

# Cu, Mn 함침 제올라이트13X 촉매의 CO 산화 전환 반응특성

정의민, 김대경, 이주보, 팽메이메이, 송성화, 문미미, 전이슬, 안선희, 장현태\*  
한서대학교 화학공학과  
htjang@hanseo.ac.kr

## Characterization of CO Oxidation Using the Cu, Mn impregnated zeolite 13X catalyst

Eui Min Jung, Dae Kyung Kim, Joo Bo Lee, Mei Mei Peng, Sung Hwa Song,  
Mi Mi Moon, Lee Seul Jeon, Seon Hee Ahn, Hyun Tae Jang\*,  
Chemical Engineering Department, Hanseo University

### 요 약

본 연구에서는 Cu, Mn을 함침 시킨 상용 제올라이트13X 촉매에 CO 산화 전환 반응에 영향을 연구하였다. 촉매 제조는 담지량별로 Cu, Mn을 서로 다른 비율로 물리 혼합하여 상용 제올라이트에 담지하였다. 함침방법은 과잉용액 함침법을 사용하였고, 건조 후 공기분위기에서 소성하여 산화물 형태로 담지하였다. 기본적인 촉매 특성은 X-선 회절분석, 질소흡탈착 등온곡선을 이용하여 기공크기, 기공부피, 비표면적을 구하였으며, FT-IR, 주사현미경, NH<sub>3</sub>-TPD/TPR, EDX로 특성을 분석하였다. 촉매 산화반응 실험은 고정층 반응기에서 수행하였으며, 외경1/4 inch(내경 4 mm)석영관에 촉매를 충전하고 Gas Chromatograph로 배출가스를 측정하여 Cu-Mn 제올라이트 촉매의 일산화탄소 산화반응을 연구하였다. 일산화탄소 농도, 온도 및 공간속도, Cu-Mn 함량 비율에 따른 산화반응 실험을 수행하여 최적 산화조건과 촉매를 도출하였다.

### 1. 서론

일산화탄소 산화반응은 배가스의 일산화탄소 제거, 연료전지의 공급가스, 일산화탄소 가스 센서 등 다양한 분야에 적용되는 중요한 공정이다. 일산화탄소 산화 반응에 Pt, Pd, Rh등의 귀금속이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 등의 지지체에 담지된 귀금속 촉매류가 많이 연구되었다[1-4]. 이들 촉매 상에서 일산화탄소 산화 반응은 우수한 촉매 활성을 지니고 있으며 특히, 우수한 저온활성을 지니고 있으나, 귀금속의 높은 비용의 문제점을 가지고 있다[5]. 그에 반해 전이금속 산화물 촉매는 비교적 저가로 우수한 활성을 갖는 금속들로 알려져 있으며, 저온활성이 우수한 구리와 망간의 혼합 담지에 의하여 전이금속촉매는 저온활성과 반응성 향상을 얻을 수 있으며, 구리의 경우 탈수소화 반응, 산화 공정 등에 다양하게 사용되어 왔다[6-8]. 또한 망간산화물은 MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO 등의 다양한 상이 존재하며, 결정격자에 산소저장능력을 가지고 있다. 다양한 상이 존재하기 때문에 망간은 환원제(Mn<sup>2+</sup>-e<sup>-</sup>→Mn<sup>3+</sup>+e<sup>-</sup>→Mn<sup>4+</sup>)역할 또는 산화제(Mn<sup>4+</sup>+e<sup>-</sup>→Mn<sup>3+</sup>+e<sup>-</sup>→Mn<sup>2+</sup>)역할을 할 수 있다[9]. 본 연구에서는 일산화탄소의 산화 및 흡착에 우수한 성능을 보이는 Cu, Mn 물리혼합산화물을 제올라이트에 함침한 촉매를 사용하여 일산화탄소 산화반응연구를 수행하였다. 본 연구의 전이금속 담지 촉매의 제조는 두 전이금속의 비율 Cu : Mn 을 5:0, 4:1, 3:2, 2:3, 1:4, 0:5에 몰 비로 하였으며, 흡착량은 1~20 wt.%로 하였다. 담지체로 상용 제올라이트 13X에 함침 시켜 105 °C건조, 300 °C소성하였다. Cu-Mn 혼합산화물 촉매의 특성을 알아보기 위해 X-선 회절분석( Powder X-ray diffraction (Phillips, PW 1700, Target : CuKα, Filter:Ni)), NH<sub>3</sub>-TPD/TPR, FT-IR,주사현미경 (SEM, Hitachi X-650), EDX(Energy Dispersive

