

기계적합금화법에 의해 제조된 ZSM-5촉매특성에 미치는 Cu의 영향

안인섭 · 남태현 · 안효준 · 이등근* · 박동규**

경상대학교 금속재료공학과, 첨단소재연구소, *경상대학교 화학공학과, 첨단소재연구소

**한국분말야금 주식회사

Effect of Copper on the Properties of ZSM-5 Catalyst Fabricated by Mechanical Alloying Method

In-Shup Ahn, Tae-Hyun Nam, Hyo-Jun Ahn, Dong-Geun Lee* and Dong-Gyu Park**

Dept. of Metallurgical & Material Science and Engineering & AMRI

Gyeongsang National University, Chinju 660-791, Korea

*Department of Chemical Engineering & AMRI

Gyeongsang National University, Chinju 660-791, Korea

**Korea Powder Metallurgy Co., Ltd., Incheon 403-080, Korea

(Received June. 17, 1996)

ABSTRACT The exhaust gas from vehicle engines and industrial boilers contains considerable amount of harmful nitrogen monoxide(NO) which causes air pollution and acid rain. To remove NO catalytic reduction processes using Cu ion exchanged ZSM-5 zeolite have been widely studied. In this study, an attempt was made to fabricate Cu/Zeolite catalyst by using high energy ball mill. The catalytic performance of ball milled Cu/ZSM-5 zeolites is analyzed and optimum copper contents was determined. The processing variables were reaction temperature and copper contents. Complete removal of NO gas was obtained at the temperature of 553 K on 10wt.% Cu/ZSM-5 mechanically alloyed composite powders. Mechanically alloyed Cu/ZSM-5 catalyst showed homogeneous distribution of Cu in ZSM-5.

1. 서 론

내연기관으로부터 배출되는 질소산화물 NOx의 90 - 95%는 반응성이 매우 낮은 NO가스로 이는 공해와 산성비 등 환경오염의 주범^{1,2)}으로 전체환경오염의 40%를 차지하고 있다. 가솔린엔진에서는 고가인 Pd, Pt 및 Rd등을 촉매로 사용하여 배기 가스중의 NOx를 제거하고 있으나^{3,4)}, 디젤엔진의 경우에는 아직까지는 정화기술이 확보가 안된 상태이다. 따라서 NOx제거를 위해서 활성탄을 이용한 NOx처리기술 개발 및 알루미늄 또는 제올라이트등의 값싼 물질을 이용하여 고가의 귀금속촉매를 대체할 수 있는 촉매 물질을 개발하고자하는 노력이 전 세계적으로 활발히 연구되고있다.^{5,6)} 현재까지 보고된 바에 의하면 NOx흡착성이 가장 좋은 물질은 ZSM-5형 제올라이트

트로 알려져 있다.

반응물질이 제올라이트에 흡착되는 정도는 Zeolite의 구조 및 조성에 크게 의존한다⁷⁾. ZSM-5의 격자는 두개의 channel을 가지는데 이중 하나는 (001)면에 평행한 sinusoidal channel이고 다른 하나는 (010)면에 평행한 straight channel이다. straight channel의 자유직경은 약 $5.6 \times 5.3 \text{ \AA}$ 으로 대단히 크기 때문에 NOx가스의 흡착능력이 우수하다. 따라서 ZSM-5를 흡착제로 사용하면서 ZSM-5형 제올라이트내의 수소이온을 Cu이온으로 치환시키면 구리이온이 촉매작용을 하여 NO가스의 산화반응이 촉진된다는 연구가 최근 일본 홋카이도대학의 Iwamoto교수팀에 의해 발표되었다.⁸⁻¹²⁾

제올라이트촉매를 제조하는방법에는 ZSM-5촉매의 NOx제거 성능을 향상 시키기위해서 Cu금속이온을

100%이상 치환시키는 수열합성법을 주로 이용하고있다.¹³⁾ 이 경우 생산속도가 느리고 제조원가가 매우 높아지게 되므로, 천연금속이온을 포함하는 ZSM-5를 자동차배기가스정화용 촉매로서 본격적으로 이용하기 위해서는 제조방법의 개선이 필수적이다. 그런데 고에너지 불밀을 사용하는 기계적합금화법을 이용하면 장입된 물질들이 혼합 및 분쇄되는 과정에서 이온교환반응이 가능하다는 연구가 발표된 바 있다.¹⁴⁾

