

동함유 제올라이트상에서 일산화탄소의 산화반응

최고열·이창용·하백현·서 곤*

한양대학교 공과대학 화학공학과

*전남대학교 공과대학 공업화학과

(1988년 7월 19일 접수, 1989년 1월 10일 채택)

Carbon Monoxide Oxidation on Copper Zeolites

Ko-Yeol Choi, Chang-Yong Lee, Baik-Hyon Ha, and Gon Seo*

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Hanyang University

*Dept. of Chem. Tech., College of Engineering, Chonnam University

(Received 19 July 1988; accepted 10 January 1989)

요 약

이온 교환 및 담지에 의해 제조한 동함유 제올라이트 촉매상에서 일산화탄소의 산화반응을 실시하였다. 수소형 모더나이트(HM)와 이를 열처리 및 염화암모늄 용액으로 이온 교환을 반복 실시하여 부분적으로 탈알루미늄된 모더나이트(HM#), 그리고 HY를 질산구리 용액으로 이온 교환하여 동의 함량을 달리하는 이온 교환 촉매를 얻었다. 또한 HY, HM# 및 HZSM-5에 1 wt%의 동 및 백금을 담지시켜 이들과 이온 교환 촉매의 활성을 비교하였다. 일산화탄소의 산화반응에 대한 이온 교환 촉매의 활성은 동의 함량에 따라 증가하였으며 또 동의 원자가 상태가 $\text{Cu(II)} < \text{Cu(I)} < \text{Cu(0)}$ 의 순으로 증가하였다. 또한 이온 교환 촉매의 활성은 제올라이트 구조내의 실리카-알루미나 비에 의해서도 영향을 받는 것으로 생각된다. 즉, 부분적인 탈알루미늄에 의해 실리카-알루미나 비가 커진 CuHM#가 가장 큰 활성을 보였다. 동이 담지된 촉매는 같은 양의 동이 이온 교환된 촉매보다 더 큰 활성을 보였다. 또한 담지 촉매에서도 이온 교환 촉매와 마찬가지로 구조내의 실리카-알루미나의 비가 증가함에 따라 활성은 증가하였다. 또한 Cu(0)의 경우 환원으로 인해 생성된 금속 동이 제올라이트 결정 표면에 편재하게 되어 활성을 증가시키기 때문으로 생각된다.

Abstract—The oxidation of carbon monoxide was carried out on the copper zeolites prepared by ion exchange and impregnation. Hydrogen mordenite(HM), partially dealuminated mordenite(HM#) obtained by repeating thermal treatment as well as ammonium ion-exchange and HY were ion-exchanged in cupric nitrate solution to get the copper zeolites having various level of copper content. HY, HM#, and HZSM-5 were impregnated with copper or platinum in 1 wt% and the activities of these impregnated catalysts were compared with those of ion-exchanged ones. The activities of ion-exchanged catalysts for the oxidation of carbon monoxide increased with an increase in the copper containing level of the catalysts, but decreased with an increase in the valence state of the copper [i.e., $\text{Cu(0)} > \text{Cu(I)} > \text{Cu(II)}$]. It is considered that the activity of ion-exchanged catalysts is affected by the silica-alumina ratio of the zeolite structure. Partially dealuminated copper mordenite showed highest activity among the catalysts. The impregnated catalyst was more active than the ion-exchanged one at the same level of copper content. The activity of impregnated catalysts also increased as their silica-alumina ratio of the structure increased as the same as the ion-exchanged catalysts. The higher activity for Cu(0) could be also explained by the increase of copper concentration on the surface of zeolite.

1. 서 론

동이온 교환된 제올라이트는 최근 산화·환원 반응 촉매로서 주목을 받고 있다[1, 2]. 그 이유는 원자가 변동이 가능한 전이금속교환 제올라이트 촉매중에서 활성이 가장 크기 때문이다[3]. 더구나 그 중에서도 모더나이트에 동이 교환된 경우가 Y형의 경우보다 동의 함량은 적으나 활성은 오히려 큰 것을 Rieckert와 Paetow[4]는 지적하고 있으며, Kagawa 등[1]은 NO 분해반응에서 CuY보다 CuZSM-5가 활성이 더욱 크다고 발표하였다. 결국 실리카-알루미나 비가 큰 제올라이트가 같은 함량의 동을 포함하고 있더라도 큰 활성을 가진다. 그러나 실리카-알루미나 비가 다를 경우 동의 원자가 상태변화에 따른 그의 활성변화에 관해서는 연구가 되어 있지 않다.

따라서 본 연구는 제올라이트 구조내에서 동의 원자가 상태에 따라, 그리고 같은 구조에서도 실리카-알루미나 비가 변할 때 어떤 결과가 나타나는지를 알아보기 위하여 행한 것이다. 또한 동으로 이온 교환된 것과 합침된 것이 실리카-알루미나 비가 변함에 따라 활성에 어떤 차이가 생기는지를 일산화탄소의 산화반응을 실시하여 백금 담지 제올라이트의 활성과 함께 그의 촉매 활성을 측정하여 비교하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

본 연구에서 사용된 출발 모더나이트는 Norton사의 Zeolon 900이며 ZSM-5는 Mobil사 그리고 Y형은 Linde사의 제품을 사용하였다.

