

Fe-베타제올라이트 상에서 아산화질소의 직접분해반응

박정현, 전성희, 위엔반과, 신채호*

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 12

(2009년 6월 2일 접수 2009년 6월 10일 수정본 접수 2009년 6월 12일 채택)

Direct Decomposition of Nitrous Oxide over Fe-beta Zeolite

Jung-Hyun Park, Seong-Hee Jeon, Nguyen Van Khoa, and Chae-Ho Shin*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
12 Gaesin-dong, Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received for review June 2, 2009; Revision received June 10, 2009; Accepted June 12, 2009)

요 약

철이 이온교환된 상업용 베타제올라이트를 450~900°C 범위에서의 소성 및 수열처리 온도에 따른 아산화질소 직접분해 반응성을 관찰하였다. Fe-베타제올라이트의 특성분석을 위하여 XRD, N₂ 흡착 및 탈착, ²⁷Al-NMR, XPS 분석을 수행하였다. 900°C에서의 소성처리 온도 및 750°C 에서의 수열처리 후의 Fe-베타제올라이트의 비표면적 및 기공 부피는 30% 정도 감소하였지만, 감소 정도는 수열처리 후에 더욱 심각하게 관찰되었다. 하지만 격자 안의 Al은 이온 교환된 Fe에 의하여 900°C에서의 소성처리 후에도 낮은 탈알루미늄화에 의해 안정된 사면체 형태의 Al 상태를 유지하였다. 소성 및 수열처리 온도 증가에 따라 아산화질소의 분해반응 온도는 증가하였고 수열처리 후의 비활성화가 소성처리 후보다 심각하게 관찰되었다.

주제어 : 아산화질소, 직접분해반응, Fe-베타제올라이트

Abstract : The effect of calcination temperature or hydrothermal treatment of commercial Fe-beta zeolites in the range of 450-900°C were examined in the direct decomposition of N₂O. Fe-beta zeolites used were characterized using XRD, N₂ sorption, ²⁷Al MAS NMR and XPS. Although the surface area and micropore volume of Fe-beta zeolite after calcination at 900°C and hydrothermal treatment at 750°C decreased ca. 30%, a larger decrease in the surface area and micropore volume by hydrothermal treatment was observed than by calcination treatment alone. However, the Al sites in frameworks of zeolite were conserved in stable tetrahedral form resulting from low degree of dealumination which was related to the adjacent Fe ions on the Al sites. This could likely be correlated with the conservation of high surface area and micropore volume of Fe-beta zeolites. The increase in the calcination or hydrothermal treatment temperature caused the increase of decomposition temperature of N₂O and the severe deactivation was observed after hydrothermal treatment than calcination treatment.

Key words : Nitrous oxide, Direct decomposition, Fe-beta zeolite

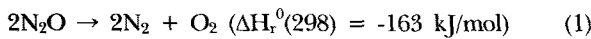
1. 서 론

아산화질소(N₂O, nitrous oxide)는 근래까지 대기환경에 무

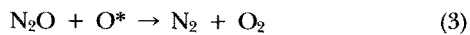
해하다고 인식되어 환경문제에서 무관심의 대상이 되어 왔다. 그러나 온실가스로 잘 알려진 CO₂ 보다 온실효과지수가 약 310배 높은 물질로 알려지면서 N₂O 저감을 위한 많은 연구가

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chshin@chungbuk.ac.kr

진행되고 있다. N_2O 는 대기권에서 분해되는데 약 150년이 걸리며 성층권의 오존 파괴를 가져오는 연쇄반응의 초기 광반응과 산화반응을 일으키는 물질로 알려져 있다. N_2O 의 주 발생원은 아디프산 공정, 질소 제조공정, 삼원촉매가 장착된 자동차, 유동층 연소장치 등으로 저온 N_2O 분해로 N_2 와 O_2 를 생성하기 위해서는 저온분해 촉매를 필요로 한다. N_2O 는 열역학적으로 불안정한 분자이지만 상온에서 상당히 안정하며, N-N-O의 형태로서 비대칭구조를 가지며, 분해반응이 일어날 때는 N-N결합보다 N-O결합이 더 쉽게 깨진다. N_2O 에 있어 N-O의 열적분해반응의 활성화 에너지는 250~270 kJ/mol 범위에 있으며, Eq. 1과 같은 발열반응으로서 열적 분해로는 900K 이상의 온도를 필요로 한다. N_2O 농도에 대해 반응차수는 일차로 진행된다고 보고되었다[1].



Kaptejin et al.[1]은 Fe-ZSM-5 촉매 상에서의 N_2O 분해반응의 반응기구를 다음과 같이 표시하였다. 이들은 대부분의 연구자들이 두 단계의 반응을 통하여 N_2O 분해반응이 일어난다고 가정된 것과 같이 첫 번째 단계는 1 몰의 N_2O 가 1 몰의 질소분자와 촉매활성점에 흡착된 산소원자로 분해되는 반응이고, 두 번째 단계는 다른 1 몰의 N_2O 분자가 흡착된 산소와 반응하여 각각 1 몰의 질소와 산소로 분해되는 반응이며, 두 번째 단계가 반응속도단계로 진행된다고 하였다.