따라서 본 연구에서는 분말아금분야의 새로운 합금제조방법인 기계적합금법을 Cu/ZSM-5촉매제조에 이용하여 Cu와 ZSM-5제올라이트분말간의 이온교환가능성 및 NO가스의 제거특성 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. ZSM-5형 Zeolite의 제조

ZSM-5는 수열합성법(hydrothermal synthesis)에 의해 제조하였다. 이는 유기양이온 즉 templating agent가 존재하는 반응물을 적정온도의 자생압력에 의한 수열과정에 의해 결정화시켜서 만드는 방법으로 silica원으로서 colloidal silica(Ludox HS-40)을 사용하여 여기에 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액과 TPABr(tetrapropylammonium bromide) 수용액을 넣고 잘 교반한 후, NaZSM-5가 만들어지면 70 °C의 온도에서 1 M NH_4Cl 용액을 사용하여 Na^+ 이온을 H^+ 로 이온교환 한 뒤 여과와 세척 및 건조과정을 거쳐서 HZSM-5를 얻었으며 이때 Si/Al의 비는 27이었다.

2.2. 기계적합금화법에 의한 Cu/ZSM-5분말제조

Cu금속분말을 중량비로 0-90%까지 조성을 변화시키면서 HZSM-5분말과 혼합하고 기계적합금화방법으로 복합분말시편을 제조하였다. 기계적합금화장치는 자체 제작한 수직형 O-1 batch type attritor를 이용하였으며 기계적합금화의 grinding media로는 1/4" SUS볼을 사용하였으며 대기분위기에서 250rpm으로 밀링을 행하였다. 볼과 분말의 충전비율은 25:1로 하였다.

2.3. Cu-ion 교환촉매의 제조

기계적합금화법으로 제조된 Cu/ZSM-5와 비교를 위해서 Cu 이온교환된 ZSM-5촉매를 제조하였다. 앞서 언급한 방법으로 제조된 HZSM-5와 Cu nitrate를 사용하여 수용액을 0.01-0.1 N범위의 Cu이온농도로

조절하면서 이온교환 시킨 후 여과하고 건조시켰다. 이러한 작업을 수차례 반복하여 이온교환정도를 100%이상 되도록 조절하였으며 이때 수용액의 온도는 90 °C로 일정하게 하였다.

2.4. 복합분말의 NOx제거성능 분석

실험에 사용한 혼합가스의 초기조성은 502 ppm NO, 235 ppm C_2H_4 , Ar balance이었다. 유량은 0.95 cc/sec이었으며 내경 10 mm인 석영관내에 충전된 시편의 량은 0.5 g이었고 석영관내에 시료분말을 채워 넣고 시료분말 양 끝에 0.2 g의 glass fiber를 이용하여 filtering을 하였다. 시료의 온도는 8 °C/min의 속도로 600 °C까지 가열하였다. NO가스의 분석은 City Technology사에서 제작한 전위전해식(potentiostatic) NO 및 NO_2 센서를 이용하여 측정하였다. 반응로는 가열속도를 10 °C/min로 하여 600 °C까지 가열하면서 측정하였다. 본 실험에 사용한 실험장치를 그림 1에 도시하였다.

2.5. 기계적합금화 분말특성 분석

기계적 합금화법에 의하여 제조된 Cu/ZSM-5촉매

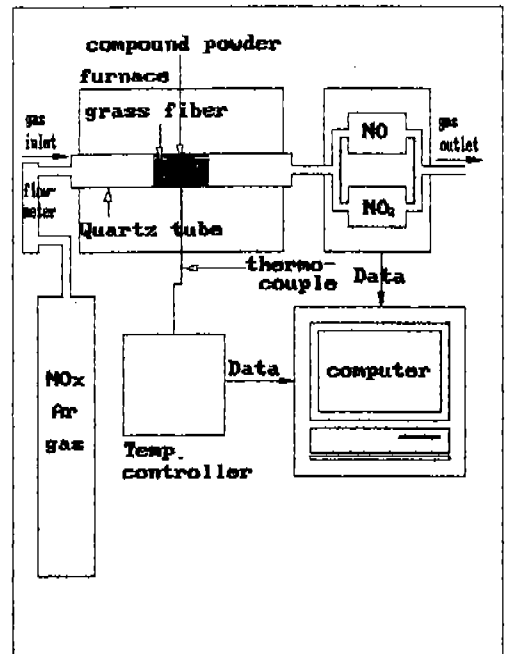


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for measuring NOx activity.