2-1-1. 이온 교환 촉매

모더나이트에 동의 이온 교환은 두가지 방법으로 시행하였다. 먼저 첫째 시료는 NaM를 80°C의 1N NH_4Cl 용액중에서 24시간 이온 교환 후 세척하고, 120°C에서 6시간 건조시키고, 이를 다시 1N NH_4Cl 용액으로 이온 교환 후 건조하는 것을 3회 반복하여 NH_4M 을 제조하였다. 이를 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액으로 60°C에서 일정시간 이온 교환시킨 후 세척하고, 120°C에서 다시 6시간 건조시켰다. 이 시료에 대해서는 CuHM의 기호로 나타내었다. 둘째 시료는 제조된 NH_4M 시료를 500°C의 건조 공기중에서 15시간 소성하여 HM로 한 후 이를 다시 80°C의 1N NH_4Cl 용액중에서 24시간 이온으로 교환하고, 500°C에서 다시 15시간 소성하는 것을 3회 반복하였다. 다음 이를 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액중

에서 60°C로 이온 교환시키고 120°C에서 6시간 건조시킨 후 사용하였다. 이 시료에 대해서는 CuHM#로 나타내었다.

제올라이트 Y의 동의 이온 교환은 NaY를 80°C의 1N NH_4Cl 용액으로 24시간 이온 교환시켜 NH_4Y 를 제조한 후 300°C에서 HY로 만들었다. 이를 다시 60°C의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액에서 이온 교환시켜 CuY를 제조하고, 120°C에서 6시간 건조시켜 사용하였다.

동의 이온 교환율은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도 및 이온 교환시간을 변화시켜 조절하였으며, 원자 흡광 분석기를 이용하여 측정된 결과를 이온 교환 조건과 함께 Table 1에 나타내었다. 모더나이트와 Y는 이온 교환이 가능한 site가 단위격자당 각각 8개와 56개로서 2개의 동이온이 100% 교환되는 경우 동이온의 갯수는 모더나이트는 4개, Y는 28개이므로 교환된 양을 단위격자당의 동이온의 갯수로 환산하여 Table 1에 함께 나타내었다. 모더나이트의 이온 교환율을 단위격자(unit cell)당 동이온의 갯수로 환산한 결과 CuHM의 경우는 단위격자당 0.88, 1.24 그리고 1.4개 정도까지 이온 교환이 가능하였으나, CuHM#의 경우는 500°C에서 열처리시의 탈알루미늄으로 인하여 0.56개 정도 이상은 불가능하였다. 이들 이온 교환율은 CuHM(0.88) 및 CuHM#(0.56) 등의 기호로 나타내었다. 그러나 Y의 경우는 비교적 이온 교환율이 커서 단위격자당 27.44개까지 이온 교환이 가능하였으며 이들은 CuHY(27.44) 등으로 나타내었다.

2-1-2. 금속담지 촉매

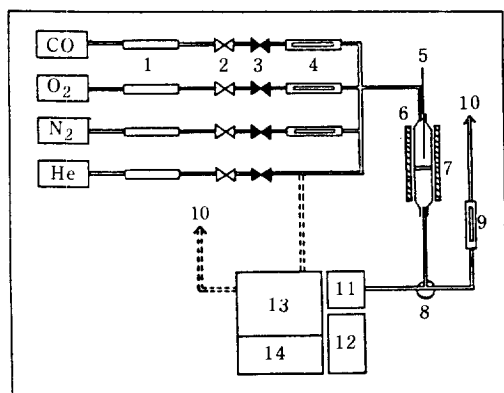
금속담지 시료는 1N $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, H_2PtCl_6 의 수용액에 수소형 제올라이트를 침적시켜 수분을 서서히 증발시킨 후 120°C에서 24시간 건조하고, 동의 경우는 500°C의 공기중에서 그리고 백금의 경우는 수소기류중에서, 각각 2시간씩 처리후 사용하였다. 이 시료에 대해서는 Cu/HM#, Pt/HM#, Pt/HZSM-5 등으로 나타내었다.

2-2. 반응실험장치 및 방법

실험에 사용된 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응물인 일산화탄소, 산소 및 동반기체인 질소를 Molecular Sieves 트랩을 통과시켜 수분을 제거시킨 후, 니들 밸브를 사용하여 유속을 정확히 유지시키면서 내경이 9 mm인 석영관 반응기로 보내어 반응시키고 생성기체는 가스 크로마토그래프로 분석하였다. 60-80 mesh의 크기의 촉매 200 mg을 석영관 반응기에 넣고 사용하였다. 반응압력은 상압이며 일산화탄소와 산소는 질소로

Table 1. Degree of ion exchange, number of copper atom per unit cell, and conditions for ion exchange

catalyst prepared	starting material	conc. of cupric nitrate sol'n	time	degree of ion exchange (%)	number of Cu atom per U.C
CuHM#(0.20)	HM#	0.1 N	72h	5	0.20
CuHM#(0.56)	HM#	1 N	72h	14	0.56
CuHM(0.88)	NH ₄ M	0.5 N	9h	22	0.88
CuHM(1.24)	NH ₄ M	1 N	9h	31	1.24
CuHM(1.40)	NH ₄ M	2 N	15h	35	1.40
CuHY(2.80)	NH ₄ Y	0.1 N	24h	5	2.80
CuHY(7.84)	NH ₄ Y	0.5 N	24h	14	7.84
CuHY(27.44)	NH ₄ Y	1 N	24h	49	27.44

**Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.**

- | | |
|----------------------------|--------------------|
| 1. trap | 2. on-off valve |
| 3. needle valve | 4. flowmeter |
| 5. thermocouple | 6. reactor |
| 7. electric furnace | 8. three-way valve |
| 9. flowmeter | 10. vent line |
| 11. gas sampler | |
| 12. temperature programmer | |
| 13. gas chromatograph | 14. recorder |

회색시켜 각각 5 vol%가 되도록 하여 반응시켰으며 총 유량은 40 cc/min로 유지시켰다. 시료의 산화, 환원처리를 위하여 일산화탄소, 수소, 또는 산소로 반응전에 두시간 접촉시켜 전처리하였다.

3. 결 과

3-1. 비표면적 측정 및 IR 연구

Table 2에 동이온으로 교환된 모더나이트 및 Y형 제올라이트의 비표면적을 나타내었다. 모더나이트의 경우는 HM#, CuHM#의 경우가 CuHM보다 동함량이

Table 2. BET surface areas of the prepared catalysts

mordenite		zeolite Y	
catalyst	surface area (m ² /g)	catalyst	surface area (m ² /g)
HM#	420	HY	790
CuHM#(0.20)	440	CuHY(2.80)	830
CuHM#(0.56)	440	CuHY(7.84)	720
CuHM(0.88)	460	CuHY(27.44)	690
CuHM(1.24)	490		
CuHM(1.40)	480		

낮은데도 불구하고 비표면적은 적다. 염산으로 알루미늄을 추출한 모더나이트를 원자흡광 분석에 의해 실리카-알루미나 비를 결정한 후 이 비가 서로 다른 일련의 촉매에 대해 FTIR을 이용하여 구조변화에 관해 연구한 이[5]의 결과에 의하면, 알루미늄 추출에 의해 실리카-알루미나 비가 증가하여 이 비가 약 20 정도부터는 820 cm⁻¹ 근처에 새로운 Si-O 신축진동 밴드가 생성되며, 이 밴드의 강도는 실리카-알루미나 비가 증가함에 따라 비례하여 증가하고 있다.

본 연구에 사용된 CuHM#의 경우 500°C에서 3회에 걸쳐 열처리한 촉매로서 Fig. 2(a)에 나타난 것처럼 Al-O의 신축진동에 해당하는 700 및 617 cm⁻¹ 밴드가 소멸되고 Si-O 신축진동에 해당하는 새로운 밴드가 형성되었으며 이를 이[5]의 연구 결과와 비교해 보면 이는 실리카-알루미나 비가 약 20-30 정도임을 추정할 수 있다. 또한 이와 같은 결과는 열처리에 의해 모더나이트 구조내의 알루미늄이 추출된다는 일반적인 사실과도 일치한다[6]. 따라서 탈알루미늄된 CuHM#의 경우는 이온 교환율이 단위격자당 0.56개 이상되는 것을 얻기가 매우 힘들었던 것으로 생각된다. 열처리 이력이 없는

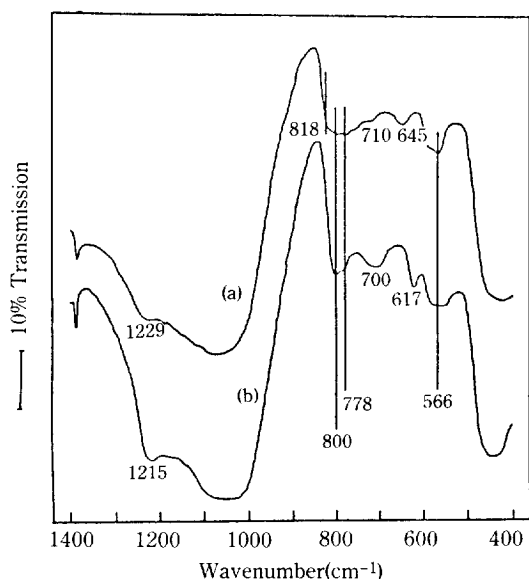


Fig. 2. Infrared spectra of (a) CuHM# and (b) CuHM.

경우인 Y의 경우에는 동이온의 함량이 낮은 쪽에서 표면적이 큰 것으로 보아 구조적인 변화는 없다고 생각할 수 있다.

