



탈알루미늄 및 알칼리/알칼리토금속 양이온을 교환한 Y형 제올라이트의 NO 흡착 특성

†김철현* · 이창섭

*안동정보대학 가스산업과, 계명대학교 자연대 화학과
(2005년 8월 10일 접수, 2005년 10월 17일 채택)

Adsorption Characteristics of Nitrogen monoxide over Dealuminated and Alkali/Alkaline-earth Metal Ion Exchanged Y-Zeolites

†Cheol Hyun Kim* · Chang Seop Lee

*Dept. of Gas Industry, Andong Information Technology, Gyeongbuk 760-833, Korea
Dept. of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received 10 August 2005, Accepted 17 October 2005)

요 약

탈알루미늄 및 알칼리/알칼리토금속 양이온을 교환한 Y형 제올라이트 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매 물질의 원소조성 및 구조 변화를 ICP-AES, XRF 및 XRD와 같은 각종 분광학적 방법으로 분석하였으며, NO-TPD 실험을 통한 표면흡착종의 탈착 거동을 조사하였다. 탈알루미늄 처리 후 출발물질인 NaY 보다 촉매물질의 Si/Al 비는 증가하였으며, 탈알루미늄 후 Cs 및 Ba 양이온으로 교환한 Y형 제올라이트의 경우 Si/Al 비가 부가적으로 조금 더 감소하였다. 탈알루미늄 처리한 촉매는 Al 원자의 탈리로 기본 골격의 파괴가 심화되어 framework (tetrahedral)구조가 감소하고 non-framework (octahedral) 구조가 증가하였다. 이러한 현상은 스팀처리시간이 많아질수록 증가하였으며 양이온을 교환한 후에는 더 크게 나타났다. NO-TPD 실험에서 탈알루미늄 및 양이온 교환 후 촉매의 활성점을 나타내는 탈착 봉우리들은 저온으로 이동하였으며, 스팀처리시간이 많아질수록 탈착 봉우리가 상대적으로 저온에서 나타났다. 탈알루미늄 및 양이온 교환을 한 Y형 제올라이트는 교환된 양이온과 탈알루미늄으로 인한 non-framework (octahedral) 구조의 생성이 촉매의 활성에 미치는 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

Abstract – The dealuminated and alkali/alkaline-earth metal exchanged Y-zeolites were prepared as a catalyst. Elemental compositions and structures of the prepared catalysts were analyzed by the various spectroscopic techniques such as inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy(ICP-AES), X-ray fluorescence(XRF) and X-ray diffraction(XRD), and the desorption behaviors of adsorbed species on the catalyst surfaces were investigated via NO-TPD experiment. Comparing with the composition of the starting material of NaY zeolite, the magnitudes of Si/Al ratio in catalytic materials were increased after dealumination. The Si/Al ratio of catalytic materials after dealumination followed by Cs and Ba cation exchange were additionally decreased. Dealumination to catalysts induced a destruction of basic frame due to a detachment of aluminum, which results in reducing framework structure, while increasing non-framework structure. This phenomenon becomes more serious with increasing time of steam treatment and even more significant for the cation exchanged catalysts. In NO-TPD experiments, the desorption peaks of NO which indicates an activity point of catalysts shifted to the low temperature region after dealumination and cation exchange. The desorption peaks of the NO-TPD profiles taken after steam treatment also shifted to the low temperature region as the steam treatment time increased. In dealuminated and cation exchanged Y-zeolites, the catalytic activities were more influenced by exchanged cation and the formation of non-framework structure.

Key words : Y-Zeolite, NO-TPD, Dealumination, Cation exchange, Si/Al ratio, Framework

†주저자:chkimdaum@hanmail.net

I. 서 론

디젤엔진 자동차에서 배출되는 질소산화물(NO_x)은 심각한 대기환경오염을 유발하고 있다. 레저산업의 발달과 수송수단의 증가 및 경유의 낮은 가격 정책으로 인하여 디젤엔진 자동차의 수요와 운행량은 꾸준히 증가하고 있으며, 이러한 디젤 엔진을 장착한 차량의 경우 매연과 질소산화물(NO_x)의 발생량이 많아 세계적으로 배출 규제를 강화하고 있는 실정이다. 국내 관련 법규도 점점 더 엄격해지고 있어, 디젤엔진 자동차의 질소산화물(NO_x) 후처리 기술 연구의 필요성이 증대되고 있다. 디젤엔진은 공기를 압축한 후 연료를 분사하고, 이 연료가 증발하여 압축열에 의해 온도가 올라간 공기와 섞여 자연 발화됨으로써 연소가 일어난다. 엔진의 압축비가 높고 연소가 급격히 일어남으로 내부의 온도가 높아 질소산화물의 생성이 많고, 가솔린 엔진과 달리 공기와 연료가 미리 섞여 있지 않기 때문에 입자상 물질(Particulate Matter, PM)이 많이 배출된다[1]. 디젤엔진은 작동원리상 분사된 연료분부 주위에서 공간적으로 불균일한 공연비 분포가 생기게 되고 연료가 농후한 영역에서는 입자상 물질(PM)이 생성되며, 이론 공연비 영역에서는 질소산화물(NO_x)이 증가하는 현상으로 나타난다. 이 두 가지 공해물질은 연료소비율과 관련하여 서로 트레이드 오프(trade-off) 관계를 가진다. 즉 연료소비율을 좋게 하면 질소산화물(NO_x)의 배출량이 증가하고, 질소산화물(NO_x)의 배출을 감소시키면 입자상 물질(PM)의 증가와 함께 연료소비율이 감소하는 문제점을 가지고 있다. 따라서 연비 향상을 위해서는 질소산화물(NO_x)의 생성은 불가피한 현상으로 받아들여지고 있기 때문에 디젤자동차의 질소산화물(NO_x) 후처리 기술개발의 연구는 더욱 더 절실한 실정이다.

