

CuHY 및 CuNaY 型 Zeolite 觸媒에 의한 一酸化 炭素의 酸化

南 寅 植 · 河 白 顯

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(접수 1975. 10. 21)

Oxidation 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

화우자싸이트형 제올라이트, CuHY와 CuNaY 에 대한 일산화탄소의 촉매산화활성을 제올라이트내의 2價銅 이온의 양을 변화시키며 구했다. CuHY에 대하여서는銅이온 42% 교환점에서 현저한 酸化活性의 증가가 있었으나 CuNaY에는 그러한 現象이 없었다. 그러나 후자의 경우는 온도가 350°C 정도 상승했을때 같은정도의 교환점에서 산화활성의 최소점이 있었다.

二價銅이온이 42%이하이고 온도가 270°C 보다 낮은 범위에서는 CuHY와 CuNaY의 활성화에너지가 각각 6 및 20 Kcal/mole이었다. 그러나銅이온의 교환이 42%를 넘어서면 활성화에너지의 이러한 현저한 차이는 없어지고 12 Kcal/mole가 되었다. 이는銅이온만의 효과때문으로 생각된다. 270°C보다 반응온도가 크면 CuHY에 대하여는 전환율이 1에 가까워지 활성화 에너지의 測定이 불가능 하였으나 CuNaY에 대하여서는 이보다 낮은온도에서 구한 20Kcal/mole 와 같은 값을 나타내며 이는銅이온함량에 무관하다. 따라서 온도상승으로銅이온보다 나토리움 이온의 영향이 커지기 때문이다.

Abstract

Catalytic oxidation activities of carbon monoxide on faujasite zeolite, CuHY and CuNaY, were measured by controlling cupric ion exchange level in the zeolite. A significant increase in the oxidation activity was observed to occur at 42% cupric ion exchange level on CuHY, but this was not the case with CuNaY. Nevertheless, in the

latter kinetics, there appeared a minimum oxidation activity at the same ion exchange level when temperature was raised up to 350°C. In the cupric ion exchange level below 42% and the temperature range lower than 270°C the activation energy of the kinetics on CuHY and CuNaY showed 6 and 20 Kcal/mole respectively. However, as the cupric ion exchange level increased beyond 42% such a distinguishable difference in activation energy between two solids disappeared giving the value of 12 Kcal/mole. It is probably due to only the effect of cupric ion under these circumstances. In the temperature range higher than 270°C the activation energy on CuHY could not be measured due to complete conversion of reactants but on CuNaY revealed the same value of 20 Kcal/mole as that observed in the lower temperature range, independent of the cupric ion exchange level. This implies that the influence of sodium ion became prevailing over the cupric ion.

1. 緒 論

轉移金屬을 갖는 Y型 Zeolite가 酸化作用을 할때 그 가 갖는 活性點에 대하여는 전체적으로 보아 아직 分明하지 않은 점이 많다.

Naccache¹⁾, Richards²⁾등에 의하면 銅(II)이온의 電子移動의 結果라고 지적하고 있는데 그증거로는 CO에 의하여 $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ 로되며 構造酸素上에서 CO^+ 이 形成된 후 構造酸素의 缺陷點을 만들어 CO_2 를 形成한다는 것이다. 그리고 CO가 低位로 交換된 内部銅이온을 移動시킬수 있기때문에 이런점에 유의해야 한다고 지적하고 있다.

한편 Mochida³⁾등은 轉移金屬이온의 共與 π 結合形成의 尺度가 되는 parameter $Y=10^{(I_n/I_{n+1})}(r/n^{1/2})$ 을 사용하여 단순히 각종最大交換의 轉移金屬의 Y에 따라 變化하는 活性를 검토했다. 여기서 I_n 및 I_{n+1} 은 n 번 및 $n+1$ 번의 이온화포텐셜, r 은 이온반경 그리고 n 는 형식전하수이다. 그런데 活性와 Y사이의 直線관계가 있다고한다. 그러나 여기서는 각종이온의 構造內에서의 分布가 확실하지가 않아 그 意味에서 문제가 있다고 보여진다.

또한 Minachev⁴⁾는 銅이온의 交換時 構造酸素가 315°C 以上에서는 移動性이 測定可能했고 O^{18} 과의 交換反應에서는 銅이온 交換率42%以上에는 活性化에너지가 45에서 23 Kcal/mole로 갑자기 떨어지는 것을 관찰했다. 즉 이는 이온의 構造內에서의 分布와 그의 含量이 重要한 意味를 가짐을 말해주고 있다.

本 研究에서는 低級炭化水素의 酸化反應에서 活性이 비교적 큰 銅이온으로 交換된 Faujasite 觸媒에 대하여 이것이 나트륨이온을 포함하는 때와 포함하지 않을 때 어떤 차가 생기며 銅이온의 含量變化에 따라 그의 活性이 어떻게 변화하는지를 反應이 간단한 一酸化炭素의 酸化反應을 통해서 그의 電子移動機構 및 銅의 結晶內에서의 位置를 어떻게 함께 說明할수있는 것인가

지를 알고자한다.