촉매를 사용한 N_2O 직접분해 반응은 Winter[2]의 연구를 시초로 금속촉매, 단일 산화물, 복합 산화물, 페롭스카이트 산화물, 담체 산화물, 제올라이트 촉매 등 많은 연구가 이루어졌다. 금속촉매는 주로 Pt, Pd, Ag 같은 귀금속촉매로 650K 이상에서 활성을 보이기 시작했으며, 산소에 의한 활성감소가 관찰되었다. CuO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , MgO , IrO_2 , CaO , CeO_2 , MnO_2 등의 순수 산화물[3,4]을 사용한 반응에서도 산소에 의한 활성감소가 발견되면서 복합산화물에 대한 연구가 진행되었다. 금속 성분이 도핑된 산화물이나 고용 상태 산화물, 스피넬 구조, 페롭스카이트 구조를 갖는 촉매[5,6]를 사용하면서 단순한 분해활성이 아닌, 촉매 상에서 일어나는 현상 이해에 연구가 집중되었다. 특히 전이금속인 Co, Ni, Cu, Fe 등이 첨가된 촉매가 기존에 연구되었던 촉매보다 우수한 성질을 보였다. 하지만 산소에 대한 활성감소 현상이 매우 커서 반응조건에 따라 큰 활성차이를 보였다. 제올라이트 계열의 촉매는 Fe, Co, Cu, Ni, Mn 등을 ZSM-5, MOR, Y 등에 담지시킨 촉매에 대한 연구가 진행되었고, 그 중에서 ZSM-5에 Fe를 이온교환한 촉매가 우수한 활성이 있다고 보고되었다[7,8].

본 연구에서는 큰 기공을 갖는 제올라이트 중에서 대표적으로 쓰이는 베타(beta) 제올라이트를 철로 이온 교환하여 상업적으로 판매되는 Fe-베타제올라이트 촉매 상에서 소성 및 수열

처리 온도를 변화시켜 처리한 촉매 상에서 N_2O 직접분해 반응을 수행하였다. 본 연구에서 사용된 베타제올라이트는 기공이 2차원 구조로 $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$, 다른 1차원 형태의 $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ 채널의 12-고리 기공을 갖고 있는 제올라이트이다[9]. 상업용으로 제조된 Fe-베타제올라이트로 소성온도를 550~900°C까지, 수열처리 온도를 550~900°C 범위 내에서 변화시켜 촉매활성을 평가하였다. X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 통해 Fe-베타촉매의 열적 안정성에 따른 결정화도를 확인하였다. 질소흡착 분석을 통해 촉매의 비표면적 및 기공부피 변화를 살펴보았다. 촉매의 구성원소비와 산화물 상태의 화학적 상태를 확인하기 위해 Mg-K α X-선(1253.6 eV)을 이용한 X-선 광전자분광 분석을 수행하였다. 전처리 조건에 따른 촉매내의 구조를 확인하기 위해 ^{27}Al MAS 핵자기공명(magic angle spinning nuclear magnetic resonance, MAS NMR) 등의 특성분석을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

실험에 사용된 철이 이온교환된 베타제올라이트 촉매는 (주)코스모정밀화학에서 제공한 Fe-베타제올라이트 상업용 촉매를 사용하였다. 이온교환 전의 Si/Al 원자 비는 17.5이었고 철의 함량은 1.2 wt%였다. 철이 이온교환된 Fe-베타제올라이트는 공기 중에서 550~900°C 범위 내에서 4 시간 또는 10시간 소성처리하였다. 그리고 수열분위기 상에서 처리 후의 비교를 위하여 450~900°C 범위 내에서 공기 중 10% 수증기로 10시간 처리하였다.

2.2. 실험방법

아산화질소를 질소와 산소로 전환하기 위한 아산화질소 직접분해반응은 내부 직경 1 cm인 U자 모양의 석영 고정층 반응기로 상압 하에서 실행하였다. 반응 전에 철이 이온교환된 베타제올라이트 촉매는 헬륨($200 \text{ cm}^3/\text{min}$) 분위기 하에서 600°C까지 2°C/min의 속도로 상승시키고, 1시간 동안 유지한 후 5°C/min의 냉각속도로 300°C까지의 반응온도까지 냉각하였다. 0.1 g의 촉매를 사용하여 아산화질소의 농도를 5000 ppm으로 고정하고, He을 희석 기체로 총 유량 $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ 로 고정하여 300~550°C의 반응온도 범위 내에서 2°C min^{-1} 의 승온속도를 유지하였다. 아산화질소와 헬륨은 유량조절기(mass flow controller, Brooks 5820 E MFC)를 이용하여 반응장치에 주입하였고, 반응 후 아산화질소 농도를 IR 시스템이 구축되어 있는 N_2O 분석기(Teledyne Model 7500)로 실시간 분석을 진행하였다[10]. 아산화질소 전환율은 반응된 아산화질소 농도를 공급된 아산화질소 농도로 나누어 계산하였다.

