

## 동을 포함한 모더나이트상에서 일산화질소의 분해

김만중 · 이창용 · 하백현

한양대학교 공과대학 화학공학과  
(1991년 4월 24일 접수, 1991년 7월 1일 채택)

## NO Decomposition on Copper-Containing Mordenites

Man-Jong Kim, Chang-Yong Lee and Baik-Hyon Ha

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea  
(Received 24 April 1991; accepted 1 July 1991)

### 요 약

수소형 모더나이트(HM)를 그대로 또는 실리카/알루미나의 비를 변화시키고 동 및/또는 크롬을 염의 상태로 침투시킨 후 500°C와 750°C에서 수소와 산소로 환원·산화 처리하고 일산화질소의 분해반응을 수행하였다. 산화동 함량에 따른 촉매의 활성은 10 wt%까지는 산화동의 함량이 증가할수록 활성도 증가하지만 그 이상에서는 활성이 감소하였다. 전처리로 750°C에서 환원·산화 처리한 시료의 경우에는 환원·산화 처리시의 동이온의 활성점 및 담체의 결정성의 저하로 인하여 500°C에서 환원·산화 처리한 시료보다 낮은 촉매활성을 나타내었다. 그러나 HM로부터 산처리 조건을 달리하여 실리카/알루미나의 비를 증가시키고 크롬을 동과 함께 함침시켜 모더나이트 구조의 열 안정성을 높인 결과 750°C와 같은 고온의 전처리 시료에서도 NO분해의 촉매활성의 안정성을 보였다.

**Abstract**—Hydrogen mordenite and the modified mordenites of different silica/alumina ratio were impregnated by cupric and/or chromic salts, and redox-treated with hydrogen/oxygen at 500°C and 750°C, respectively and used for catalytic decomposition of NO. Activity of NO decomposition increases with contents of copper and shows maximum at 10 wt%. Catalytic activities for the samples treated in 750°C are lower than that in 500°C. But the increase of silica/alumina by aluminum extraction and chromic addition to cupric salt for the impregnation improved the thermal crystal stability of mordenite which results in stabilized catalytic activity even for the samples pretreated at 750°C.

### 1. 서 론

최근 급증하는 대기오염에 대한 대책 마련이 심각하게 요구되고 있다. 발전소 및 산업용 보일러 등의 고정원과 자동차와 같은 이동원으로부터 배출되는 오염물질중에서 질소산화물( $\text{NO}_x$ )은 광화학적 스모그 현상을 일으킬 뿐만 아니라 인체에도 해로운 영향을 미치기 때문에, 이의 제거는 매우 중요한 과제이다[1, 2].  $\text{NO}_x$ 를 화학반응에 의하여 제거할 수 있는 연구는 촉매환원

또는 분해반응이 주류를 이루고 있다. 여기에 사용되는 촉매는 금속 및 금속산화물 촉매로부터 제올라이트 촉매까지 다양하게 제시되고 있다.

그러나 연구의 대부분은 배기가스에 포함되어 있는 CO나  $\text{NH}_3$  등의 환원제를 이용한  $\text{NO}_x$ 의 환원촉매 반응이다[3]. 그러나 최근부터 NO가 질소와 산소보다 열역학적으로 불안정하다는 점에 착안하여 이를 직접분해하는 연구가 주목받고 있다[4]. 그 중에서 특히 동이온교환 제올라이트 촉매를 사용한  $\text{NO}_x$ 의 분해에 관한

연구[5-10]가 진행되고 있으나 사용중 높은 온도에서 산화환원이 반복되면 활성저하가 일어나는 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는동을 담지시키고 여러 실리카/알루미나의 수소형 모더나이트에서 크롬이 공존할 경우 그의 안정성의 변화 특히 동/모더나이트를 환원·산화처리시킴으로써 발생하는 활성의 감소현상을 NO의 분해반응으로 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조

#### 2-1-1. 출발 시료

본 실험에 사용한 출발시료는 Norton사 제품인 Zeolon-900으로  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비가 10인 나트륨형 모더나이트(NaM)이다.

#### 2-1-2. HM 제조

일정량의 NaM을 1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  용액으로 80℃에서 이온교환시키고 충분한 세척 후 120℃에서 건조하여 암모늄형 모더나이트( $\text{NH}_4\text{M}$ )를 만든 다음 500℃의 건조공기중에서 조성하여 수소형 모더나이트(HM)를 제조하였다.

#### 2-1-3. DM 제조

HM을 염산용액에 넣고 약 100℃에서 가열한 다음 충분히 수세하고 500℃의 건조공기로 소성하여 탈알루미늄 모더나이트(DM)를 제조하였다[11]. 산처리 회수를 달리하여 AAS로 원소분석한 결과  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비가 13, 18, 27인 3종의 DM을 제조하였다. 이들 시료는  $\text{DM}_{13}$ ,  $\text{DM}_{18}$ ,  $\text{DM}_{27}$ 으로 나타내었다.

