

CuHY 및 CuNaY型 Zeolites의 一酸化 炭素 吸着特性

南 寅 植 · 河 白 顯

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(접수 1975. 10. 21)

Adsorption Characteristics of Carbon Monoxide on Zeolites Type CuHY and CuNaY

In Sik Nam and Baik-Hyon Ha

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received October 21, 1975)

要 約

銅이온의 含量을 달리하는 CuHY 및 CuNaY 에 대한 一酸化炭素의 吸着等溫線을 0°C에서 얻었다. NaY와 HY 에 대한 일산화탄소의 吸着은 저압에서 “헨리”의식을 따랐으나 NaY에서는 나트륨이온, HY에서는 양성자가銅이온으로 交換됨에 따라 吸着特性은銅이온교환이 낮은 범위에서 “후로인드리히”식을 따르도록 변화된다.銅이온교환이 증가하면 “후로인드리히”도표는 경사가 다른 둘 또는 세개의 직선 部分을 나타낸다. 不均一 表面吸着에 대한 “크레머”의 설명방법과 “후로인드리히”식에 따라 이러한 等溫線을 解析하면銅이온 交換정도가 클때는 HY에 대하여서는 큰空洞內에 까지도銅이온이 交換될수있으나 NaY는 이것이 불가능하였다. 또한 “소다라이트” 구조내의銅이온은 CuNaY 및 CuHY에서 큰空洞내에 吸着된 一酸化炭素에 영향을 주며 이 영향은 CuNaY보다는 CuHY에서 크게 나타났다.

Abstract

Adsorption isotherms were determined at 0°C for carbon monoxide on type CuHY and type CuNaY zeolites which have various cupric ion contents. Adsorption of carbon monoxide on NaY and HY obeyed the Henry's law at low pressures. As the sodium ions on NaY and the protons on HY were replaced by the cupric ions, the adsorption characteristics were changed to follow Freundlich equation at relatively lower level of cupric ion exch-

ange. In case when the cupric ion exchange level increased further, the Freundlich plot showed two or three distinct segments of linear nature with different slopes. In view of cremer's explanation method and Freundlich equation for adsorption on heterogeneous surfaces, it may be concluded that, at higher level of cupric ion exchange, cupric ion can be exchanged even in the supercage on HY while it cannot on NaY and that the cupric ion exchanged in sodalite unit appears to have influences on the adsorption of carbon monoxide in supercage for CuNaY and CuHY. The influence was more pronounced for CuHY than for CuNaY.

1. 緒 論

Zeolite 촉매는 그가 가진 양성자에起因된 固體酸 촉매로서의 특성이외에 중요한 것은 酸化—還元作用을 갖는 점이다.

이에 대한 研究는 대부분 알칼리金屬이온을 置換시킨 轉移金屬의 陽이온을 갖는 Zeolite에 대한 것으로 이 研究의 대부분¹⁻⁵⁾은 주로 置換된 陽이온의 種類에서 어떤것이 活性과 選擇性에서 좋은지에 대한 定性的인 것이다.

그런데 그이온의 分布狀態는 그의 種類에 따라 그리고 交換率의 程度와 前處理方法에 영향을 받는다^{6,7)}.

즉, Faujasite型의 경우 1價이온인 나트륨을 2價이온으로 置換하면 金屬이온의數는 半으로 줄어들며 그의 位置도 비교적 安定한 内部의 hexagonal prism과 sodalite unite에만 대부분 자리를 잡는다. 그러나 이렇게 分子가 다다르지 못하는곳에 이온이 位置하지만 때로 吸着分子와 錯合體를 이룰수 있는 경우는 그이온의 일시적인 移動이 일어나는 경우⁸⁾도 있고 또 水素나 一酸化炭素에 의하여 溫度가 높을때는 還元이 일어나 그의 性質이 변하는 때⁹⁾도 있다.

이와같이 陽이온이 Zeolite 結晶內에서 어떻게 位置하여 그의 分布를 달리하는지 알아내는 것은 이 分野에서 매우 重要的 일이다.

本 研究에서는 近來 不飽和低級炭化水素의 酸化反應에서 큰活性을 보이는 銅이온으로 交換된 Faujasite型 Zeolite의 特性을 이해하고자 하는것이다. 따라서 NaY의 나트륨이온을 部分的으로 銅으로 교환한것과 NaY를 NH_4Y 로한후 암모니아를 銅으로 部分的으로 交換한 두계열의 촉매에 대하여 분극화가 예민한 一酸化炭素의 擬吸着等溫線을 얻고 이를 해석하여 두계열의 촉매의 銅含量變化에 따른 吸着特性變化를 알고자 한다.