현재까지 개발된 질소산화물(NO_x)의 후처리기술로는 흡착형 촉매(NO_x Adsorber)와 De- NO_x 촉매가 있다. 흡착형 촉매(NO_x Adsorber)의 경우는 산소가 과도한 영역에서 엔진에서 배출되는 탄화수소를 사용하여 NO_x 를 환원하여 N_2 로 전환하는 방법이며[2-5], 이 경우 연료 중에 함유된 황에 의해 피독되는 문제점을 가지고 있다[2,6]. De- NO_x 촉매는 현재 많은 연구가 진행 중이며, 배기가스 중의 산소농도가 농후할 경우 작동이 어려워 효율이 우수한 촉매는 아직 개발되지 않았으나, 지금까지는 제올라이트를 개질한 촉매로 NO_x 를 직접 분해하는 방식이 가장 주목을 받고 있다.

최근 개발되고 있는 기술로서 가장 관심을 끌고 있는 기술이 Plasma/Catalyst 시스템이다[7-10]. 이 시스템

은 Plasma를 이용하여 배기가스를 활성화시킨 후, 촉매를 이용하여 NO_x 를 제거하는 기술이며, Plasma를 이용하면 NO를 NO_2 로 일부 바꿀 수 있고 Hydrocarbon을 활성화 시킬 수 있으며 Soot도 일부 분해할 수 있다. 또한 Plasma 장치에 이어서 De- NO_x 촉매를 사용하면 저압과 동시에 PM도 일부 제거할 수 있다. 이러한 De- NO_x 촉매로서는 γ -alumina, ZSM-5 등 다양한 물질이 있으며, 양이온을 교환한 Y형 제올라이트도 효율이 좋은 물질인 것으로 알려져 있다[11].

Y형 제올라이트는 자체의 촉매능 향상이나 선택성을 증가시킬 목적으로 양이온을 교환시켜 사용하고 있으며, 이러한 이온교환반응에서는 제올라이트 골격내의 알루미늄 원자가 빠져나오는 탈알루미늄(dealumination)이 일어난다고 알려져 있다. 특히 골격 내 알루미늄의 함량 변화는 제올라이트의 화학적 성질에 크게 영향을 미치며, 그 함량비인 Si/Al이 커짐에 따라 촉매적 안정성이 증가한다고 알려져 있다[12-14].

본 연구에서는 디젤 엔진의 배출가스에서 발생하는 NO_x 제거에 효과적인 환원촉매물질로서 Y형 제올라이트의 촉매 활성을 향상시키기 위하여 Y형 제올라이트를 탈알루미늄 및 알칼리/알칼리토금속 양이온으로 교환함으로써 나타나는 촉매물질의 원소 조성과 구조 변화를 조사하였다. 또한 NO_x 제거용 환원촉매로서의 반응성을 살펴보기 위하여 NO(Nitrogen monoxide) 흡착의 TPD(Temperature Programmed Desorption) 실험을 통하여 표면 흡착종의 탈착 거동을 조사하여 Si/Al 비의 변화 및 촉매물질의 격자 구조의 변화에 따른 촉매 활성과의 상관관계를 조사하였다.

II. 실 험

2.1. 촉매 물질의 제조

시료 제조를 위한 기본물질로는 펠릿 형태의 faujasite형 NaY 제올라이트(Si/Al 비=2.55)(Zeolyst Co., USA.)를 사용하였다. 먼저 NaY형 제올라이트의 탈알루미늄 과정은 고온 스팀처리와 산처리법[15]을 병행하였다. 600°C의 전기로에서 Ultrasonicator에 의하여 수증기 공급하고 시료에 따라 각각 1, 5 및 9시간 동안 수열 소성하였다. 탈리된 알루미늄 이온은 제올라이트의 골격 내에 잔존하고 있으므로, 이를 제거하기 위하여 시료대비 5배(wt%)의 3M-HCl용액에서 1시간 동안 산처리를 하였다. 산처리 후 잔류할 수 있는 염소이온을 충분한 탈이온수로 세척하여 제거한 후, 110°C에서 12시간 동안 건조하였다.

알칼리 및 알칼리토금속 양이온으로 교환된 Y형 제

Table 1. Sample names of dealumination and alkali and alkaline-earth metal exchanged Y-zeolites.

Sample name	Dealumination		Ion Exchanged
	Steam Treatment	Acid Leaching	
ZY/SM	-	-	-
ZY/ST1/AL	● (1h)	●	-
ZY/ST5/AL	● (5h)	●	-
ZY/ST9/AL	● (9h)	●	-
ZY/ST1/AL/CsE	● (1h)	●	Cs
ZY/ST1/AL/BaE	● (1h)	●	Ba

ZY : Y-zeolite
 SM : Starting Material
 ST1 : Steam Treatment (time)
 AL : Acid Leaching
 CsE : Cs ion Exchanged
 BaE : Ba ion Exchanged

올라이트는 세슘(Cesium)과 바륨(Barium)의 질산염(Aldrich, U.S.A.)을 사용하여 습식 이온교환법으로 제조하였다. 이들 두 양이온은 여러 가지의 알칼리 및 알칼리 토금속 양이온으로 교환한 Y형 제올라이트의 NO_x conversion 실험에서 가장 활성이 좋은 것으로 나타났다[16]. 탈알루미늄 처리된 NaY형 제올라이트를 정평한 다음, 시료 중에 포함되어 있는 Na와 동일한 몰수의 양이온 염을 평량하여 200 ml의 탈이온수로 녹인 용액에 담그고, 물중탕장치를 이용하여 실온보다 약간 높은 온도를 유지한 상태로 12시간씩 3회 반복하여 교환시켰다. 교환 후 용액을 걸러내고 충분한 탈이온수로 반복 세척하여 110°C에서 3시간 동안 건조시키고, 다시 500°C의 전기로에서 3시간 동안 소성하였다.

