y$.Fig. 8. Zeroth Order Plots of CO on $Ni(II)Y$

$Fe(II)Y$, $Cr(III)Y$, $Co(II)Y$ 및 $Ni(II)Y$ 의 경우 (3) 式을 만족한다. 또한 이를 확인하기 위하여 $Ni(II)Y$ 의 경우 V_{CO} 를 일산화탄소의 농도에 대하여 표시한 것이 Fig. 5로 P°_{CO} 에는 관계없이 反應速度가 일정하다. 따라서 (1)式은 $V_{CO} = k'' P^{\circ}_{O_2}$ 이다. 여기서 b 를 결정하기 위하여 $\log\text{-}\log$ 좌표에 V_{CO} 를 $P^{\circ}_{O_2}$ 에 대하여 plots 하였고 그경사로 부터 $b=1$ 이 얻어졌다. (Fig. 6) 따라서

$$V_{CO} = k'' P_{CO} \quad (4)$$

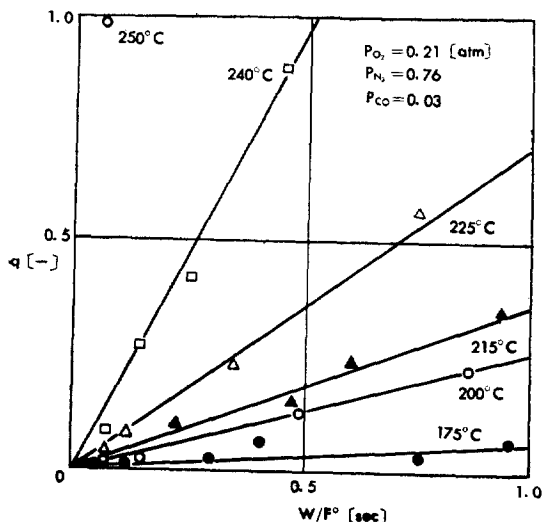


Fig. 9. Zeroth Order Plots of CO on Fe(II)Y

이며 이와 같은 方法에 의하여 各觸媒에 對하여 얻은 速度式이 다음과 같다.

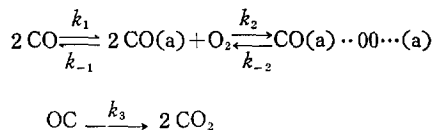
$$V_{CO} = kP_{O_2} \quad \text{Ni(II)Y} \quad (5)$$

$$V_{CO} = k_1 P_{O_2}^2 \quad \text{Cr(III)Y, Fe(II)Y, Co(II)Y} \quad (6)$$

$$V_{CO} = k_{11} P_{O_2} P_{CO}^2 \quad \text{Mn(II)Y} \quad (7)$$

한편 反應機構를 검토하기 위하여 反應 모델을 가정하고 이로부터 얻어진 속도식을 實驗式과 비교하여 보았다.

일산화탄소의 吸着이 강하게 일어나고 여기에 산소가 氣相으로 탈하여 轉移金屬이온의 원자가 변동과 동시에 반응이 진행되는 Twigg-Redeal의 과정을 가정하면 다음과 같다.



단 여기서 $k_{-2} \ll k_3$ 이고 반응은 산소의 吸着이 속도 결정단계로 생각한다. 그런데 Rabo⁸⁾의 Co(II)Y 및 Ni(II)Y 상에 CO의 吸着結果에 의하면 Langmuir 吸着式으로 다음과 같다.

$$D = \frac{n_0 D_0 K P}{1 + K P} \quad (8)$$

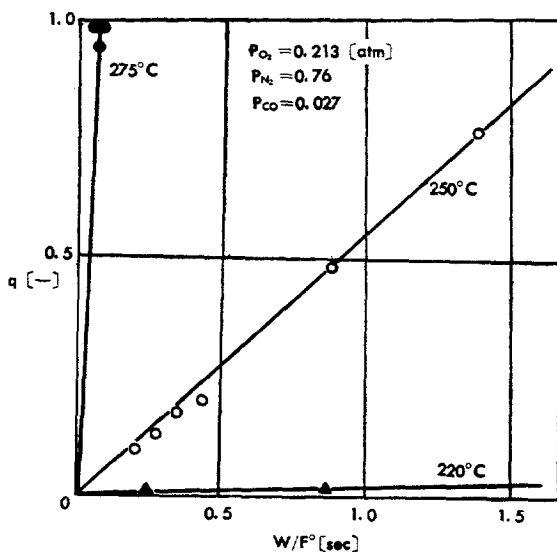


Fig. 10. Zeroth Order Plots of CO on Cr(III)Y

단 여기서 D 는 특성 band의 피크강도이며 n_0 는 유효 吸着點의 數 및 K 는 평형 정수이다. 이들 정수는 Co(II)Y 및 Ni(II)Y의 경우 Table 1과 같다.

式(8)을 $\theta_{CO} = KP/(1+KP)$ 로 표시하자.

