

전이금속 담지 제올라이트 분자체 이용한 CO 흡착특성

이주보¹, 정의민¹, 김대경¹, MeiMei Peng¹, 장현태¹, 차왕석²
한서대학교 화학공학과¹
군산대학교 토목환경공학부²

Performance of CO adsorption on Transition metal impregnated zeolite molecular seive

Joo Bo Lee¹, Eui Min Jung¹, Dae kyung Kim¹, MeiMei Peng¹,
Hyun Tae Jang¹, Wang-Seog Cha²

*Chemical Engineering Department, HanseoUniversity¹,
Dept of Civil and Environmental Eng, Kunsan Nat'l University²

요 약

본 연구에서는 전이금속 Cu, Mn이 함침된 제올라이트를 사용하여 일산화탄소의 흡착능을 연구하였다. 금속 복합 산화물촉매 제조는 Cu, Mn을 서로 다른 비율로 물리 혼합하여 지지체에 담지하였다. 제올라이트 분자체는 상용 13X를 사용하였다. 함침방법은 과잉용액 함침법을 사용하였고, 건조 후 소성하여 산화물 형태로 담지하였다. 합성된 개질 흡착제의 표면특성 분석은 N₂흡착 및 탈착곡선을 통한 질소흡착 특성 분석으로 기공크기, 기공분포, 비표면적을 구하였으며, FT-IR, X-선 회절분석, 전자주사현미경, NH₃-TPD/TPR 으로 특성을 분석하였다. 흡착 실험은 고정층 반응기에서 수행하였으며, 내경 4 mm 석영관에 흡착제를 충전하고 흡착과과곡선을 Gas Chromatograph로 측정하여 Cu-Mn 제올라이트 촉매의 일산화탄소 흡착 성능을 연구하였다. Cu-Mn 함량 비율과 흡착조건에 따른 흡착능을 측정하여 최적 흡착조건을 구하였다.

1. 서 론

일산화탄소는 공업상의 연소나, 자동차 배 가스, 보일러 연소에 다량으로 함유되어 대기로 배출 된다. 주로 제철공정의 로가스는 일산화탄소의 함량이 약 80% 이상인 것으로 알려져 있으며 일산화탄소의 배기로 방출은 환경오염 방지와 가연연료의 재활용 관점에서 재고할 필요가 있다[1]. 일산화탄소를 선택적으로 흡착하기 위해 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속을 Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, TiO₂ 등의 지지체에 담지 한 흡착제들이 주로 연구 사용되어왔다[2]. 귀금속 촉매는 비용이 높고 희귀성으로 인한 광범위한 사용이 촉매로서의 사용이 어렵기 때문에 전이금속으로 대체 하여 사용하는 방법에 관심이 높아졌다[3].

전이금속 촉매가 나타내는 산화환원특성 때문에 촉매 또는 지지체에 대한 연구가 많이 진행되었다. Mn이 담지된 ZSM-5를 흡착제로 사용하여 저온에

서의 일산화탄소 흡착능 연구[4], Cu-Mn으로 구성된 흡칼라이트(hopcalite) 산화물촉매[5] 등의 연구들이 보고되었다. 특히 구리와 망간의 혼합물인 흡칼라이트 촉매는 산화 환원 특성을 향상시켜 뛰어난 활성을 보인다고 보고되었으며, 구리산화물촉매는 탈수소화 반응, 산화 공정 등에 다양하게 사용되어 왔고[6-8], 구리 이온이 교환된 제올라이트는 여러 반응에 촉매로 쓰이며 일산화탄소의 수소화반응에 흡착제로서 우수성을 보인다[9,10]. 본 연구에서 금속 화합물 지지체로 사용된 제올라이트는 규칙적 세공이 발달 결정성 알루미늄 실리케이트이며 흡착제로서 특성은 Si/Al 몰 비에 따라 흡착성질이 다르고, 양이온을 교환하거나 특정 물질을 담지하므로 흡착 성질을 폭넓게 조절이 가능하여 적용 할 수 있는 대상과 폭이 매우 넓은 장점이 있다[11].

본 연구에서는 일산화탄소의 산화 및 흡착에 우수한 성능을 보이는 Cu, Mn 물리혼합산화물을 제올

라이트에 함침한 흡착제를 사용하여 일산화탄소 흡착연구를 수행하였다. 본 연구의 전이금속 담지 흡착제의 제조는 Cu : Mn의 몰비를 각각 0:5, 1:4, 2:3, 3:2, 4:1, 5:0로 하였으며, 흡착량은 1~20 wt.%로 하였다. 담지체는 상용 제올라이트 13X를 사용하여 함침 하였고 105 °C 건조, 300 °C 소성하였다. Cu-Mn 혼합산화물 흡착제의 물리 화학적 특성을 알아보기 위해 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD), NH₃-TPD/TPR, FT-IR, 질소 흡착 탈착 분석(BET), 전자주사현미경으로 분석하였고, 혼합 몰비가 서로 다른 Cu-Mn 흡착제 사용과 반응기 흡착 조건에 따른 일산화탄소 흡착능을 알아보기 위하여 반응기내 촉매층을 통과한 미 흡착 CO가스를 G.C (Gas Chromatograph)로 분석하여, 흡착과과곡선을 구하였다.