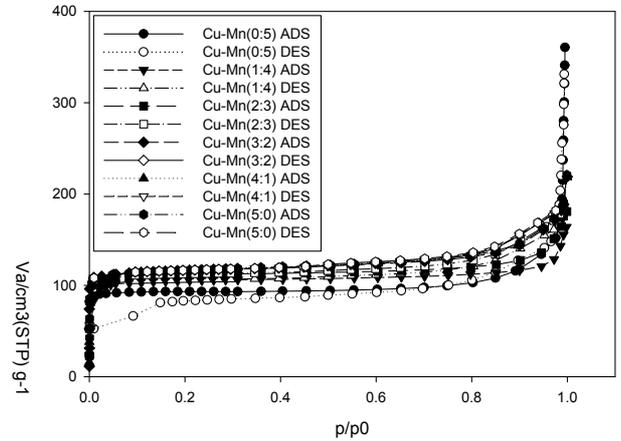
X-ray), BET 등의 특성분석을 수행하였고, 혼합 물비가 서로 다른 Cu-Mn 촉매를 사용하고 반응기 운전 조건에 따른 일산화탄소 산화반응을 알아보기 위하여 반응기내 촉매층을 통과한 가스를 G.C (Gas Chromatograph)로 분석하여, 흡착과탈착곡선을 구하였다.

### 2. 촉매제조

입경이 일정한 촉매를 제조하여 실험하기 위하여 Sieve로 분리한 상용 제올라이트13X를 사용하였으며 촉매의 제조방법은 다음과 같다. 3g씩 6개에 시료 병에 담았다. 최적촉매조성을 알기위해 Copper (II) chloride dihydrate (99.0%, Aldrich Co., 307483)과 Manganese(II) chloride tetrahydrate (99.99%, Aldrich Co., 203734)를 0:5, 1:4, 2:3, 3:2, 4:1, 5:0에 몰 비로(흡착량 1~20 wt.%) 증류수에 녹여 상용 제올라이트13X에 함침 할 Solution 6개를 준비한 후, 준비한 Solution을 스포이드로 각각의 시료 병에 담긴 제올라이트13X에 촉촉이 스며들 정도로 뿌려준 후 50 °C 오븐에서 건조시키는 단계를 여러 번 반복하여 서로 다른 Cu-Mn 몰 비의 Solution을 제올라이트13X에 함침 시켜 air분위기하 1 °C /min에 승온속도로 5시간 300 °C까지 온도를 올리고 14시간 소성을 하여 서로 다른 몰 비에 Cu-Mn 제올라이트 촉매를 완성하였다.

### 3. 촉매특성분석

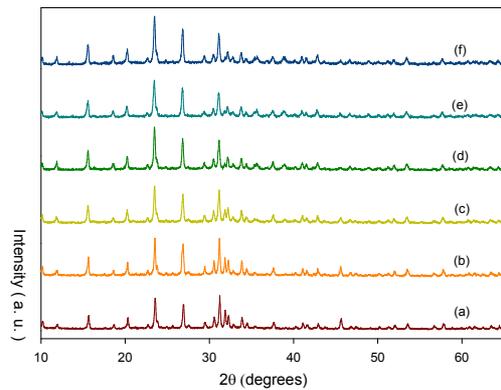
제조된 촉매의 특성분석은 다음과 같은 분석을 통하여 수행하였다. X-선 회절분석(Powder X-ray diffraction (Phillips, PW 1700, Target : CuK $\alpha$ , Filter:Ni))으로 2  $\theta$  = 0.9 ° ~ 10 ° 범위에서 0.02 ° 간격으로 기공의 구조와 결정성을 측정하였다. 결정의 형태와 크기는 주사현미경 (SEM, Hitachi X-650)을 이용하여 수행하였다. 서로 다른 Cu-Mn 몰 비로 제조된 제올라이트13X의 기공크기, 기공부피, 비표면적은 BET법을 사용하여 계산하였고, 저온질소흡착법에 의한 질소 물리 흡, 탈착등온곡선 등 기초 물성을 측정하였다. 제조된 촉매는 573 K에서 24시간 전처리 후 수행하였다. 제조된 Cu-Mn 제올라이트 촉매 표면의 성분 비율을 알기위해 EDX(Energy Dispersive X-ray)장비를 사용하여 측정하여 균일하게 분산되었음을 알 수 있었다.



[그림 1] 서로 다른 Cu-Mn 몰 비에 제올라이트 13X 촉매에 흡착-탈착 곡선.

[표 1] 제조된 촉매의 BET 특성분석.