#### 2-1-4. 전이금속 담지

제조된 4종류의 모더나이트에  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  또는  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  용액을 각각 여러 가지 무게비로 함침시키고 120℃에서 건조하였다. 동과 크롬 등 두 종의 전이금속의 담지는 시료에  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 의 혼합용액을 모더나이트에 함침시켰다.

#### 2-1-5. 환원·산화 처리

전이금속이 담지된 시료를 500℃ 또는 750℃에서 수소로 2시간 환원처리하고 동일 온도에서 산소로 1시간 재산화 처리하였다. 환원·산화 처리온도는 Figure에서 RT: 500℃ 등으로 나타내었다.

최종적으로 제조된 촉매에서 담지된 전이금속은 산화물 및 이온으로 존재하지만, 최종 촉매의 표시는 담지량과 함께 XRD로 확인된 금속산화물을 표시하여  $\text{CuO}(10)/\text{HM}$  등으로 나타내었다. 두 종의 전이금속이 담지된 시료는  $\text{CuO}(7)\text{-Cr}_2\text{O}_3(7)/\text{DM}_{27}$  등으로 표시하였다.

### 2-2. 특성 분석

#### 2-2-1. XRD 분석

모더나이트의 결정화도는 X-ray diffractometer(Rigaku Geigerflux M-3A)로 분석하였다. 19-31°(2 $\theta$ ) 사이의 5개의 결정면([330], [150], [202], [350], [402])의 피크 높이의 합을 비교하였다[12].

#### 2-2-2. TPR 분석

환원가스는  $\text{H}_2(5 \text{ vol}\%)/\text{N}_2$ 의 혼합가스를 사용하고 유량은 10 ml/min, 승온율은 10℃/min로 하였다. 시료 50 mg을 반응관에 넣고 10 ml/min의 산소로 10℃/min으로 500℃까지 승온하여 30분간 유지시키고 다시 20 ml/min의 He 기류하에서 상온까지 냉각한 후 TPR을 행하였으며 온도에 따른 수소 소모량은 TCD(Shimadzu)로 측정하였다. TPR 수행중에 생기는 물은 반응기 출구에 부착된 고체 NaOH 트랩을 사용하여 제거하였다.

#### 2-2-3. 질소흡착량의 측정

약 50 mg의 시료를 흡착관에 넣고 250℃에서 5시간 동안 진공건조한 다음 Micromeritics, Accusorb 2100E 흡착장치를 사용하여 액체질소 온도에서 등온선을 구하였다. 이 등온선에서의 B점[13]으로부터 구한 흡착량을 질소흡착량으로 하였다.

### 2-3. 반응 실험

#### 2-3-1. NO 분해

NO 분해반응은 60-80 mesh 크기의 시료 1 g을 고정층 연속흐름반응기인 석영관(9 mm-ID, 30 cm-L)에 넣어 상압하에서 행하였다. 반응가스는  $\text{NO}(1.87 \text{ vol}\%)/\text{He}$ 의 혼합가스(한국표준연구소 제조)를 사용하였다. 반응물의 유량은 질량유량 조정장치를 사용하여 20 ml/min으로 일정하게 유지시켰으며 반응가스를 통과시키면서 전처리온도에서 1시간동안 유지시키고 상온으로 냉각한 다음 승온하면서 전화율을 측정하였다. 반응 생성물은 GC(Shimadzu, GC-4C PTF)로 분석하였으며 컬럼은 molecular sieve 13X 및 porapak Q를 사용하였다.

#### 2-3-2. 전화율 산출

NO 분해에서 반응기 출구 생성물의 전화율은 다음과 같이 정의하여 사용한다.

$$X_{\text{NO}}(\%) = [(C_{\text{NO}} - C_{\text{NO}}^0)/C_{\text{NO}}^0] \times 100$$

$$X_{\text{N}_2}(\%) = (2C_{\text{N}_2}^0/C_{\text{NO}}^0) \times 100$$

$$X_{\text{O}_2}(\%) = (2C_{\text{O}_2}^0/C_{\text{NO}}^0) \times 100$$

$$X_{\text{N}_2\text{O}}(\%) = (2C_{\text{N}_2\text{O}}^0/C_{\text{NO}}^0) \times 100$$

여기서  $C_{\text{NO}}$  및  $C_{\text{NO}}^0$ ,  $C_{\text{N}_2}$ ,  $C_{\text{O}_2}$ ,  $C_{\text{N}_2\text{O}}$ 는 각각 NO의

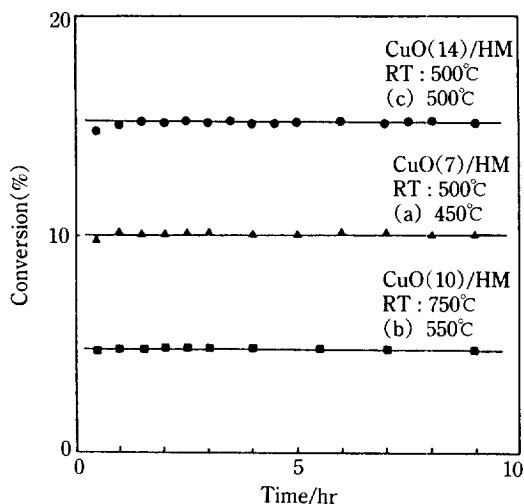


Fig. 1. Stability test of the CuO/HM catalysts in the reaction of NO decomposition.