2. 실험

2.1 촉매제조

Copper(II) chloride dihydrate (99.0%, Aldrich Co., 307483)과 Manganese(II) chloride tetrahydrate (99.99%, Aldrich Co., 203734)를 서로 다른 몰비(0:5, 1:4, 2:3, 3:2, 4:1, 0:5)와 중량비 (1~20 wt.%)로 증류수와 혼합하여 금속화합물 지지체로 사용한 molecular sieves, 13X (Molecular Sieve 13X, 1.66mm, pellets, Aldrich Co., 334340)에 함침하고 건조한다. 이 과정을 수차례 반복하여 Cu-Mn 금속혼합물이 제올라이트에 충분히 담지되게 하고, Air 분위기 오븐에서 14시간 동안 1 °C/min 승온속도로 300 °C까지 유지하여 소성한다. 제올라이트에 담지된 Cu-Mn 금속 산화물 촉매의 특성을 BET, XRD, SEM 으로 분석 하였다.

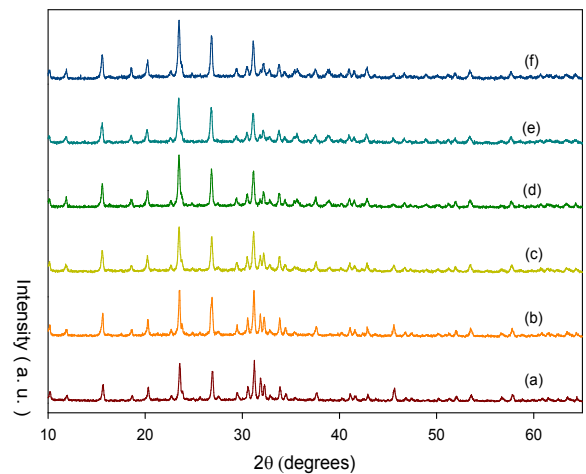
2.2 촉매 특성 분석

제조한 촉매의 기공의 구조와 결정성을 알아보기 위해 X-선 회절분석(Powder X-ray diffraction (Phillips, PW 1700, Target : CuKα, Filter:Ni))으로 2θ = 10~80 ° 범위에서 0.02 ° 간격으로 측정하였다. 제조된 촉매의 기공부피와 비표면적은 BJH (Barret-Joyner-Halenda) 법에 의해 계산하였고, 저온 질소 흡착법에 의한 질소 물리 흡착 탈착 등온곡선으로 기초 물성을 측정하였으며, 샘플은 523 K에서 24시간 전처리 후 수행하였다. 또한 촉매의 형태와 크기는 주사전자현미경 (SEM, Hitachi X-650)을

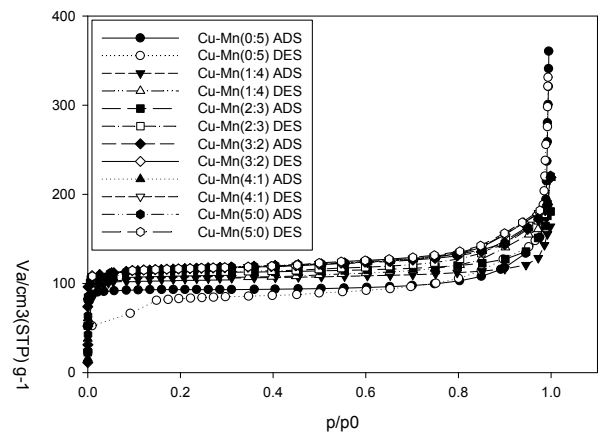
이용하여 수행하였다. 전이금속체의 분산도는 EDX를 통하여 얻었으며, 균일하게 분산되었음을 알 수 있었다.

[표 1] Cu-Mn Zeolite 흡착제의 비표면적.

Cu : Mn molar ratio	SBET [m ² g ⁻¹]	Pore volume [cm ³ g ⁻¹]	Average Pore diameter [nm]
0:5	379.63	0.3218	3.3909
1:4	424.57	0.2604	2.4535
2:3	448.94	0.2758	2.4571
3:2	455.87	0.2865	2.514
4:1	457.27	0.2857	2.4995
5:0	448.29	0.2894	2.5821



[그림 1] Cu-Mn (a) 0 : 5, (b)1 : 4, (c) 2 : 3, (d) 3 : 2 (e) 4 : 1 (f) 5 : 0 담지된 Zeolite 흡착제 X-선 회절분석.

