

Cu-ZSM5 촉매상에서 일산화질소 분해반응에 대한 연구

박달령 · 박형상* · 오영삼 · 조원일 · 백영순 · 방효선

한국가스공사 연구개발원, *서강대학교 화학공학과

A Study on the Catalytic Decomposition of Nitric Oxide over Cu-ZSM5 Catalysts

Dal Ryung Park, Hyung Sang Park*, Young Sam Oh, Won Ihl Cho,
Young Soon Paek and Hyo Sun Pang

Gas R&D Center, Division of Gas Utilization, *Department of Chemical Engineering, Sogang University

요 약

유기주형물질을 첨가하지 않고 순수하고 결정성이 좋은 구리이온이 교환된 Cu-ZSM5 제올라이트 촉매를 제조하여 NO 분해반응 실험에 사용하였다. 구리이온교환 정도의 증가에 따라 NO 분해 활성은 점차로 증가하였고 100% 이상으로 구리이온교환 시에도 지속적으로 증가하였다. 산소의 존재하에서 NO의 분해 활성은 O₂ 양이 증가할수록 저하되었고, NO, O₂ TPD 실험 결과 NO의 분해 활성점과 O₂의 흡착점은 같은 것으로 판명되었다. 또한 500°C에서 전처리 후에도 촉매 표면의 O₂는 완전히 탈착되지 않았으며, 500°C에서 수소 처리를 하였을 경우 반응 활성이 초기에 상당량 향상되는 현상으로 보아 촉매 표면에 흡착된 산소가 NO의 분해반응 활성을 저하시키는 요인이 된다는 것을 알 수 있었다.

Abstract— Highly crystalline Cu-ZSM5 was prepared without using organic templates. Several ion exchange treatments between Na⁺ and Cu²⁺ brought about excess loading of copper ions on the ZSM5 zeolite and the resultant zeolite was active for the decomposition of NO. This indicates that the copper ions excessively loaded on the ZSM5 zeolite are effective for the NO decomposition. When oxygen was added to a reactant, the conversion of NO decreased. NO, O₂ TPD experiments explained that the active sites for NO decomposition and the adsorption sites of O₂ were the same. O₂ at the surface of ZSM5 zeolite was desorbed incompletely after pretreatment at 500°C, and Cu-ZSM5 pretreated with H₂ at 500°C showed promoted activity at the start of reaction. Thus, it seems clear that O₂ adsorbed at the surface of catalyst inhibits the catalytic activity.

1. 서 론

스모그 형성과 산성비 그리고 인체에 해로운 영향을 미치는¹⁾ NO_x는 토양과 물에 존재하는 미생물의 활동, 번개 등에 의해서 자연적으로도 생성되지만 그 대부분은 화석연료의 고온 연소 반응 중 N₂와 O₂의 반응에 의해 생성되며 전체 NO_x 배기량의 약 42%를 차지하고 있다. 이동원에서 석유의 연소에 의해 발생하는 NO_x는 인간에 의해 발생하는 NO_x의 약 50%를 차지하고 있으며 이는 앞으로 자동차의 증가와 더불어 더욱 증가할 전망이다. 이러한 NO_x의 배출은 최근 인구의 증가와 산업의

발전과 함께 화석연료의 사용량이 급격히 증가함에 따라 지속적으로 증가되고 있다. NO_x를 제거하는 방법 중에는 암모니아를 환원제로 사용하는 선택적 촉매 환원법, 촉매에 의해 NO_x를 무해한 N₂와 O₂로 직접 분해하는 촉매 분해법 그리고 표면적이 큰 분자체나 활성탄을 이용한 흡착법 등 여러 기술이 있지만, 현재 90% 이상 NO_x를 제거할 수 있는 방법은 선택적 촉매 환원 기술로²⁾ 현재까지 많은 연구가 진행되고 있으며 일본을 비롯한 구미 각국에서 상용화 되고 있다. 그러나 선택적 촉매 환원 기술은 많은 양의 환원제를 필요로 하며, 미반응한 환원제인 암모니아가 제 2의 공해 물질인 암모

니아와 암모니아 화합물을 발생시키는 단점이 있다. 따라서 환원제 없이 촉매에 의해 NO_x 를 직접 무해한 성분으로 분해하는 것이 가장 이상적인 방법이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 현재까지 가장 활성이 뛰어나다고 보고된 구리이온이 교환된 제올라이트에서의 NO 분해반응특성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조 및 분석

실리카 원으로는 콜로이드 실리카(Ludox HS-40, Du Pont, SiO_2 40%, Al 0.04%, Na 0.64%), 알루미늄 원으로는 나트륨 알루미늄에이트(Riedel-de Haën, Al_2O_3 54%, Na_2O 41%), 알칼리 원으로는 수산화나트륨(Junsei, GR 97%)을 사용하여 Dai 등의 방법에 따라¹⁾ 반응 모액의 조성을 $[\text{11.2Na}_2\text{O}-1.0\text{Al}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-3207.4\text{H}_2\text{O}]$ 로 조절하여 Fig. 1의 과정을 통해 Na-ZSM5 제올라이트를 제조하였다.