(a) CuO(7)/HM treated in  $H_2/O_2$  (500°C, 2hr/1hr) redox cycle, (b) CuO(10)/HM treated in  $H_2/O_2$  (750°C, 2hr/1hr) redox cycle, (c) CuO(14)/HM treated in  $H_2/O_2$  (500°C, 2hr/1hr) redox cycle.

입구농도 및 NO,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2O$ 의 출구 농도이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 촉매활성의 안정성

Fig. 1은 동함량이 7, 10, 14 wt%인 환원·산화 처리한 CuO/HM의 사용시간에 따른 NO 분해활성을 측정하는 것이다. (a)는 500°C에서 환원·산화 처리한 CuO(7)/HM에 대하여 450°C에서의 활성을, (b)는 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO(10)/HM에 대하여 550°C에서의 활성을, 그리고 (c)는 500°C에서 환원·산화 처리한 CuO(14)/HM에 대하여 500°C에서의 활성을 측정하는 것이다. 시료의 동함량과 환원·산화 처리 온도 및 반응온도에 관계없이 CuO/HM의 촉매활성은 시간에 따른 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 세 종류의 시료 모두 초기활성은 약간 증가하다가 반응이 약 1-2시간 경과한 후에 일정하게 나타나고 있다. 따라서 모든 시료의 NO 분해활성은 반응이 2시간 경과한 후 측정하였다.

#### 3-2. 반응온도에 따른 생성물의 분포

Fig. 2는 500°C에서 환원·산화 처리한 CuO(7)/HM 촉매상에서 NO의 전화율과  $N_2$ ,  $O_2$  및  $N_2O$ 로의 전화율을 온도에 따라 측정하여 나타낸 것이다. 각 전화율은 2-3-2절에서 정의한 식에 의하여 구하였다. NO의 전화

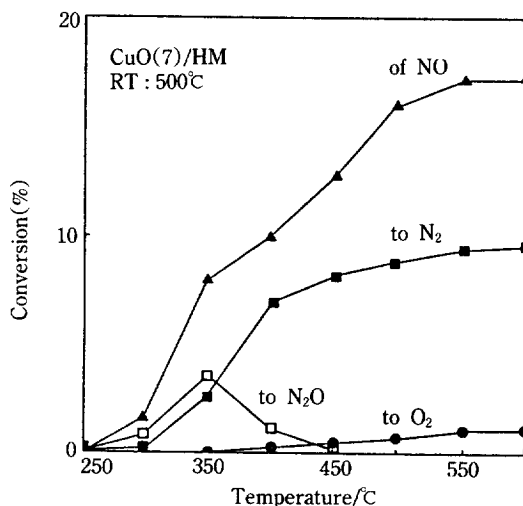


Fig. 2. NO conversion as a function of reaction temperature over CuO(7)/HM treated in  $H_2/O_2$  (500°C, 2hr/1hr) redox cycle.

율과  $N_2$ ,  $O_2$ 로의 전화율은 반응온도의 상승에 따라 증가하지만,  $N_2O$ 의 경우는 350°C에서 최대의 생성율을 나타내다가 450°C 이상에서는 거의 생성되지 않음을 볼 수 있다. NO의  $N_2$  및  $O_2$ 로의 분해는 직접분해 그리고  $N_2O$ 를 경유하는 분해 등 두 종류로 분류된다.  $N_2O$ 를 경유하는 분해는 저온에서만 일어나며 반응기구는 Winter 등이 잘 설명하고 있다[14, 15].

Fig. 2에서 보면 350°C부터 미량의 산소가 검출되며 반응온도가 상승하여도 NO의 산소로의 전화율은 매우 낮게 나타나고 있다. 이는 다음 반응식 (1)처럼 NO의 산화반응이 일어나면서 생성된 산소가 소비되기 때문이다.



생성된  $NO_2$ 는 촉매층을 통과한 출구가스를 IR를 사용하여 정성적 확인을 하였다. 그러나 450°C 이상에서는 NO의 분해는 주로 다음 식 (2)의 직접분해로 일어나고 그와 동시에 생성된 산소가 식 (1)과 같이 소모되기 때문에, Fig. 2에서 산소의 생성량이 질소보다 적은 것이다.



따라서 Fig. 2에서 NO 및  $N_2$ 에 비하여  $O_2$ 로의 전화율이 낮게 나타난다. 여기서 NO가 분해되어 전화된 양은 식 (2)에서처럼 생성된  $N_2$  몰수의 2배가 된다.