2.3. 촉매의 특성분석

전처리 후 촉매의 결정성 변화를 살펴보기 위해 Siemens D-5005 기기를 사용하여 XRD 분석을 하였다. 이 때 사용한

전압과 전류는 30 mA, 50 kV이고, 0.12 degree/min의 주사 속도, $2\theta = 5\sim 40^\circ$ 의 범위에서 측정하였다. 비표면적 및 기공 부피는 액체질소 온도 하에서 질소흡착으로 Micromeritics사의 ASAP 2020을 사용하여 $P/P_0 = 0.002\sim 0.03$ 범위 내에서 측정된 값으로 비표면적을 구하였고 t-plot을 이용하여 미세기공 부피를 측정하였다. 제올라이트의 원소 구성비와 화학적 결합 상태를 알아보기 위해 XPS(VG ESCALAB 210, MgK α X-ray source = 1253.6 eV) 분석을 하였고, Si 2p = 103.0 eV를 기준으로 삼았다. 분말형태의 촉매를 2 mm의 펠릿 형태로 압축시켜 장착하였고, 5×10^{-10} torr 이하의 압력을 유지한 상태에서 분석을 진행하였다. 제올라이트 구조내의 알루미늄 결합 상태를 알아보기 위해 4 mm 이중 공명 Bruker MAS 탐침이 장착된 Bruker Avance 500 MHz NMR 분광기를 이용하였다. ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼은 ^{27}Al 진동수 130.325 MHz에서 회전속도는 12.0 kHz을 사용하여 얻어졌다. 스펙트럼은 약 3000 펄스 전이정도를 수행하였고, 조건은 $\pi/4$ rad 5.00 μs 의 펄스길이와 반복 지연시간은 1.0 s 이었다. Al 화학적 옮김의 기준치는 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 용액의 Al을 0 ppm 기준으로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성분석

철이 이온교환 된 베타제올라이트의 특성분석을 위하여 XRD, 질소흡착을 통한 비표면적 및 기공부피 측정, 제올라이트 내의 알루미늄 상태 확인을 위한 고체상태 ^{27}Al MAS NMR, 산화상태 확인을 위해 XPS 분석을 수행하였다.

본 반응에 사용된 Fe-베타제올라이트의 대표적인 XRD 형태를 소성온도 및 수열처리 후의 결정상 비교를 위하여 Figure 1 과 Table 1에 나타냈다. 철이 이온교환된 제올라이트 분자체의 XRD 형태는 소성 및 수열처리 후에도 모두 베타제올라이트의

Table 1. BET surface area and micro- and total pore volume of calcined and hydrothermally aged Fe-beta zeolites used in the N₂O decomposition

Treatment	Temperature (°C)	SBET (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)		Degree of crystallinity (%)
			Micro	Total	
Calcined	550a	697	0.229	0.478	100
	550	613	0.195	0.419	95
	700	603	0.182	0.448	80
	800	546	0.182	0.422	62
	900	449	0.126	0.391	59
Hydrothermal	450	641	0.205	0.440	100
	550	630	0.181	0.453	91
	650	610	0.175	0.488	80
	750	543	0.161	0.422	69
	900	222	0.006	0.268	54

^a Calcined at 550°C for 4 h. The other zeolites were treated for 10 h.

XRD 형태를 간직한 상태로 문헌과 일치하였다[9]. 550°C에서 4시간 소성한 Fe-베타제올라이트의 결정도를 $2\theta = 22.6^\circ$ 기준으로 하였을 때 550°C에서 소성시킨 제올라이트의 결정화도는 95%였으나 900°C에서 소성한 촉매의 경우 일부분의 구조 붕괴로 인해 결정화도가 59%로 급격하게 감소하였다. 이와 같은 경향은 수열처리 후에 더욱 두드러져 900°C에서 수열처리한 촉매의 경우 기준 제올라이트에 비해 54% 정도의 결정도로 급격하게 감소하였다. 하지만 이러한 급격한 구조 붕괴에 따른 결정화도의 감소는 Fe가 포함되지 않은 H-베타제올라이트에 비해 열적 및 수열 안정성이 향상됨을 확인할 수 있었다[13]. 이러한 결정도의 감소는 비표면적과 미세기공부피 감소와 연관성을 가질 수 있었다.

생성 가능한 철산화물의 상태는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeO,

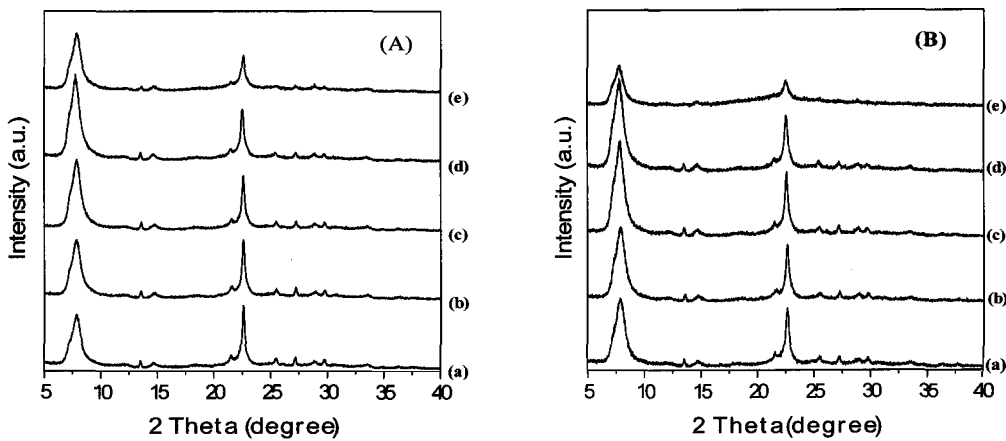


Figure 1. XRD patterns of Fe-beta zeolites (A) calcined at (a) 550°C for 4 h and (b) 550°C, (c) 700°C, (d) 800°C, and (e) 900°C for 10 h and (B) hydrothermally aged at (a) 450°C, (b) 550°C, (c) 650°C, (d) 750°C and (e) 900°C for 10 h.