2. 實驗 및 方法

2.1. 試料의 製造

화학공학 제14권 제1호 1976년 2월

가) 이온交換

原試料는 Union Carbide의 SK-40으로써 單細胞의 構造는 $(\text{NaAlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 이다. 이試料를 黃酸銅溶液의 濃度를 變化시켜 가면서 交換率을 조정 部分

Table 1. Compositions of copper ion-exchanged zeolite Y.

NaY	Y-type modified	Cu(II) exchange (mole %)	Sodium ion content (mole %)
$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	HY	0	—
	CuHY-5	5	—
	CuHY-14	14	—
	CuHY-24	24	—
	CuHY-49	49	—
	CuHY-75	75	—
	CuNaY-31	31	~69
	CuNaY-43	43	~57
	CuNaY-63	63	~37
	CuNaY-84	84	~16

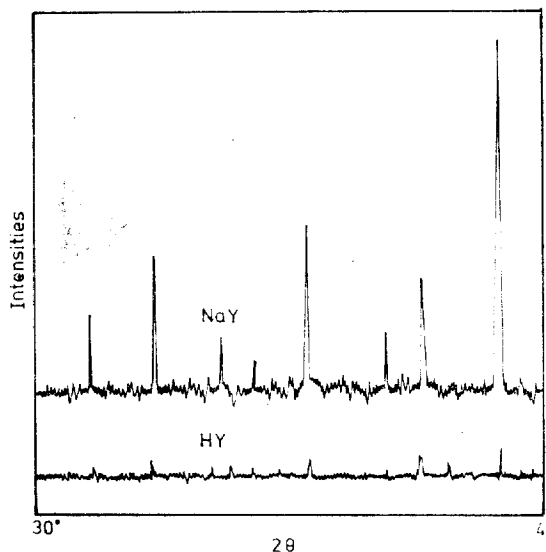


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of HY and NaY after pretreatment.

교환된 여러組成의 CuNaY를 Table 1과 같이 만들었다. 한편 따로이 原試料를 黃酸암모니아溶液으로 여러번 교환시키 NH_4Y 로 한후 CuNaY의 경우와 같이하여 이온交換率을 달라하는 CuNH_4Y 를 얻었다. 이렇게 얻어진 試料를 前處理한후 X線廻折시험을 해 본結果 Fig. 1에서 보는 바와같이 HY 試料는 상당히 結晶이 파괴되었으나 銅을 포함한 것은 結晶의 뚜렷한 缺陷을 발견하지 못했다.

나) 試料의 前處理

이온交換으로 만든 試料는 使用하기 前에 眞空下의 550°C 에서 15시간以上 脫氣시킨후 使用하였다. 따라서 脫암모니아는 420°C 程度에서 다일어나기 때문¹⁰⁾에 CuNH_4Y 의 경우는 완전히 CuHY로 되었다고 볼 수 있다.

2.2. 實驗方法

吸着裝置는 보통사용하는 一定容積에 變化되는 壓力을 읽어서 吸着量을 알수있도록 된 것으로써 使用前 排氣는 보통 10^{-3} torr 정도로 하였다.

그런데 Faujasite型이 銅이온을 포함하고 있을때 一酸化炭素가 空洞內에 存在할 경우는 이 銅이온이 空洞이외의 곳에서 空洞으로 移動할 수 있기 때문에⁸⁾ 吸着平衡點을 찾기가 힘들어 이온의 移動이 完了된후 平衡이 이루어지는 것을 기대하려면 일주일정도⁶⁾ 있어야하며 吸着過程中還元도 일어날 수가 있다⁹⁾. 그러나 이렇게 얻어진 等溫線은 항상 일정하게 기대할 수 없는 조건이며 따라서 本研究의 입장에서는 만들어진 그대로의 性質이 重要하므로 다음과 같이 擬吸着等溫線을 구했다.