위와 같은 방법으로 제조된 촉매 물질들은 전처리 과정에 따라서 Table 1에서의 같이 구분하여 나타내었다.

2.2. 성분 분석

탈알루미늄 및 알칼리/알칼리토금속 양이온으로 교환한 NaY형 제올라이트(CsY, BaY)의 전처리 전과 후의 화학적 조성 변화와 Si/Al 비를 측정하기 위하여 ICP-AES(Perkin Elmer Optima 4300DU, U.S.A.)와 XRF(Philips PW2400, Netherland)로 촉매의 bulk 분석과 TEM/EDS(Jeol JEM-2010, Japan)를 사용하여 촉매 표면의 원소 분석을 수행하였다. 또한, 촉매의 전처리에 따른 구조 변화를 확인하기 위하여 X선 회절분석(Rigaku D/max2000, Japan)을 수행하였으며, 촉매물질에서 규소와 알루미늄의 구성 성분의 변화를 측정하기

위해 400 MHz Solid-State NMR(Bruker DSX400, Germany)을 사용하여 ²⁹Si과 ²⁷Al을 측정하였다.

2.3. 촉매 반응특성(TPD) 실험

탈알루미늄 및 알칼리/알칼리토금속 양이온이 교환된 Y형 제올라이트가 NO_x 환원촉매로서의 반응특성을 알아보기 위하여 NO-TPD 분석을 통한 촉매 표면흡착종의 탈착 거동 연구를 수행하였다. 먼저 화학흡착분석기(Micromeritics AutoChem 2910, U.S.A.)의 quartz(U-type) 반응기 안에 quartz wool로 촉매 층을 고정시키고 촉매 0.5 g을 충전시킨 후, 550°C까지 승온시키며 Helium(50 ml/min)으로 1시간 동안 purge하였다. 다시 500°C로 온도를 유지하고 10% H₂/Ar(30 ml/min)로 1시간 동안 촉매를 환원시키고, Helium(50 ml/min)으로 1시간 동안 flushing하였다. 이어서 온도를 상온(40°C)으로 냉각시키고 반응기체인 1,800 ppm NO/N₂(30 ml/min)를 1시간 동안 흡착시키고 반응기 내에 남아있거나 촉매 층에 물리 흡착된 기체를 제거하기 위해 Helium(50 ml/min)으로 1시간 동안 purge시켰다. 마지막으로 40°C에서 900°C까지 20°C/min의 승온 속도로 TPD 곡선을 얻었다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 원소 분석

출발 물질인 NaY형 제올라이트를 탈알루미늄 및 알칼리/알칼리토금속으로 교환하여 제조한 제올라이트의 원소 조성을 비교해 보기 위해 ICP-AES와 XRF로 촉매의 bulk 분석하여 그 결과를 Table 2와 3에 나타내었다.

Table 2의 ICP-AES 분석 결과에서 볼 수 있듯이, 초기 출발물질(NaY)에서 Na 양이 탈알루미늄 처리 후 양이온을 교환한 제올라이트에서는 현저하게 그 값이 감

Table 2. Analytical results of the alkali and alkaline-earth metal exchanged Y-zeolites by ICP-AES.

(atomic %)

Sample	Cs	Ba	Na
ZY/SM	-	-	15.925
ZY/ST1/AL	-	-	6.177
ZY/ST5/AL	-	-	8.706
ZY/ST9/AL	-	-	7.860
ZY/ST1/AL/CsE	0.544	-	3.364
ZY/ST1/AL/BaE	-	2.048	3.005

Table 3. Analytical results of the alkali and alkaline-earth metal exchanged Y-zeolites by X-ray Fluorescence.

(atomic %)

Sample	Cation		Na	O	Al	Si	Si/Al
ZY/SM	-	-	7.03	60.80	14.27	17.90	1.254
ZY/ST1/AL	-	-	3.19	63.39	13.29	20.13	1.515
ZY/ST5/AL	-	-	3.24	63.29	13.22	20.26	1.532
ZY/ST9/AL	-	-	3.13	63.30	12.96	20.61	1.590
ZY/ST1/AL/CsE	Cs	1.91	1.17	63.06	12.59	21.27	1.689
ZY/ST1/AL/BaE	Ba	0.76	1.31	63.58	13.27	21.08	1.589

소하였고, 이온 교환된 Cs와 Ba 양이온들이 검출됨으로써 Na 이온이 양이온으로 교환이 되었음을 확인할 수 있었다. 하지만 ICP-AES분석에서 특히 양이온이 포함된 제올라이트 시료는 전처리 과정에서 산에 잘 녹지 않기 때문에 불산을 사용하는데, 불산은 분석기에 심각한 영향을 미치기 때문에 전처리 과정에서 줄여서 날려 보내지만, 이 과정에서 Si 성분이 SiF₄로 기화·손실되어 정량분석이 어려운 단점이 있다. 하지만 다른 이온들의 정량에 미치는 영향은 없기 때문에 이 결과로부터 양이온이 교환되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 촉매물질의 Si/Al 비를 확인하기 위하여 다른 bulk 분석기법인 XRF로 촉매물질의 조성을 분석하였다.