3-2. 전처리 조건에 따른 동의 산화·환원상태

3-2-1. 이온 교환 촉매

제올라이트에 전이금속을 이온 교환시킨 경우, 처리 조건에 따라 교환된 전이금속의 원자가 상태가 달라지고 따라서 촉매작용에 커다란 영향을 미치게 된다. 따라서 이와 같은 원자가 상태의 변화에 관해 많은 연구가 행해지고 있다. Lunsford[7] 등에 의하면 2가의 동으로 이온 교환된 Cu(II)NaY의 경우 200°C에서 수소로 1시간 처리한 후 Cu(I)NaY로 환원되며, 재산화에 의해 다시 2가로 산화되는 등 동의 산화·환원은 가역적이라고 하였다. 그러나 400°C에서 수소로 2시간 환원된 경우에는 약 300 Å 크기의 Cu(0)로 변화되고 재산화에 의해 일부는 CuO로, 일부는 Cu(II)로 산화된다고 보고하고 있다. 또한 Ono[8] 등은 2가의 동이 이온 교환된 Y를 일산화탄소로 200°C에서 2시간 처리한 경우 Cu(II)가 상당량 감소하고 400°C에서 12시간 처리한 경우에는 대부분이 1가로 변한다고 하였다. 그러나 수소로 처리한 경우에는 1시간만 처리하여도 완전히 Cu(0)로 환원된다고 하였다. 본 연구에서도 모더니이트에 동이 이온 교환되었을 때, 여러가지 처리조건에 따른 동의 상태변화를 EPR 및 XRD를 이용하여 조사

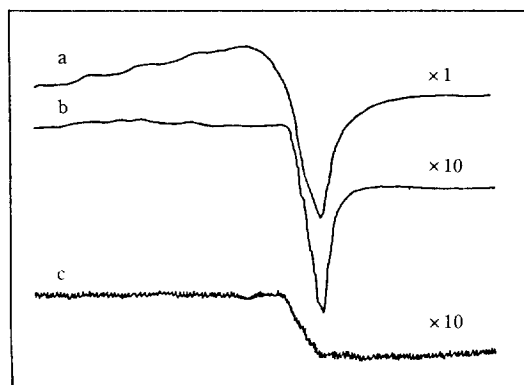


Fig. 3. EPR spectra of CuHM, outgassed at room temperature.

- a. treated in O₂(500°C, 1 hr)
- b. treated in CO(500°C, 3 hr)
- c. treated in H₂(500°C, 3 hr)

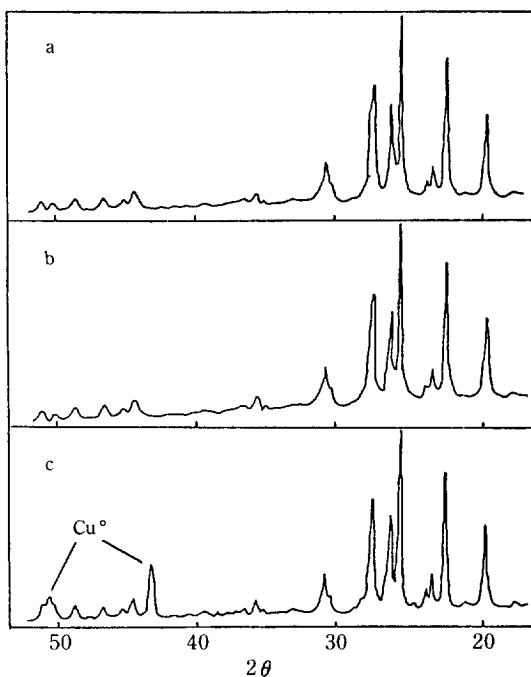


Fig. 4. XRD powder patterns (I vs θ) of CuHM.

- a. treated in O₂(500°C, 1 hr)
- b. treated in CO(500°C, 5 hr)
- c. treated in H₂(500°C, 3 hr)

하였으며 그 결과를 Fig. 3 및 4에 나타내었다[9]. 2가의 동으로 이온 교환된 촉매를 500°C에서 1시간 동안 산소로 산화시킨 경우 Cu(II) 상태이며 이때의 EPR spectrum이 Fig. 3(a)이다. Fig. 3(b)는 500°C에서 일산화탄소로 3시간 환원 처리한 EPR spectrum으로

서 Fig. 3(a)와 비교해 보면 intensity의 감소가 나타났고 hyperfine splitting resolution의 변화 및 새로운 EPR signal이 나타났다. 그러나 Fig. 4(b)의 XRD 결과에서 알 수 있는 것처럼 500°C에서 일산화탄소로 5시간 처리하여도 산소처리한 Fig. 4(a)와 비교해 보면 아무런 변화가 없는 것으로 보아 일산화탄소의 처리에 의해서는 Cu(0)는 생성되지 않음을 알 수 있다. 따라서 이는 Cu(II)에서 Cu(I)로 상당량 환원이 일어났다고 생각된다. 그러나 이 경우에 Cu(II) 및 Cu(I), Cu(0) 등이 함께 존재할 것으로 생각되며 이의 정량은 불가능하였다. 그러나 Petunchi 등[2]의 연구 결과에 의하면 CuHM을 300°C에서 10분간만 처리하여도 환원율이 60%나 되고, 또 처리온도 및 시간의 증가에 따라 환원율이 증가한다는 사실과 EPR 및 XRD 결과로부터도 알 수 있듯이 500°C에서 2시간 이상 충분히 환원시켜 주면 대부분이 Cu(I)로 존재한다고 생각할 수 있다. Fig. 3(c)는 500°C에서 수소로 3시간 처리한 경우의 EPR spectrum으로 signal이 거의 보이지 않고 있다. 또한 이 시료의 XRD pattern인 Fig. 4(c)로부터 수소로 환원처리한 경우는 대부분이 Cu(0)로 환원되었고, 또한 모더니이트의 결정 구조에는 변화가 없는 것으로 보아 생성된 Cu(0)는 모더니이트의 결정 표면에 형성되어 있음을 알 수 있었는데, 이와 같은 사실들은 Minachev[10] 등의 결과와도 잘 일치한다.

