

## Cu-ZSM-5 촉매상에서 일산화질소 분해반응시 구리이온의 거동 및 활성점에 대한 연구

이승재, 박달령, 박형상  
서강대학교 화학공학과

### A Study on the copper states and the active sites over Cu-ZSM-5 in the Catalytic Decomposition of NO

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

#### 서론

Cu-ZSM-5제올라이트는 지금까지 NO분해에 가장 뛰어난 활성을 나타내며 고온에서 열적으로 안정하고 배기가스 중에 포함된 SO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>에 의해 쉽게 피독되지 않는 촉매로 알려져 있다. 그러나 고온반응시 배기가스 중에 포함된 수분에 의해 제올라이트 골격을 이루고 있는 알루미늄이 빠져나가는 탈알루미늄 현상에 의해 촉매가 비활성화 된다고 알려져 있다<sup>(1)</sup>. 그러나 이에 대한 명확한 이유 및 반응기구는 규명되지 않고 있으며, 탈알루미늄 후 구리이온의 상태 등에 대해서는 알려진 바가 없다. 따라서 수분 존재시 촉매의 활성저하 및 구리이온의 원자가 및 배위상태의 변화를 TPD, solid state MAS NMR, ESR, DRS등의 분석을 통하여 연구하였다.

#### 실험

MAS NMR 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 NMR 을 200.13, 52.15, 59.63MHz 에서 각각 측정하였다. 기준물질로는 <sup>1</sup>H와 <sup>29</sup>Si NMR 측정시 TMS (Tetra Methyl Silane), <sup>27</sup>Al NMR 측정시 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 를 사용하였다. ESR 과 DRS 실험은 500-700 °C에서 수분 존재 하에서 전처리한 후 수정관에 충전하고 300 °C의 고진공하에서 배기한 후 측정하였다.

#### 결과 및 토론

고온에서 ZSM-5 를 수분증기 처리하면 탈알루미늄 현상에 의해 촉매의 활성이 저하된다고 알려져 있다. 본 실험 결과에서도 700 °C의 수분증기 처리시 ZSM-5 의 탈알루미늄 현상을 확인할 수 있었다<sup>(2)</sup>. 수분증기 처리온도에 따른 탈알루미늄 정도를 알아보기 위하여 300, 500, 700 °C에서 수분이 존재할 때와 수분이 존재하지 않을 경우에 대해 실험하였으며, 그 결과를 Table 1 에 요약하였다. 수분증기 처리온도의 증가(300-700 °C)에 따라 CuH-ZSM-5 와 Cu-ZSM-5 에 대한 탈알루미늄 정도가 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이 중 유기 주형물질 없이 합성된 Cu-ZSM-5 에서 보다는 유기 주형물질의 존재하에서 합성된 CuH-ZSM-5 에서 더 많은 양의 알루미늄 성분이 빠져 나오는데, 이는 알루미늄 성분의 분포와 표면 결합 성질 등에 의존하여 나타난 결과로 사료된다.

Table 1. Dealumination of ZSM-5 Zeolite with water vapor

Condition	Catalyst	Cu-ZSM-5 from PQ (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =50)		Synthesized Cu-ZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =56)	
		CuH-ZSM-5-57 <sup>†</sup>	CuH-ZSM-5-137	Cu-ZSM-5-110	Cu-ZSM-5-182
300 °C	water vapor		23.5 <sup>‡</sup>	97.9	48.5
	He				
500 °C	water vapor	19.9	15.4	98.2	44.7
	He			100	88.6
700 °C	water vapor		3.2	45.5	15.8
	He				

<sup>†</sup> CuH-ZSM-5-57(Cation-Zeolite-Ion exchange level)

<sup>‡</sup> Area of <sup>27</sup>Al MAS NMR spectrum

수분이 존재하지 않고 단지 헬륨기류에서 실험하였을 경우에는 탈알루미늄이 거의 일어나지 않았다. 과다하게 구리이온이 교환된 Cu-ZSM-5가 구리이온 교환량이 적은 것 보다 더 많은 탈알루미늄이 일어났으며, 구리이온 교환량이 상대적으로 적은 CuH-ZSM-5-57과 Cu-ZSM-5-110가 H-ZSM-5에 비해 탈알루미늄의 저항성이 강하였다.