#### 3-3. 환원·산화 온도 500°C와 750°C에서 처리한 CuO/HM 촉매활성

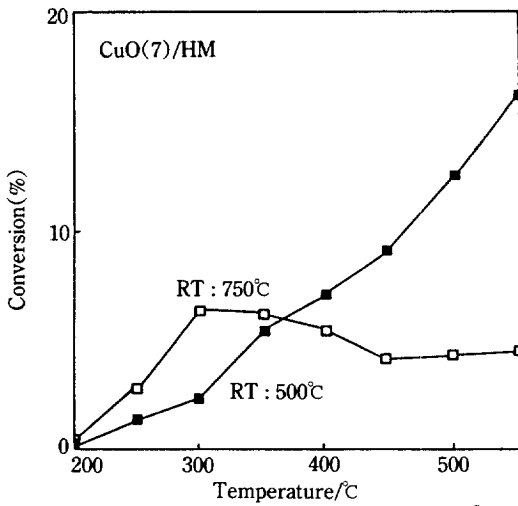


Fig. 3. NO conversion as a function of reaction temperature over CuO(7)/HM treated in  $H_2/O_2$ (2hr/1hr) redox cycle at 500°C(■) and 750°C(□).

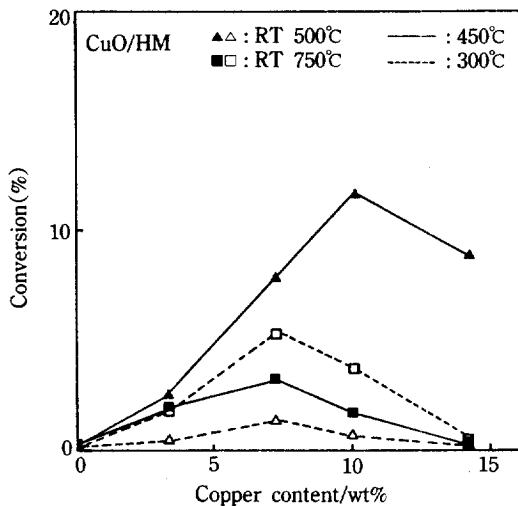


Fig. 4. NO conversion versus the change of copper content in the reaction of NO decomposition of CuO/HM treated in  $H_2/O_2$ (500°C, 2hr/1hr) redox cycle and in  $H_2/O_2$ (750°C, 2hr/1hr) redox cycle.

### 3-3-1. CuO(7)/HM에서 반응온도에 따른 전화를

Fig. 3은 500°C와 750°C에서 각각 환원·산화 처리한 CuO(7)/HM 촉매상에서 NO의 전화를 온도에 따라 구하여 비교하여 나타낸 것이다. 500°C에서 환원·산화 처리한 CuO(7)/HM 촉매상에서 NO의 전화는 온도가 상승함에 따라서 활성이 증가하지만 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO(7)/HM 촉매상에서의 NO 전화는

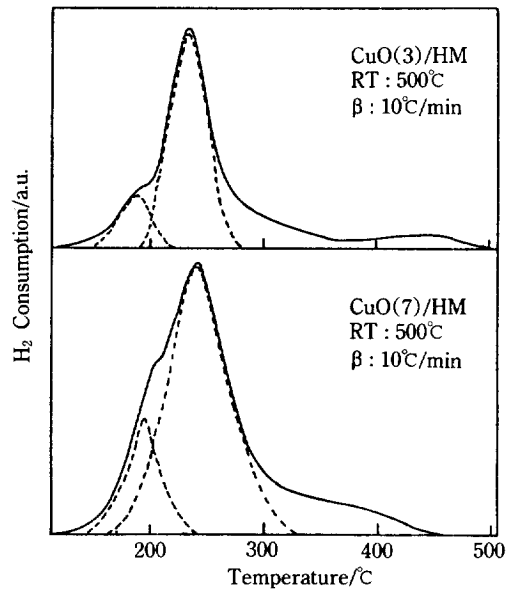


Fig. 5. TPR profiles of CuO(3)/HM and CuO(7)/HM treated in  $H_2/O_2$ (500°C, 2hr/1hr) redox cycle.

약 300°C까지 증가하다가 그 이상에서는 온도가 올라감에 따라서 오히려 활성이 떨어지는 경향을 나타내고 있다. 그리고 저온에서의 NO 분해활성이 500°C에서 환원·산화 처리한 CuO(7)/HM보다 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO(7)/HM이 더 높게 나타나는데 이는 환원·산화 처리온도에 따라 시료에서 촉매 활성점의 분포가 달라지기 때문으로 생각된다.

### 3-3-2. 동함량의 영향

Fig. 4는 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO/HM의 동함량에 따른 300°C 및 450°C에서의 NO 분해활성을 500°C에서 환원·산화 처리한 CuO/HM과 비교하여 나타낸 것이다. 반응온도 300°C에서의 활성은 500°C에서 환원·산화 처리한 시료보다 750°C에서 환원·산화 처리한 시료의 활성이 높았으며 450°C에서의 활성은 500°C에서 환원·산화 처리한 시료가 750°C에서 환원·산화 처리한 시료보다 높은 활성을 나타낸다. 이러한 Fig. 4의 결과는 환원·산화 처리온도에 따라 CuO/HM 시료에서 분해 활성종의 변화가 시료의 동함량에 관계없이 동일하게 나타남을 보여준다.