3-2-2. 동물의 담지 촉매

담지 촉매는 일단 공기중에서 500°C에서 2시간 처리하고 이온 교환 촉매와 같은 조건하에서 처리하였다. 일산화탄소로 500°C에서 3시간 환원처리한 이온 교환 촉매와는 달리 쉽게 금속의 Cu(0)로 환원되었으며 수소처리에서도 같은 결과가 나오는 것을 확인하였다.

3-3. 일산화탄소의 산화 활성

3-3-1. 이온 교환 촉매

먼저 이온 교환 촉매에 대하여 반응시간에 따른 활성 저하 현상을 관찰하기 위하여, 촉매를 500°C의 공기중에서 2시간 전처리한 후, 일산화탄소의 산화반응 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었는데, 약 22시간 활성이 변하지 않고 일정함을 알 수 있었다. 또, 위와 같은 조건에서 전처리한 촉매를 상온부터 600°C까지 온도를 증가시키면서 2회의 반응을 실시한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 촉매를 500°C, 반응조건에서 36시간 처리한 후 다시 반응시킨 것이 Fig. 6의 ○표로서 처음 2회의 반응과 거의 같은 활성을 갖는다. 따라서 본 반응조건에서는 반응도중 촉매상태의 변화에 의한 활성의 변화는

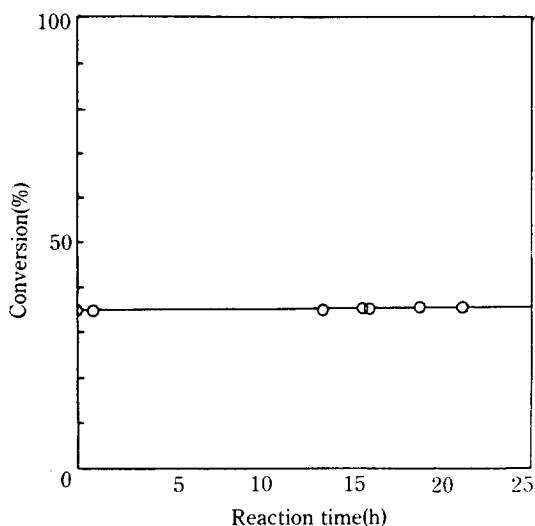


Fig. 5. Conversion of carbon monoxide as a function of reaction time for CuHM(1.40) at 500°C.

거의 없음을 알 수 있었으며, 담지 촉매에 대해서도 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 7(a)와 (b)는 동일한 교환량을 달리는 모더니이트와 Y형 제올라이트를 산소기류중의 500°C에서 2시간 처리하고 온도를 상승시켜 가며 전화율을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 Y형에 비해

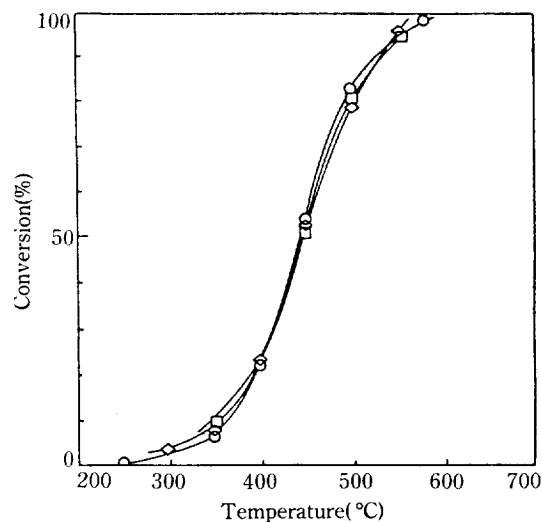


Fig. 6. Conversion of carbon monoxide at the given temperature by CuHM(1.40) catalyst.

◇: 1st run, □: 2nd run, ○: 3rd run

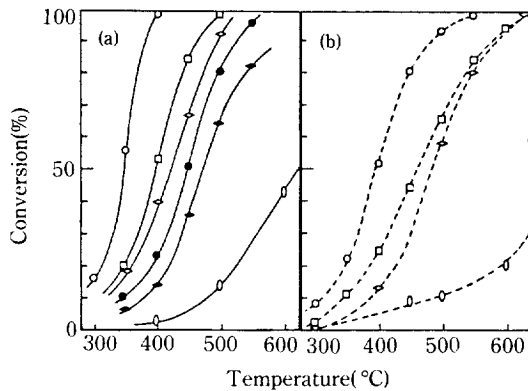


Fig. 7. Conversion of carbon monoxide as a function of reaction temperature after oxidation of catalyst at 500°C for 2 hr by air treatment.

Numbers in parenthesis represents the number of copper atom per unit cell.

