

Cu-ZSM-5 촉매 제조 및 제조된 촉매에서 구리이온의 거동에 관한 연구

이승재, 박달령, 박형상
서강대학교 대학원 화학공학과

A study on the synthesis of Cu-ZSM-5 and behavior of copper ions in Cu-ZSM-5

Seung-Jae Lee, Dal-Ryung Park, Hyung-Sang Park
Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Sogang University

서론

ZSM-5는 실리카 함량이 큰 제올라이트로서 메탄올에서 가솔린을 선택적으로 합성하는 MTG 공정에 사용되며 여러 석유화학 반응에 특이한 촉매 작용을 보유했던 제올라이트로써 관심이 집중되고 있다. 특히 Cu-ZSM-5는 NOx 분해에 높은 활성을 가지는 촉매로 알려져 있다. ZSM-5의 합성에 사용되는 유기주형물질은 고가이고 독성이 있기 때문에 유기주형물질을 사용하지 않고 ZSM-5를 합성하고자 하는 노력이 이루어지고 있다. 또한 유기주형물질 없이 제조된 ZSM-5는 결함이 없으며 촉매 전체에 Al이 고르게 분포되어 있다고 보고되어 있다. 본 연구에서는 여러 합성조건들을 변화시키며 유기주형물질 없이 ZSM-5를 합성하기 위한 조건들을 찾았으며, Cu-ZSM-5에서 NO 분해 반응시 촉매작용을 이해하기 위해 NO 분해의 활성성분으로 알려져 있는 구리이온의 거동을 TPD, IR, EPR, DRS 등의 분석을 통하여 연구하였다.

실험 방법

1. 촉매 제조 조성 변화에 따른 ZSM-5의 합성 조건을 찾기 위해서 Dai⁽¹⁾의 방법에 따라 반응모액의 조성을 $11.2\text{Na}_2\text{O} - 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 - a\text{SiO}_2 - 3207.4\text{H}_2\text{O}$ 와 같이 하여 190°C에서 교반없이 결정화시켰다. 또한 seed와 아세트톤의 영향을 고찰하기 위해 반응모액의 조성을 $15\text{Na}_2\text{O} - 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 - 100\text{SiO}_2 - 4600\text{H}_2\text{O} - b\text{Acetone}$ 로 고정시키고, Seed는 DuPont사와 PQ사에서 구입한 ZSM-5 결정을 사용하여 실험하였다.

2. 촉매의 특성 분석 구리이온 교환 정도와 실리카/알루미나 비는 XRF와 ICP-AES를 사용하여 분석하였다. ZSM-5의 결정화도는 XRD로, 결정의 크기 및 분포는 SEM 및 입도분석기로 분석하였다. 또한 암모니아 TPD로 산점분포와 산량을 측정하였다.

3. DRS, IR, EPR를 이용한 구리의 상태 분석

DRS 분석 UV-VIS-NIR spectrometer를 사용하여, ZSM-5에 이온교환된 Cu^{2+} 이온의 배위상태를 알아보기 위해 He기류하에서 CO, O₂ 등의 가스로 전처리한 후 DRS 스펙트럼을 측정하였다.

IR 분석 Cu-ZSM-5 촉매를 25-500°C로 승온하며 O₂의 기류 하에서 소성한 후, 500°C에서 H₂를 흘리며, 환원처리 하였다. 그리고 온도를 상온으로 낮춘 후 원하는 온도에서 CO를 흡착시키고 IR 스펙트럼을 측정하였다.

EPR 분석 제올라이트를 수정관에 채우고 25, 100, 300°C에서 10⁻⁵Torr로 진공을 유지하며 배기하고, CO 또는 NO를 흡착시킨 후 25°C와 -196°C에서 각각 EPR 스펙트럼을 측정하였다.