擬平衡壓이 낮은 領域에서는 이온의 移動으로 인한 吸着量의 계속된 增加는 적어도 수시간內에서는 區別하기가 힘들었고 높은領域에서도 4~5시간이 지나서야 겨우 1%정도 以內에서 變하는 것을 알았다. 따라서 本實驗에서는 보통 20분정도 경과後 manometer를 읽어서 擬等溫線을 구했다. 또한 한試料에 대하여 일단 吸着에 사용한 것을 그대로 常溫에서 脫着시킨후 다시 等溫線을 얻었으나 差異를 區別할수 없었다.

3. 結果 및 考察

CuNaY 및 CuHY의 一酸化炭素 吸着等溫值를 대수를 취하여 Fig. 2.와 Fig. 3.에 나타내었다. CuNaY

와 CuHY 두경우모두 銅이온含量이 적을때는 直線을 나타내며 Freundlich식이 성립한다. 그러나 銅이온의 含量이 증가하면 두개내지 세개의 직선부분으로 等溫線이 나뉘진다.

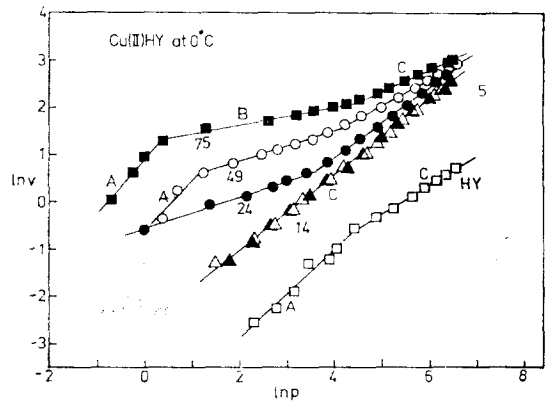


Fig. 2. Plots of Freundlich equation for carbon monoxide adsorption isotherms at 0°C on CuHY for:

■, CuHY-75; ○, CuHY-49; ●, CuHY-24; △, CuHY-14; ▲, CuHY-5.

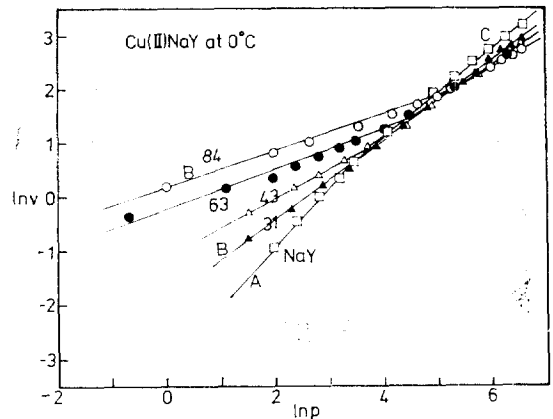


Fig. 3. Plots of Freundlich equation for carbon monoxide adsorption isotherms at 0°C on CuNaY for:

○, CuNaY-84; ●, CuNaY-63; △, CuNaY-43; ▲, CuNaY-31.

이와같은 等溫線의 형태는 보통 吸着系에서는 찾기 힘든 형태로서 CO 가 2價陽이온과 특수 相互作用(specific interaction)에 의하여 이루어지는 것으로 볼수있다.⁷⁾

지금 등온선의 해석에 앞서 Fig. 4에 나타난 Zeolite Y형의 결정構造에 대하여 생각한다 그림에서 實線은 시리카와 알미늄 원자사이를 酸素로 연결하고 있는 것이며 이 實線으로 둘러싸인 a부분이 hexagonal prism으로 위치 I에 양이온이 위치한다. 또한 b부분은 sodalite unit로서 a부분보다 공간이크나 보통 조건에서는 吸着分子가 들어갈수 없다.

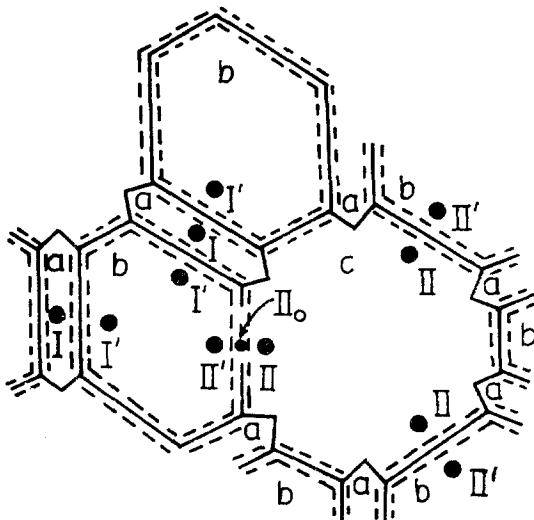


Fig. 4. Stylized projection of zeolite Y structure, showing hexagonal prisms (a), sodalite units (b) and a supercage (c), together with examples of cation sites I, I', II, II₀ and II', especially site III has not exact positions but it exists in c. ⁶⁾