Na-ZSM5에 구리이온을 교환하기 위해 먼저 0.05몰 질산나트륨(NaNO_3 , GR., Merck) 용액으로 2시간 동안 교반하면서 혼합하고, 0.01몰 아세트산구리(II) $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$, GR., Merck] 용액으로 상온에서 이온교환을 반복하여 각기 다른 구리 이온교환 정도의 제올라이트를 제조하였다.

합성된 제올라이트의 결정성과 불순물의 함유량을 X

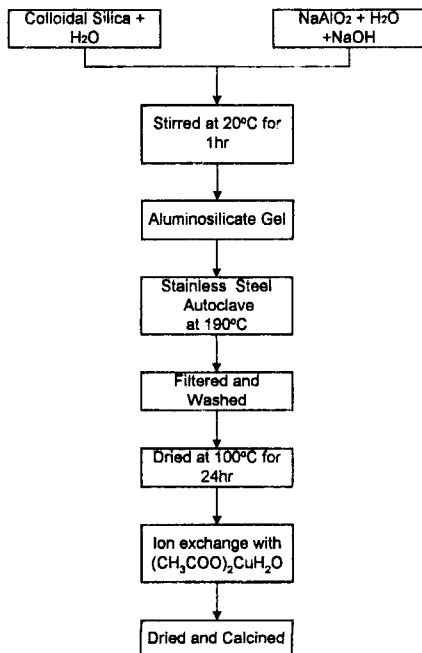


Fig. 1. Schematic representation of ZSM5 synthesis without organic templates.

선회절(Rigaku, $\text{CuK}\alpha$, Ni filter/30 kV, 20 mA)과 주사형 전자 현미경(Hitachi, S-2500C)으로 분석하였다. ZSM5의 결정도는 X선 회절 분석에서 얻어진 ZSM5의 회절 특성봉우리($2\theta=23\sim 25^\circ$)의 면적을 측정하여 표준 시료의 봉우리 면적과 비교하여 결정하였다. 표준시료로 33시간 동안 결정화 반응을 거친 ZSM5를 선택하여 사용하였다.

촉매에 함유된 구리, 알루미늄의 양은 유도결합 플라즈마 원자 방사 분석기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer, Plasma 40/Perkin Elmer, ICP/AES)로, 실리카 알루미늄 등의 함량은 X-선 형광 분석기(X-ray Fluorescence Spectrometer, Philips/PW 1480, XRF)로 각각 분석하였다.

2-2. NO 분해 반응실험

고정층 흐름 반응기(1/2"-o.d., 1 m, stainless-steel tube)에 제올라이트 촉매 1.0 g을 충전하고 촉매 표면에 존재하는 수분, 이산화탄소, 산소 등의 불순물을 제거하기 위하여 500°C의 헬륨 기류(30 cm^3/min)하에서 2시간 동안 전처리하였다. NO는 헬륨으로 8vol%로 희석하여 사용하였다.

열전도도 검출기가 부착된 G.C(Hewlett Packard 5890 Series II)를 이용하여 반응 전, 후의 가스를 분석하였다. O_2 , N_2 , NO의 분리를 위해 분자체 5A(80/100 mesh), N_2O 의 분리를 위해 Porapak Q(80/100 mesh)를 사용하였다. NO 분해 반응의 전환율은 다음과 같이 정의하여 계산하였다.

$$X_{\text{NO}} (\%) = \frac{(V_{\text{NO}}^i - V_{\text{NO}}^o)}{V_{\text{NO}}^i} \times 100$$

$$X_{\text{N}_2} (\%) = 2 \times \frac{V_{\text{N}_2}^o}{V_{\text{NO}}^i} \times 100$$

$$X_{\text{O}_2} (\%) = 2 \times \frac{V_{\text{O}_2}^o}{V_{\text{NO}}^i} \times 100$$

여기서 V_{NO}^i 및 V_{NO}^o , $V_{\text{N}_2}^o$, $V_{\text{O}_2}^o$ 는 각각 반응기 입구와 출구에서의 부피 유속이다.

2-3. 승온 탈착(TPD) 실험

촉매를 500°C의 헬륨 기류하에서 2시간 동안 전처리 한 후 원하는 온도에서 O_2 또는 NO를 흡착시키고, 상온까지 냉각 후, G.C에 탈착 성분이 감지되지 않을 때까지 헬륨을 흘려 보냈다. 이러한 전처리 과정을 거친 후 헬륨을 20 ml/min 로 흘려 보내며, 5°C/min로 승온하여 탈착성분을 TCD로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 분석

Fig. 2에 Na-ZSM5의 X선 회절 스펙트럼을 나타내었다.

수열반응 시간에 따라 무정형의 물질이 줄어들면서 결정성장이 지속적으로 이루어지고, 약 33 시간이 지났을 때 문헌의 결과와 일치하는 ZSM5의 XRD 스펙트럼이 나타났다.

