

Fe-TNU-9 제올라이트 상에서 아산화질소의 분해반응 속도론

박정현 · 전성희 · 위엔반과 · 신채호[†]

충북대학교 화학공학과
(2009년 7월 10일 접수, 2009년 7월 13일 채택)

Kinetics of N₂O Decomposition over Fe-TNU-9 Zeolite

Jung-Hyun Park, Seong-Hee Jeon, Nguyen Van Khoa, and Chae-Ho Shin[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea
(Received July 10, 2009; accepted July 13, 2009)

Fe의 함량을 0.5~3.3 wt%의 범위에서 이온 교환하여 제조한 Fe-TNU-9 제올라이트 촉매상에서 N₂O 농도를 2000~8500 ppm, 반응온도를 300~550 °C 범위 내에서 N₂O 직접분해반응을 수행하였다. 제조된 촉매는 X-선 회절분석, 질소흡착, 주사전자현미경 등으로 특성분석을 수행하였다. 최적 Fe 함량은 2.7 wt%로 그 이상의 함량에 있어 Fe 함량은 N₂O 직접분해반응에 큰 영향을 미치지 않았다. 이온교환 후에 TNU-9의 XRD 상으로는 안정된 상태를 유지하였지만 0.01 M Fe 용액 하에서 이온 교환한 3.1 wt% Fe-TNU-9 제올라이트는 H-TNU-9에 비해 최대 60%까지의 결정화도가 감소하였다. 이러한 결정화도의 감소는 비표면적 및 기공부피와 연관될 수 있지만 감소정도는 약 10% 정도로 결정화도 감소와 비교하면 영향은 크지 않았다. 척차수법을 이용한 N₂O 분해반응에 있어 N₂O 부분 반응차수는 420 °C에서 0.69, 464 °C에서 0.97차까지 변화하였다. 활성화 에너지는 N₂O의 농도가 증가하면 같은 경향으로 증가하였고, 34~43 kcal/mol 범위 내에서 넓게 분포하였다.

Iron-containing TNU-9 zeolites were prepared by aqueous ion exchange in the range of Fe contents 0.6~3.3 wt%. Direct decomposition of N₂O was performed varying N₂O concentrations and reaction temperatures. Fe-TNU-9 zeolites used were characterized using XRD, N₂ sorption, SEM/EDX. A 2.7 wt% Fe-TNU-9 zeolite showed high activities and above this contents of Fe the effect of catalytic activity was little dominated. Fe-TNU-9 zeolites after ion exchange conserved their TNU-9 structure although the degree of crystallinity was decreased until ca. 60% in 3.1 wt% Fe-TNU-9 zeolite after ion exchange in 0.01 M Fe solution. The decrease in the degree of crystallinity could be correlated with the decrease of surface area and pore volume. The partial reaction order of N₂O in the decomposition of N₂O was dependent on the reaction temperature from 0.69 at 420 °C to 0.97 at 494 °C. The activation energy of N₂O was also dependent on the N₂O concentration and its value is ranged to 34~43 kcal/mol.

Keywords: nitrous oxide, direct decomposition, Fe-TNU-9 zeolite, kinetics

1. 서 론

성층권의 오존 파괴 물질과 지구 온난화 물질로 알려져 있는 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(Nitrous Oxide, N₂O), 수소불화탄소(Hydrofluoro Carbon, HFC), 과불화탄소(Perfluoro Carbon, PFC), 육불화황(SF₆)은 교토의정서에서 규정한 6대 온실가스이다. CO₂는 가장 일반적인 온실가스로 알려져 있는데 반해 질소화합물의 일종인 N₂O는 근래까지 대기환경에 무해하다는 인식으로 환경적으로 무관심의 대상이었다[1-3]. 그러나 IPCC 제 2차 평가보고서에 따르면 온실가스로 잘 알려진 CO₂보다 지구 온난화 지수가 약 310배 높은 물질로 알려지면서 N₂O 저감을 위한 많은 연구가 진행되고 있다[4]. N₂O는 대기권에서 분해되는 데 약 150년이 걸리며 성층권의 오존 파괴를 가

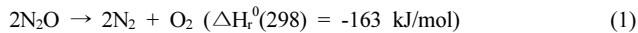
져오는 연쇄반응의 초기 광반응과 산화 반응을 일으키는 물질로 알려지고 있다.