(a) ○: HM#, ◆: CuHM#(0.20), ●: CuHM#(0.56), ◇: CuHM(0.88), □: CuHM(1.24), ○: CuHM(1.40)

(b) ○: HY, ◇: CuHY(2.80), □: CuHY(7.84), ○: CuHY(27.44)

서 모더나이트의 경우가 활성이 크게 나타나고 있다. 또한 동이온 함량의 증가에 따라 일반적으로 활성이 증가하고 있다. 이러한 결과는 기왕의 연구 결과[9]와도 일치하며 더욱 주목되는 것은 HY보다 HM의 활성이 큰 것인데, 동이온을 포함하고 있지 않더라도 실리카-알루미나 비가 클수록 활성은 커지고 있다.

Fig. 8은 동이온 교환된 제올라이트 Y의 결과와 함께 동이온 교환된 모더나이트 촉매의 단위격자당 동원자 수에 대하여 일산화탄소의 전환율이 50%될 때의 반응온도 T_{50} 을 나타낸 것이다. T_{50} 의 값이 작을수록 큰 활성을 나타내는 것이기 때문에 좌표의 크기변화를 거꾸로 나타내었다. 동이 Cu(II)의 상태로 존재하는 경우가 곡선 1로서 Fig. 7의 T_{50} 을 나타낸 것이다. 일산화탄소 및 수소로 처리하여 Cu(I) 및 Cu(0)의 상태로 존재하는 경우에도 Fig. 7과 같은 형태의 결과로부터 T_{50} 을 구해 각각 곡선 2와 3으로 나타내었다. 먼저 Cu(II)인 곡선 1의 경우 단위격자당 동원자의 함량이 더 작은 모더나이트가 Y보다 활성이 크다는 것을 T_{50} 으로부터 확실히 알 수 있다. 또한 모더나이트에서도 CuHM#과 CuHM을 비교해 보면 Cu(II)의 상태에서는 단순히 동원자의 함량이 증가할수록 활성이 크게 증가하고 있다. 그러나 500°C에서 2시간 일산화탄소에 의해 환원시킨 경우가 Fig. 8의 곡선 2인데 CuHY나 모더나이트의 경

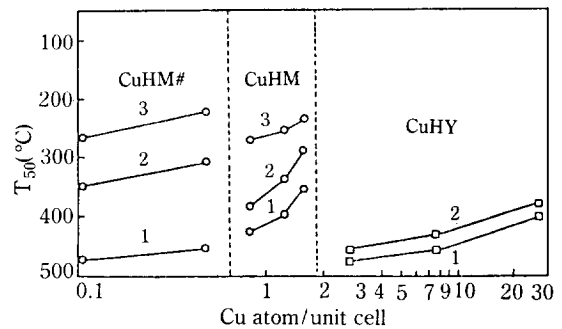


Fig. 8. T_{50} (temperature at the 50% conversion of carbon monoxide) versus the number of copper atom per unit cell.

1. O_2 treated catalyst (500°C, 2 hr)

2. CO treated catalyst (500°C, 2 hr)

3. H_2 treated catalyst (500°C, 2 hr)

우 모두 산화분위기에서 처리한 경우보다 활성이 증가한다. 이러한 활성의 증가현상은 Cu(II)가 일산화탄소에 의하여 Cu(I)로 환원되고, 이 Cu(I)가 활성점으로 작용하기 때문이다. 그런데 CuHM#과 CuHM 사이에는 일산화탄소에 의한 환원으로 활성에서 차이가 크게 나타나고 있다. CuHM#의 경우가 동함량이 작은데도 불구하고 활성은 훨씬 크게 나타나고 있는 것이다.

그런데 수소로 환원한 경우는 더욱 활성이 증가한다. Fig. 8의 곡선 3에서 보는 바와 같이 CuHM(1.40)을 수소로 환원하여 Cu(0)의 환원된 금속의 상태에서 T_{50} 은 약 200°C 정도까지 내려간다. 이와 같이 일산화탄소에 의하여 Cu(I)로 환원된 경우보다 수소에 의하여 Cu(0)로 환원되어 결정밖으로 나온 경우가 활성은 더욱 커진다. 그러나 이 경우에도 실리카-알루미나 비가 큰 CuHM#가 CuHM보다 활성이 크게 나타나고 있다.

3-3-2. 담지 촉매

Fig. 9는 Y형, 모더나이트 그리고 ZSM-5에 동, 백금을 각각 1wt%씩 담지시키고 500°C의 공기중에서 2시간 처리하고 계속해서 수소로 2시간 처리한 것으로 금속으로 환원되어 있음을 확인하였다. 이 실험은 백금과 동이 담지된 상태에서 금속으로 존재할 경우 제올라이트 구조사이에서 활성의 차이점을 비교하기 위한 것이다. 따라서 이 결과에서 알 수 있는 것은 동보다는 백금의 활성이 물론 크다. 그러나 ZSM-5에서 같은 활성을 보인다. 제올라이트의 구조상에서 오는 영향을 비교해 보면 동이 금속으로 되어 있을 경우도 Y형 < 모더나이트 < ZSM-5 순으로 실리카-알루미나 비가 증가할