EPR 분석

이온교환 후 전처리 과정을 거치지 않고 상온에서 측정된 Cu-ZSM-5의 EPR 스펙트럼을 (a)에 나타내었는데 Cu^{2+} 의 미세구조가 나타나지 않고, 적어도 유동성이 있는 2개 이상의 Cu^{2+} 종이 겹쳐져서 나타난 것으로 생각되는 하나의 넓은 스펙트럼이 관찰되었다. 이 시료를 -196°C 에서 측정하였을 경우 수화된 Cu^{2+} 의 전형적인 미세구조를 나타내는 스펙트럼이 관찰되었다. 이는 6개의 물분자와 8면체로 배위한 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]$ 로 알려져 있다. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]$ 는 지름이 약 0.74nm 로 ZSM-5의 세공보다 크기 때문에, 제올라이트에 존재하는 직선세공과 z자형의 세공이 교차하는 곳에 위치한다고 보고되어 있다⁽⁷⁾. (c)는 상온에서 NO를 흡착시키고 25°C 에서 24시간 동안 배기한 후 측정된 스펙트럼으로, (b)에서 나타난 Cu^{2+} 의 미세구조가 사라지고 잘 분리되지 않은 몇개의 스펙트럼이 나타났다. Cu-ZSM-5에 이온교환된 Cu^{2+} 이온은 500°C 에서 전처리할 경우 약 40%정도 Cu^+ 로 환원되는 것으로 보고되어 있다⁽⁸⁾. 따라서 전처리 후에도 존재하는 Cu^{2+} 에 NO가 흡착하여 $[\text{Cu}^+-\text{NO}]^+$ 종이 형성되기 때문에 Cu^{2+} 종이 사라지게 되어 Cu^{2+} 미세 구조가 나타나지 않는 (c)의 경우와 같은 스펙트럼이 얻어졌다. 100°C 에서 24시간 동안 배기했을 경우의 스펙트럼을 (d)에 나타내었는데, $g_{\parallel}=2.2289$, $A_{\parallel}=168.98$ 의 새로운 종이 생성되었다. 이 경우 25°C 나 -196°C 에서 각각 측정했을 경우 거의 비슷한 스펙트럼을 나타내었는데, 이는 배기 후 Cu^{2+} 에 배워된 수분이 탈착하면서 배워되지 않은 Cu^{2+} 가 주위의 격자 산소와 배워하여 고정되기 때문으로 사료된다. 한편 300°C 에서 배기한 (e)의 경우 두개의 미세구조가 나타났는데 이는 ZSM-5의 구리이온에 배워된 H_2O 가 지속적으로 탈착하며 두가지 형태의 구리이온이 배워되어 있는 성분들로 인해 나타나는 현상으로 사료된다.

결론

1. 여러 조업 변수중 유기 주형물질을 첨가하지 않고 결정이 좋은 ZSM-5 촉매를 제조하는데 대한 조업변수를 찾았으며 seed를 사용하여 빠른 시간 안에 ZSM-5결정을 얻을 수 있었다.
2. EPR 실험결과 배기온도를 25°C 에서 300°C 로 온도가 올라가면서 구리에 배워된 수분이 탈착하며 구리이온의 배워상태가 변화하는 것을 관찰할 수 있었고, Cu^{2+} 에 NO가 흡착하여 Cu^+-NO^+ 니트로실 착물을 형성함을 알 수 있었다. 또한 DRS 실험 결과 Cu-ZSM-5에서 구리이온은 산소 흡착시 삼배위 형태에서 사면체 배위형태로 배워됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. Feng-Yuen Dai, Minoru Suzuki, Hiroshi Takahashi, and Yasukazu Saito, "Zeolite Synthesis", Mario L. Occelli, and Harry E. Robson, eds., 244, American Chemical Society, Washington. DC, 1989.
2. Narita, E., and Okabe, T. *Chem. Lett.*, 1055 (1984).
3. Narita, E., Sato, K., Yatabe, N., and Okabe, T.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24, 507(1985).
4. Sárkány, J., d'Itri, J.L. and Sachtler, W.M.H. *Catal. Lett.* 16, 241, (1992)
5. Storm, D.H., Klier, ACS Symp. Ser., 40, 108 (1977)
6. 寺岡 靖剛, 多井 智壽, 古川 博志, 鹿川 修一, 朝倉 清高, 岩澤 康裕 : 觸媒, 32, 426 (1990).
7. Anderson, M.W. and Larry, K.: *J. Phys. Chem.* 91, 15 4174 (1987)
8. Iwamoto, M., Yahiro, H., Mizuno, M., Zhang, W. X., Mine, Y., Furukawa, H. and Kagawa, S. : *J. Phys. Chem.*, 96, 9360 (1992)

Cu⁺-CO 착물에 의한 IR band 크기가 증가하였다. Sachtler등은⁽⁴⁾ Cu-ZSM-5를 고온에서 H₂로 전처리시 Cu⁰와 proton이 생성되며, ZSM-5에 생성된 proton에 의해 Cu⁰가 산화되어 Cu⁺가 생성되며, 이는 200℃ 이상의 온도에서 CO의 첨가에 의해 촉진된다고 보고하였다.