또한 Fig. 4의 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO/HM의 경우 450°C의 NO 분해활성이 300°C의 활성보다 낮게 나타나는 활성감소 현상이 동함량이 7 wt%인 시료부터 뚜렷하게 나타나며, 동함량이 가장 적은 3 wt%의 시료만이 450°C의 활성이 300°C의 활성보다 약간 높게 나타난다. 이러한 결과 역시 750°C에서 환원·산화 처

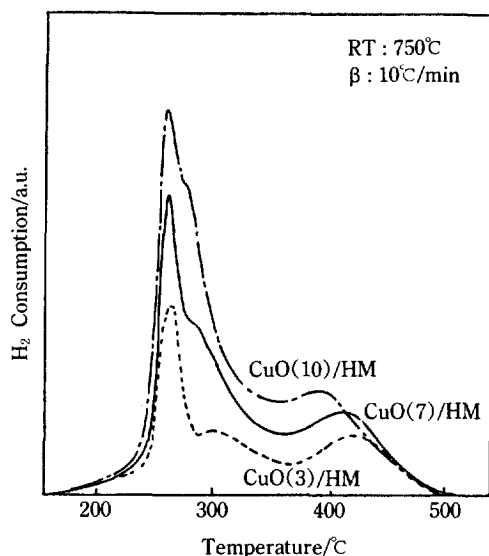


Fig. 6. TPR profiles of CuO(3)/HM, CuO(7)/HM and CuO(14)/HM treated in  $H_2/O_2$ (750°C, 2hr/1hr) redox cycle.

리한 CuO/HM에서 NO 분해의 활성점이 500°C에서 환원·산화 처리한 시료에서의 활성점과는 차이가 있음을 나타낸다.

### 3-2-3. TPR 결과

Fig. 5와 6은 500°C와 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO(3)/HM, CuO(7)/HM, CuO(10)/HM 촉매에 대한 TPR 결과를 나타낸 것이다. 약 280°C와, 그리고 200°C 근처에서 수소의 소비과정을 나타내는 피크를 볼 수 있다. 200°C에서 나타나는 피크는 환원성이 좋은 동이온 cluster의 환원과정을 나타내며, 그리고 약 250°C 근처에서 나타나는 피크는 산화동의 환원과정을 나타낸다 [16]. 이러한 동이온 cluster는 일반적인 2가의 isolated 동이온과는 구분된다 [17]. 기왕의  $H_2$ -TPR 연구 결과 [16]에 따르면 isolated 동이온은  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$  ( $T_{max} = 220^\circ C - 230^\circ C$ )와  $Cu^+ \rightarrow Cu^0$  ( $T_{max} = 450^\circ C - 480^\circ C$ )의 두 단계로 환원되지만, 동이온 cluster는  $Cu^0$ 으로 쉽게 환원된다 ( $T_{max} \approx 200^\circ C$ ). Fig. 5에서 보면 환원 피크에서 동 함량 3 wt%의 CuO/HM의 경우 약 15% 미만의 동만이 이러한 동이온 cluster와 약간의 동이온으로 존재하며 나머지 대부분은 산화동으로 존재하고 있다. 이러한 환원성이 좋은 동이온 cluster의 환원과정을 나타내는 피크는 CuO(3)/HM보다 CuO(7)/HM에서 더 크게 나타나는데 이는 동함량의 증가에 따라 이러한 동이온 클러스터의 양이 증가하기 때문이다.

Fig. 6의 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO(3)/HM,

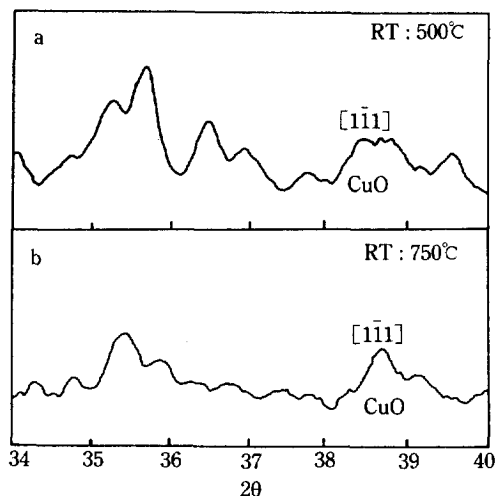


Fig. 7. XRD powder patterns CuO(7)/HM treated in  $H_2/O_2$ (2hr/1hr) redox cycle at 500°C(a) and 750°C(b).