촉매를 사용한 N₂O 직접분해 반응은 Winter[5]의 연구를 시초로 금속촉매, 단일 산화물, 복합 산화물, 페롭스카이트 산화물, 담체 산화물, 제올라이트 촉매 등 많은 연구가 이루어졌다. N₂O 촉매 분해 반응은 금속(Pt, Au, Ru, Pd), 순수한 산화물(CaO, Fe₂O₃, CuO, Co₃O₄, CoO, CuO, Rh₂O₃, IrO₂, SiO₂, MgO, NiO, Cr₂O₃, CeO₂, MnO₂, SnO₂, Al₂O₃, Lanthanide 산화물 등), 복합 산화물(고융상태로 CoO/MgO, NiO/MgO, Cr₂O₃/Al₂O₃, 스피넬 구조의 MAl₂O₄ (M = Co, Cu, Ni, Mg, Zn), MCr₂O₄ (M = Co, Ca, Ni, Mg, Zn), MCo₂O₄ (M = Cu, Ni, Zn, Ni+Cu), Cu_xCo_{3-x}O₄ (x = 0 - 1), Co_xMg_{1-x}Al₂O₄ (x = 0 - 1), Perovskite 형태(ABO₃, A₂BO₄ 등), Ex-hydratalcites, Al₂O₃를 담체로 하는 Fe₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, Rh₂O₃, Rh, Ru, Pd, CuO, CoO, SiO₂를 담체로 하는 Cr, Co, Ni, Fe, Fe₂O₃, ZrO₂를 담체로 하는 Co, Cu, Ni, Fe, Ru, Co/Ni 등

[†] 교신저자 (e-mail: chshin@chungbuk.ac.kr)

과, 제올라이트에 금속이 이온 교환 또는 함침된 Fe-MOR, Fe-ZSM-5, Co-ZSM-5, Cu-ZSM-5, FER, USY 촉매 등이 사용되어졌다[2,6,7]. 금속 촉매는 주로 Pt, Pd, Ag[8] 같은 귀금속 촉매로 650 K 이상에서 활성을 보이기 시작했으며, 산소에 의한 활성감소가 관찰되었다. CuO, CoO, Fe₂O₃, MgO, IrO₂, SiO₂, CeO₂, MnO₂ 등의 순수 산화물[5]을 사용한 반응에서도 산소에 의한 활성감소가 발견되면서 복합 산화물에 대한 연구가 진행되었다. 금속 성분이 도핑된 산화물이나 고용 상태 산화물, 스피넬 구조, 페롭스카이트 구조를 갖는 촉매[9-11]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 활성 감소 현상이 매우 커서 반응조건에 따라 큰 활성차이를 보였다. 제올라이트 계열의 촉매는 Fe, Co, Cu, Ni, Mn 등을 ZSM-5, MOR, Y 등에 담지 시킨 촉매에 대한 연구가 진행되었고, 그 중에서 ZSM-5에 Fe를 이온교환한 촉매가 우수한 활성이 있다고 보고되었다[3,12].

N₂O의 주 발생원은 아디프산 공정, 질소제조공정, 삼원촉매가 장착된 자동차, 유동층 연소장치 등으로 저온 N₂O 분해로 N₂와 O₂를 생성하기 위해서는 저온 분해 촉매를 필요로 한다. N₂O는 열역학적으로 불안정한 분자이지만 상온에서 상당히 안정하며, N-N-O의 형태로서 비대칭구조를 가지며, 분해반응이 일어날 때는 N-N결합보다 N-O결합이 더 쉽게 깨진다. N₂O에 있어 N-O의 열적분해반응의 활성화 에너지는 250~270 kJ/mol 범위에 있으며 다음 식 (1)과 같이 발열반응이며 열적 분해로는 900 K 이상의 온도를 필요로 한다. N₂O 농도에 대해 반응차수는 일차로 진행된다고 보고되었다[2].