XRF 측정 결과를 원소조성의 상대적 비교를 위해 atomic%로 환산하여 Table 3에 나타내었다. 먼저 출발물질의 Si/Al 비는 1.254로 Zeolyst에 의해 제공된 값보다 작게 나타났는데, 이 값은 제올라이트를 펠릿 형태로 압출 성형하기 위하여 binder로 첨가된 알루미늄나로부터 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 점은 TEM 측정에서 촉매물질 표면에서 제올라이트 결정과 다른 물질이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

스팀처리 및 산처리에 의한 탈알루미늄이 진행된 제올라이트의 경우, 원래 금속이온으로 존재하였던 Na의 양이 감소하였으며, 또한 Al 원자의 양이 감소하여 출발물질보다 Si/Al 비가 약 21~30% 정도 증가하였다. 또한 스팀처리 시간이 증가함에 따라 Si/Al 비가 조금씩 증가하였다.

탈알루미늄 처리 후 Cs 및 Ba 양이온으로 교환한 제올라이트의 경우, Na 이온이 추가로 감소하였으나 소량의 Na 이온이 남아 있는 것으로 보아 완전한 교환이 이루어지는 것은 아님을 알 수 있었다. 그리고 Cs 및 Ba 양이온 교환에 의한 Si/Al 비가 조금씩 증가하는 것으로 나타났지만 큰 변화가 없는 것으로 보아서 Cs 및 Ba 양이온의 대부분은 Na 이온과 교환되는 것임을 알 수 있었다.

Table 4. Results of elemental analysis for the dealumination and cation exchanged Y-zeolites by energy dispersive spectroscopy attached to TEM.

(atomic %)

Sample	Elements				
	O	Al	Si	Si/Al	Cation
ZY/SM	50.17	17.36	32.47	1.87	-
ZY/ST1/AL	54.04	10.07	35.90	3.57	-
ZY/ST5/AL	52.64	13.54	33.82	2.50	-
ZY/ST9/AL	63.19	11.47	25.34	2.21	-
ZY/ST1/AL/CsE	51.50	10.36	36.69	3.54	1.44
ZY/ST1/AL/BaE	48.32	11.22	37.70	3.36	2.76

실제로 촉매 반응은 bulk에서보다 surface에서 일어나는 반응이므로 표면층의 원소 조성과 Si/Al 비를 알아보기 위해 EDS로 표면의 성분을 분석하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에 나타난 Si/Al 비를 보면, 탈알루미늄 처리와 양이온 교환에 따른 Al의 탈리로 Si/Al 비가 증가하였으며 그 크기는 bulk 분석 결과보다 더 크게 나타났다. 이것은 산처리 시 촉매의 표면에 존재하는 Al 이온이 bulk에 존재하는 Al 이온보다 쉽게 용해되어 탈리된 것으로 판단된다. TEM/EDS 분석의 경우 여러 번 측정하여 평균값을 취하긴 하였으나, 매우 국소적인 분석의 결과로서 분석대상 포인트의 선정에 따른 원소 조성 변화의 차이가 너무나 커서 데이터의 해석이 쉽지 않았다.

이상과 같이 탈알루미늄 및 알칼리/알칼리토금속 양이온으로 교환된 Y형 제올라이트의 ICP-AES와 XRF에 의한 bulk 분석 및 EDS에 의한 표면층의 분석 결과, 출발물질에 존재하였던 Na 이온이 양이온으로 교환된 것과 Al 원자의 탈리에 의해 Si/Al 비 값이 증가한 것을 확인할 수 있었다.

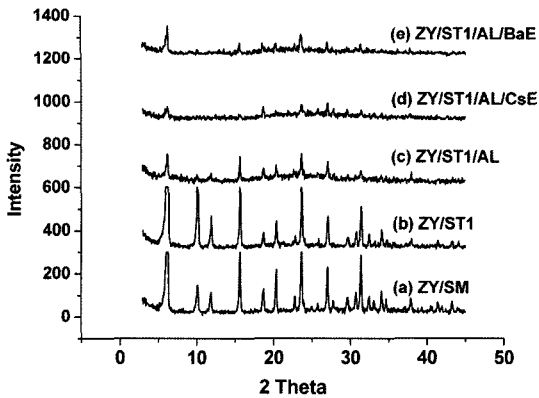


Fig. 1. XRD patterns of dealuminated and cation exchanged Y-zeolites.

3.2. XRD

Fig. 1에 출발물질(NaY)로부터 양이온 교환까지 Y형 제올라이트의 결정구조 변화를 확인한 X-선 회절분석 패턴을 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, Si/Al 비가 증가할수록 촉매물질들의 특성을 나타내는 lattices parameter가 감소하였다. Fig. 1(a)에서 출발물질 결정구조는 전형적인 Faujasite의 결정구조와 같았다. Fig. 1(b)의 스팀처리만을 한 Y형 제올라이트의 경우에도 붕우리 세기가 조금 감소하였으나 출발물질의 결정구조 패턴이 그대로 유지되고 있었다. 이것은 탈리된 Al이 제올라이트 골격 내에 그대로 잔류되어 있음으로써 원자간의 인력이 작용하여 제올라이트 결정성을 유지하는데 어느 정도 영향을 주는 것으로 해석된다.