Table 1. Crystallinities(K) and relative amount of  $N_2$  adsorption(RA) of CuO/HM

Temperature of redox treatment		Copper content(wt%)				
		0	3	7	10	14
500°C	K (%)	99	99	97	97	96
	RA (%)	99	97	90	89	87
750°C	K (%)	90	79	56	42	50
	RA (%)	98	90	83	80	77

CuO(7)/HM 및 CuO(10)/HM에 대한 TPR 결과에서는 200°C 근처에서의 환원피크는 거의 나타나지 않고 약 280°C의 피크와 400°C 근처에서 새로운 피크가 나타난다. 이러한 결과는 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO/HM의 경우 동의 거의 대부분은 산화동으로 존재함을 의미한다. Fig. 7의 XRD 결과에서 CuO 결정을 나타내는 피크의 폭이 750°C에서 처리한 시료에서 더 좁게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 따라서 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO/HM의 NO 분해 활성이 500°C에서 환원·산화 처리한 시료보다 낮은 이유는 NO분해의 활성점으로 작용하는 환원성이 좋은 동이온 클러스터 및 동이온이 상대적으로 적게 존재하기 때문으로 볼 수 있다.

### 3-2-4. 모드나이트의 결정화도

Table 1은 500°C 및 750°C에서 환원·산화 처리한 동 함량이 0, 3, 7, 10, 14 wt%인 CuO/HM 시료의 fresh한 HM에 기준하여 XRD에 의한 결정화도(K) 및 상대적인 질소흡착량비(RA)를 동의 함량에 따라 나타낸 것이다. 500°C에서 환원·산화 처리한 시료의 결정성은 거의 변

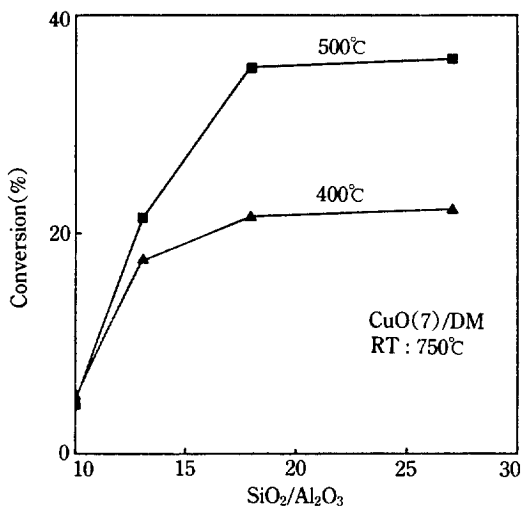


Fig. 8. NO conversion versus the change of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the NO decomposition for CuO(7)/DM treated in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(750°C, 2hr/1hr) redox cycle.

화가 없음을 보여준다. 그리고 500°C에서 환원·산화 처리한 HM 및 CuO(3)/HM 시료의 fresh한 HM에 대한 상대적인 질소흡착량은 변화가 없다가 동함량 7 wt% 이상의 시료부터 감소하는 경향을 보이고 있다.

이러한 결과는 동함량이 3 wt%인 500°C에서 환원·산화 처리한 CuO(3)/HM은 동함량이 적으며 동이온의 양이 등의 산화물과 비교하여 상대적으로 많기 때문에 담체의 질소흡착량에 큰 변화가 없다. 그러나 동함량이 7 wt% 이상인 CuO/HM의 경우에는 모더니이트 결정에는 변화가 없지만 동함량이 많아짐에 따라 산화동이 증가하여 부분적으로 산화동으로 인한 세공이 폐색되어 질소흡착량이 감소한다고 생각된다.

그러나 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO/HM의 경우에는 동함량이 증가함에 따라 모더니이트의 결정화도가 크게 감소됨을 알 수 있다. Fig. 5의 200°C에 나타나는 피크가 Fig. 6의 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO/HM에서는 나타나지 않는 것이 동이온 클러스터가 대부분 결정의 표면에 위치하므로[17] 비교적 높은 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO/HM에서는 대부분 외표면의 알미늄이 제거 내지는 외표면의 결정이 파괴에 따른 활성점인 동이온 cluster 및 동이온이 감소하기 때문에 설명할 수 있다.

### 3-4. SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비의 영향

750°C에서 환원·산화 처리한 CuO/HM의 모더니이트의 결정성의 약화 및 변형을 방지하기 위하여 모더니이트를 산처리하여 탈알루미늄시켰다. Fig. 8은 750°C에

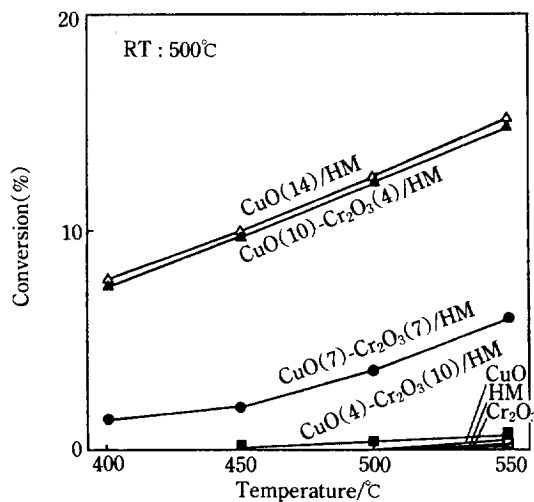


Fig. 9. NO conversion as a function of temperature over CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HM treated in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(500°C, 2hr/1hr) redox cycle.