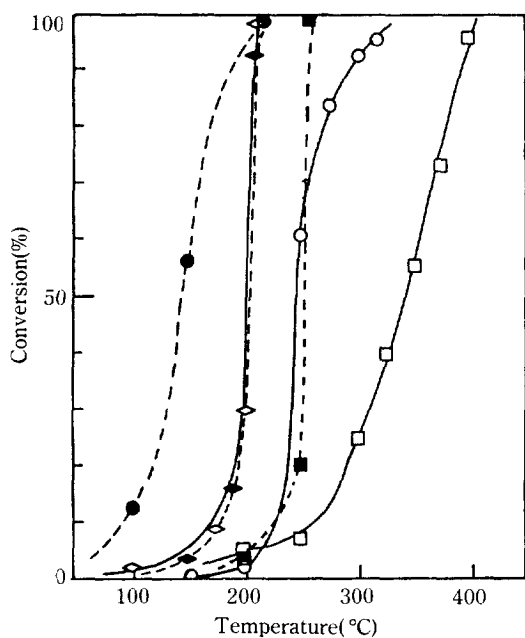


Fig. 9. Effect of zeolite structure on carbon monoxide oxidation for the impregnated catalyst.

□: Cu/HY, ○: Cu/HM#, ◇: Cu/ZSM-5, ■: Pt/HY, ●: Pt/HM#, ◆: Pt/ZSM-5

수록 활성은 커지고 있다.

4. 고 찰

Cu(II)의 경우 400-500°C 정도의 열처리에 의해 일부가 Cu(I)으로 환원되어[11] 활성점이 형성되며, Cu(I)의 상태는 Y형보다 모데나이트에서 더 안정하다[1]. 따라서 Cu(II)를 공기처리한 경우도 활성이 생기는 것을 설명할 수 있으며, 이때의 활성은 Y형보다 모데나이트가 더 크다. 그리고 이를 환원하면 Cu(I)인 활성점이 현저히 증가하기 때문에 활성은 커진다고 할 수 있다. 그러나 Cu(0)의 경우 활성은 더욱 증가하고 있는데 이것도 금속 등에 산소의 흡착에 의한 활성화반응이기 때문이며 동이 대부분 결정 표면에 형성되므로 활성이 현저히 증가한다고 생각할 수 있다.

Riekert와 Paetow 등[4]에 의하면 5% (단위격자당 0.20개) 이온 교환된 CuM의 경우가 일산화탄소 산화반응에서 22% (단위격자당 0.88개) 이온 교환된 CuY보다도 2배 정도 활성이 크다고 발표하고 있는데 이것과 일치한다. Kagawa 등[1]의 연구에서도 보면 NO의 촉매 분해반응(환원)에서도 CuX, CuY보다

CuZSM-5와 모데나이트쪽이 활성이 크며 일반적으로 실리카-알루미나 비에 따라 활성이 직선적으로 상승하고 있다. Kagawa는 이러한 NO의 환원이 일어날 때 산성이 활성과 관계가 있거나 또는 구조중 알루미늄의 위치 등과 관련이 있는 것 같으나 확실한 것은 계속 연구를 할 필요가 있다고 언급한 바 있다[1]. 이처럼 실리카-알루미나 비의 증가에 활성이 증가하는 이유는 아직 확실한 설명이 없다. 또한 본 연구자 등의 기왕의 연구[12]에 의하면 일산화탄소의 pulse 반응기(300-500°C)에서 CuNaY의 경우는 일산화탄소의 1차 반응시 전 이온 교환 범위에서 20 kcal/mole을 나타냈으며 CuHY의 경우는 12 kcal/mole을 나타내었다. 이와 같은 결과는 결국 Na(I)과 같은 알칼리금속이온의 공존 여부에 따라 활성점의 성질이 크게 변하고 있음을 의미한다. 또한 NO의 환원 분해반응에 있어서도 Kagawa의 CuNaY보다 본 연구자[12] 등이 수행한 CuHY가 활성이 크게 나타나고 있다. 이것은 Kagawa의 추측과 같이 산점이 반응에 관여하고 있으며 위에서 실리카-알루미나 비의 증가는 산량은 감소시키나 산강도가 증가하는 경우이기 때문에 산의 강도증가 역시 활성을 증가시키는 것으로 생각한다.

한편 Cu(II) 제올라이트를 일산화탄소/ 질소에 의하여 환원시켜Cu(I)로 한 경우는 Cu(II) 때보다 활성이 크게 개선되고 있다. 따라서 Cu(II)인 상태의 시료보다는 Cu(I)에서 활성이 더 증가하고 있는데 이는 Beyer와 Jacobs[13]가 설명하는 Cu(I)상에 산소의 해리흡착 때문인 것으로 생각한다. 그러나 이 경우에서도 실리카-알루미나 비가 큰 CuHM#가 CuHM보다도 활성이 크게 나타나고 있다. 그러므로 결국 Cu(I)일 경우에도 실리카-알루미나 비가 증가할 경우 활성이 증가하고 있기 때문에 단순히 동 의 산소 흡착만이 아닌 인자를 역시 생각하여야 하는 것을 말해주고 있다.

계속해서 동이온을 수소에 의하여 환원하여 Cu(0) 금속으로 할 경우도 CuHM#가 활성이 월등히 증가하고 있다. 이 경우도 동이 표면에 확산되어 발달되어 있기 때문에 상당량의 동이 이온 교환의 상태가 아니고 표면에 단순한 담지상태가 되어 활성이 가장 크지만 Cu(II)의 경우와 마찬가지로 실리카-알루미나 비의 효과가 나타나고 있다.