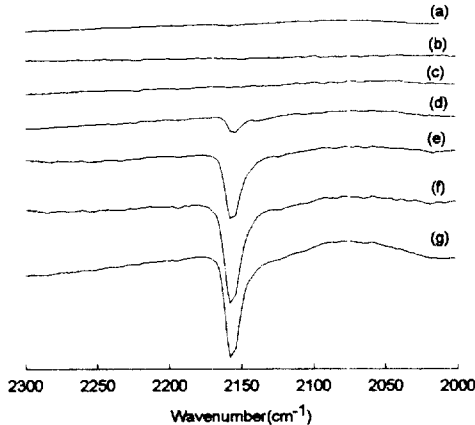


Fig.2. IR spectra of Cu-ZSM-5 (a) O₂ calcination (b) H₂ reduction (c) CO adsorption at 20°C for 10min (d) CO adsorption at 100°C for 10min (e) CO adsorption at 300°C for 10min (f) CO adsorption at 500°C for 10min (g) CO adsorption at 500°C for 2hr

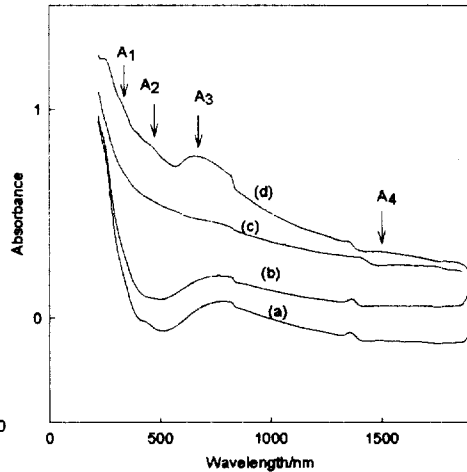


Fig. 3. DRS spectra of (a)Cu-ZSM-5-145, (b)Cu-ZSM-5-145 adsorbed with CO at 500°C for 2hr, (c) Cu-ZSM-5-145 pretreated at 500°C in He for 24hr, (d) Cu-ZSM-5 adsorbed O₂ at 25°C for 30min.

DRS 분석

100℃에서 건조과정을 거친 Cu-ZSM-5의 DRS 실험 결과를 Fig.3의 (a)에 나타내었는데, 삼배위(trigonal, C_{3v})자리에 있는 Cu²⁺의 d-d전이로 기인한다고 알려져 있는⁽⁵⁾ A₃(600-900nm)의 흡수가 나타났다. 이 흡수를 500℃에서 CO를 흡착시킨 (b)에서는 (a)의 경우와 비교해 보면 A₃의 흡수는 약간 줄어든 반면 그다지 큰 변화는 나타나지 않았다. 500℃에서 25℃로 온도를 낮추면서 O₂를 2시간 동안 흡착한 (d)의 경우 1500-2000nm에서 Cu²⁺의 사면체 배위의 d-d 전이로 인한 흡수 밴드로 알려져 있는⁽⁶⁾ A₄의 흡수가 나타났다. 따라서 구리이온과 구리이온이 산소를 통하여 배위하여 삼배위가 사면체 배위로 전환되는 것을 유추할 수 있다.

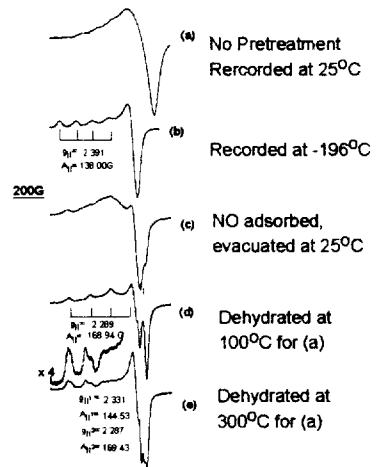


Fig. 4. EPR Spectra of Cu-ZSM-5

의미하고 괄호의 x는 불산처리시 용액의 노르말농도를 나타내고 있다.