반면에 탈리된 Al을 용출시키기 위하여 산처리한 Fig. 1(c)의 경우에는 제올라이트의 패턴이 약간 남아있긴 하지만 구조가 많이 깨어졌음을 확인할 수 있었다. Fig. 1(d)와 (e)의 양이온 교환을 한 경우에는 제올라이트의 lattices parameter가 탈알루미늄 처리한 (c)의 경우보다도 조금 더 감소하였다. 이러한 현상은 탈알루미늄 처리 없이 양이온이 교환된 Y형 제올라이트의 X-선 회절분석에서 기본적인 결정구조의 변화가 없었던 점[17]에 비추어 볼 때, 교환된 Cs 및 Ba 이온이 원래의 Na 또는 Al 이온보다 원자의 크기가 더 크고, 전기음성도는 상대적으로 작음으로써 제올라이트의 counter ion으로서의 역할 외에 골격 형성에도 영향을 주는 것으로 해석된다.

이상의 결과들을 종합해 볼 때, 본 실험에 사용된 제올라이트 촉매물질의 골격구조의 변화는 대부분은 탈알루미늄에 의한 Al 원자의 탈리에 의해 기인하며, 또한 Cs 및 Ba 이온교환에 의해서도 골격구조의 파괴가 더욱 심화되었음을 알 수 있었다.

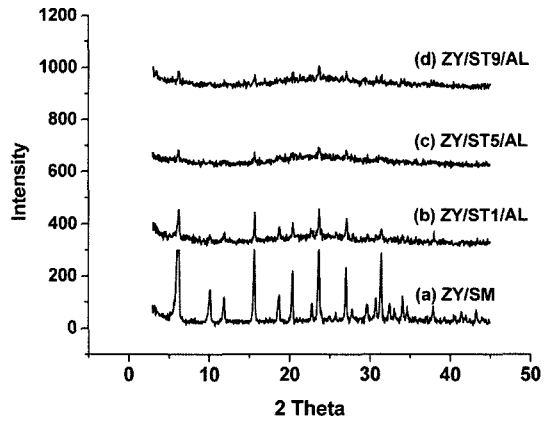


Fig. 2. XRD patterns of dealuminated Y-zeolites; (a) starting material, after steam treatment (b) for 1 hr (c) for 5 hrs (d) for 9 hrs.

Fig. 2에는 스팀처리 시간에 따른 탈알루미늄 후의 X-선 회절분석 패턴을 비교하여 나타내었다. 스팀처리 시간이 1시간인 (b)보다 5시간과 9시간인 (c)와 (d)의 경우 lattices parameter가 상대적으로 더 많이 감소하였다.

3.3. Solid-State NMR

탈알루미늄 처리와 양이온 교환에 따른 Y형 제올라이트의 기본 골격의 주성분인 Si 및 Al의 구조 변화를 알아보기 위해 ²⁹Si와 ²⁷Al을 400 MHz MAS Solid-State NMR로 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3(A)에서 출발물질인 Y형 제올라이트 (a)의 ²⁹Si Solid-State NMR spectra를 살펴보면, -89, -94, -100, -104 ppm에서 네 가지의 서로 다른 Si structure가 뚜렷하게 나타났으며, 이 붕우리들은 각각 Si(OAl)₃, Si(OAl)₂, Si(OAl)₁, Si(OAl)₀ 이렇게 네 가지 구조에 해당한다. 그러나 (b), (c) 및 (d)의 경우에는 각 붕우리의 구조적 특성을 구분하기 어렵게 변화하였는데, 제올라이트를 산으로 처리함으로써 framework 구조가 non-framework 구조로 바뀔에 따른 현상이라고 생각된다. 또한, 전반적으로 Si의 구조를 나타내는 붕우리들이 high field로 이동하는 chemical shift가 일어났는데, 이것은 Al의 탈리가 진행됨에 따라서 산소원자가 Si의 전하를 끌어당김으로써 shielding 되는 것과 전기음성도가 상대적으로 큰 Na 이온이 줄어들고 전기음성도가 상대적으로 작은 Cs 및 Ba로 이온 교환됨으로써 high field로 chemical shift가 일어난 것으로 여겨진다.

Fig. 3(B)의 (a)에서 ²⁷Al Solid-State NMR spectra를 살펴보면, Al의 framework 구조인 tetrahedral이

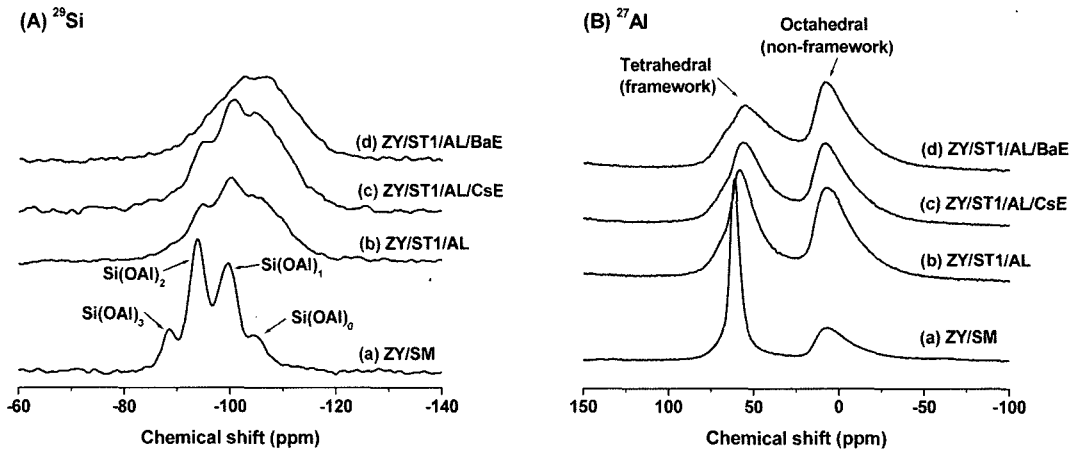


Fig. 3. Comparison of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra of dealuminated (for 1 hr) and cation exchanged Y-zeolites, 400 MHz MAS Solid State NMR.