탈알루미늄화된 Cu-ZSM-5-182에 NO를 흡착시키고 TPD 실험 결과를 Fig.1에 나타내었다. 이 경우 수분증기 처리 전의 Cu-ZSM-5-182에 비해 상당히 작은 양의 O<sub>2</sub> 및 NO가 탈착하였다. 이 결과로 수분증기 처리시 탈알루미늄 현상 외에도 NO 흡착자리인 구리이온이 제올라이트에서 사라지는 현상을 관찰할 수 있었다.

Cu-ZSM-5의 경우 골격을 이루고 있는 3개의 알루미늄 성분에 대한 전하 보상을 위해 2개의 알루미늄에 대응하여 1개의 구리이온이 존재한다. 이러한 구리이온은 탈알루미늄 과정에서 배위 상태나 이온원자가 등이 변화될 수 있으며,

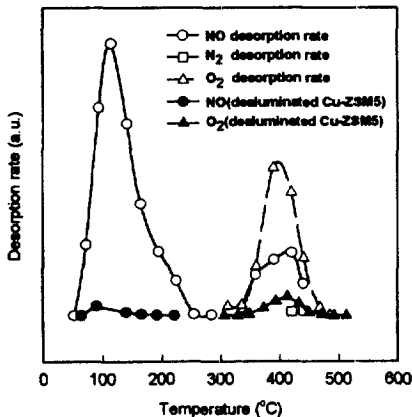


Fig. 1. TPD spectra of Cu-ZSM-5-182, and dealuminated Cu-ZSM-5-182 at 700 °C

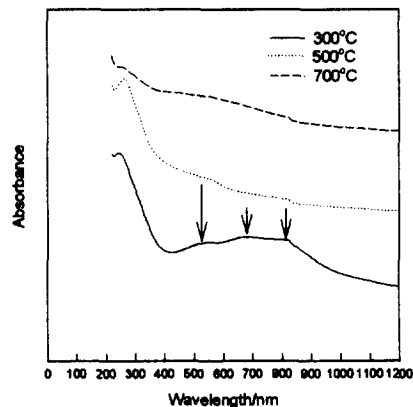


Fig. 2. DRS spectra of Cu-ZSM-5-182 pretreated at 300, 500, 700 °C respectively with water vapor(15vol %)

이는 NO 분해반응 활성에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 수분증기 처리시 구리 이온의 상태를 DRS와 ESR 분석에 의해 연구하였다.

Fig.2 에 15 vol% 수분증기로 300, 500, 700 °C에서 각각 전처리한 Cu-ZSM-5-182의 DRS 스펙트럼을 나타내었다. 300 °C에서 전처리할 경우 550, 700, 850nm에서 잘 분리 되지 않은 세개의 흡수 스펙트럼이 나타났다. 제올라이트내에서 구리 이온은 여러 대칭구조를 이루고 존재할 수 있으며 보통 삼각형 배위, 사면체 배위, 사각평면배위, 사각피라미드 등의 구조로 존재한다. 또한 배위적으로 불포화된 구조의 구리이온은 8면체의 배위구조를 이루기 위해 여러 리간드를 받아들일 수 있다. 따라서 위의 DRS 실험 결과는 ZSM-5 내에 이온교환된 구리이온이 여러 배위 상태로 존재하기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 또한 앞의 스펙트럼은 수분없이 500 °C에서 전처리한 시료의 스펙트럼과 비슷한 결과를 나타내었다. 따라서 Cu-ZSM-5 촉매는 300 °C정도의 비교적 저온에서는 수분증기에 의해 구리 이온의 배위상태는 변하지 않는 것으로 사료된다. 한편 500 °C와 700 °C에서 처리하였을 경우에는 300 °C에서의 스펙트럼이 거의 사라졌다. 이는 500 °C이상의 고온에서 수분증기 처리시 구리 이온이 환원되거나 제올라이트 골격에서 알루미늄과 함께 다량 빠져 나오기 때문으로 사료된다. 따라서 구리이온의 배위상태 변화를 좀 더 자세히 알아보기 위하여 DRS 실험과 같은 조건하에서 ESR 실험을 수행하였다.