Fig. 3에 유기주형물질 첨가없이 제조된 촉매의 사진을 나타내었다. 10, 20, 33시간이 지나면서 무정형에서 결정을 이루는 구조로 결정이 성장하여 약 33시간의 결정화 과정을 거쳤을 때 석영이나 모더나이트가 없는 순수한 육각형 판상모양의 실리카/알루미나 비(몰비)가 70인 ZSM5 결정이 생성되었음을 볼 수 있다. 이러한 합성조건에서는 ZSM5가 생성된 후 결정화 시간이 약간만 경과해도 석영이 성장하기 시작하여, 40시간이 경과했을 때 ZSM5 상은 거의 사라지고 대부분 석영이 주 생성물로 나타났다. 또한 시료나 반응기 내에 약간의 불순물이 존재해도 석영이나 모더나이트 등의 다른 상이 포함된 ZSM5가 생성되었다.

3-2. 이온 교환 정도에 따른 NO 분해 활성

이온 교환이 반복될수록 구리(II) 이온 교환량은 증가하여 100% 이상으로 이온 교환된 Cu-ZSM5를 얻을 수 있었다. Iwamoto⁹⁾ 등은 Na-ZSM5를 구리 이온 교환시키는 과정에서 Cu²⁺와 함께 Cu(OH)⁺와 브뢴스테드 산점

(proton)이 생성되며, 이렇게 생성된 브뢴스테드 산점 (proton)이 Cu²⁺와 이온 교환되어 과다 이온 교환이 이루어

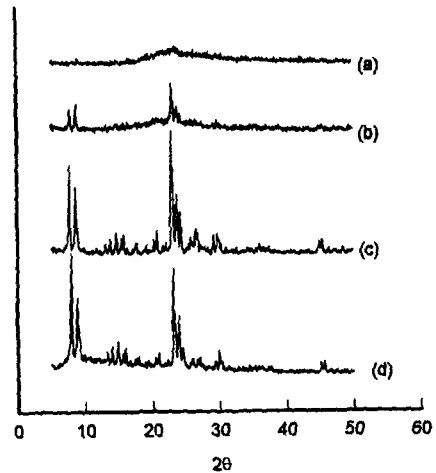


Fig. 3. XRD pattern of ZSM5: hydrothermal reaction time (a) 10, (b) 20, (c) 33 hr, (d) ZSM5 made with organic templates.

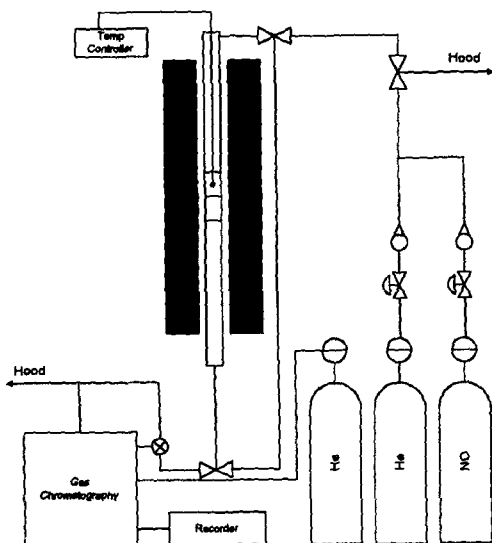


Fig. 2. Experimental apparatus.

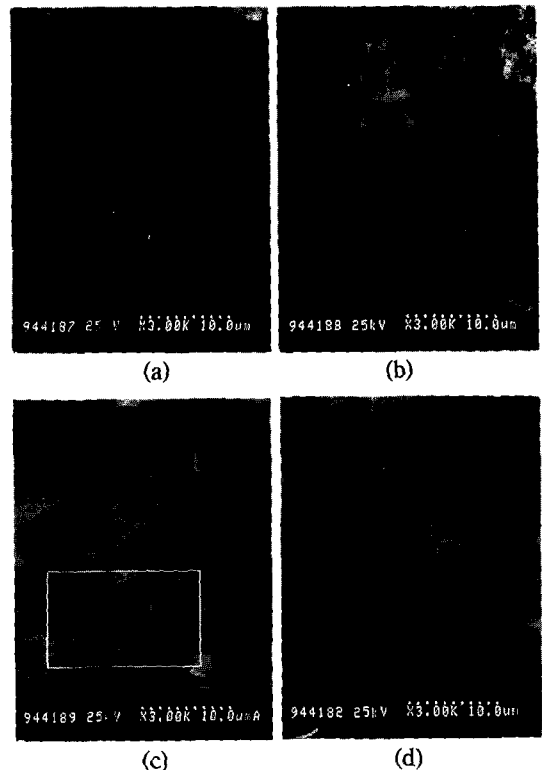


Fig. 4. Scanning electron microscope of ZSM-5 synthesized without template.; (a) 10, (b) 20, (c) 33 hour, (c*) after reaction at 700°C.

어진다고 보고하였다.