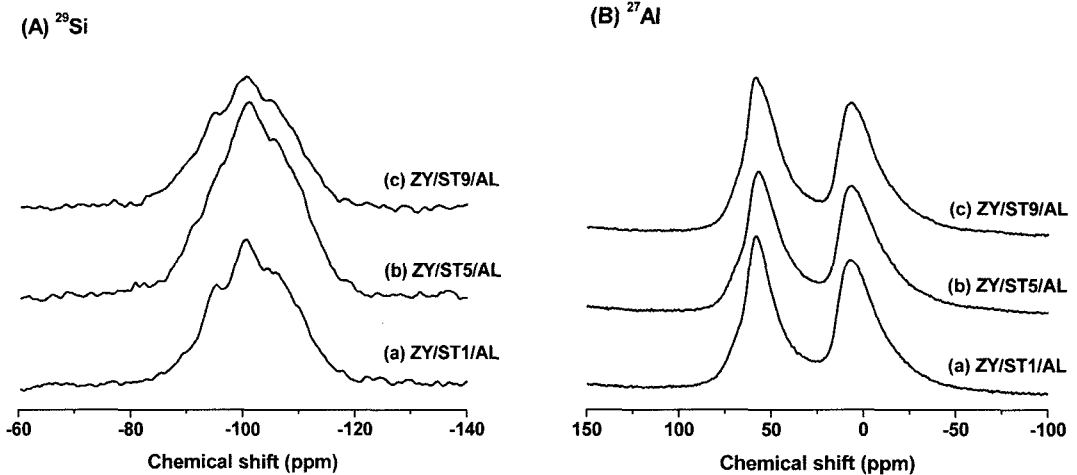


Fig. 4. Comparison of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra of dealuminated Y-zeolites, 400 MHz MAS Solid State NMR, after steam treatment (a) for 1 hr (b) for 5hrs (c) for 9 hrs.

61 ppm에서 나타났고, Al의 non-framework 구조인 octahedral이 6 ppm에서 나타났다. 이 octahedral 구조 역시 제올라이트를 펠릿 형태로 압출 성형하기 위하여 첨가된 binder의 영향으로 해석된다. Y형 제올라이트의 분말형과 펠릿형을 비교한 Solid-State NMR 분석 결과[16]에서, 분말형의 경우는 octahedral의 봉우리가 거의 나타나지 않았지만, 상대적으로 펠릿형의 경우에는 현저히 큰 봉우리가 나타난 것으로 보고하고 있다. 또한 제올라이트 골격내의 Al과 binder로 사용된 알루미늄 중의 Al은 결정을 형성하는 주위 원자들과 작용하는 상호인력의 크기가 다르기 때문에 화학적 이동이 일어난 것으로 판단된다. Fig. 3(B)의 (b), (c) 및 (d)에

서 볼 수 있듯이, 탈알루미늄 처리한 촉매물질의 경우 framework (tetrahedral) 구조가 감소하고 non-framework (octahedral)구조가 현저히 증가하는 것으로 나타났는데, 이러한 현상은 양이온을 교환 후에 더 크게 나타났으며, Cs 이온보다는 Ba 이온을 교환한 경우에 더 크게 나타났다.

Fig. 4은 탈알루미늄 과정에서 스팀처리 시간의 증가에 따른 구조적 변화를 알아보기 위하여 측정된 ^{29}Si 와 ^{27}Al 의 Solid-State NMR spectra이다. 스팀처리 1시간인 (a)보다 5시간 (b)의 경우 non-framework(octahedral)이 약간 증가하였으나, 이후 9시간 처리한 (c)의 경우는 더 이상의 변화가 나타나지 않았다.

3.4. 촉매 반응특성

탈알루미늄 및 알칼리/알칼리토금속 양이온이 교환된 Y형 제올라이트가 NO_x 환원촉매로서의 반응성을 알아보기 위하여 NO-TPD를 통한 촉매 표면흡착종의 탈착 거동을 조사하였다.

보고된 바[18,19]에 의하면, Cu를 첨가한 제올라이트 촉매의 NO-TPD 실험에서 저온 영역(120°C)의 봉우리는 Cu²⁺로부터 탈착된 NO의 탈착봉우리이고, 고온 영역(390°C)의 탈착봉우리는 nitrate(NO₃⁻), nitrite(NO₂⁻) 등의 부산물이거나 NO₂⁺와 같은 흡착종이라 하였다. 본 논문에서의 경우 교환된 양이온이 Cs 및 Ba로 다르긴 하지만 표면흡착종이나 탈착 거동은 Cu를 첨가한 제올라이트와 비슷한 경향을 보일 것으로 여겨진다.

Fig. 5에는 processing 한 Y형 제올라이트의 NO-TPD profile을 출발물질과 비교하여 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 저온 영역(140°C 부근)에서의 작은 탈착봉우리와 고온 영역(300°C 이상)에서 큰 탈착봉우리들이 나타났다. 저온 영역의 탈착봉우리는 processing 전과 후 모두 비슷한 양상을 보였으나, 고온 영역의 탈착봉우리들은 전처리과정에 따라 상당히 다른 양상을 나타내었다.