수분증기로 300, 500, 700 °C에서 각각 전처리한 Cu-ZSM-5의 ESR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 수분증기의 처리온도가 증가함에 따라 ESR 스펙트럼의 모양과 함께 g값과 A값의 변화가 나타났다. Kucherov 등은<sup>3,4)</sup> Cu-ZSM-5에서 구리이온의 배위상태 등을 ESR 분석을 통하여 연구하여 전처리 온도 및 여러 기체의 흡착 등의 처리에 의해 여러 형태의 배위적으로 원자가 상태가 다른 고립된 또는 뭉치이온들의 존재를 규명하였다. 본 실험 결과 300 °C에서 수분증기 처리하였을 경우

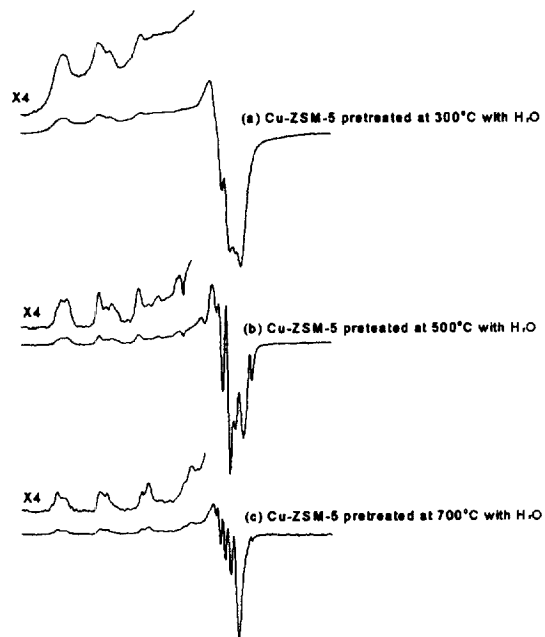


Fig. 3. ESR spectra of Cu-ZSM-5-182 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$ ) after pretreatment with water vapor at 300, 500, 700 °C, respectively

500 °C의 공기중에서 소성한 스펙트럼과 비슷한 결과가 나타났다. 이때 구리이온은 대부분 5 배위 구조의 사각 피라미드(square pyramidal) 구조와 불포화된 사각 평면(unsaturated square planar) 구조를 유지하고 있음을 알 수 있다. 한편 500 °C에서 수분증기로 처리한 (b)의 경우 (a)의 상태보다 더 고립된 사각평면구조와 사각 피라미드 구조로 배워진 형태가 나타나며, 700 °C에서 사각 평면형태의 구조가 급격히 사라지는 것을 확인할 수 있었다.

위와 같이 처리한 시료들의 NO 분해 반응실험 결과, 수분증기 처리온도가 증가함에 따라 활성이 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이는 ESR 스펙트럼의 변화에서 알 수 있듯이 수분증기 처리시 탈알루미늄과 함께, 사각평면구조를 이루고 있는 구리이온은 쉽게 ZSM-5에서 빠져나오고, 남아 있는 구리이온은 5 배위 구조의 상태로 존재하기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 따라서 NO 분해반응이 지속적으로 높은 활성을 유지하기 위해서 사각평면구조의 구리이온이 NO 분해반응이 일어나는 동안 안정하게 유지되어야 한다.

### 결론

NO분해 활성은 300-600°C의 온도 범위에서 생기는 구리1가이온의 양과 일치하지 않으나, 불포화된 사각 평면 구조의 구리 이온의 양과 좋은 상관성을 나타내었다. 그리고 탈알루미늄화된 Cu-ZSM-5에서 NO분해 활성은 급격히 감소하였는데, 이는 NO분해반응의 활성점인 사각 평면 구조의 구리2가 이온의 양이 감소하기 때문에 기인한 결과로 사료된다. 따라서 500°C 부근에서 분해 활성이 최대를 나타내는 것은 이 온도에서 사각평면구조의 구리 이온 양이 가장 많이 존재하기 때문으로 사료된다. 이 결과로 불포화된 사각평면구조를 갖는 구리2가 이온이 NO분해의 주된 활성점으로 작용할 수 있으므로 실제 NO분해반응 조건에서 유지되도록 촉매를 설계하는 것이 중요하다고 사료된다.

### 참고문헌

1. Grinsted, R.A., Jen, H.-W., Montreuil, C.N., Rokosz, M.J. and Shelef, M.: *Zeolites*, 13, 602 (1993).
2. 박달령, 이승재, 박형상, 화학공학의 이론과 응용, 제 1 권, 제 2 호, 1628 (1995).
3. Kucherov, A.V., Slinkin, A.A., Kondrat'ev, D.A., Bondarenko, T.N., Rubinstein, A.M. and Minachev, Kh.M.: *Zeolites*, 5, 320 (1985).
4. Kucherov, A.V., Kucherova, T.N., and Slinkin, A.A.: *Catalysis letters*, 289 (1991).