Fig. 4에서 보듯이 NO의 전환율은 양론적으로 N₂와 O₂의 전환율과 일치하여야 하지만 NO의 전환율이 N₂보다 그리고 N₂의 전환율이 O₂보다 크게 나타났다. 이는 분해되지 않은 NO와 NO의 분해 생성물인 O₂가 서로 반응하여 NO₂가 생성되기 때문이다. 구리 이온 교환 정도가 증가할수록 NO의 분해 전환율은 지속적으로 증가하였다. Cu-NaY의 경우 촉매의 활성은 50~60%의 이온 교환된 범위에서 촉매의 활성이 급격히 증가하였다. Y 제올라이트의 경우 전이 금속은 20%까지 소달라이트 cage에 쉽게 이온 교환되며 그 이상에서 수퍼케이지에 위치한다고 알려져 있다. 따라서 이온교환정도에 따라 Cu²⁺ 이온이 Y 제올라이트내에 존재하는 자리를 선택적으로 점유하기 때문에 위와 같이 일정한 범위의 이온 교환 정도에서 활성이 급격히 증가하는 것으로 사료된다. Cu-ZSM5의 경우 100% 이상으로 이온 교환되었을 때에도 N₂와 O₂의 전환율은 일정하게 증가하였다. 또한 구리 이온 교환 전의 Na-ZSM5와 수소이온으로 이온 교환된 H-ZSM5를 사용하여 실험한 결과 분해 활성은 거의 나타나지 않았다. 따라서 구리 이온이 NO 분해의 활성 성분으로 작용하며, Cu-ZSM5의 경우 100% 이상 이온 교환된 Cu²⁺도 NO 분해의 활성점으로 작용함을 알 수 있었다.

3-3. 반응 온도에 따른 NO 분해 활성

Fig. 5에 10, 20, 33시간의 결정화 과정을 각각 거친 후 구리 이온을 교환하여 제조된 Cu-ZSM5, Tetrapropylammonium bromide(TPABr)를 유기주형물질로 첨가

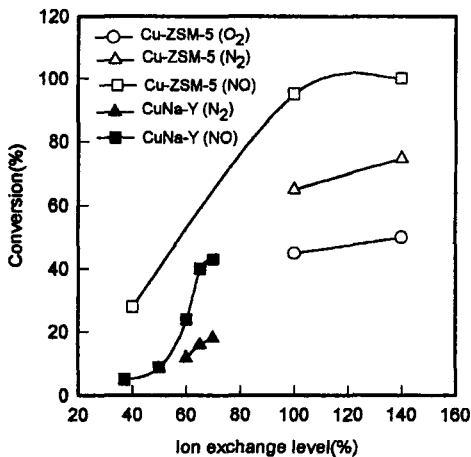


Fig. 5. Decomposition rate of NO with the Cu²⁺ exchange level over Cu-ZSM5 and CuNaY at 500°C, contact time of 2.0 sec·cm⁻³ and P_{NO}=8.0 vol%.

하여 제조한 TPA-Cu-ZSM5, 석영이 소량 포함된 Cu-ZSM5 그리고 CuNa-Y-69.8(양이온-제올라이트 종류-이온교환량정도)의 온도에 따른 NO 분해 전환율을 나타내었다. Cu-ZSM5-145(양이온-제올라이트 종류-이온교환정도)의 경우 상온에서도 NO 분해 생성물인 N₂가 관찰되었으나, 분해 반응 시간에 따라 N₂의 양은 지속적으로 감소하였다. 이는 상온에서도 NO는 분해되지만, NO의 분해 생성물인 O₂가 NO의 분해 활성점에 흡착하여 피독 작용을 하기 때문으로 사료된다. 또한 활성은 300~500°C에서 점차로 증가하였으며 550°C에서 최대를 나타내었다. 550°C 이상에서 촉매의 활성은 점차로 저하되었으나, 활성이 저하된 촉매를 다시 500°C에서 실험한 결과 원래의 활성을 회복하였다. 따라서 550°C 이상에서 촉매 활성이 감소하는 현상은 촉매의 비활성화에 의한 것이 아니라, 활성점의 상태 등의 변화 때문으로 사료된다. 한편 CuNa-Y-69.8의 경우 400°C에서 활성이 반응 초기에는 나타나지만 반응시간의 경과에 따라 점차로 감소하였다. 450°C 이상에서 촉매의 활성은 지속적으로 유지되었다. Cu-ZSM5-145와는 달리 500~700°C에서도 분해 활성은 점차로 증가하였는데, 이는 Y 제올라이트의 소달라이트 자리에 존재하는 산소가 500°C 이상의 고온에서 지속적으로 탈착하여 활성점이 생성되기 때문으로 사료된다. CuNa-Y-69.8의 경우 450°C 이상에서 분해 활성이 지속적으로 나타난 반면, Cu-ZSM5-145는 비교적 저온인 300°C에서도 활성이 유지되었다. 이는 Cu-ZSM5-145의 경우 NO의 분해 생성물인 산소가 촉매 표면에서 CuNa-Y-69.8에 비해 저온인 300°C 부근에서 지속적으로 탈착하여 NO 분해 활성

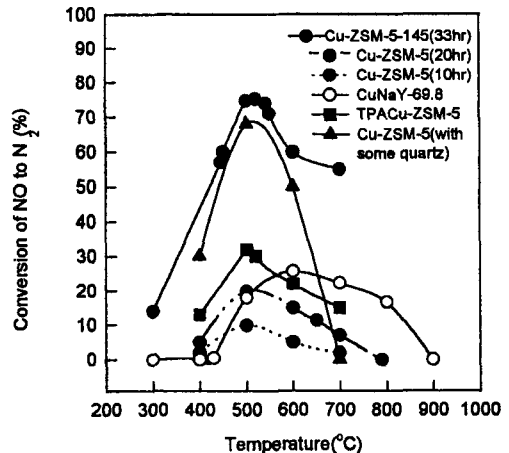


Fig. 6. Temperature dependence of decomposition of NO over Cu-ZSM5 at contact time of 2.0 sec·cm⁻³ and P_{NO}=8.0 vol%.