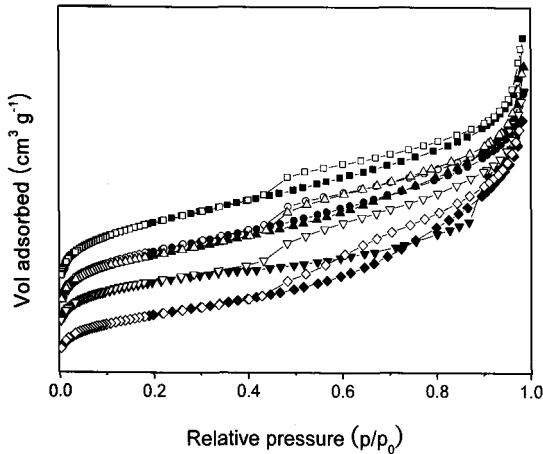


Figure 2. N₂ adsorption-desorption isotherms of Fe-beta zeolites calcined at 550°C (■) for 4 h and 550°C (●), 700°C (▲), 800°C (▼), and 900°C (◆) for 10 h.

Fe₃O₄ 등이 존재 가능하지만 활성 상태로 알려져 있는 α-Fe₂O₃는 2θ가 33도 부근에서 관찰되지만[14,15] 촉매 표면에 형성되어 있는 철산화물 형태로는 900°C의 소성 및 수열처리 후에도 XRD 상으로는 관찰되지 않았다. 소성 또는 수열처리 후 생성되는 철산화물은 입자가 2 nm 이하의 크기로 너무 작아 XRD 상의 피크가 넓게 형성됨으로 분별이 어려울 수도 있다.

아산화질소 직접분해 반응에 사용된 Fe-베타제올라이트의 소성 및 수열처리 온도 변화에 따른 비표면적 및 기공부피를 Table 1과 Figure 2에 정리하였다. Figure 2에 보이듯이 900°C에서 소성처리 후에도 미세기공 제올라이트 형태에서 보이는 I 형태의 질소 흡탈착 등온선 형태를 잘 간직하고 있었다. 공기 중에서 소성 또는 수열처리 온도가 증가함에 따라 비표면적 및 기공부피는 처리 조건과 관계없이 거의 일정한 상태로 감소하였다. 단순히 550°C에서 소성 시간을 4시간에서 10시간으로 변화시킬 때 비표면적은 697에서 613 m²/g으로 약 12% 감소하

Table 2. XPS binding energies of Fe-beta zeolite calcined or hydrothermally aged at different treatment temperature

Treatment	Temperature (°C)	Binding energy (eV)			
		Al 2p	O 1s	Fe 2p	
				2p _{1/2}	2p _{3/2}
Calcined	550a	74.4	532.2	724.4	710.8
	550	74.4	532.2	724.3	710.4
	700	74.4	532.1	724.2	710.3
	800	74.3	532.2	723.9	710.3
	900	74.3	532.1	724.4	710.2
Hydrothermal	450	74.4	532.2	724.3	710.3
	550	74.4	532.1	724.2	710.3
	650	74.2	532.2	724.1	710.2
	750	74.2	532.1	724.0	710.2
	900	74.2	532.2	724.4	710.3

^a Calcined at 550°C for 4 h. The other zeolites were treated for 10 h.

였다. 소성 온도 800°C, 수열처리 온도 750°C 후의 비표면적은 540 m²/g으로 가장 높았던 비표면적 697 m²/g에 비해 21% 정도 감소하였지만, 900°C에서 소성처리 후에는 급격하게 약 36% 감소한 449 m²/g의 비표면적을 보여주었다. 같은 온도에서의 수열처리 후에는 더욱 급격하게 감소하여 비표면적은 222 m²/g을 나타냈다. XRD 결과 및 질소흡착등온선에서 볼 수 있듯이 전처리 온도가 900°C 이상에서는 베타제올라이트의 구조 붕괴로 인하여 결정도 감소와 더불어 비표면적 및 미세기공부피가 급격하게 감소함을 알 수 있었다.

Figure 3은 아산화질소의 직접 분해반응에 사용된 소성 및 수열처리한 Fe-베타제올라이트의 ²⁷Al MAS NMR 스펙트럼을 보여주고 있다. 공기 중 550°C에서 10시간 동안 소성한 Fe-베타제올라이트는 제올라이트로 화학적 옮김 값이 0 및 55 ppm를 갖는 두 개의 피크가 나타났다. 0 ppm 부근의 피크는 팔면

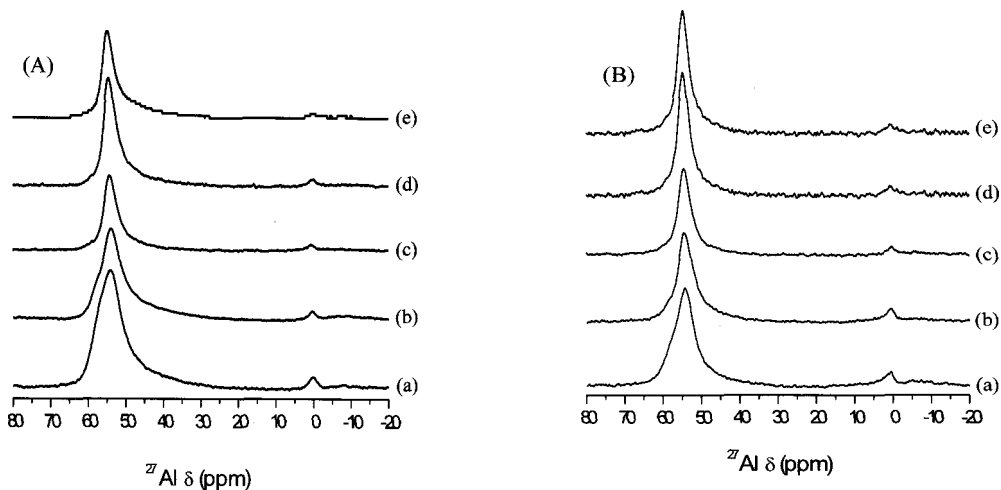


Figure 3. ²⁷Al MAS NMR spectra of Fe-beta zeolites (A) calcined at (a) 550°C for 4 h and (b) 550°C, (c) 700°C, (d) 800°C, and (e) 900°C for 10 h and (B) hydrothermally aged at (a) 450°C, (b) 550°C, (c) 650°C, (d) 750°C and (e) 900°C for 10 h.