Kaptejin *et al.*[2]은 Fe-ZSM-5 촉매 상에서의 N₂O 분해반응의 반응기구를 다음과 같이 표시하였다. 이들은 대부분의 연구자들이 두 단계의 반응을 통하여 N₂O 분해반응이 일어난다고 가정한 것과 같이 첫 번째 단계는 1 몰의 N₂O가 1 몰의 질소분자와 촉매 활성점에 흡착된 산소원자로 분해되는 반응이고, 두 번째 단계는 다른 1 몰의 N₂O분자가 흡착된 산소와 반응하여 각각 1 몰의 질소와 산소로 분해되는 반응이며, 두 번째 단계가 반응 율속단계로 진행된다고 하였다.



본 연구에서는 ZSM-5와 같이 중간 크기의 기공을 갖는 TNU-9 제올라이트[13,14]를 제조하여 암모늄 형태로 이온 교환 후 철로 다시 이온 교환하여 소성한 촉매상에서 N₂O 직접분해 반응을 수행하였다. 본 연구에서 사용된 TNU-9 제올라이트는 기공이 b축으로 서로 다른 10-고리(5.2 × 6.0과 5.1 × 5.5 Å)의 채널을 갖고 있고 이 두 개의 채널 사이에서 10-고리(5.4 × 5.5 Å)가 연결되어 있는 3차원 10-고리 채널 구조를 가지고 있는 중간 크기의 기공을 갖는 제올라이트로 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association, IZA)에서 TUN이라는 코드를 부여받았다[15]. 제조된 촉매는 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD)를 통해 Fe-TNU-9 촉매의 Fe 함량에 따른 결정화도 비교, 질소흡착 분석을 통해 촉매의 비표면적 및 기공부피 변화를 살펴보고 제올라이트의 구성원소비와 형태 관찰을 위해 주사전자현미경/에

너지분산 X-선분광법(Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM/EDX) 등으로 특성분석을 수행하였다. 서로 다른 Fe 함량을 갖는 Fe-TNU-9 제올라이트 촉매상에서 N₂O 분해반응을 수행하여 얻은 결과로부터 척추수법을 사용하여 아산화질소의 부분반응차수를 구하였고 아레니우스 식으로부터 활성화 에너지를 구하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

실험에 사용된 TNU-9 제올라이트 촉매는 1,4-bis(N-methylpyrrolidinium)-butane (1,4-MPB) (Aldrich) 양이온을 구조 유도체로 사용하여 제조하였다[9,10]. 제조된 Na-형태의 제올라이트는 구조유도체로 사용된 1,4-MPB를 제거하기 위하여 공기 중 550 °C에서 4 h 동안 소성하였다. 소성된 제올라이트는 1.0 M 질산암모늄(NH₄NO₃, 98%, Aldrich)용액으로 80 °C에서 두 번 환류하여 암모늄 형태로 이온교환하였다. 철로 이온 교환 전의 NH₄-TNU-9 제올라이트의 Si/Al 원자비는 19.6이었다. NH₄-TNU-9 제올라이트를 철로 이온교환하기 위하여 질산철(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, Aldrich)의 용액을 0.001에서 0.01 M 농도로 조절하여 사용하였다. FeOOH 또는 Fe(OH)₃ 등의 수화물형태로 침전되는 것을 방지하기 위하여 30 wt% 암모니아수로 pH를 5~6으로 맞춰가며 조절하였다[17]. pH 조절 후 12 h 동안 상온에서 교반한 후 여과를 위하여 충분히 증류수로 세척 후 110 °C에서 건조하였고, 2 °C/min의 승온 속도로 550 °C에 도달 후 5 h 소성하였고, 제조된 Fe-TNU-9 제올라이트 촉매를 N₂O 직접분해반응에 사용하였다.