변형된 모더나이트의 총 Si/Al비는 XRF로, 표면의 Si/Al비는 ESCA로 분석하였고 이들의 단위 격자 상수는 XRD로 구하였다. 물리적인 특성인 비표면적, 세공 용적과 중세공경(1.7nm<세공 크기<20nm) 분포를 질소 흡/탈착으로 구하였다. 산 특성은 피리딘-FT-IR로 1540cm⁻¹의 Bronsted산점 그리고 1450cm⁻¹의 Lewis산점의 변화를 탈착 온도 150℃, 250℃ 그리고 350℃로 올리면서 측정하였다.

결과 및 고찰

성분과 단위 격자 상수

Table 1.은 전처리에 의해 변형된 모더나이트의 총 Si/Al비와 표면의 Si/Al비 그리고 단위 격자 상수인 a, b, c를 나타냈다. 나트륨형 모더나이트를 기준하여 스팀처리한 HM스는 25%알루미늄이 제거되어 Si/Al비가 5정도였다. 이를 불산 또는 불산/스팀 처리한 경우는 실리콘이 제거되지 않는다는 가정하에서 75-80% 정도의 알루미늄이 제거되어 Si/Al비가 16정도였다. HM스를 불산처리한 경우는 표면이 전체보다 알루미늄 함량이 약간 많은 것으로 표면의 실리콘이 제거되어 내부보다는 표면의 알루미늄 함량이 많고 이들 알루미늄은 무정형 상태로 새로운 Lewis산점을[1] 이룬다. HM스를 불산처리후 스팀처리한 경우는 불산만 처리한 경우보다 표면의 알루미늄 함량이 많고 총 Si/Al비는 유사한 것으로 스팀 처리는 주로 구조알루미늄이 내부에서 외부로 이동되고 제거된 알루미늄의 위치에 실리콘이 대치되는 반응 메카니즘을 이룬다[5].

HM스를 불산 또는 불산처리후 스팀처리한 경우인 HMf(2.5)와 HMfs(2.5)는 탈알루미늄 뿐만아니라 일부의 실리콘이 제거되어 c에 비해 a, b의 변화가 컸다. 단위 격자 상수의 감소는 입자의 수축을 의미한 것으로 Meyer등[5]의 연구에서는 단위 격자 상수인 a가 알루미늄의 함량과 비례관계를 나타내고 있다. 즉 탈알루미늄이 되어 알루미늄의 함량이 적으면 a가 감소하는 상호 비례 관계가 성립하였다. HMf(2.5)와 HMfs(2.5)의 경우도 HM스를 기준으로 알루미늄의 함량이 75-80%가 제거되어 상대적으로 단위 격자 상수가 감소한 것으로 Meyer의 연구와 일치하고 있다. 탈알루미늄에 의한 입자의 수축은 구조의 재배치로 산 역할을 하는 구조알루미늄에 영향을 주어 산 성질을 변형시킨다.

Table 1. Si/Al atomic ratio and unit cell constants of the mordenites treated by steaming(HMs), steaming/HF(HMf) and steaming/HF/Steaming(HMfs).

Catalysts	Si/Al atomic ratio		a,	b,	c
	total	surface			
NaM	3.74		18.11	20.53	7.53
HMs	5.04	5.13	18.17	20.38	7.50
HMf(2.5)	15.64	13.97	18.06	20.26	7.46
HMfs(2.5)	16.11	12.29	18.06	20.28	7.47

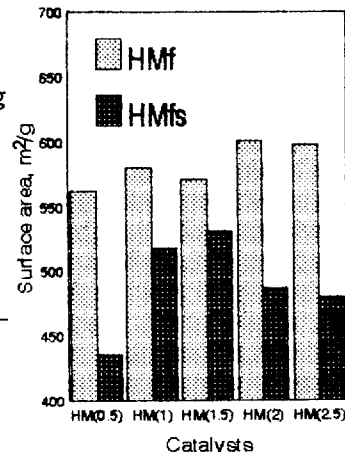


Fig. 1 BET surface area of HMF and HMfs as a function of HF concentration.