Table 3. XPS analysis of Fe-beta zeolite calcined or hydrothermally aged at different treatment temperatures

Treatment	Temp. (°C)	Atomic percent (%)					Si/Al ratio	Fe/Al ratio
		Na	Fe	O	Si	Al		
Calcined	550a	-	0.46	72.42	24.62	2.51	9.8	0.18
	550	0.01	0.33	71.82	26.02	1.83	14.2	0.18
	700	0.01	0.47	71.68	26.16	1.68	15.6	0.28
	800	0.02	0.45	72.43	25.43	1.66	15.3	0.27
	900	0.21	0.42	71.68	25.33	2.35	10.8	0.18
Hydrothermal	450	-	0.38	72.84	24.83	1.95	12.7	0.19
	550	-	0.22	71.57	26.42	1.79	14.8	0.13
	650	-	0.36	71.76	26.12	1.76	14.8	0.21
	750	-	0.30	71.34	26.68	1.68	15.9	0.18
	900	-	0.43	70.79	26.91	1.87	14.4	0.23

^a Calcined at 550°C for 4 h. The other zeolites were treated for 10 h.

체 배위구조 알루미늄, 55 ppm 근처의 피크는 사면체 배위구조 알루미늄으로 기존 문헌 결과와 잘 일치한다[13]. 이 결과로부터 알 수 있는 것은 H-베타제올라이트에 존재하는 모든 알루미늄이 제올라이트 구조내의 사면체 위치에 모두 존재하는

것은 아니며, 일부는 소성 또는 물 처리에 의한 탈알루미늄으로 인해 사면체 배위구조에서 벗어나 팔면체 배위구조로 존재하게 된다. 소성 후에 존재하는 팔면체 배위구조 알루미늄은 암모니아와 같은 환원성 기체 존재 시에는 다시 사면체 배위구

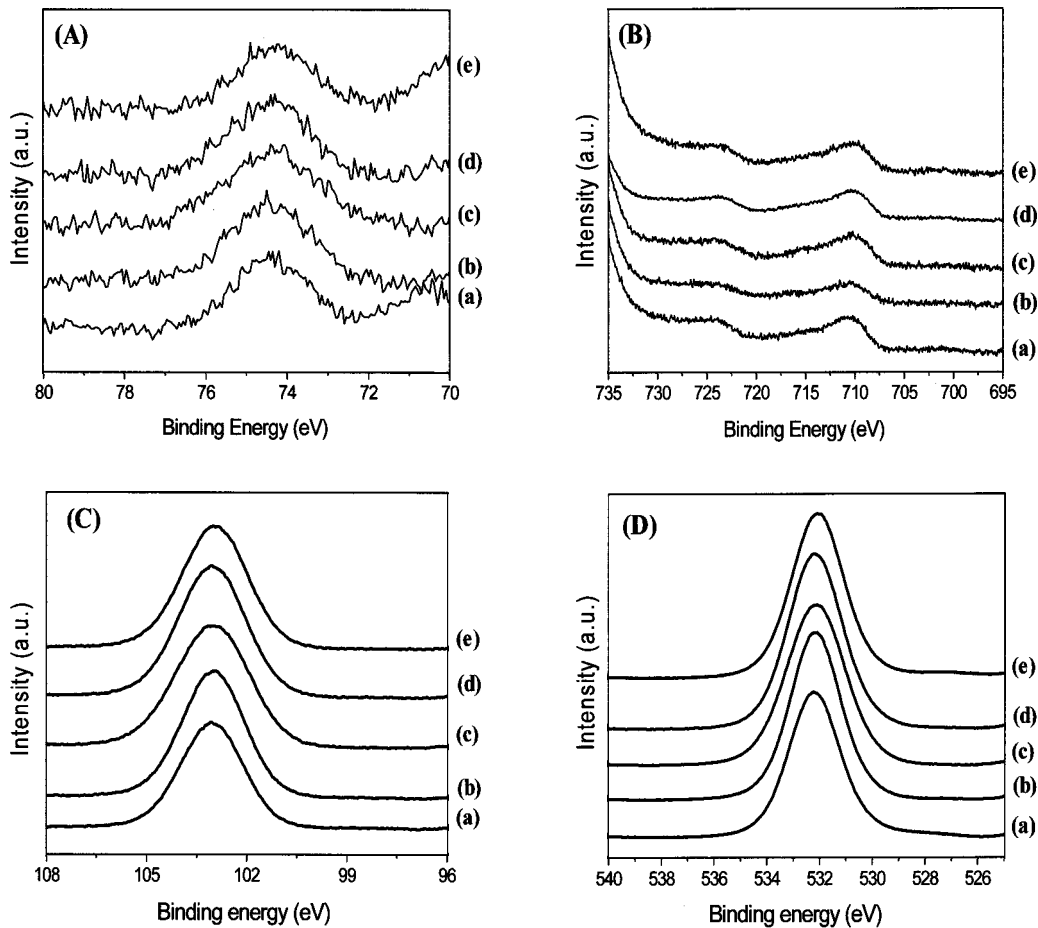


Figure 4. XP spectra of Al 2p (A), Fe 2p (B), Si 2p (C) and O 1s (D) electron level for Fe-beta zeolites calcined at (a) 550°C for 4 h and (b) 550°C, (c) 700°C, (d) 800°C, and (e) 900°C for 10 h.