2. 實 驗

2.1. 試 料

사용된 觸媒試料는 吸着⁵⁾에 사용한 그대로이며 CuHY의 나트륨을 포함하지 않는 것과 CuNaY의 두系列의 觸媒이다.

2.2 前處理

本 研究에서는 소정의 觸媒를 一定量 秤量하여 소형 초자관 (4 mmφ)에 100mg정도씩의 試料를 넣고 건조 공기를 통하면서 550°C에서 약15시간 以上씩 처리하여 사용했다.

2.3. 實驗方法

反應物을 연속해서 통하며 反應을 일으킬 때는 銅이온의 移動이 수반될 우려가 있기때문에 pulse로 試料를 注入할수 있도록하여 gas chromatograph의 分離管앞에 反應器를 設置한 micro 反應裝置를 使用하였다. carrier gas로는 反應溫度가 높을경우 2價의 이온이 CO에의하여 1價로 반응도중 이루어지는것을 방지하기위하여¹⁾ 酸素를 사용하였으며 反應物인 一酸化炭素를 反應器앞에 注入하고 反應生成物이 分離管에서 分離검출되는 것을 기록, 이로부터 轉化率을 算出하였다. 또한 이와같은 경우에는 一酸化炭素가 酸素에 회색되며 反應器에 들어간다. 즉 酸化反應은 발열반응이므로 一酸化炭素의 分壓이 크면 觸媒內部에서 생기는 온도상승으로 인한 誤差가 많이 介在될수 있으나 本實驗裝置에서는 이러한 점들을 피할수 있었다.

3. 結果 및 考察

3.1. 反應速度式

反應器가 gas chromatograph에 연결된 microcatalytic reactor 이다. 따라서 분자수가 變하는 反應에 대하여서는 反應速度가 壓力의 影響을 크게 받기때문에 여기서는 촉매용적을 변화시키며 속도식을 검토하여 一酸化 炭素에 대하여 1次反應임을 확인했다.

3.2. 이온交換에 의한 活性의 變化

CuHY에 대하여서는 120°C와 200°C, 그리고 CuNaY에 대하여는 200°C, 250°C 및 350°C에 대한 속도정수를 위하여 Fig. 1-a, b에 나타내었다. CuHY에 대하여서는 約 42%교환에서 절점이 있으며 이 이하에 대하여서는 約 400~500°C 까지도 活性이 없다.

그러나 CuNaY는 200°C까지는 CuHY-84 까지도 活性이 없으며 200°C정도 이상이되어야 비로서 活性이 나타나며 銅이온의 影響은 CuHY 觸媒에 비해 뚜렷하지 않다. 그러나 溫度가 300°C 이상이 되면 오히려 42%근처에서 極小點이 생긴다.

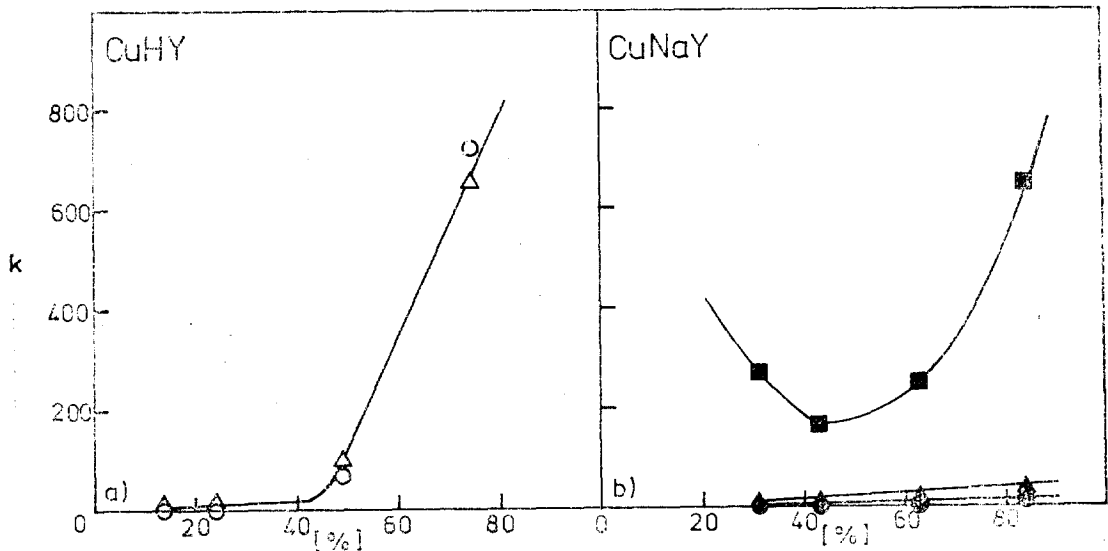


Fig. 1. a) Rate constants for the variation of ion-exchange level on CuHY for:

○, 200°C; △, 120°C (values of ordinate are one tenth of these).

b) Rate constants for the variation of ion-exchange level on CuNaY for:

●, 200°C; ▲, 250°C; ■, 350°C.