점이 생성되기 때문으로 사료된다.

ZSM5의 결정도가 NO 분해 활성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 10, 20, 33시간의 결정화 과정을 거친 ZSM5를 구리이온교환 후 500°C에서 활성 실험을 수행하였다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 세 촉매 모두 반응시간에 따라 활성이 지속적으로 유지되었으며 결정도의 증가에 따라 점차로 증가하였다. 결정도가 낮은 Cu-ZSM5의 경우에도 550°C 이상에서 촉매의 활성은 저하되었으나 다시 500°C가 되었을 때 원래의 활성을 회복하였다. 또한 유기주형물질이 첨가되어 제조된 TPA-Cu-ZSM5의 경우 Cu-ZSM5(100% crystallinity)에 비해 낮은 활성을 나타내었다. Iwamoto 등은⁶⁾ ZSM5 제조시 유기주형물질의 첨가시 촉매 내의 알루미늄 이온이나 구리 이온의 분포와 위치가 변화되기 때문에 TPA를 유기주형물질로 사용하여 제조한 촉매의 NO 분해 활성이 유기주형물질 없이 제조한 촉매에 비해 낮은 활성을 보이는 이유가 될 수 있다고 보고하였다. 한편 석영이 약 14% 포함된 Cu-ZSM5의 경우 600°C까지는 순수한 Cu-ZSM5-145와 비슷한 활성을 보이거나 600°C 이상에서 급격히 활성이 저하되어 700°C에서 완전히 사라졌으며, 다시 500°C에서 실험하였을 경우에도 활성은 회복되지 않았다. 700°C 이상에서 반응 후의 촉매의 구조가 완전히 파괴되었음을 IR 분석 결과 확인할 수 있었다. 따라서 촉매 제조시 석영의 생성을 억제하도록 반응 조건을 잘 조절하는 것이 중요하다.

3-4. Cu-ZSM5 촉매표면에서 NO의 거동

제올라이트 표면에서 NO의 거동을 살펴보기 위해 NO를 흡착시킨 후의 TPD 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Cu-ZSM5-145의 경우 NO를 흡착시키는 과정에서 NO의 분해 생성물인 N₂가 관찰되었으나, 흡착 시간의 경과에 따라 감소하여 어느 정도 흡착 시간 후에는 관찰되지 않았다. O₂는 340~500°C에서 탈착하였으며, 이는 상온에서 NO를 흡착하는 과정에서 분해된 NO의 분해 생성물인 O₂가 촉매 표면에 흡착하여 탈착하는 것으로 사료된다. NO는 50~250°C와 340~500°C에서 두개의 탈착 봉우리가 관찰되었다. Cu-ZSM5의 Cu²⁺에 NO가 흡착하여 생성된 NO⁺종은 상온에서 배기에 의해 탈착하지 않는다고 알려져 있기 때문에⁷⁾ 50~250°C에서 탈착한 NO는 Cu²⁺에 흡착되어 생성된 NO⁺종으로 사료된다. 또한 340~500°C에서 나타나는 NO는 상온에서 NO 분해에 의해 생성된 O의 일부와 NO가 촉매 표면상에서 반응하여 생성된 NO₂가 340~500°C에서 NO와 O₂로 분해되어 탈착되는 것으로 사료된다. Cu-ZSM5-145의 경우 340~500°C에서 나타난 NO와 O₂로 보아 NO는 촉매 표면에 형성된 NO₂ 또는 NO와 NO₂의 이분

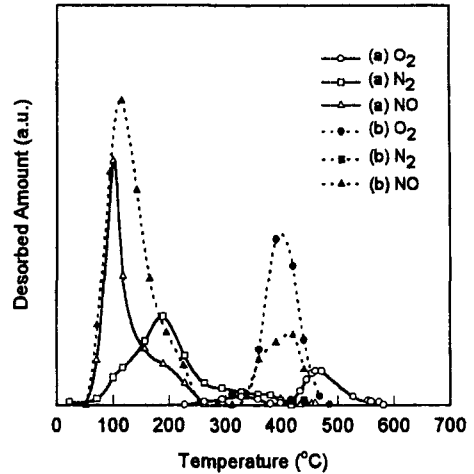


Fig. 7. TPD chromatogram of NO adsorbed on Cu-ZSM5-145 (.....), Cu-NaY-69.8 (—).