Table 4. Reaction temperature in 20, 50, 90% conversions for direct decomposition of N₂O over Fe-beta zeolites calcined or hydrothermally aged at different treatment temperatures

Treatment	Temperature (°C)	T _{20%} (°C)	T _{light-off} (°C)	T _{90%} (°C)
Calcined	550	444.5	467.2	497.5
	700	455.9	479.6	513.5
	800	470.2	497.4	531.7
	900	485.2	509.5	541.9
Hydrothermal	450	445.7	472.3	509.4
	550	460.9	487.4	524.1
	650	469.3	493.4	525.8
	750	469.8	495.6	531.4

^a Temperature of light-off means that of 50% conversion of N₂O.

조로 돌아가는 형태로 존재하게 된다[13]. 이와 같은 팔면체 배위구조 알루미늄은 산화물 형태의 Al₂O₃와는 구별되는 제올라이트의 구조상 알루미늄으로 Si-O-Al의 부분적인 가수분해반응에 의한 것으로 구별할 수 있다. 철이 존재하는 Fe-베타제올

라이트의 열적 안정성은 H-형태의 제올라이트보다 우수한 것으로 보고된 바 있다[15]. Figure 3에서 알 수 있듯이 900°C에서 소성 및 열처리 후에 급격한 비표면적 및 결정도의 감소에도 불구하고 격자 안에 사면체 배위구조로 존재하는 알루미늄이 전체의 95% 이상을 간직함을 확인할 수 있었다. Ramirez[14]는 제올라이트 구조 밖에 존재하는 철산화물보다는 주로 고립된 철 종들이 철이 이온교환된 제올라이트 상에서 아산화질소 분해 반응에 더 활성이 있다고 보고하였다. ²⁷Al MAS NMR 결과로서 철산화물의 결합상태를 확인하기 어려운 철산화물의 결합상태를 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행하였다.

아산화질소 직접분해 반응에 사용된 Fe-베타제올라이트의 원소 구성비와 화학적 결합상태를 알아보기 위해 XPS 분석 결과를 Figure 4와 5, Table 2와 3에 나타냈다. 소성 및 수열처리 후의 Al, O, Si, Fe의 결합에너지에는 큰 변화를 보이지 않았다. Fe-베타제올라이트의 Al2p, O1s의 결합에너지 74.3±0.1 eV, 532.1±0.1 eV는 일반적인 제올라이트에서 나타나는 결합에너지와 잘 일치하였다[15]. Fe2p_{3/2}의 결합에너지 710.3±0.5 eV는 α-철 화합물의 결합에너지와 거의 일치하였다[16]. XPS 분석에서의 Si/Al 비는 9.8에서 15.9로 원소 분석으로부터 얻어진 Si/Al 비가 17.5인 것에 비교하면 표면에 알루미늄 성분이 풍부하게 존재함을 알 수 있었다. 일반적으로 소성처리에 비하