에서 Cu의 분포를 조사하기 위하여 EDS분석을 행하였다. Cu의 형상과 분포 및 합금화정도를 X-ray 및 SEM을 이용하여 조사하였고, 이온교환 정도는 AA로 측정하였다.

제올라이트의 산점분석을 위해 pyridine흡착 FTIR실험을 수행하였다. 사용한 Pyridine은 HPLC등급으로 정제없이 사용하였다. In situ FTIR cell내에 self supporting wafer를 holder에 고정시킨 후 500 °C, 10⁻⁵ torr에서 4시간동안 처리하여 수분을 제거하였다. 이후 진공하에서 150 °C로 냉각하여 pyridine을 in situ FTIR cell내에 유입시켰으며 2시간흡착 후 10⁻⁵ torr의 진공으로 1시간동안 처리하여 물리흡착된 pyridine을 제거하였다. 이후 상온으로 냉각하여 FTIR 스펙트럼을 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 Si/Al 비가 27인 순수 ZSM-5의 SEM조직 사진으로 제올라이트입자의 평균 크기가 3-4 μm 정도의 각형으로 성장한 형상을 보여주고 있다. 이들 입자의 크기는 수열합성과정의 시간과 온도에 기인하지만, 기계적합금화시 초기분말입자의 분포 및 크기는 합금화에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 알려져있다.

그림 3은 구리함량을 무게비로 90%까지 변화시켜서 1시간동안 기계적합금화시킨 ZSM-5의 X-ray회절 분석 결과이다. 구리의 함량이 많아짐에 따라서 Cu 피크의 강도가 점점 강해짐을 보여주고 있고, 제올라이트의 주 성분인 Si 및 Al 피크는 상대적으로 강도

가 감소하고 있음을 보여준다. 구리를 5% 첨가한 경우에도 Cu 피크가 보이기 시작하는데, 이는 Cu를 5%로 소량 첨가하여 기계적합금화 하여도 대부분의 Cu는 제올라이트에 고용되지 않은 결정질 상태로 존재하고 있는 것으로 생각할 수 있다.

그림 4는 구리함량을 5%에서부터 90%까지 달리 하여 ZSM-5와 함께 기계적합금화 시킨 후 이들 촉매의 NO제거 특성을 보여주는 그림이다. 구리함량에 관계없이 온도가 200 °C이상 되어야만 촉매특성이 나타나기 시작하여 NO가스의 농도가 점차 감소하면

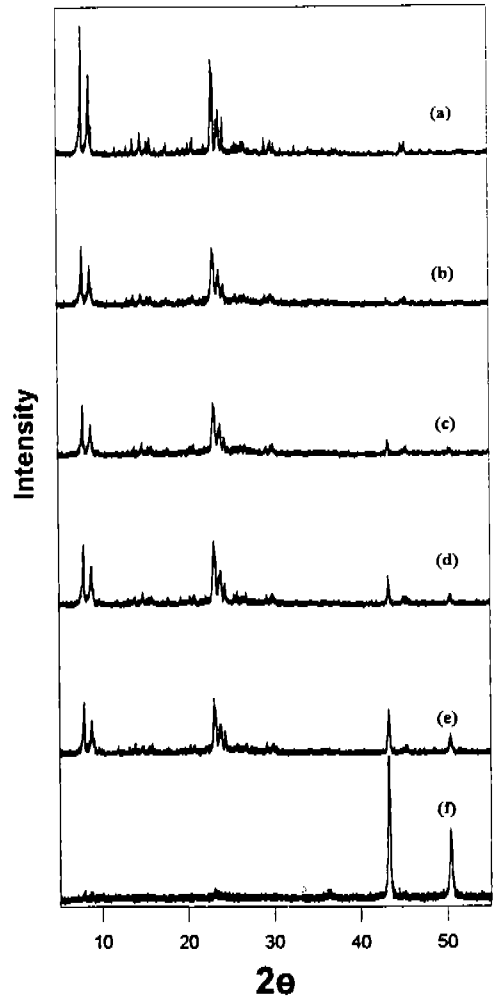


Fig. 3. X-ray diffraction patterns obtained from mechanically alloyed powders of ZSM-5(Si/Al=27) as a function of Cu contents, (a) pure ZSM-5, (b) ZSM-5/5wt% Cu, (c) ZSM-5/10wt% Cu, (d) ZSM-5/20wt% Cu, (e) ZSM-5/50wt% Cu, (f) ZSM-5/90wt% Cu.