서 환원·산화 처리한 동함량 7 wt%의 CuO/DM 촉매에 대한 400°C와 500°C에서 NO 분해활성을 모더니이트의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비에 따라서 나타낸 것이다. SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비가 13, 18, 27인 CuO/DM 시료 모두 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비가 10인 CuO/HM보다 높은 NO 분해활성을 나타내고 있다. 그리고 CuO/DM의 촉매활성은 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 약 20정도까지는 증가하며 그 이상에서는 일정하게 나타난다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 모더니이트의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 높아짐에 따라 모더니이트의 구조 안정성이 강화되고 동이온을 수용할 수 있는 구조알미늄의 안정성 그리고 활성점의 효율향상이 있기 때문으로 생각된다.

### 3-5. 크롬첨가의 영향

제올라이트의 구조안정성을 개선하는 방법은 제올라이트의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비의 조절외에 환원이 잘 되지 않는 다가금속의 이온교환을 들 수 있다. 이 연구에서는 3가의 크롬이온을 동이온과 함께 합침시켰다. 크롬이 이온교환된 Cr(III)Y의 경우도 크롬이온에 의하여 제올라이트 Y의 구조안정성 특히 열안정성이 향상[18, 19]된다고 한다. Fig. 9는 500°C에서 환원·산화 처리한 동과 크롬의 담지량이 각각 10 wt%-4 wt%, 7 wt%-7 wt%, 4 wt%-10 wt%인 CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HM의 분해활성을 500°C에서 환원·산화 처리한 동함량 14 wt%인 CuO(14)/HM과 HM, bulk CuO, bulk Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비교하여 나타낸 것이다. 500°C에서 환원·산화 처리한 CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HM 시료의 촉매활성은 500°C에서 환원·산화 처리한 CuO(14)/HM보다 CuO(10)-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4)/HM를 제외하고 모두 낮게 나

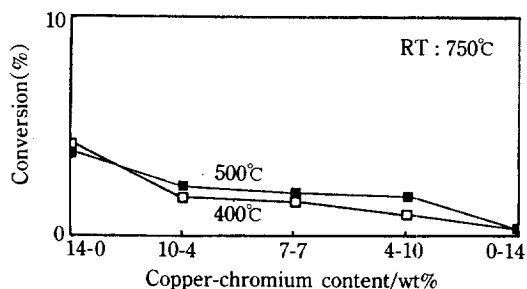


Fig. 10. NO conversion versus the change of copper-chromium content on the NO decomposition for CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HM treated in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(750°C, 2hr/1hr) redox cycle.

타나고 있다. 그리고 동과 크롬의 담지량이 다른 세 종류의 CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HM의 분해활성은 동함량이 적을수록 즉 크롬함량이 많을수록 감소함을 알 수 있다. 특히 동함량이 4 wt%인 CuO(4)-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10)/HM의 경우는 NO 분해에 대하여 거의 활성이 없는 HM, bulk CuO 및 bulk Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같이 거의 활성이 없음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HM에서의 NO 분해 활성에 대해서는 크롬첨가 효과가 없으며 오히려 크롬량의 증가에 따라 동이 갖는 활성을 감소시킴을 보여주는 것으로 NO 분해활성을 가지는 동이온이 크롬첨가에 따라 상대적으로 감소하기 때문으로 볼 수 있다.

Fig. 10은 750°C에서 환원·산화 처리한 담지량이 14 wt%인 CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HM의 400°C와 500°C에서의 NO 분해활성을 동과 크롬의 함량에 따라 나타낸 것이다. 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HM 촉매는 Fig. 9의 500°C에서 환원·산화 처리한 시료와 같은 정도의 크롬의 첨가효과를 나타내지 않고 있다. 이러한 결과도 TPR의 결과에서 보는 바와 같이 역시 처리온도의 상승으로 활성을 나타내는 이온성 활성점의 현저한 감소로 인한 것이다.

그러나 산처리로 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비를 증가시킨 DM에서는 다르게 나타난다. Fig. 11은 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DM<sub>13</sub> 촉매에 대한 400°C와 500°C에서의 NO 분해활성을 동과 크롬의 함량에 따라서 나타낸 것이다. Fig. 10의 산처리하지 않은 CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HM 시료보다 NO 분해활성이 높게 나타난다. 이로부터 750°C에서 환원·산화 처리한 CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HM과는 달리 DM에 있어서는 탈알루미늄 및 크롬의 첨가로 모더니이트의 결정성의 안정성이 HM 즉 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비가 낮은 것에 비하여 크게 개선되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 같은 시료에 대한 메탄의 산화반응[20]에서도 크롬첨가한 것이 산화반응에 대하여 큰 활성을 나타내며 모두 이온성의 동이 활성점으로 작용하기 때문이다.