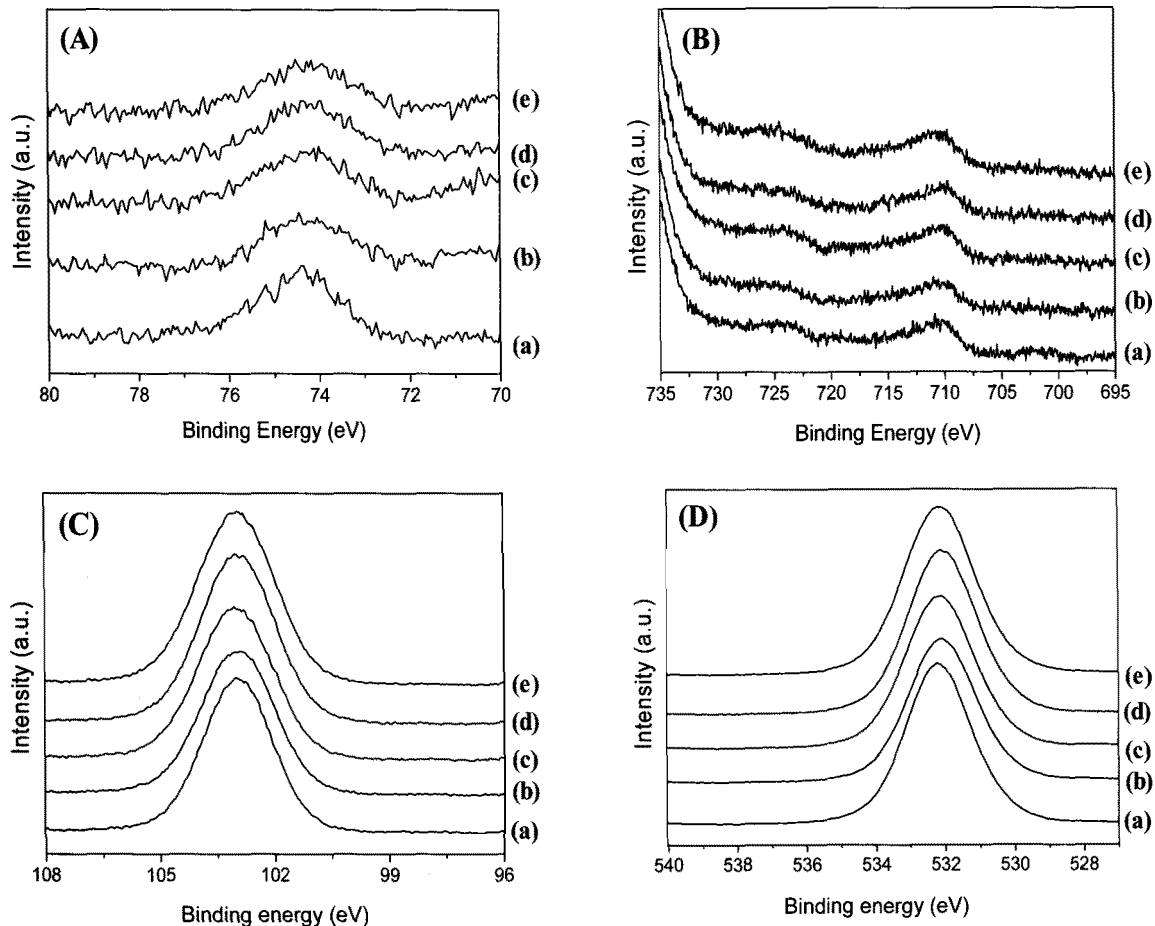


Figure 5. XP spectra of Al 2p (A), Fe 2p (B), Si 2p (C) and O 1s (D) electron level for Fe-beta zeolites hydrothermally aged at (a) 450°C, (b) 550°C, (c) 650°C, (d) 750°C and (e) 900°C for 10 h.

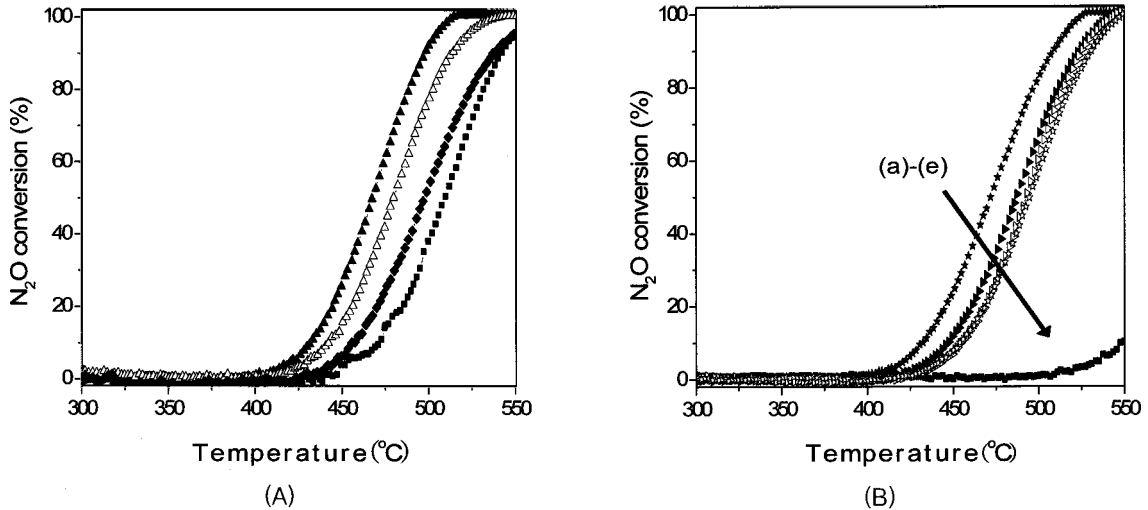


Figure 6. Direct N₂O decomposition over Fe-beta zeolites (A) calcined at (a) 550°C (▲), (b) 700°C (△), (c) 800°C (◆), and (d) 900°C (■) for 10 h and (B) hydrothermally aged at (a) 450°C, (b) 550°C, (c) 650°C, (d) 750°C and (e) 900°C for 10 h.

여 수열처리한 H-제올라이트의 경우 탈알루미늄 현상이 심하게 진행된다고 알려져 있지만, 철을 함유한 Fe-베타제올라이트 경우에서의 Si/Al 비는 큰 차이를 보이지 않았다. 이렇게 차이를 보이지 않는 것으로 보아 Fe를 함유한 제올라이트는 소성 및 수열처리 후에도 안정한 상태로 유지되고 있음을 확인할 수 있었다. Table 3의 XPS 표면 정량분석을 통해 얻은 베타제올라이트상의 철 함량은 Fe/Al 비가 0.13~0.28로 이온교환 정도가 100%인 최대치 0.5에 모두 미달함을 알 수 있었다.