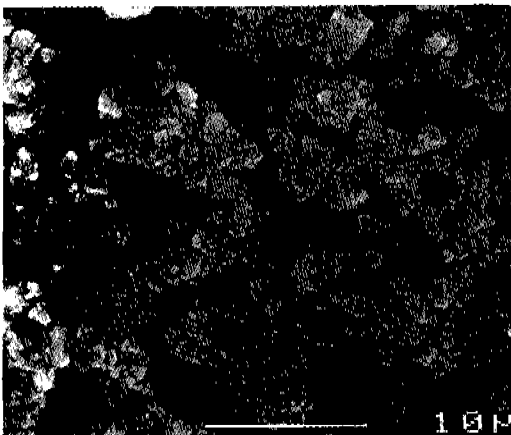


Fig. 2. SEM morphology of pure HZSM-5 with Si/Al=27.

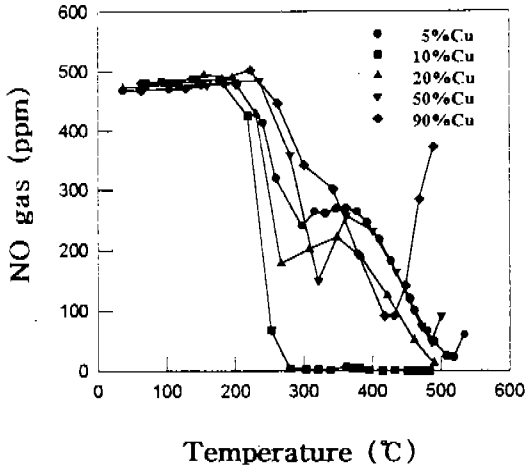


Fig. 4. NO reduction as a function of Cu content of Cu/ZSM-5 catalyst made by mechanical alloying method for 1 hour.

서 제거되었다. 온도가 500 °C 근처에서 100% 가까이 NO가스가 제거되는 것은 500 °C 이상에서는 NO가스가 N₂와 O₂로 자연분해되어지는 것으로 알려져 있으므로 이는 촉매에 의한 분해반응으로 보기는 어렵다. 따라서 500 °C 이하의 온도에서 Cu 조성 변화에 따른 NO가스의 제거량을 비교해 볼 때, NO가스의 최대 제거량은 10% Cu/ZSM-5 촉매를 기점으로 구리가 이보다 적은 5%인 경우 및 10% 보다 많은 경우 모두 NO가 완전히 제거되지는 못했다. 100% 가까이 최대 NO가스가 제거되는 경우는 10% 구리를 함유할 때이며, 이 경우 NO가 제거되는 온도도 280 °C로 가장 낮고 구리의 첨가량이 10% 보다 적거나 많아지면 NO가스가 제거되는 온도는 상승하였다. 촉매 표면에서의 NO가스 제거량은 제올라이트에 의한 NO가스의 흡착량과 제올라이트 표면에 존재하는 구리 촉매에 의한 2NO → N₂+O₂의 분해반응량의 합으로 표시할 수 있다. 그런데 이들 각 조성의 촉매 중에서 특별히 10%의 구리를 첨가한 경우가 가장 저온에서 가장 많은 NO가스의 제거성능을 보여주는 것은 구리의 양이 10% 이하 일 때는 촉매 역할을 할 수 있는 구리의 양이 부족하여 NO 제거 효율이 떨어지는 것이고, 구리 함량이 많아지면 상대적으로 NO가스를 흡착할 수 있는 제올라이트의 표면적이 줄어들어서 NO 제거 효율이 저하되는 것이라 생각되며, 따라서 본 실험에서는 10% Cu가 ZSM-5와 최적의 혼합비율로 존재하는 것으로 생각된다.

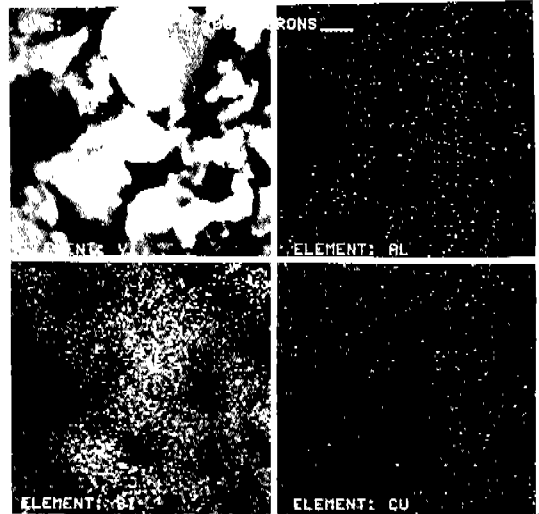


Fig. 5. SEM photograph and dot mapping obtained from 10wt.% Cu/ZSM-5 powder made by mechanical alloying method.