이곳은 I', II'가 양이온이 위치할수 있는 곳이며 吸着分子와 직접적 相互作用을 갖일수 없다. 그러나 supercage인 C공간은 吸着空間으로 II₀ 및 II에 양이온이 위치 할수 있다. 그런데 II₀는 sodalite unit와 supercage의 경계면으로 酸素原子가 거의 감싸고 있기 때문에 결국 양이온이 위치해서 吸着分子와 직접적인 작용을 할수 있는곳은 II의위치와 위치가 일정하지 않는 III이며 그의 occupancy factor는 II쪽이 III보다크다¹⁰⁾.

이러한 不均一한 吸着空間에서 吸着이 계속되려면 supercage에 위치한 양이온 부터 우선 吸着分子가 강하게 작용하며 다음 계속해서 sodalite unit 내에 위치한 양이온의 영향을 吸着되는 분자가 supercage내에서 받으며 진행할 것이다. 특히 一酸化炭素는 정전기적 分極을 예민하게 받기때문에 등온線 자체에서도 이러한 구별이

예상된다.

等溫線의 解析 :

위에서 설명한바와 같은 不均一한 공간에서 CO와 같이 예민하게 정전기적 分極을 받으며 π -complex를 강하게 이루는 吸着等溫線은 상당한 壓力범위에서 간단한 不均一모델로 얻어지는 吸着等溫線이 성립되지 않을 것이 예상된다.

Peterson⁶⁾등의 연구에 의하면 저압에서 NaY는 CO의 吸着에서 Henry의 식이 성립했고 또한 CO분자가 여러 2價의 양이온과 特殊相互作用을 하는 부분에 대하여는 Langmuir식⁷⁾이 성립한다는 것이다. 그런데 NaY는 supercage에서 II위치에는 나트륨이 위치하나 III에는 위치 하지않는다¹¹⁾. 벤젠의 NaY상의 吸着에서도 Langmuir식¹²⁾이 성립한다.

이러한 사실은 supercage에 노출된 양이온에 대하여서는 적어도 特殊相互作用으로 吸着될 때는 均一한 吸着點의 性質을 나타낸다고 분수 있다. Langmuir式도 저압에서는 Henry의 式에 근사되기때문에 강한 吸着이며 등溫線의 低壓部分이 Henry式을 따르면 Y型 Zeolite에서 supercage에 위치한 양이온의 영향이라고 생각해 볼수 있다.

한편 不均一表面상의 吸着等溫線에 대한 Cremer의 해석방법¹³⁾을 간단히 검토하자. 지금 吸着點의 에너지의 세기가 서로다른 A, B, C 세개의 吸着點이 한평면에 혼재할 경우 우선강한 A 吸着點부터 吸着이 일어나며 Henry 式을 따른다면 Fig. 5에서 처럼 기울기가 1보다 작은 직선으로 나타난 선이 된다.

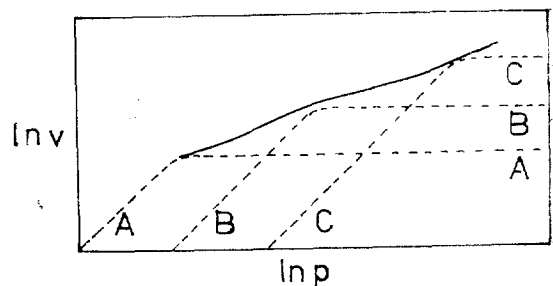


Fig. 5. Cremer's explanation for adsorption isotherm of heterogeneous surface.

그런데 만일 이 흡착점이 A의 농도가 크면 초기경사는 1에 가까운 직선부분이 상당한 압력범위에서 생길수 있고 이런경우는 두개의 직선부분으로 등온선이 나뉘어 질 수 있다.

한편 Freundlich式은 Roginsky¹³⁾에 의하면 다음과 같이 구해진다.

