

## Cu-ZSM-5 촉매를 이용한 일산화질소 분해반응에서 촉매의 활성저하에 대한 연구

박달령, 박형상  
서강대학교 화학공학과

### A Study on the deactivation of Cu-ZSM-5 in the Catalytic Decomposition of NO

Dal-Ryung Park, Hyung-Sang Park  
Department of Chemical Engineering, Sogang University

#### 서론

지금까지 보고되고 있는 NO<sub>x</sub> 분해에 높은 활성을 나타내는 촉매로는 Cu-ZSM-5, Ag-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>/MgO 등이 있고 이들은 500, 600, 700, 800 °C에서 각각 최대의 활성을 나타내는 것으로 보고되어 있다.<sup>(1)</sup> 이 중 Cu-ZSM-5 촉매가 고온에서 열적으로 안정하며 배기가스 중에 포함된 SO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>에 의해 쉽게 피독되지 않는다고 알려지고 있다. 또한 최근 Cu-ZSM-5 촉매가 선택적 촉매 환원 기술에도 높은 활성을 보인다는 많은 보고가 이루어지고 있다. 그러나 산소가 존재할 경우 Cu-ZSM-5 촉매상에서 NO 분해 반응시 활성저하 현상이 일어나며<sup>(2)</sup>, 고온반응시 배기가스 중에 포함된 수분에 의해 제올라이트 골격을 이루고 있는 알루미늄이 빠져나가 촉매의 비활성화의 원인이 된다고 알려져 있다.<sup>(3)</sup> 그러나 이에 대한 명확한 이유 및 반응기구는 규명되지 않고 있다. 따라서 산소 및 수분이 NO 분해반응의 활성저하에 미치는 영향을 분해활성실험, TPD 및 solid state MAS NMR 등의 분석을 통하여 연구하였다.

#### 실험

촉매를 500 °C의 헬륨 기류하에서 2시간 동안 전처리한 후 O<sub>2</sub>를 NO와 동시에 흐르게 하여 O<sub>2</sub>의 NO분해에 미치는 영향을 실험하였다. 또한 NO분해 반응시 Cu-ZSM-5 촉매 표면에 흡착되어 있는 O<sub>2</sub>를 제거하고자 CO 및 H<sub>2</sub>를 환원제로 사용하여 처리한 후, 그리고 CO 및 H<sub>2</sub>를 NO와 동시에 흘리면서 NO분해 반응실험을 각각 수행하였다.

MAS 실험은 spinning speed 3.6kHz, one pulse 방식으로 Bruker/MSL 200S(200Mhz 핵자기 공명 분광기)를 사용하여 <sup>1</sup>H, <sup>27</sup>Al, 그리고 <sup>29</sup>Si NMR을 200.13, 52.15, 59.63Mhz에서 각각 측정하였다. 기준물질로는 <sup>1</sup>H와 <sup>29</sup>Si NMR 측정시 TMS (Tetra Methyl Silane)을 사용하였다.

#### 결과 및 토론

지금까지 NO 분해 촉매로 보고되어 오고 있는 여러 촉매제(금속산화물, 귀금속, 페로브스카이트계 촉매등)에서 NO의 분해생성물인 산소에 의한 촉매의 피독이 활성 저하의 주원인이라고 알려지고 있다. 따라서 산소가 분해 활성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 산소를 NO와 함께 주입하며 NO의 분해 활성실험

## 결론

1. NO 분해 반응시 O<sub>2</sub>는 Cu-ZSM-5의 활성점에서 경쟁적으로 흡착하여 촉매의 분해활성을 저하시키는 현상을 확인할수 있었다. 또한 500 °C에서 전처리 과정을 거친 후에도 촉매 표면의 O<sub>2</sub>는 완전히 탈착하지 않고, 500 °C에서 수소 처리를 하였을 경우 반응활성이 초기에 상당량 향상되는 현상으로 촉매 표면에 흡착된 산소가 NO의 분해반응 활성을 지배하는 요인이 된다는 것을 알 수 있었다.
2. 수분의 존재하에서 H-ZSM-5 및 Cu-ZSM-5 촉매에서 dealumination이 일어나며, dealumination에 따라 촉매의 활성점 및 Brönsted 산점이 줄어들어 촉매의 deactivation의 원인이 된다고 사료된다. 또한 유기주형물질 없이 제조된 Cu-ZSM-5 촉매의 경우 수분에 의한 dealumination에 안정한 구조를 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