자 착물 등의 반응 중간체를 거쳐 분해될 가능성이 있다고 사료된다. 상온에서 N₂를 흡착시키고, 승온탈착 실험을 수행한 결과, 50~200°C에서 흡착된 N₂는 모두 탈착하였다. 따라서 NO 승온탈착 실험 결과 420~440°C에서 소량 탈착한 N₂는 NO₂의 분해에 의해 생성된 NO가 다시 N₂와 O₂로 분해되어 나타난 것으로 사료된다. 한편 CuNa-Y-69.8의 경우 NO는 50~150°C에서 하나의 탈착 봉우리가 나타나며 NO의 분해 생성물인 O₂는 250~380°C와 400~500°C에서 두 개의 탈착 봉우리가 나타났다. 이 촉매의 경우 Cu-ZSM5와는 달리 비교적 저온에서 NO의 분해 생성물인 N₂의 탈착 봉우리가 관찰되었으나 340~500°C에서 NO의 탈착 봉우리는 관찰되지 않았다. 이 경우 비교적 저온에서 N₂의 탈착 봉우리가 나타나기 때문에 NO 분해 촉매로서 Cu-ZSM5-145에 비해 높은 활성이 나타날 것으로 예상되지만, 활성 실험 결과 반대의 현상이 나타났다. Li와 Hall⁸⁾은 Y 제올라이트에서는 Al의 양이 다른 제올라이트에 비해 상대적으로 많기 때문에 구리 이온은 서로 근접하여 위치할 가능성이 크고 CuNa-Y에서 수분을 제거하면 Cu²⁺-O-Cu²⁺ 종이 쉽게 형성될 수 있지만 ZSM5는 실리카의 함량이 상대적으로 많기 때문에 이온교환된 구리의 양이 작아서 Cu²⁺-O-Cu²⁺의 형태로 구리가 산소와 결합하기는 어렵다고 보고하였다. 따라서 CuNa-Y의 경우 25~400°C에서 탈착한 N₂는 500°C에서 전처리시 Cu²⁺-O-Cu²⁺종의 환원에 의해 생성된 Cu⁺에 NO가 흡착하면서 분해되어 생성된 성분으로, Cu-ZSM5-145와는 달리 상온에서 쉽게 탈착하지 않고 승온과정 중 탈착한 것으로 사료된다. 또한 CuNa-Y-69.8에서는 Cu-ZSM5와는 달리 340~500°C에서 NO의 탈착종이 관찰되지 않았다. 이는 Cu-

Na-Y-69.8의 경우 표면에서 NO₂ 등의 화합물이 생성되지 않기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 이상에서 고찰해 보았듯이 Cu-ZSM5-145와 CuNa-Y-69.8 촉매에서 NO TPD 실험은 다른 결과를 나타내었는데, 이는 NO가 각각의 촉매에서 서로 다른 반응기구를 거쳐 분해되기 때문으로 사료된다.

Cu-ZSM5-145의 경우 상온에서도 NO는 분해되지만 활성은 반응 시간에 따라 점차로 저하되었고, NO 분해 생성물인 O₂가 NO 분해 반응의 촉매독으로 작용함을 알 수 있었다. 이상과 같이 산소는 NO 분해반응에 많은 영향을 미치기 때문에 촉매 표면에서 O₂의 거동을 규명하기 위해 Cu-ZSM5-145와 CuNa-Y-69.8에 O₂를 흡착시킨 후 TPD 실험을 수행하였다. Fig. 7에서 보듯이 Cu-ZSM5-145에서는 300~540°C 범위에서 하나의 O₂ 탈착 봉우리가 나타나기 때문에 Cu-ZSM5에는 O₂에 대한 흡착 자리가 한가지만 존재한다고 사료된다. O₂의 흡착 온도가 25, 400, 500°C로 증가함에 따라 상대적으로 작은 탈착 봉우리가 나타났다. 따라서 NO 분해 생성물인 O₂는 온도의 증가에 따라 많은 양이 탈착하고 이와 함께 NO를 흡착할 수 있는 자리가 생성되어 300°C 이상에서 NO 분해 활성이 지속적으로 유지되는 것으로 사료된다.

Fig. 8에 CuNa-Y-69.8 촉매의 O₂ 흡착 후 TPD 실험 결과를 나타내었다. 300~500°C(peak I)와 550~800°C(peak II)에서 두개의 O₂ 탈착 피크가 나타났다. 또한 500°C에서 일정하게 온도를 유지하며 탈착 실험을 수행한 결과, peak I이 나타난 후에도 peak II는 전혀 나타나지 않았다. 따라서 peak I, II는 Y 제올라이트의 각각 다른 활성점에 흡착된 산소가 탈착하기 때문이다. Iwamoto 등은⁹⁾ peak I은 Y 제올라이트의 S_{II}, S_{III} 자리에 위치

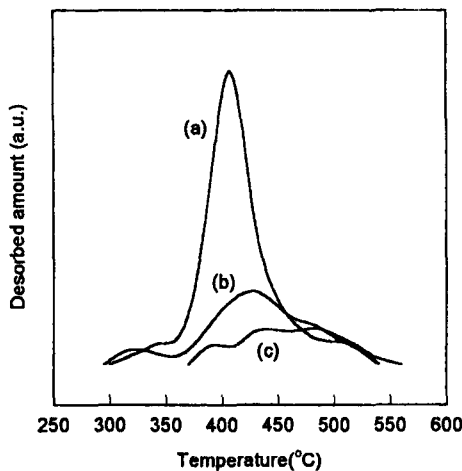


Fig. 8. TPD chromatogram of O₂ adsorbed on Cu-ZSM5-145; (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 500°C.