2.2. 촉매 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 min⁻¹의 주사 속도, 2θ = 3~40°의 범위에서 측정하였다. 비표면적, 미세 및 총기공부피는 액체질소 온도 하에서 질소흡착으로 Micromeritics사의 ASAP 2020을 사용하여 P/P₀ = 0.002~0.03 범위 내에서 측정된 값으로 비표면적을 구하였고 t-plot을 이용하여 미세기공부피를 측정하였다. 총기공부피는 P/P₀ = 0.98에서의 흡착량으로부터 계산하였다. 제올라이트의 구성원소비와 형태의 관찰을 위하여 SEM/EDX (Jeol JSM-6300) 등의 특성분석을 수행하였다.

2.3. N₂O 분해반응 실험방법

N₂O를 질소와 산소로 전환하기 위한 N₂O 직접분해반응은 내부 직경 1 cm인 U자 모양의 석영 고정층 반응기로 상압 하에서 실행하였다. 반응 전에 철이 이온교환된 TNU-9 제올라이트 촉매는 He (200 cm³/min) 분위기 하에서 600 °C까지 2 °C/min의 속도로 상승시키고, 1 h 동안 유지한 후 5 °C/min의 냉각속도로 반응온도인 250 °C까지 냉각하였다. 아산화질소의 분해 반응은 2 °C/min의 승온 속도를 유지하여 300 °C부터 550 °C까지의 승온반응과 반응시간 경과에 따른 정상상태의 반응 결과를 비교하였다. 승온반응 조건으로는 0.1 g의 촉매를 사용하여 He를 희석 기체로 사용하여 N₂O의 농도를 5000 ppm으로 조절하였고 총 유량 200 cm³/min로 고정하여 300~550 °C의 반응 온도 범위 내에서 2 °C/min의 승온속도를 유지하였다. N₂O와 He는 유량 조절기(Mass Flow Controller, Brooks 5820 E MFC)를 이용하여 반응 장치에 주입하였고, 반응 후 N₂O 농도를 IR 시스템이 구축되어 있는 N₂O 분석기(Teledyne Model 7500)로 실시간 분석을 진행하였다.

Table 1. Physicochemical Properties of Fe-TNU-9 with Different Contents of Fe Used in this Study

Sample	Fe concentration ^a (M)	SBET (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)		Degree of crystallinity ^b (%)	EDX		
			Micro	Total		Fe (wt%)	Si/Al (mol ratio)	Fe/Al (mol ratio)
H-TNU-9	-	490	0.193	0.247	100	-	12.2	-
0.6 Fe-TNU-9	0.001	487	0.193	0.225	88	0.6	12.2	0.08
1.4 Fe-TNU-9	0.0025	482	0.187	0.218	84	1.4	12.2	0.20
2.7 Fe-TNU-9	0.005	457	0.180	0.224	80	2.7	12.6	0.39
3.3 Fe-TNU-9	0.0075	450	0.177	0.210	72	3.3	12.1	0.52
3.1 Fe-TNU-9	0.01	444	0.177	0.220	60	3.1	11.8	0.44

^aNH₄-TNU-9 was ion-exchanged with different Fe concentrations to prepare Fe-TNU-9 zeolite.

^bThe crystallinity of H-TNU-9 was assumed as 100% which was referenced at $2\theta = 23^\circ$.