즉 不均一吸着點의 에너지 E 가 지수분포함수

$$f(E) = ce^{-E/E_m}$$

를 따르는 에너지 분포로 되었다고 가정했다. 또한 각 흡착점은 Langmuir式

$$\theta(E) = a_0 e^{E/RT} p / (1 + a_0 e^{E/RT} p)$$

에 의하여 흡착이 일어난다고 하면 전피복율 θ 는 다음 식에 의하여 얻어진다.

$$\theta = \int_{-RT \ln a_0 p}^{\infty} f(E) \theta(E) dE$$

여기서 $\theta=0$ 일때인 최저에너지 E 를 $-RT \ln a_0 p$ 로 놓은 것이다. 뒷식을 $1 < a_0 e^{E/RT} p$ 인 근사조건에서 적분하면

$$\ln \theta = -\frac{RT}{E_m} \ln P + C$$

$\theta=1$ 일때 평형압을 P_0 로 놓으면

$$\ln \theta = -\frac{RT}{E_m} \ln (P/P_0)$$

의 Freundlich式이 구해진다. 따라서 일반적 표현인 $\theta = kp^{1/n}$ 에서 지수 $\frac{1}{n}$ 은 RT/E_m 로서 吸着溫度和 표면 에너지에 따라 결정된다. 各吸着點이 Langmuir式을 따른다고 가정했으므로 결국 국제성 吸着이며 열에너지 RT 는 E_m 보다 작아야 하며 따라서 $\frac{1}{n}$ 도 1보다 작아야 한다.

따라서 Freundlich式이 성립하면 지수함수의 에너지 분포를 가진 不均一 表面의 吸着이다. 그러나 E 가 불연속적인 몇개의 에너지분포로 이루어진다면 Freundlich도표가 몇개의 直線部分으로 나뉘어야 한다.

지금 Table 2에 Fig. 3 및 Fig. 4의 等溫線의 직선 부분의 기울기를 나타내었다. 그리고 편의상 그림에서 직선부분을 A, A', B, B', C 및 C'로 구분해 놓았다.

Table 2. Exponents, $1/n$, of Freundlich equation.

CuHY	A	B	C	CuNaY	A'	B'	C'
HY	1.0	—	0.6	NaY	1.0	—	0.8
CuHY-5	—	—	0.8	CuNaY-31	—	—	0.73
CuHY-14	—	—	0.8	CuNaY-43	—0.55	0.68	
CuHY-24	—	0.33	0.75	CuNaY-63	—0.33	0.62	
CuHY-49	1.2	0.33	0.54	CuNaY-84	—0.31	0.51	
CuHY-75	1.2	0.19	0.48				

Cremer의 설명 방법과 吸着點의 세기의 지수분포를 가정한 Freundlich式을 생각하면 구해진 CuHY 및 CuNaY의 CO의 吸着等溫線은 다음과 이갈 생각할 수 있다.

CuHY: 銅이온을 포함하지 않는 HY는 두개의 직선

부분으로 되어있으나 저압의 직선부분은 $\frac{1}{n}$ 이 1.0으로 Henry의式을 따르나 CuHY-5 및 CuHY-14는 銅이온으로 인하여 $\frac{1}{n}$ 이 1보다 적어진 0.8로서 그 값이 적어지서 Freundlich式이 성립한다. 그런데 CuHY-24에서는 두개의 직선 그리고 CuHY-49부터는 세개의 직선부분으로 나뉘어진다. 즉 銅이온이 증가함에 따라 低壓部分의 等溫線의 경사가 적어지는 直線部分이 생기고 交換率이 49%부터는 기울기가 1에 가까운 直線部分이 더 낮은 압력부분에 생긴다.

그런데 이러한 直線部分의 기울기는 A部分것을 제하고는 모두 銅이온 함량이 증가하면 감소하고 있다. 그런데 A에 해당하는 吸着點은 $\frac{1}{n}=1.2$ 로서 CuHY-45나 CuHY-75에서 모두 같은 값이며 저압部分이고 1에 근사한 것으로 보아 이는 supercage에 位置한 銅이온의 영향을 받는 吸着部分으로 생각된다. B部分의 경사는 銅이온의 함량증가에 따라 감소한다. 그리고 그 값은 0.3~0.2이며 1보다 적다. 따라서 이 부분은 sodalite unit에 존재하는 銅이온의 영향이 작용되는 等溫線部分으로 볼 수 있고 C의 直線部分은 A, B점이 CO에 의하여 피복된 후 그의 作用이 약화된 구조의 吸着點에 기인된 部分으로 볼 수 있다. 이때도 기울기가 銅이온의 含量에 따라 감소하는 것으로 吸着點은 구조상이나 空間吸着이므로 銅이온의 영향이 미치는 것이다.