Cu/Cu+Mn molar ratio	SBET [m2g-1]	Pore volume [cm3 g-1]	Average Pore diameter[nm]
0	379.63	0.3218	3.3909
0.2	424.57	0.2604	2.4535
0.4	448.94	0.2758	2.4571
0.6	455.87	0.2865	2.514
0.8	457.27	0.2857	2.4995
1	448.29	0.2894	2.5821

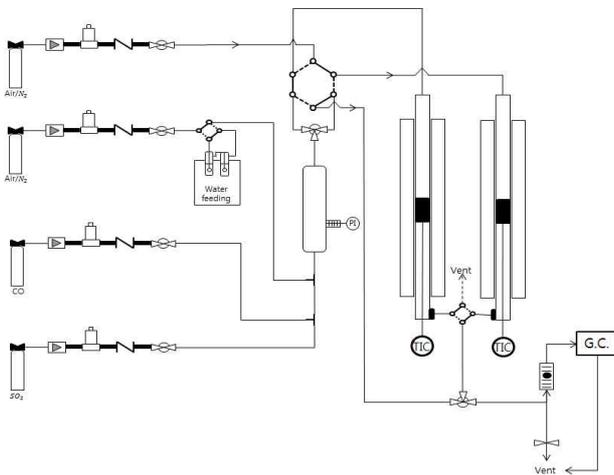


[그림2] 촉매의 XRD패턴 (a) Cu-Mn(0:5), (b) Cu-Mn(1:4), (c) Cu-Mn(2:3), (d) Cu-Mn(3:2), (e) Cu-Mn(4:1), (f) Cu-Mn(5:0).

### 4. CO 산화전환반응 실험방법

촉매 활성능에 대한 기초자료를 통한 선별작업을 위하여 외경 1/4 inch (내경 4mm)의 고정층 반응기를 이용하여 공간속도 10,000 hr<sup>-1</sup> ~ 50,000 hr<sup>-1</sup>에서

촉매의 활성능을 시험하였다. 실험장치는 두 개의 반응기를 동시에 사용하며 한 개의 반응기에서 반응이 진행되는 동안 다른 반응기는 전처리 반응기로 반응의 전처리를 통하여 균일한 조건에서 촉매의 활성을 비교하고자 촉매의 제조조건 중 해당 소성온도에서 공기를 사용하여 전 처리 시키고 난 후 온도 및 공간속도에 따라 모델반응물을 MFC를 이용하여 조건에 따라 공급한다. 반응속도 및 반응성에 대한 실험을 각각의 조건별로 제조된 촉매에 대하여 수행하였고, 각각의 촉매의 산화반응성을 측정하기 위하여 제작한 장치의 개략도를 [그림3]에 나타내었다.



[그림 3] 촉매활성능 실험장치 개략도.

참고문헌

[1] Jun Xu, David R. Mullins, S.H. Overbury “CO desorption and oxidation on CeO<sub>2</sub>-supported Rh: Evidence for two types of Rh sites” *Journal of Catalysis* 243 (2006) 158 - 164.

[2] Fang Wang, Gongxuan Lu “High performance rare earth oxides LnO<sub>x</sub> (Ln = La, Ce, Nd, Sm and Dy)-modified Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation in the presence of H<sub>2</sub>” *Journal of Power Sources* 181 (2008) 120 - 126.

[3] Guangwen Xu, Zhan-Guo Zhang “Preferential CO oxidation on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: An investigation by considering the simultaneously involved methanation” *Journal of Power Sources* 157 (2006) 64 - 77.

[4] J.C. van Giezen, F.R. van den Berg, J.L. Kleinen, A.J. van Dillen, J.W. Geus “The effect of water on the activity of supported

palladium catalysts in the catalytic combustion of methane” *Catalysis Today* 47 (1999) 287-293.

[5] Fang Wang, Gongxuan Lu “Hydrogen feed gas purification over bimetallic Cu - Pd catalysts - Effects of copper precursors on CO oxidation” *international journal of hydrogen energy* 35 (2010) 7253-7260.

[6] You-Ichi Hasegawa, Ryo-Uta Maki, Makoto Sano, Takanori Miyake “Preferential oxidation of CO on copper-containing manganese oxides” *Applied Catalysis A: General* 371 (2009) 67 - 72.

[7] Mari’a Roxana Morales, Bibiana P. Barbero, Luis E. Cadu’ s “Evaluation and characterization of Mn - Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content” *Fuel* 87 (2008) 1177 - 1186.

[8] HeMai, LuoMengfei, Fangping “Characterization of CuO Species and Thermal Solid-Solid Interaction in CuO/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst by In-Situ XRD, Raman Spectroscopy and TPR” *JOURNAL OF RARE EARTHS* 24 (2006) 188 - 192.

[9] Radu Craciun, Brian Nentwick, Konstantin Hadjiivanov, Helmut Knoinger “Structure and redox properties of MnO<sub>x</sub>/Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its used in CO and CH<sub>4</sub> oxidation” *Applied Catalysis A: General* 243 (2003) 67 - 79.