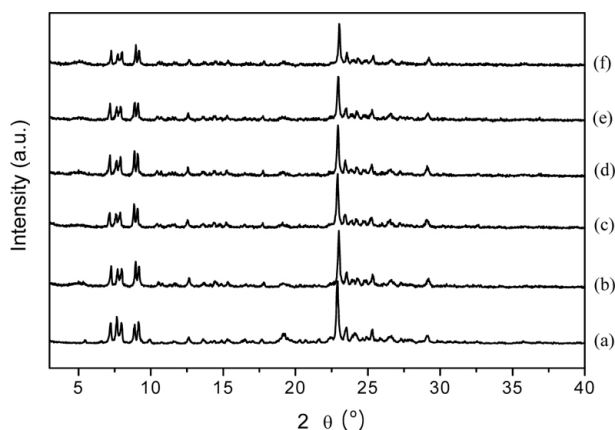


Figure 1. Powder XRD patterns of x wt% Fe-TNU-9 zeolite: (a) H-form, (b) x = 0.6, (c) 1.4, (d) 2.7, (e) 3.3, (f) 3.1. Fe-TNU-9 zeolites were obtained by ion-exchange of NH₄-TNU-9 zeolite with different concentration of Fe solution: (b) 0.001, (c) 0.0025, (d) 0.005, (e) 0.0075, and (f) 0.01 M. Fe-TNU-9 zeolite was calcined at 550 °C for 4 h under air flow.

N₂O 전환율은 반응된 N₂O 농도를 공급된 N₂O 농도로 나누어 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성분석

철이 이온교환 된 TNU-9 제올라이트의 특성분석을 위하여 XRD, 질소흡착을 통한 비표면적 및 기공부피 측정, 제올라이트의 구성원소 비와 형태 변화의 관찰을 위하여 SEM/EDX 분석을 수행하였다.

N₂O 분해반응에 사용된 Fe-TNU-9 제올라이트의 대표적인 XRD 형태를 Figure 1에 나타냈다. 철이 이온교환 된 TNU-9 제올라이트 XRD 형태는 문헌상의 XRD 형태와 일치하였다[13,14].

본 연구에 사용된 Fe-TNU-9 제올라이트의 특성 분석 결과를 Table 1에 정리하였다. 550 °C에서 5 h 소성한 H-TNU-9 제올라이트의 결정도와 Fe-TNU-9 제올라이트의 결정도를 H-TNU-9 제올라이트의 $2\theta = 23^\circ$ 의 결정도를 100%로 가정하여 비교하였다. 이온 교환 시의 질산 철 용액의 농도가 증가함에 따라 결정화도가 최대 60%까지 감소하였다. 0.001 M 질산염의 농도에서 결정화도는 88%였으나 0.01 M로 증가하였을 때의 결정화도는 60%로 최대 40%가 감소하였다. 이러한 결정화도의 감소는 pH 5~6 부근의 산성도에서 제올라이트의 구조에 영향을 미침을 알 수 있었다. 0.0075 M Fe 용액으로 이온 교환 시 철