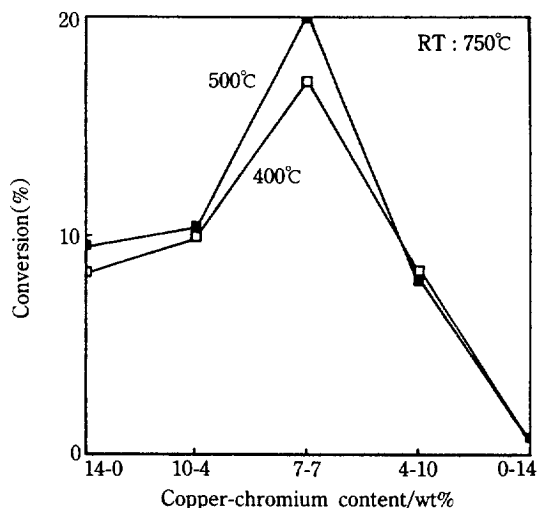


Fig. 11. NO conversion versus the change of copper-chromium content on the NO decomposition for CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DM<sub>13</sub> treated in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(750°C, 2hr/1hr) redox cycle.

또한 Fig. 11에서 CuO(7)-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7)/DM<sub>13</sub>에서 최대 활성을 나타내고 있는 것은 동과 크롬의 조성비에서 최적의 혼합비가 존재하고 있음을 보여준다. 그런데 동과 크롬이 담지된 시료를 750°C와 같은 높은 온도에서 환원·산화 처리를 하면 동과 크롬의 복합산화물이 일부 생성되며, CuO(7):Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7)의 비에서 복합산화물의 생성량이 가장 많이 생성된다[21]. 따라서 복합산화물이 NO분해 활성의 최대활성점과도 관계된다고 볼 수 있으나 아직 정량적인 관계는 확실하게 알 수 없으며 현재 이에 대한 연구가 진행중에 있다.

#### 4. 결 론

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비가 다른 여러 종의 모더니이트에 동 또는 동과 크롬을 담지하여 500°C 또는 750°C에서 환원·산화 처리하여 제조한 촉매상에서 일산화질소 분해 반응을 행하였다. 그 결과 전처리 조건으로 수소와 산소에 의하여 환원·산화 처리를 750°C에서 행한 것이 500°C에서 행한 것보다 NO 분해에 대하여 낮은 활성을 보였다. 그러나 모더니이트의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비의 조절 및 크롬을 첨가함으로써 활성이 상당히 개선되었으며 활성을 나타내는 동과 크롬 함량의 최적비가 존재하였다. 이러한 개선 효과는 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상승 및 크롬이온 첨가로 인한 모더니이트결정의 안정성의 향상으로 활성점인 이온성 동들의 안정화로 설명할 수 있었다.

## 감 사

이 연구는 1990년도 산학협동재단의 연구비로 수행된 것입니다. 연구비를 지원해준 산학협동재단에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. Iwamoto, M. and Mizuno, N.: *Shokubai*, **32**(7), 462 (1990).
2. Crucq, A. and Frennet, A.: "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier, Amsterdam, p. 1 (1987).
3. Nam, I. S., Eldridge, J. W. and Kittrell, J. R.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **25**, 186(1986).
4. Klimish, R. L. and Larson, J. G.: "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", Plenum Press, New York, p. 63, (1975).
5. Iwamoto, M., Yokoo, S., Sakai, K. and Kagawa, S.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77**, 1629(1981).
6. Kagawa, S., Yokoo, S. and Iwamoto, M.: *J. C. S., Chem. Comm.*, 1058(1978).
7. Iwamoto, M., Furukawa, H., Mine, Y., Uemura, F., Mikuriya, S. and Kagawa, S.: *J. C. S., Chem. Comm.*, p. 1272 (1986).
8. Iwamoto, M., Furukawa, H. and Kagawa, S.: "New Developments in Zeolite Science and Technology", Elsevier, Tokyo, p. 943, (1986).
9. 하백현, 신원학: 환경과학 논문집, 한양대학교 환경과학연구소, **5**, 33(1984).
10. Iwamoto, M., Yahiro, H., Ono, K., Banno, Y. and Okamoto, F.: 65th CATSJ Meeting Abstracts, No. B1, **32**(2), 91(1990).
11. Whyte, T. E., Dalla Betta, R. A., Derouane, E. G. and Baker, R. T. K.(ed.): "Catalytic Materials: Relationship between Structure and Reactivity", ACS, Washington, D. C., p. 157, (1984).
12. Olsson, R. W. and Rollmann, L. D.: *Inorg. Chem.*, **16**(3), 651(1977).
13. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W.: "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London and New York, p. 54, (1967).
14. Winter, E. R. S.: *J. of Catal.*, **22**, 158(1971).
15. Winter, E. R. S.: *J. of Catal.*, **34**, 431(1974).
16. 이명석: 한양대학교 석사논문(1989).
17. Kuchrov, A. V., Slinkin, A. A., Kodrut'ev, D. A., Bondarenko, T. N. and Minachev, Kh. M.: *Zeolites*, **5**, 320(1985).
18. Tvaruskova, Z. and Bozacek, V.: *Collection Czech. Chem. Comm.*, **45**, 2479(1980).
19. Goupil, J. M., Hemiduy, J. F. and Cornet, D.: *Zeolites*, **2**, 47(1982).
20. 길준호, 이창용, 하백현: 화학공학, **29**, 41(1991).
21. 정태환, 이창용, 하백현: 투고 예정