## 참고문헌

1. Hamada, H., Kuwahara, Y., Kindaihi, Y. and Itoh, T. : *Nat. Meeting Chem. Soc. Jpn.*, IVA39 (1988).
2. Iwamoto, M., Yahiro, H., Mizuno, M., Zhang, W. X., Mine, Y., Furukawa, H. and Kagawa, S. : *J. Phys. Chem.*, **96**, 9360 (1992).
3. Grinsted, R. A., Jen, H.-W., Montreuil, C. N., Rokosz, M. J., Shelef, M. : *Zeolites*, **13**, 602, (1993)
4. Schwieger, W., Bergk, K.-H, Freude, D., Hunger, M., and Pfeifer, H., *Zeolite Synthesis*, (ed. Occelli, M.L., Robson, H. E.), ACS Symposium Series 398, 274 (1988)
5. Tissler, A., Polaner, P., Girtbach, U., Müller, U. and Unger, K. K. *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders*, (ed. H. G. Karge, J. Weitkamp, 1989 Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam-Printed in Netherlands, 399)

때문으로 사료된다.

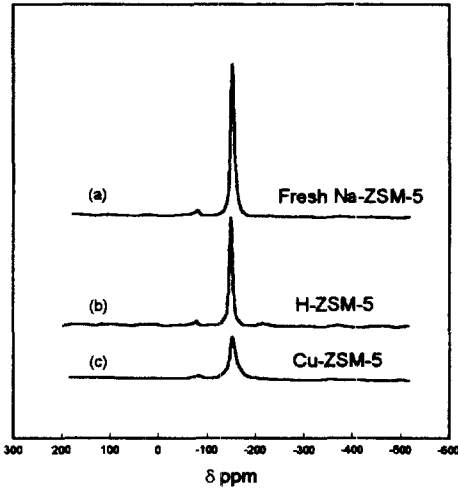


Fig. 3. MAS NMR spectra of  $^{27}\text{Al}$  in ZSM-5 sample of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$

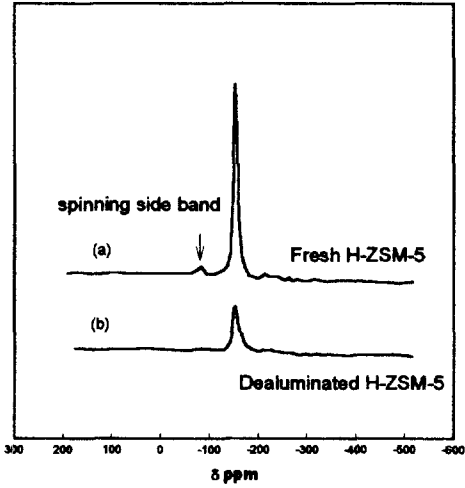


Fig. 4. MAS NMR spectra of  $^{27}\text{Al}$  in ZSM-5 samples of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$  from PQ

Fig 3의 (a)는 Na-ZSM-5 형태로 100 °C에서 10 간 동안 건조시킨 후 얻은 스펙트럼이다. (b)는 (a)의 시료를 proton 형태로 전환시킨 후 700 °C에서 소량의 수분으로 2 시간 동안 처리한 후의 시료로 (a)에 비해 35%의 골격을 이루고 있는 알루미늄이 제거 되었음을 알 수 있다. 이렇게 알루미늄이 제거된 촉매를 XRD로 결정구조의 변화를 확인해 본 결과 알루미늄이 제거되기 전의 ZSM-5와 비교하여 차이가 나타나지 않았다. 한편 (c)의 경우는 Na-ZSM-5 제올라이트를 Cu-ZSM-5로 전환시킨 후 얻은 결과로 H-ZSM-5에 비해 같은 조건에서 더 많은 양의 알루미늄이 빠져나갔음을 알 수 있다. Fig. 4.은 PQ사의 제품으로 유기주형물질이 첨가되어 제조된 ZSM-5의 NMR 실험 결과이다. 본 실험실에서 유기주형물질 없이 제조된 H-ZSM-5에 비해 더 많은 양의 알루미늄이 빠져 나갔음을 알 수 있다. W. Schwiager<sup>(4)</sup>등은 유기주형물질의 첨가 유, 무에 대해 각각 ZSM-5를 합성하였고  $^1\text{H}$  MAS NMR 스펙트럼으로 유기주형물질 없이 제조할 경우 결합이 적은 ZSM-5가 생성될 가능성이 있다는 것을 제시하였다. 또한 A.Tissler<sup>(5)</sup>등은 유기주형물질 없이 제조된 ZSM-5의 crystal morphology와 chemical homogeneity의 관계를 연구하고 결정에서 알루미늄 분포가 균일할 수록 ethylbenzene의 disproportionation에 뛰어난 형상선택성을 보인다고 보고하였다. 따라서 본 실험실에서 유기주형물질 없이 제조된 H-ZSM-5의 경우 hydrothermal 조건에서 dealumination이 적게 일어나는 결과는 위에서 논의한 바와 같이 결정의 구조가 안정하고 결정내의 알루미늄의 분포가 균일하기 때문으로 사료된다. 따라서 실제 NO 분해 공정에서 유기물 없이 제조된 ZSM-5가 효율적인 촉매로 쓰일 가능성을 보여준다고 할 수 있다.