이 結果는 反應이 銅이온의 電子移動에 의한 機構를 따른다고 생각하면 CuHY와 CuNaY구조내에서 銅이온이 위치하는 것이 서로 달라서 反應分子와의 作用이 틀려지기 때문이라고 생각된다. 즉 CuNaY의 경우는 反應分子가 들어가는 supercage 내에는 銅이온이 위치하지 않아서³⁾ 전하이동의 지향이 크게되며 온도가 270°C 정도 이상 상승함에 따라 나트륨과 銅이온의 影響이 구별 되어 나타나는 것은 상승된 온도에 의하여 나트륨은 나트륨대로 산화활성을 나타내게 되며 銅이온은 sodalite unit내에서 影響을주는 효과 때문이라고 생각

된다. 그러나 CuHY의 경우는 이온교환 42%정도에서 活性이 급상승하는 것은 supercage에 銅이 位置함으로써 直接 작용하기 때문이다.

3.3. 活性에 대한 온도의 影響

지금 Fig. 3에 Fig. 2-a, b의 Arrhenius 도표로부터 활성화에너지를 구하여 나타내었다. 여기서 보면 우선 CuHY에서는 銅이온의 함량에 따라 같은 온도인데도 活性에 큰 차이가 있으나 CuNaY에서는 별차이가 없다.

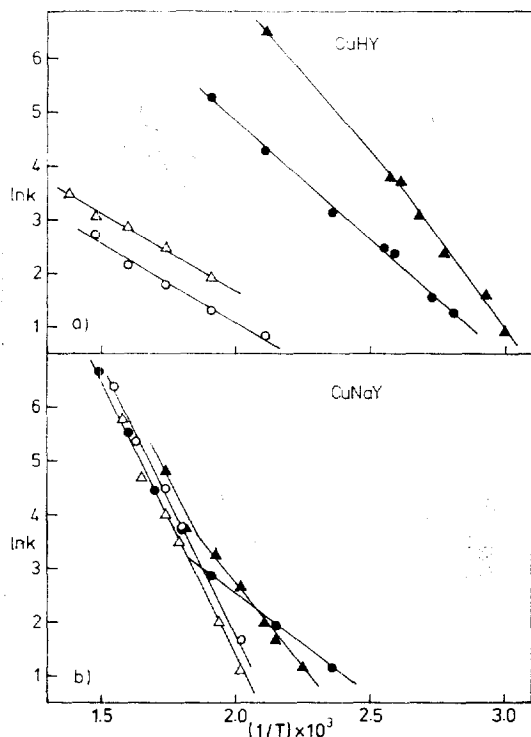


Fig. 2. a) Arrhenius plots on CuHY for:
 ▲, CuHY-75; ●, CuHY-49; △, CuHY-24; ○, CuHY-14.
 b) Arrhenius plots on CuNaY for:
 ▲, CuNaY-84; ●, CuNaY-63; △, CuNaY-43; ○, CuNaY-31.

또한銅이온의含量이 적을 때에는 CuHY보다 CuNaY 쪽이 활성이 크다. 이는 결국 CuNaY에 나트륨이온의 영향이라고 볼수 있다⁶⁾ 온도가 약 270°C ($1/T=1.85 \times 10^{-3}$) 이하에서는 42% 교환에서 그 값에 큰변화가 있으며 CuNaY의 경우는 이 조성이하에서는活性化에너지가 상당히 크나 이 이상에서는 급격히 떨어진다.

한편 CuHY의경우도 마찬가지로 42%이하에서 다소 낮고 42%이상으로銅含量이 커지면 12 Kcal/mole로 CuNaY-84와 같은 값을 갖는다. 그런데 그림에서 보는 바와같이 CuNaY-63과 CuHY-49가 각각 7 및 8 Kcal/mole의 값을 갖는 것은 이 영역이銅이온의 효과가 뚜렷해지는데까지의 표면특성의 전이역으로 보인다.