Fig. 5에서 탈알루미늄 처리한 촉매 (b)의 경우, 출발물질인 (a)와 비교하여 볼 때, 480°C 부근의 탈착봉우리는 세기가 감소하였고, 360°C 부근의 작은 탈착봉우리는 310°C 부근으로 이동하였다. 여기서 480°C의 탈착봉우리는 제올라이트의 기본 골격인 framework (tetrahedral)구조에 흡착한 NO의 탈착봉우리로서 탈알루미늄 처리 후 구조의 일부가 framework (tetrahedral)에서 non-framework(octahedral)구조로 전환됨에 따라

흡착량이 감소하여 봉우리의 세기가 감소한 것으로 보이며, 반면에 310°C의 탈착봉우리는 탈알루미늄 후 증가된 non-framework(octahedral) 구조에 흡착된 NO의 탈착봉우리로서 제올라이트의 골격 변화에서 기인하는 화학적 이동이 나타남과 동시에 봉우리세기가 증가한 것으로 해석된다.

탈알루미늄 처리 후, Ba 이온으로 교환한 Fig. 5(c)의 경우에는 435°C와 520°C 부근에서, Cs 이온으로 교환한 Fig. 5(d)의 경우에는 360°C와 520°C 부근에서 각각 두 개의 겹쳐진 탈착봉우리가 나타났다. 여기서 (c)의 435°C 부근의 탈착봉우리와 (d)의 360°C 부근의 탈착봉우리는 양이온 교환 전의 (a)와 (b)의 경우에는 나타나지 않았던 새로운 탈착봉우리로서 교환된 Ba와 Cs 양이온으로부터 탈착한 NO의 흡착종인 것으로 판단된다. (c)와 (d)의 520°C 부근에 나타난 탈착봉우리는 양이온 교환에 의한 제올라이트 골격내의 원자간 인력 변화에서 기인하는 것으로서 (a)와 (b)의 480°C 부근의 탈착봉우리가 화학적 이동을 한 것으로 해석된다. Fig. 5 (e)는 TPD 실험에서 사용한 quartz 반응기와 촉매 층의 고정을 위해 사용한 quartz wool의 영향을 알아보기 위한 blank 시험의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 이로 인한 영향은 전혀 없는 것으로 나타났다.

지금까지의 NO-TPD 실험의 결과를 종합해보면, processing 한 Y형 제올라이트의 탈착봉우리들이 전반적으로 저온 영역으로 이동하여 탈착하였으며, 촉매반응에서는 촉매표면에 흡착한 흡착종들의 탈착 온도가 촉매의 활성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 볼 때, Y형 제올라이트의 탈알루미늄과 Ba 및 Cs 양이온 교

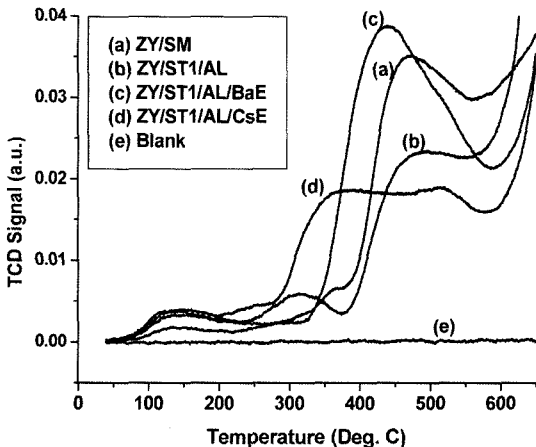


Fig. 5. NO-TPD profiles over dealuminated and cation exchanged Y-zeolites.

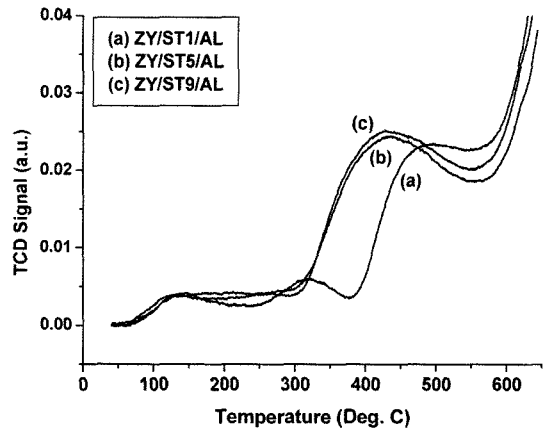


Fig. 6. NO-TPD profiles over dealuminated Y-zeolites, steam treatment (a) for 1 hr (b) for 5 hrs (c) for 9 hrs.

환에 의한 촉매물질의 골격 변화는 촉매의 활성을 향상시킬 수 있었다.

Fig. 6은 출발물질의 탈알루미늄 처리과정에서 스팀 처리 시간을 변화시킨 촉매물질들의 NO-TPD 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 1시간 동안 스팀처리를 한 (a)에 비하여 각각 5시간, 9시간 동안 스팀처리한 (b)와 (c)의 탈착 봉우리가 상대적으로 저온에서 탈착하였다. 이것은 XRF에 의한 원소분석 결과에서 스팀처리시간이 증가함에 따라 Si/Al 비가 증가하였으며, XRD 및 Solid-State NMR에 의한 구조 분석에서 스팀처리시간이 증가함에 따라 제올라이트 결정 구조의 파괴가 심화되어 framework (tetrahedral)이 감소하고 non-framework (octahedral)이 증가한 점과 잘 일치하였다.