한 Cu²⁺에 흡착된 산소의 탈착에 의한 결과이며, peak II는 Y 제올라이트의 S_I에 위치한 Cu²⁺에 결합한 extraframework oxygen이라 보고하였다. Fig. 9에서 보듯이 (a), (b), (c) 모두 550°C 이상에서 거의 비슷한 모양의 탈착봉우리가 나타났다. 따라서 550°C 이상에서 탈착된 산소는 500°C에서 전처리시 탈착하지 않고 CuNa-Y-69.8의 소달라이트자리에 Cu²⁺-O-Cu²⁺ 형태로 존재하는 O₂가 탈착한 것으로 사료된다. 따라서 Y 제올라이트의 extraframework oxygen으로 알려진 S_I에 흡착된 산소는 Y 제올라이트에 500°C 이하에서 안정한 상태로 흡착되어, 저온(300~500°C)에서 NO 분해반응에 참여하지 않으리라 사료된다. 또한 300°C에서 산소를 흡착시킨 (b)의 경우, 흡착 온도를 500°C로 실험한 (c)에 비해 300~500°C에서 상대적으로 매우 큰 탈착 피크가 나타났다. 이 결과로 CuNa-Y-69.8의 경우 300°C의 온도에서 O₂ 흡착시 다량 흡착된 산소가 NO 흡착점을 피독시킴을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 CuNa-Y-69.8에서 500°C 이하에서의 NO 분해 반응속도는 주로 300~500°C에서 탈착되는 산소에 의해 지배되며, NO 분해 반응시 CuNa-Y의 S_{II}, S_{III} 자리가 주요 활성점으로 작용하리라 사료된다.

3-5. NO 분해 반응에서 O₂에 의한 피독작용

촉매를 500°C의 헬륨 기류하에서 2시간 동안 전처리한 후 O₂를 NO와 동시에 흘리며 O₂의 NO 분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 NO 분해 활성실험을 수행하였다. 이때 O₂가 NO와 반응하여 NO₂가 생성되는 것을 억제하기 위해, O₂는 촉매 층에 직접 접촉하도록 반응기를 제작하였다.

지금까지 NO 분해 촉매로 보고되어 오고 있는 여러

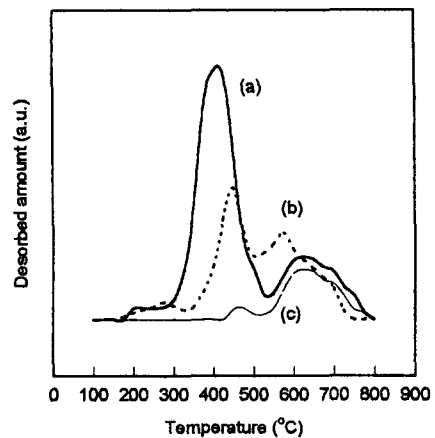


Fig. 9. TPD chromatogram of O₂ adsorbed on CuNaY-69.8; (a) 300°C, (b) 500°C, (c) no adsorption.

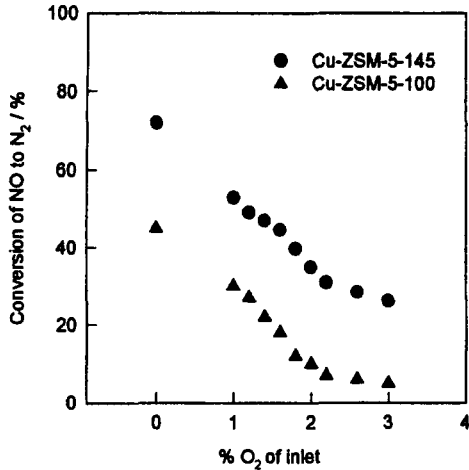


Fig. 10. Influence of oxygen on the decomposition activities of Cu-ZSM5-145 and Cu-ZSM5-100 at 500°C, contact time of 2.0 sec·cm⁻³ and P_{NO}=8.0 vol%.