앞서 말한 Kagawa의 NO 환원반응에서는 실리카-알루미나 비가 증가함에 따라 활성이 증가하는 현상에 대하여 활성점은 Cu(I)이고 이 이온의 안정성이 실리카-알루미나 비의 증가에 따라 증가하기 때문이라고 말하고 있다[1]. 그러나 본 연구에서는 동이 Cu(II), Cu

(I) 및 Cu(0) 등 어떤 상태로 존재하든 실리카-알루미나 비의 증가가 활성을 증가시키고 있기 때문에 이러한 세개의 동의 현상을 다음과 같이 설명해 본다. 어떤 원자가 상태에서도 동에 강한 산소의 흡착이 일어나고 산소의 흡착상태가 지배하는 반응이다. 또한 어느 때든지 실리카-알루미나 비가 증가하면 활성이 증가하고 있다. 따라서 Kagawa의 예측대로 구조와 산이 모두 활성에 관계가 있는 것 같다. 따라서 산의 역할을 다음과 같이 생각해 본다. 양성자가 동으로부터 전자를 끌어 당겨 해리흡착된 산소의 흡착력을 감소시키고 있으며 이러한 현상은 산의 강도에 비례한다. 따라서 실리카-알루미나 비의 증가에 따라 활성이 증가한다고 생각할 수 있다. 그런데 동을 포함하고 있지 않은 경우도 HY보다는 산의 강도가 큰 HM의 경우가 큰 것은 시료자체가 본래 가지고 있는 미량의 철이 활성에 관여하여 HM의 산강도를 증가시키거나 제올라이트 자체가 산화-환원성이 있기 때문이라고 생각할 수 있다. 현재 환원반응을 연구중에 있으나 Kagawa의 연구 결과를 설명해 보면 환원반응의 경우는 산의 강도가 커지고 동의 원자가 상태가 낮아짐에 따라 동으로부터의 양성자의 중계에 의하여 쉽게 전자공여를 받을 수 있기 때문에 활성이 증가할 수 있다고 생각할 수 있다. 그러나 산의 영향에 관해서 보다 체계적인 연구가 필요하여 현재 진행중에 있다.

이상을 결론적으로 말하면 동이온을 포함하고 있는 제올라이트상에서 일산화탄소의 산화반응이 일어날 때 구조내에 존재하는 동의 상태가 Cu(II), Cu(I), Cu(0)의 순으로 활성이 증가하며 동일한 상태에서는 실리카-알루미나 비가 클 때 활성은 더욱 증가하고 있는데 이러한 현상은 단순한 동만이 활성에 관계되는 것이 아니라 공존하는 산이 관여하고 있기 때문이며, 산강도 증가가 산화 활성을 증가시키는 것으로 설명할 수 있다. 또한 동이 Cu(II), Cu(I) 및 Cu(0) 순으로 활성이 커지고 있는 것은 Cu(I) 또는 Cu(0) 모두 활성점이 되나 Cu(0)의 경우 활성이 가장 큰 것은 그만큼 수소이온이 많이 생기고 대부분의 금속동이 환원이 진행됨에 따라 제올라이트 결정 표면에 노출이 많아지기 때

문인 것이라 할 수 있었다.

감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원해 주신 한국과학재단에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Iwamoto, M., Furukawa, H., and Kagawa, S.: "New Developments in Zeolite Science Technology", Proceeding of the 7th International Zeolite Conference (1986).
2. Miro, E.E., Lombardo, E.A., and Petunchi, J.: *J. Catal.*, **104**, 176 (1987).
3. Kubo, T., Tominaga, H., and Kunagi, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3549 (1973).
4. Paetow, H. and Riekert, L.: *Acta Phys. Chem.*, **24**, 245 (1973).
5. Lee, Y.S.: Ph. D. Thesis, Hanyang University (1987).
6. McDaniel, C.V. and Maher, P.K.: Conf. Mol. Sieves, 1967, Soc. of Chem. Ind., London, Monogr. 186 (1968).
7. Herman, R.G., Lunsford, J.H., Beyer, H., Jacobs, P.A., and Uytterhoeven, J.B.: *J. of Phy. Chem.*, **79**, 2388 (1975).
8. Turkevich, J., Ono, Y., and Soria, J.: *J. Catal.*, **25**, 40 (1972).
9. Lee, C.Y., Choi, K.Y., and Ha, B.H.: *Hwahak Konghak*, **26**(4), 404 (1988).
10. Kucherov, A.V., Slinkin, A.A., Kondrut'ev, D.A., Bondarenko, T.N., Rubinstein, A.M., and Minachev, Kh.M.: *Zeolites*, **5**, 320 (1985).
11. Jacobs, P.A., De Wilde, W., Schoonheydt, R.A., and Uytterhoeven, J.B.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **72**, 1221 (1976).
12. Nam, I.S. and Ha, B.H.: *Hwahak Konghak*, **14**(1), 31 (1976).
13. Jacobs, P.A. and Beyer, H.K.: *J. of Phy. Chem.*, **83**, 1174 (1979).