3.2. 아산화질소 직접분해반응

철이 이온교환된 Fe-베타제올라이트 상에서 아산화질소 직접분해반응에 대한 전환율 변화를 소성온도 및 수열처리 온도 변화에 따라 전환율이 20, 50, 90%인 전환율 온도로 구분하여 Table 4 및 Figure 6에 정리하였다. 아산화질소의 직접분해반응 전환율은 550°C에서 소성한 Fe-베타제올라이트가 전환율 50% 기준으로 분해온도는 467°C로 가장 좋은 활성을 보였다. 소성 및 수열처리 온도 증가에 따라 아산화질소의 분해 반응온도는 증가하였고 수열처리 후의 비활성화가 소성처리 후보다 심각하게 관찰되었다. 이러한 분해온도 증가는 반응성이 감소하는 것으로 직접적으로 비표면적 및 기공부피의 감소로 인하여 활성상인 철산화물의 접근이 용이하지 않는 것이라 할 수 있다. XPS 분석 및 ²⁷Al MAS NMR 분석에서 알 수 있듯이 활성상인 철산화물의 종류에는 큰 차이를 보이지 않았고 다만 비표면적 및 기공부피의 감소와 연관 지을 수 있었다.

4. 결 론

철이 이온교환된 상업용 베타제올라이트를 450~900°C 범위 내에서 소성 및 수열처리온도에 따른 아산화질소 직접분해 반응성을 관찰하였다. 철-베타제올라이트의 특성분석을 위하여

XRD, N₂ 흡착 및 탈착, ²⁷Al-NMR, XPS 분석을 수행하였다. 900°C의 소성 및 수열처리 후에도 XRD 상의 변화는 관찰되지 않았다. 900°C에서의 소성처리 온도 및 750°C에서의 수열처리 후의 Fe-베타제올라이트의 비표면적 및 기공 부피는 30% 정도 감소하였지만 그 정도는 수열처리 후에 더욱 심각하게 관찰되었다. 하지만 격자 안의 Al은 이온 교환된 Fe에 의하여 900°C에서의 소성처리 후에도 낮은 탈알루미늄화에 의해 안정된 사면체 형태의 Al 상태를 유지하였다. 아산화질소의 직접분해 반응 전환은 550°C에서 소성한 Fe-베타제올라이트가 전환율 50% 기준으로 분해온도는 467°C로 가장 좋은 활성을 보였다. 소성 및 수열처리 온도 증가에 따라 아산화질소의 분해반응온도는 증가하였고 수열처리 후의 비활성화가 소성처리 후보다 심각하게 관찰되었다.

감 사

이 논문은 2007학년도 충북대학교 학술연구지원사업에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. Kaptejin, F., Rodriguez-Mirasol, J., and Moulijn, J. A., "Heterogeneous Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide," *Appl. Catal. B: Environ.*, **9**, 25-195 (1996).
2. Winter, E. R. S., "The Decomposition of Nitrous Oxide on Metallic Oxides Part II," *J. Catal.*, **19**, 32-40 (1970).
3. Paek, J.-Y., Park, Y.-S., Shun, D., and Bae, D.-H., "A study of Nitrous Oxide Decomposition using Calcium Oxide," *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 746-751 (2002).
4. Ohnishi, C., Asano, K., Iwamoto, S., Chikama, K., and Inoue,

- M., "Alkali-Doped Co_3O_4 Catalysts for Direct Decomposition of N_2O in the Presence of Oxygen," *Catal. Today*, **120**, 145-150 (2007).
- Russo, N., Mescia, D., Fino, D., Saracco, and G., Specchia, V., " N_2O decomposition over Perovskite Catalysts." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 4226-4231 (2007).
 - Fierro, G., Ferraris, G., Dragone, R., Jacono, M. L., and Faticant, M., " H_2 Reduction Behavior and $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$ Abatement Catalytic Activity of Manganese Base Spinels Doped with Copper, Cobalt and Iron Ions," *Catal. Today*, **16**, 38-49 (2006).
 - Perez-Ramirez, J., Kaptejin, F., Mul, G., and Moulijn, J., "Direct N_2O Decomposition over Ex-framework Fe-MFI Catalysts. Role of Extra-framework Species," *Catal. Commun.*, **3**, 19-23 (2002).
 - Leglise, J., Petunchi, J. O., and Hall, W. H., " N_2O Decomposition over Iron-exchanged Mordenite," *J. Catal.*, **86**, 392-399 (1984).
 - <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/>
 - Jeon, S.-H., "Direct decomposition of N_2O over Fe-IM-5 Catalysts," Master thesis, Chungbuk National University (2007)
 - Median, F., Dutartre, R., Tichit, D., Coq, B., Dung, N. T., and Salagre, P., "Characterization and Activity of Hydrotalcite-Type Catalysts for Acetonitrile Hydrogenation," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **119**, 201-212 (1997).
 - Abraham, A., Lee S.-H., Shin C.-H., Hong S. B., Prins, R., and van Bikhoven J. A., "Influence of Framework Silicon to Aluminum Ratio on Aluminum Coordination and Distribution in Zeolite Beta Investigated by ^{27}Al MAS and ^{27}Al MQ MAS NMR," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3031-3036 (2004).
 - Ramirez, J. P., Kaptejin, F., and Bruckner, A., "Active Site Structure Sensitivity in N_2O Conversion over Fe-MFI Zeolites," *J. Catal.*, **218**, 234-238 (2003).
 - Park, J.-H., Choung, J.-H., Nam, I.-S., and Ham, S.-W., " N_2O Decomposition over Wet- and Solid-exchanged Fe-ZSM-5 Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **78**, 342-354 (2008).
 - Barr, T. L., Seal, S., He, H., and Klinowski, L., "X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Kaolinite and Montmorillonite," *Vacuum*, **46**, 1391-1395 (1995).
 - Wąclaw, A., Nowinska, K., Schwieger, W., and Zielinska, A., " N_2O Decomposition over Iron Modified Zeolites ZSM-5," *Catal. Today*, **90**, 21-25 (2004).