기계적으로 합금화시켰을 때 제올라이트 내에 구리의 존재 상태 및 분포를 조사하기 위하여 주사전자현미경에서 EDS dot mapping을 행하였다. 그림 5는 1시간 기계적합금화시킨 10wt.% Cu/ZSM-5의 SEM 조직사진과 Al, Si 및 Cu mapping한 사진으로써 그림에서 보여주는 바와 같이 복합분말의 입자는 기계적합금화에 의해서 평균입도 1 μm 이하의 크기로 미세해졌으며 미세화된 입자들은 서로 압접되어 있었다. 합금화 원소로 첨가된 구리는 EDS로 mapping한 결과 입자 내의 전영역에 걸쳐서 균일하고 미세하게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

기계적합금화시킨 10wt.% Cu/ZSM-5 복합분말내의 Cu가 HZSM-5의 H이온과 이온교환이 되었는지 여부를 조사하기 위하여 기계적합금화법에 의해 제조된 Cu/ZSM-5 분말 및 화학적으로 Cu이온이 치환된 ZSM-5 분말의 IR 실험을 하였다. 그림 6의 (a)는 기계적합금화시킨 10wt.% Cu/ZSM-5, (b)는 Cu가 110% 이온교환된 ZSM-5에 흡착된 pyridine의 IR 스펙트럼이다. Brønsted acidity의 존재를 나타내는 1540 cm⁻¹ 근처의 흡수밴드는 Pyridine ion의 C-C stretching vibration 때문이고, Lewis acidity를 나타내는 1450 cm⁻¹ 근처의 IR band는 coordinated bonded pyridine complex의 C-C stretching 때문인 것으로 알려져 있다.^{15,16)} 1490 cm⁻¹에서의 IR band는 Pyridine ion 및 coordinated pyridine 모두를 나타내는 IR band이며 이들

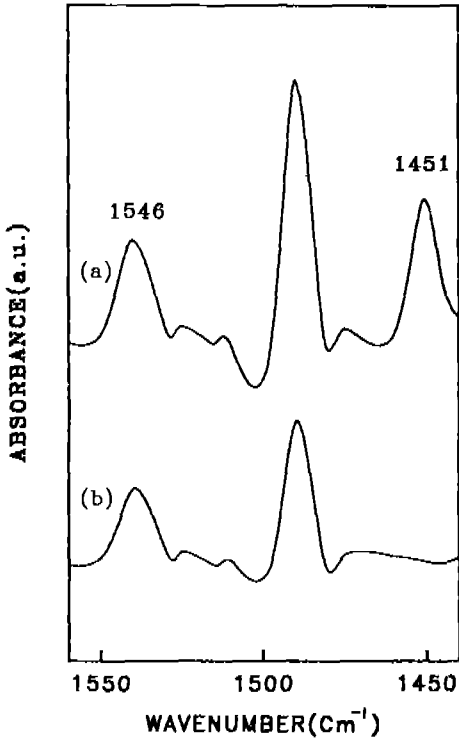


Fig. 6. IR spectra of (a) Cu/ZSM-5 powder made by mechanical alloying method and (b) Cu ion exchanged ZSM-5 zeolite.

band 들의 강도로부터 산성점들의 수에 관한 정보를 얻을 수 있다. 기계적합금법에 의해서 얻어진 스펙트럼 (a)는 순수한 HZSM-5 제올라이트 자체만의 스펙트럼과 같은 양상을 보여주고 있어서 기계적합금법에 의해서는 Cu가 H⁺이온과 이온교환되어 존재하기는 어려운 것으로 믿어진다. 반면에 구리이온교환된 ZSM-5의 IR스펙트럼에서는 산성점의 수가 크게 감소하는 것으로 보아서 대부분의 구리가 제올라이트의 H⁺이온과 이온교환되어 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서 1시간의 기계적합금화로는 이온교환은 일어나지않는다는 것을 확인하였다. 최근 Iwamoto등에 의해서 연구가 진행되고 있는 이온교환시킨 제올라이트 경우의 NOx가스의 반응 메카니즘은 이들이 제시한 선택적촉매환원기구에 의한 것으로 알려져있다. 즉 Cu⁺-Cu²⁺ 및 [Cu-O-Cu]²⁺를 중간체로하는 산화환원사이클을 형성하고 Cu⁺에 흡착한 NO⁺ 혹은 (NO₂)가 분해반응의 중간물질이되고, 근접하고있는 2개의 Cu²⁺-NO 사이에서 반응이 진행되는 것을 포함한다.¹⁷⁾ 다시말하면 선택적촉매환원기구에 의해 NO