이상과 같은 NO-TPD 실험결과를 종합하여 볼 때, 탈알루미늄 및 Cs/Ba 양이온을 교환한 Y형 제올라이트는 출발물질보다 촉매의 활성점이 저온으로 이동하여 활성이 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 탈알루미늄과 알칼리/알칼리토금속 양이온교환에 따른 Y형 제올라이트의 교환된 양이온 및 탈알루미늄으로 인한 기본 골격의 변화와 이로부터 수반하는 non-framework (octahedral) 구조의 생성이 촉매의 활성 변화에 영향을 미치는 중요한 인자임을 알 수 있었다. 또한 탈알루미늄보다는 교환된 양이온으로 인한 골격의 변화가 촉매의 활성에 미치는 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

IV. 결 론

탈알루미늄화 및 알칼리(Cs)/알칼리토금속(Ba) 양이온으로 교환한 Y형 제올라이트의 화학 성분 및 촉매적 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) ICP-AES와 XRF에 의한 bulk 분석 및 EDS에 의한 표면분석 결과, 출발물질(NaY)인 Y형 제올라이트의 탈알루미늄 처리과정에서 Na의 양이 감소하였고, 또한 Al 원자의 양이 감소하여 출발물질보다 Si/Al ratio가 약 21~30% 정도 증가하였다. 또한 스팀처리시간이 증가함에 따라 Si/Al 비가 증가하였다.

2) 탈알루미늄 후 Cs 및 Ba 양이온으로 교환한 Y형 제올라이트의 경우, Na 이온이 조금 더 감소하였고 Si/Al 비는 조금씩 증가하였지만 큰 변화가 없는 것으로 보아서 Cs 및 Ba 양이온은 대부분 Na 이온과 교환되었음을 알 수 있었다.

3) XRD 및 Solid-State NMR에 의한 구조 분석 결과, 탈알루미늄 처리한 촉매의 경우 Al 원자의 탈리로 인하여 기본 골격의 파괴가 매우 심화되어 framework (tetrahedral)이 감소하고 non-framework (octahedral)이

증가하였다. 이러한 현상은 양이온을 교환한 후에는 더 크게 나타났으며, 또한 스팀처리시간이 많아질수록 증가하였다.

4) Y형 제올라이트의 NO-TPD 결과, 저온영역(140°C 부근)에서 작은 탈착 봉우리와 고온영역(300°C 이상)에서 큰 탈착 봉우리들이 나타났다. 저온영역의 탈착 봉우리는 탈알루미늄 및 양이온 교환 전과 후 모두 비슷한 양상을 보였으나, 고온 영역의 탈착 봉우리들은 탈알루미늄 및 양이온에 교환에 의해 촉매의 활성점이 저온으로 이동한 것으로 나타났다. 또한 스팀처리시간이 증가할수록 탈착 봉우리가 상대적으로 저온에서 나타났다.

5) 이상의 결과를 종합적으로 고려해 볼 때, 탈알루미늄 및 양이온 교환을 한 Y형 제올라이트는 교환된 양이온 및 탈알루미늄으로 인한 기본 골격의 변화와 이로 인하여 수반되는 non-framework (octahedral) 구조의 생성이 촉매의 활성에 영향을 미치는 가장 중요한 인자임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국산업기술재단의 지역전략사업 석·박사 인력양성사업과제 연구비로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] D.J. Kim, B.C. Kwon, D.H. Kim and W.K. Park, *Internal Combustion Engine*, Munundang, Seoul, 345-381, (2001)
- [2] H. Mahzoul, J. F. Brillhac and P. Gilot, *Appl. Catal. B: Environ.*, **20**, 47, (1999)
- [3] T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, K. Ueda and M. Niwa, *Appl. Catal. B: Environ.*, **21**, 121, (1999)
- [4] G. Saracco, C. Badini, N. Russo and V. Specchia, *Appl. Catal. B: Environ.*, **21**, 233, (1999)
- [5] S. Hodjati, C. Petit, V. Pitchon and A. Kienne, *Appl. Catal. B: Environ.*, **30**, 247-257, (2001)
- [6] E. Smulders, *IEEE Trans. on Plasma Science*, **26**, 5, (1998)
- [7] J.W. Hoard, *Society of Automotive Engineers*, **01**, 185, (2001)
- [8] M.L. Balmer, G.B. Fisher and J.W. Hoard, *Society of Automotive Engineers*, **SP**, 1395, (1998)
- [9] U. Roland, F. Holzer and F.D. Kopinke, *Catal. Today*, **73**, 315-323, (2002)

- [10] H.H. Shin and W.S. Yoon, *Society of Automotive Engineers*, **01**, 2969, (2000)
- [11] L. Gang, B.G. Anderson, J.V. Grondelle and R.A. Van Scanten, *Catal. Today*, **61**, 179-185, (2000)
- [12] D. Barthomeuf and R. Beaumont, *J. of Catal.*, **26**, 218, (1972)
- [13] K. Tsutsumi, H. Kajiwara and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 801, (1974)
- [14] K.T. No, H.Z. Chon, T.K. Lee and M.S. John, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2065, (1981)
- [15] N.N. Chen, S.J. Lucki and E.B. Mover, *J. of Catal.*, **13**, (1969)
- [16] C.S. Lee, H.J. Lee, S.W. Choi, J. Kwak and C.H.F. Peden, *Key Engineering Materials*, **277-279**, 708-719, (2005)
- [17] C.S. Lee, S.H. Noh, S.S. Kim, S.H. Suh and C.H.F. Peden, *Key Engineering Materials*, **277-279**, 720-731, (2005)
- [18] B. Coq, D. Tachon, F. Figueras, G. Mabilion and M. Prigent, *Appl. Catal. B* **6**, 271, (1995)
- [19] W. Zhang, H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi and M. Iwamoto, *Langmuir*, **9**, 2337, (1993)