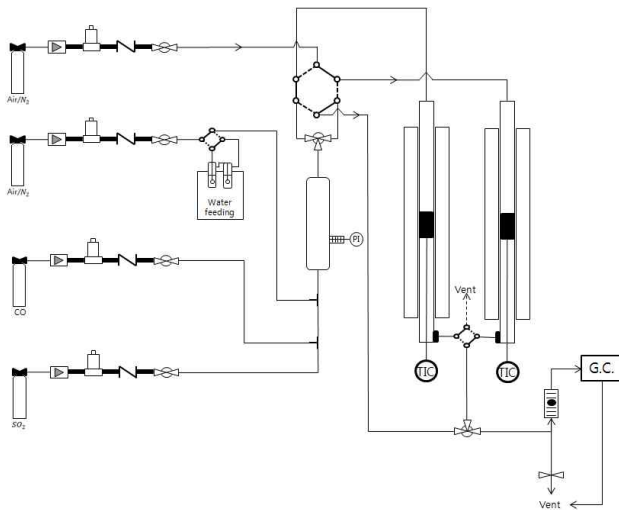


[그림 2] Cu-Mn 함침 제올라이트 흡착제 N2 흡착-탈착 그래프.

2.3 실험장치 및 방법

본 연구에 사용한 흡착 실험 장치는 원형 전기로

내에 외경 1/4 inch (내경 4mm)의 고정층 반응기를 장착하였고, 반응기의 온도조절은 프로그램 온도 조절기로 수행하였다. 각각의 흡착제의 활성능을 측정하기 위하여 제작한 장치의 개략도 그림3에 나타내었다. 전처리에 필요한 Air/N₂ 가스와 흡착에 필요한 CO가스를 유량조절장치 (Mass flow controller, MFC)이용하여 조절 실험 조건에 맞는 농도로 공급하였다. 또한 전처리 시 수분이 촉매에 주는 영향을 보기 위하여 증습기를 설치하고 6-Port와 4-Port 밸브를 이용하여 선택적으로 가스를 공급하였다. 반응기를 2개 설치하여 한 개 반응기 실험 수행 시 다른 반응기는 전처리를 함으로서 연속적으로 조업하였다. 일산화탄소의 농도는 G.C (agilent-6890N, TCD, Donam DS-2, PDD)로 측정하였고, 가스 조성 에 따른 유량 조절기를 설치하여 실험을 수행하였다.



[그림 3] 흡착제 활성능 평가 장치 개략도.

사 사

본 논문은 군산대학교 공학연구소의 연구지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] Xu, J., Mullins, D. R., and Overbury, S. H., "CO Desorption and Oxidation on CeO₂-supported Rh: Evidence for two types of Rh Sites," *J. Catal.*, **243**, 158-164, October 2006.
 [2] Koningsberger, D.C.; Mojet, B.L.; Miller, J.T., "The Effect of CO Adsorption at Room Temperature on the Structure of Supported Pt

Particles," *J. Phys. Chem : B*, 103(14), 2724-2734, 1999
 [3] Marek Gajdoš, Andreas Eichler and Jürgen Hafner., "CO adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces: trends from ab initio calculations," *J. Phys.:Condens. Matter*, **16**, 1141, 2004
 [4] Knstantin H., Elena I., Margarita K., Erkan Z. C., Dimitar K., Lubomir D., Helmut K., "FTIR study of low-temperature COadsorption on Mn-ZSM-5 and MnY zeolites. Effect of the zeolite matrix on the formation of Mn²⁺(CO)_x geminal species," *Catalysis Communications* **3**(8), 313-319 Agust 2002.
 [5] Hasegawa, Y., Fukumoto, K., Ishima, T., Yamamoto, H., Sano, M., and Miyake, T., "Preparation of Copper-containing Mesoporous Manganese Oxides and their Catalytic Performance for CO Oxidation," *Appl. Catal. B: Environ.*, **89**, 420-424 July 2009.
 [6] Hasegawa Y.-I., Maki R.-u., Sano M., and Miyake T., "Preferential Oxiadtion of CO on Copper-containing Manganese Oxides," *Appl. Catal. A: Gen.*, **371**(1-2), 67-72 December 2009.
 [7] Morales M.R., Barbero B.P., and Cadus L.E., "Evaluation and Characterization of Mn-Cu Mixed Oxide Catalysts for Ethanol Total Oxidation: Influence of Copper Content," *Fuel*, **87**(7), 1177-1186 2008.
 [8] Mai H., Mengfei L., and Ping F., "Characterization of CuO Species and Thermal Solid-Solid Interaction in CuO/CeO₂-Al₂O₃ Catalyst by In-Situ XRD, Raman Spectroscopy and TPR," *J. Rare Earths*, **24**(2), 188-192 (2006).
 [9] Hong-Ki Lee, Mi-Ja Shim, Ju-Seong Lee, Sang-Wook Kim., "Characteristics of CO gas adsorption on modified natural zeolite", *Materials Chemistry and Physics*, **44**(1), 79-84, April 1996.
 [10] J. C. Lavalley, "Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules" *Catal. Today.*, **27**, 377, 1996
 [11] D. W. Breck, "Zeolite Molecular sieve", John wiley & Sons 1974