따라서銅이온의交換 42%以下에서는 CuHY와 CuNaY의活性化에너지가 크게差異가 있는 것은 나트륨이온과水素이온을 포함한 구조사이의 근본적인 차이에 기인된 것으로 볼수있으며陽이온이構造에存在할 때 一般的으로構造가安定한 것을 생각하면 나트륨

의 존재가構造酸素에安定성을 증가시켰기 때문이라고 볼수있다.構造酸素가反應에 관여 하기때문에 이領域에서는 반응에대한銅이온의 영향은 거의 없는 것이라고 보아야 할 것이다. 그러나 일산화탄소 흡착결과에서 보면⁵⁾銅이 sodalite unit에서도 supercage에 흡착된 CO에 영향을 주고있다. 그런데도 낮은온도 범위에서 CuNaY내銅이온의含量이 크면活性化에너지가 CuHY와 거의 같게 되는 것은 저항은 크더라도銅이온의電子이동의 기구를 따른다고 생각된다. 그러나온도가 상승하면 오히려銅이온의 영향보다는 나트륨이온의 영향이 커져서活性化에너지는 상승한다. 즉 이 20 Kcal/mole의 활성화 에너지는 활성점이 나트륨인 것이다.

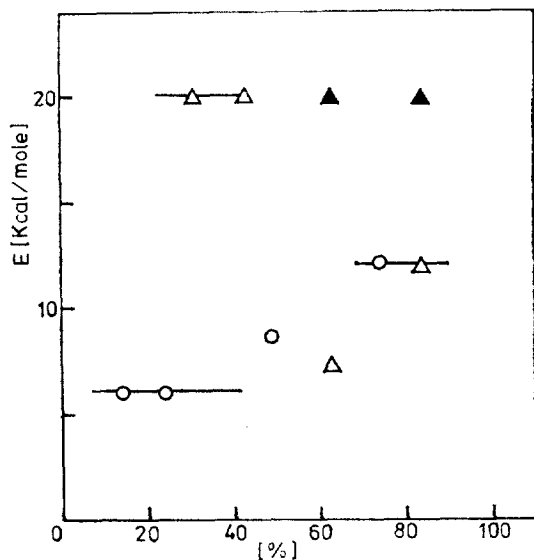


Fig. 3. Activation energies for the variation of ion-exchange level for:

○, CuHY; △, CuNaY ($t < 250^\circ\text{C}$);
 ▲, ($t > 250^\circ\text{C}$)

Minaechv⁴⁾의 研究에서보면 약42%양이온 교환에서酸素의 同位元素 O^{18} 과構造酸素의 交換反應의活性化에너지가 45에서 23 Kcal/mole로 급격히 떨어지는 것을 관찰했다. 따라서 이 결과를 보면銅이온 42%가 나트륨을 포함하던지 수소이온을 포함하던지 低溫反應이銅이온에 의한電子移動機構를 따르게 된다는 것은 흥미있는 현상이다. 따라서炭化水素의酸化反應에서는 이두계열의觸媒가活性和選擇性에서 차이가 현저하게 일어날 것이 기대된다.

4. 結 論

CuHY와 CuNaY 두계열의 觸媒는 특성에서 뚜렷이 차이점이 있다. 즉 CuHY에서는 銅함량이 크면 super-cage에 銅이온이 위치하며 CuNaY보다 활성이 컸다. 그러나 銅이온 42%이상 교환된 것에 대하여서는 CuNaY쪽이 活性은적으나 低溫에서는 모두 銅의 電子移動에 의한 反應機構를 따른다고보며 42%이하에서는 CuNaY는 나트륨이온이 活性點이며 그의 活性化에너지가 20 Kcal/mole이었다. 그러나 나트륨 이온이 없는 CuHY는 活性化에너지가 6 Kcal/mole로 적었다. 즉 銅이온함량 42% 交換에서 Minachev가 관찰한 것과 같이 構造酸素의 交換反應의 活性化에너지가 크게 變하는 것과 관계가 있다면 이는 CuNaY의 경우이며 CuHY의 경우는 특성이 다르다는 것을 알수 있다.

따라서 轉移金屬을 포함하는 Faujasite型 Zeolite를 酸化反應에 利用하려 할때는 알카리金屬이온은 格子로부터 미리 제거하는 것이 選擇性에서는 몰라도 우선 性活에서 좋음을 알았다.

參 考 文 獻

1. C. M. Naccache and Y. Ben Taarit, *J. of Cat.* **22** (1971), 171.
2. J. T. Richardson, *J. of Cat.* **9** (1967), 162, 172.
3. I. Mochida, S. Hayata, A. Kato and T. Seiyama, *J. of Cat.* **23** (1971), 31.
4. G. V. Antoshin, Kh M. Minachev, E. N. Sevastjanov, D. A. Kondratjev and Chan Zui Newy, "Mol. Sieve Zeolite," *Advan. Chem. Ser.*, 101 A. C. S. (1971), 151.
5. I. S. Nam and B. H. Ha, *Hwahak Konghak* **14** (1976), 25.
6. I. P. Mukhlenov, A. R. Vilenski and A. Ya Averbukh, *Izv. Vyssh Vcheb. Zaved Khim. Khim. Tekhnol* **13** (1970), 1936.