단 $\theta_{CO} = D/D_0 n_0$ 이다.

$$\text{따라서 속도식은 } V_{CO} = k_2 \theta_{CO} P_{O_2} = k_2 P_{O_2} \frac{KP}{1+KP} \quad (9)$$

그런데 Table 1에서 보는 바와 같이 平衡定數 k 가 $1 \ll k$ 이므로 $\theta_{CO} \approx 1$ 이 되며

따라서

$$V_{CO} = k_2 P_{O_2} \quad (10)$$

가 된다. 따라서 Ni(II)Y의 실험결과와 일치하며 Cr(III)Y, Fe(II)Y 및 Co(II)Y에 관하여는 산소에 대한 次數를 결정하지 않았으나 Ni(II)Y의 경우로 보아 1차가 되리라 생각한다. Mn(II)Y의 경우는 다른 모델이 적용되리라 생각한다.

(d) 活性化 Energy

발열반응이며 정확한 溫度 測定이 힘들어 測定値에는 다소 오차가 있다고 본다. Table 2에 각촉매에 대하여 실험적으로 얻은 活性化 energy를 표시하였다.

Table 1. Experimental Results of Rabo for the Adsorption of CO (optical analysis)

Zeolites	Exchange %	K(mm ⁻¹)	D ₀	n ₀ (cc/gr)	n ₀ (sites/unit cell)
Ni(II)y	76	18.7	0.38	3.86	2.7
Co(II)y	78	103	0.612	2.36	1.6

단 D: disk sample 1 mmg(단 면적 1 cm²)당 Optical density

Table 2. Activation Energy of Carbon Monoxidation

Zeolites	Cr(III)Y	Fe(II)Y	Ni(II)Y	Co(II)Y
activation energy [kcal/mol]	68	23	30	25

Table 2에서 보면 이온상태로 존재하는 이들 양이온들이 산화물로 존재할때 얻어지는 값 (2~16 kcal/mol) 보다 상당히 크다. Fe(II)Y 및 Co(II)Y가 비교적 적은 값을 가진다.

式(10)으로부터 생각해 보면 반응은 산소의 흡착에 의하여 진행될 수 있고 또한 활성화 energy를 산소의 흡착 활성화 energy로 볼 수 있다. 즉 산소가 다다라서 흡착하면 양이온의 원자가 변동을 일으키며 동시에 반응을 이트킨다고 보면 철 및 코발트의 경우가 valance switching의 효과가 제일 클 수 있다.

觸媒活性和 電子構造 사이에 정량적 관계는 찾을 수 없으나 정상적으로 보면 d 전자가 적을수록 즉 원자번호가 적을수록 활성이 크다. (Mn(II)Y는 제외)

4. 결 과

Co(II)Y, Fe(II)Y, Cr(III)Y 및 Ni(II)Y 상에서 일산화 탄소가 산소에 의하여 산화 될 경우 Cr(III)Y 및 Fe(II)Y의 활성이 가장 크며 그의 반응개시온도는 약 200°C 이다.

반응기구는 모두 유사하며 흡착된 일산화 탄소상에 산소가 氣相으로 탈하여 전이금속의 원자가 변동을 이트키며 동시에 반응이 일어나는 Twigg-Redeard 과정이라 생각된다.

參 考 文 獻

1. 浮橋實; ゼオライトとその利用 175(1967).
2. P. B. Venuto, P. S. Landis; *Advanced Catalysis* 18, 259 (1968).
3. J. W. Ward; *J. Phys. Chem.* 72, 4211 (1968).
4. 浮橋實; ゼオライトとその利用 185 (1967).
5. H. E. Robinson, G. P. Hamner, W. F. Jr. Arey; 2^o Intr. Conf. on Zeolite (U. S. A) 607 (1970).
6. Kh. M. Minachev, Ya. I. Isakov, V. I. Garanin; *Intr. Chem. Eng.*, 7, 91(1967).
7. K. Klier; *Molecular Sieves Zeolite-I*(American Chem. Soc.) 481(1971).
8. J. A. Rabo, C. I. Angell, P. H. Kasai, V. Schomaker; *Kinetics and Catalysis (Symp. Series A. I. Ch. E. 73) Vol 63* (1967).
9. F. Wolf, F. Danes, K. Plchowski; 2^o Intr. Conf. on Zeolite (U. S. A) 661 (1970).
10. 李斗謙, 河白顯, 文世基; “화학공학” 8. 31 (1970).
11. J. N. Miale, P. B. Weisz; *U. S. P.* 3 136 137 (1964).
12. G. J. Keer; *U. S. P.* 2 983 580 (1961).
13. 南宮 寛, 河白顯; “화학공학” 7. 8. (1969).
14. R. M. Barrer, J. A. Davies, L. V. C. Rees; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 2599 (1969).
15. S. Z. Roginski, O. V. Altshuler, O. M. Uinogradova, V. A. Seleznev, and I. L. Tsitovskoya; *J. Phys. Chem. (Russ)* 196(4) 872 (1971).
16. I. P. Mukhlenov, A. R. Vilenski, A. Ya. Averbukh; *Izv. Vyssh. Vcheb. Zaved. Khim. Khim, Tekhnol* 13(11) 1936(1970)
17. L. D. Belgakova, V. L. Keibal, A. V. Kiselev; *J. Phys. Chem. (Russ)* 44(9) 1327(1970).