촉매계(금속산화물, 귀금속, 페로브스카이트계 촉매 등)에서 NO의 분해 생성물인 산소에 의한 촉매의 피독이 활성 저하의 원인이라고 알려져 있다. Fig. 9에 나타내었듯이 O₂의 증가에 따라 Cu-ZSM5-145의 경우 NO의 N₂로의 전환율은 75%에서 30%로 줄어든 반면 이온교환율이 상대적으로 낮은 Cu-ZSM5-100의 경우 45%에서 거의 활성이 사라짐을 알 수 있었다. 이러한 현상은 이미 알려진 바와 같이 O₂가 NO 분해 활성점에 경쟁적으로 흡착하기 때문이다. 이렇게 활성이 저하된 촉매를 500°C에서 전처리하고 산소를 첨가하지 않고 실험하였을 때 다시 원래의 활성이 나타났다. 또한 표면에 남아 있는 산소를 제거하기 위해 500°C의 수소 기류하에서 환원 처리하고 실험하였을 경우 촉매의 활성은 수소 처리 전보다 상당히 높았으나 반응시간에 따라 활성이 감소하여 수소 처리 전과 같은 활성을 나타내었다. 이 결과로 500°C에서 전처리 후에도 촉매 표면 산소가 완전히 탈착하지 않고 남아 있음을 알 수 있었다. 또한 촉매 표면에 흡착된 산소가 수소와의 반응에 의해 제거됨에 따라 활성점이 생성되기 때문에, 반응 초기에는 분해 활성이 높으나 NO가 분해되면서 분해 생성물인 O₂에 의해 촉매 표면이 피독되어 원래의 활성을 나타내었다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 주요 대기오염원의 하나인 NO의 저감 대책 중 가장 이상적인 방법인 촉매에 의한 NO 직접 분해 반응에 관한 연구를 수행하였다. 현재까지 가장 활성이

높다고 알려진 구리(II) 이온으로 교환된 ZSM5 촉매를 제조하여 NO 분해의 활성 및 그 촉매작용에 대한 기초 연구를 수행하였다.

1) Cu-ZSM5 촉매는 구리 이온 교환 정도에 따라 활성이 지속적으로 증가하였으며, 100% 이상의 이온 교환시에도 활성은 점차로 증가하였다. 이러한 결과로부터 이온 교환된 구리 이온이 NO 분해의 활성 성분으로 작용함을 알 수 있었다.

2) 상온에서도 NO의 분해 생성물인 N₂가 관찰되었으나 반응시간에 따라 활성은 감소하였다. 300~700°C 온도 범위에서 지속적인 활성을 보였으며, 500°C 부근에서 최대의 활성을 나타내었다. 550°C 이상에서 활성은 점차로 감소하였으나 다시 500°C에서 실험한 결과 원래의 활성을 회복하였다. 따라서 500°C 이상에서 촉매의 활성이 저하되는 현상은 촉매의 비활성화에 의한 것이 아니고, 활성점의 상태 등의 변화 때문이라 사료된다. 결정성이 낮은 Cu-ZSM5 촉매에서 NO 분해 활성은 400~700°C에서 지속적으로 유지되었으나, 100% 결정성의 Cu-ZSM5 촉매에 비해 낮은 활성을 나타내었다.

3) 촉매 제조시 소량의 석영이 포함된 Cu-ZSM5는 400~700°C의 온도 범위에서 반응시간의 경과에 따라 활성은 점차로 감소하여 원래의 활성이 회복되지 않았으며, 700°C 이상에서는 촉매 구조의 파괴에 의한 비활성화가 일어났다. 따라서, 촉매 제조시 석영의 생성없이 순수하고 결정성이 좋은 Cu-ZSM5를 제조하는 것이 중요하다.

4) 산소의 존재하에서 NO의 분해 활성은 산소 양이 증가할수록 저하되었고 NO, O₂ TPD 실험 결과 NO의 분해 활성점과 O₂의 흡착점은 같은 것으로 판명되었다. 또한 500°C에서 전처리 후에도 촉매 표면의 O₂는 완전히 탈착하지 않고, 500°C에서 수소 처리를 하였을 경우 반응 활성이 초기에 상당히 향상되는 현상으로 촉매 표면에 흡착된 산소가 NO의 분해반응 활성을 저하시키는 요인이 된다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Lee, S.D. (Ed.): "Nitrogen Oxides and their effect on Health", Ann Arbor Publishers, Michigan, 382 (1980).
2. Wood, S.C.: *Chemical Engineering News*, 34, January (1994).
3. Dai, F.-Y., Suzuki, M., Takahashi, H., and Sato, Y. in *New Developments in Zeolite Science and Technology*, (Eds. Murakami, Y., Iijima, A., and Ward, J. W., Elsevier, New York, 28, 223 (1986).
4. Michiels, P. and OCE De Herdt: "Molecular sieve

- Catalysts", 104 (1987).
5. Iwamoto, M., Yahiro, H., Tada, K., Mizuno, N., Mine, Y. and Kagawa, S.: "*J. Phys. Chem.*", **95**, 3727 (1991).
 6. Iwamoto, M., Furukawa, H. and Kagawa, S.: "*New development in Zeolite Science and Technology*", ed. by Murakami, Y. et al., Elsevier, Amsterdam, 943 (1986).
 7. Iwamoto, M., Yahiro, H., Mizuno, M., Zhang, W.X., Mine, Y., Furukawa, H. and Kagawa, S.: *J. Phys. Chem.* **96**, 9360 (1992).
 8. Li, Y. and Hall, W.K.: *J. Catal.* **129**, 202 (1991).
 9. Iwamoto, M., Maruyama, K., Yamazoe, N. and Seiyama, T.: *J. Phys. Chem.*, **81**, 622 (1977).