CuNaY: NaY의 等溫線이 두개의 直線部分이나 그의 기울기가 각각 1.0 및 0.8로서 低壓部分에서 HY 때와 같이 Henry式이 성립한다. 그러나 銅이온으로 交換됨에 따라 Freundlich지수 $1/n$ 은 감소하며 B'의 경우 0.3~0.5사이로 1보다 적으며 CuHY에서의 B부분과 같은 종류의 不均一 吸着點이라고 생각된다. 그런데 CuHY-75와 CuNaY-85의 B 및 B'部分의 吸着量을 비교해보면 CuHY-75가 CuNaY-85보다 약 3배가량 큰 것으로 CuHY-75는 低壓部에서 CO와 特殊相互作用을 하는 銅이온이 있다는 것을 말한다. 따라서 CuNaY는 CuNaY-85까지도 supercage에 銅이 위치한다고 생각되지는 않는다.

結 論

銅이온을 포함하지 않는 NaY 및 HY에 CO의 吸着은 低壓部分에서 Henry의式을 따른다. 그러나 銅이온의 함량이 증가하면 Freundlich式이 성립하며 그의 지수

$1/n$ 이 1에서부터 어긋나 감소하며 계속증가하면 CuNaY에서는 2개 그리고 CuHY에서는 3개의 直線部分으로 나뉜다. 이에 대하여 Cremer의 等溫線에 대한 설명 방법과 Freundlich도표에 의하면 CuHY에서는 교환율 약24%로부터 sodalite unit내의銅이온도 supercage에 吸着된 CO分子와 作用하며 약49%이상에서는 supercage에 노출되기 시작하여 吸着分子와 직접작용한다.

그러나 CuNaY에서는 CuHY와는 달리銅이온의 含量이 커도 supercage에는銅이 위치하지는 않으나 sodalite unit내의銅이온의 含量증가는 supercage에 吸着된 CO의 영향을 증가시켰다.

사용기호

v	CO의 吸着量 [cc(STP)/gr solid]
p	擬平衡壓 (mmHg)
E, E_m	吸着에너지 및 분포의 최대점의 에너지 [kcal/mole]
R	기체상수
θ	吸着의 퍼복율 (-)
T	吸着溫度 (°K)
$f(E)$	吸着點의 에너지 분포함수
$a_0, k, \frac{1}{n}$	상수

參 考 文 獻

1. S. Z. Roginski, O. V. Altshuler, O. M. Uinograd-

- ova, V. A. Seleznev and I. L. Tsitovskoya, *J. Phys. Chem. (Russ)*, **196**(4) (1971), 872.
2. I. Mochida, S. Hayata, A. Kato and T. Seiyama, *J. of Cat.*, **19**(3) (1970), 405.
3. I. Mochida, S. Hayata, A. Kato and T. Seiyama, *J. of Cat.*, **23** (1971), 31.
4. D. K. Kee, B. H. Ha and N. S. Hahn, *Hwahak Konghak*, **10**(1) (1972), 27.
5. T. Kubo, T. Hino, H. Tominaga and T. Kunugi, *J. Jap. Chem. Soc.*, (1973), 2257.
6. T. A. Egerton and F. S. Stone, *Trans. Faraday Soc.*, **66** (1970), 2364.
7. T. A. Egerton and F. S. Stone, *Trans. Faraday Soc.*, **69** (1973), 22.
8. P. Gallezot, Y. Ben Taarit and B. Imelik, *J. of Cat.*, **26** (1972), 295.
9. C. M. Naccache and Y. Ben Taarit, *J. of Cat.*, **22** (1971), 117.
10. I. E. Maxwell and J. J. de Boer, *J. C. S. Chem. Comm.* (1974) 814.
11. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieve", p. 100, Wiley-Interscience New York, 1974.
12. B. H. Ha, D. Barthomeuf and Y. Trambouze, *J. de Chim. Phys.*, **70** (1973), 463.
13. D. M. Young and A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", p. 232, Butterworth & Co., London, 1962.