**실험**

다양한 Si/Al(28, 40, 180)의 H-ZSM-5에 여러 금속(Cu, Fe, Ga)을 이온교환[6]시켜 촉매를 제조하였다. 이때 사용한 시약은  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  이었다. 먼저  $\text{NaNO}_3$  solution에 H-ZSM-5를 담가 40°C에서 교반하여 Na-ZSM-5를 제조하였다. 이때 표면에 잔존하는 Na이온을 없게하기 위해 3회 filtering을 한후 충분한 양의 증류수로 세척 하였다. Na이온은 이온교환 능력이 뛰어나기 때문에 교환 하고자 하는 다른 금속이온과 우선적으로 쉽게 교환된다. 또한  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 만든 후 앞서 제조한 Na-ZSM-5를 담가 40°C에서 12시간 교반시킨후 ph가 7.5가 될때까지 암모니아수로 적정하여 금속이 완전한 교환이 이루어지게 하였다. 금속이온교환된 촉매를 제조할 경우,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액에 만든후 앞서 제조된 metal ion-exchanged ZSM-5를 담가 40°C에서 12시간 교반시킨후 ph가 7.5가 될때까지 암모니아수로 적정하여 금속이 완전한 교환이 이루어지게 하는 과정을 반복하였다. 제조된 촉매의 이온교환 정도 및 금속 loading량을 ICP 및 EDS로 분석하였고, NO 흡착량을 알아보기 위해 NO TPD를 실시하였다. 또한 표면적 및 기공분포를 BET로 측정하였다. 제조된 촉매의 NO 제거 활성을 알아보기 위해 모조배가스 합성장치를 자체제작하여 사용하였다. 모든 gas는 mixing tank에서 충분히 혼합한 후 반응기로 통과시켜, 반응기 통과 전후의 농도변화를 측정하여 활성실험을 수행하였으며, NO 및 O<sub>2</sub> gas는 Horiba사(Model NO. CLA510SS)의 gas analyzer로, 환원제로 사용된 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>은 GOWMAC(Model 750P)사의 FID Gas Chromatography로 분석하였다. 반응조건은 NO:1000ppm, O<sub>2</sub>:2vol%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:2000ppm이었으며 반응온도는 200-500°C이었다.

**결과및 고찰**

**1. 이온교환된 금속에 따른 NO제거 활성**

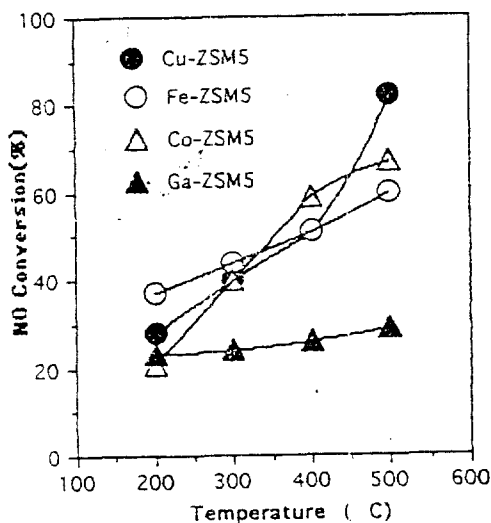


Fig.1 NO conversion of various metal ion-exchanged ZSM-5 catalysts.

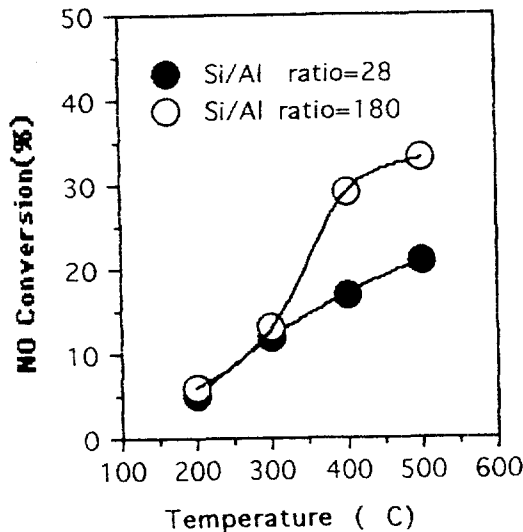


Fig.2 NO conversion of Cu-ZSM-5 with Si/Al ratio ( 10 vol% H<sub>2</sub>O)