가스가 분해제거되기 위해서는 Cu⁺의 존재가 필수적임을 의미한다. 그러나 본 실험에서 1시간 기계적합금화법으로 제조된 Cu/ZSM-5촉매의 경우 Cu가 이온으로 존재하지 않고 단체상태로 존재함에도 불구하고 NO제거성능은 본 저자들이 앞서 발표한 바와 같이 이온교환시킨 제올라이트 촉매보다도 100 °C정도 낮은 저온영역에서 NO가스의 제거성능을 향상시킬 수 있었다.¹⁸⁾ 이는 기계적합금화법에 의해 제조된 Cu/ZSM-5촉매의 NO제거기구가 선택적촉매환원기구와는 다른 메카니즘에 의해서 반응이 진행됨을 의미하는것으로 앞으로 이에대한 후속적인 기구규명이 있어야 할 것으로 생각되며, 기계적합금법으로 제조된 촉매의 경우 NO가스의 분해온도를 기존의 Cu이온교환촉매보다도 100 °C정도 낮출 수 있다는 것은 촉매제조의 새로운 방법을 제시한다는 측면뿐만 아니라 그 응용면에서도 크게 기대되는 점이다.

4. 결 론

- 1) 1시간 기계적합금화시킨 10% Cu/ZSM-5 복합 분말촉매의 NO가스제거량은 553 K에서 거의 100%에 달하였다.
- 2) Cu/ZSM-5촉매의 NO제거특성을 향상시키기 위해서는 구리와 ZSM-5가 적당한 비율로 혼합되어야 하며, 본 연구에서는 10wt% Cu가 최적이다.
- 3) 1시간 기계적합금화한 Cu/ZSM-5복합분말 촉매에서는 Cu가 이온상태가 아닌 단체로 존재하였으며 미세하고 균일하게 분포하였다.

후 기

이 연구는 한국분말야금주식회사의 후원으로 이루어졌음을 밝히며, 아울러 본 연구가 성공적으로 수행될 수 있도록 지원해 주신데 대해 감사의 말씀을 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Crucq and A. Frennet: "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier, Amsterdam, (1987) 1
2. 中島史登: 觸媒, **32** (1990) 236
3. K. Otto, R. A. Dalla Betta and H. C. Yao: J. of Air Pollution Control Assoc., **24** (1974) 596

4. K. C. Taylor: Catal. Rev., **35** (1993) 57
5. M. Iwamoto and H. Hamada: Catal. Today, **10** (1991) 57
6. C. Y. Lee, K. Y. Choi and B-H. Ha: Appl. Catal., **B5** (1994) 7
7. 富永博夫: Zeolite의 科學と 應用, 講談社, (1987)
8. M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W.X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, and S. Kagawa: J. Phys. Chem., **96** (1992) 9360
9. M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai and S. Kagawa: J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1**, 77 (1981) 1629
10. M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine and S. Kagawa: J. Phys. Chem., **95** (1991) 3727
11. M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine and S. Kagawa: Chem. Lett., (1989) 213
12. M. Iwamoto: Stud. Sur. Sci. Catal., **37** (1988) 219
13. M. Iwamoto: 自動車技術, **45**(11), (1991) 34
14. 白崎高保, 落合康額, 村中建太郎: 工業化學雜誌, 71 (1968) 1363
15. E. P. Parry: J. Catal., **2** (1963) 371
16. N. Topsoe, K. Pedersen and E. G. Derouane: J. Catal., **70** (1981) 41
17. M. Iwamoto and H. Yahiro: Catalysis Today, **22** (1994) 5
18. 남태현, 안효준, 안인섭, 이동근, 박동규: 대한금속학회지, (1996) 게재예정