의 농도가 3.3 wt%까지 존재하였지만 촉매 표면에 형성되어 있는 철 산화물 형태는 XRD 상으로는 관찰되지 않았다. 생성 가능한 철 산화물의 상태는 α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, FeO, Fe₃O₄ 등이 존재 가능하지만 활성 상태로 알려져 있는 α -Fe₂O₃는 2θ 가 33도 부근으로 검출되지 않았다[17,18]. 소성 후 제올라이트 격자 밖으로 빠져나와 형성될 수 있는 철 산화물은 생성된 철 산화물의 입자가 2 nm로 작게 되면 제올라이트 상에 넓게 분산 형성됨으로써 XRD로는 분별이 어려울 수도 있다[18]. 원소분석에서 나온 Si/Al 몰비는 19.6이었으나 표면을 분석한 EDX 결과는 Si/Al 몰비가 12.2 ± 0.4 로 표면에 Al이 더 많이 존재하는 것을 확인하였다. 이는 소성 후 격자 안에 존재하는 Al이 탈알루미늄화에 의해 표면에 더 많이 위치하는 것으로 해석할 수 있다. TNU-9 제올라이트에 Fe 함량을 조절하기 위해 질산염의 농도를 0.001에서 0.01 M 농도로 변화시켜 이온교환 후 얻은 Fe-TNU-9 제올라이트의 Fe 함량은 0.6에서 3.3 wt%까지 나타났다. 질산염의 농도가 증가함에 따라 Fe 함량은 증가하였고 Fe/Al 몰비는 0.08~0.5 정도까지 증가하였다. 이러한 동일한 제조방법으로 얻어진 Fe-ZSM-5 (Si/Al = 27)의 경우는 원소 분석 결과로 Fe/Al 몰비가 최대 1.0 정도로 얻어진 것과 비교하면 TNU-9 제올라이트의 경우 ZSM-5 보다 탈알루미늄화가 더 되는 것으로 볼 수 있다[16]. 전체적으로 Fe-TNU-9의 질소 흡·탈착 등온선의 형태는 전형적인 제올라이트가 갖는 I 형태에 흡착등온선을 보여주었다(Figure 2). H-TNU-9 제올라이트의 비표면적 및 미세기공 부피는 각각 490 m²/g과 0.193 cm³/g이었으나 철 이온 교환 후의 비표면적은 질산염의 농도가 증가함에 따라 비례하여 감소하는 경향을 보여 주었다. 0.01 M 질산염 용액으로 이온 교환 후의 Fe-TNU-9의 비표면적 및 미세 기공 부피는 444 m²/g과 0.177 cm³/g으로 최대 10% 정도의 비표면적 및 미세기공부피가 감소하였다. 결정화도가 최대 40% 감소한 것과 비교하면 비표면적 및 미세기공부피의 변화 정도는 영향을 덜 미침을 알 수 있었다(Table 1). 이러한 비표면적 및 미세기공부피는 중간 기공크기를 갖는 가장 대표적인 ZSM-5촉매에 비해 큰 편이며 이러한 차이는 TNU-9 제올라이트 경우에는 채널 중간에 큰 등지 갖고 있는 것에 기인한다고 할 수 있다.

TNU-9 제올라이트의 형상관찰을 위하여 SEM 분석을 수행하였다(Figure 3). 입자의 형태는 막대 모양으로 길이 1.0 μ m, 두께 0.3 μ m의 크기를 간직하고 있었으며 이온교환을 위한 질산염의 농도가 증가하여도 H-TNU-9 제올라이트의 형상을 간직하고 있었으며 전체적으로 형상변화는 관찰되지 않았다.

3.2. N₂O 직접분해반응

N₂O 분해 반응은 2 °C/min의 승온 속도를 유지하여 300 °C부터 550

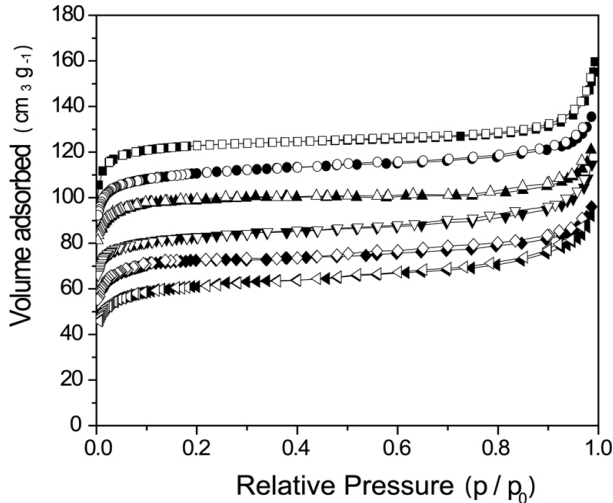


Figure 2. N_2 adsorption-desorption isotherms of x wt% Fe-TNU-9 zeolite with different Fe contents: (■) H-TNU-9, (●) $x = 0.6$, (▲) 1.4, (▼) 2.7, (◄) 3.3 and (►) 3.1. Closed and open symbols denote adsorption and desorption, respectively.

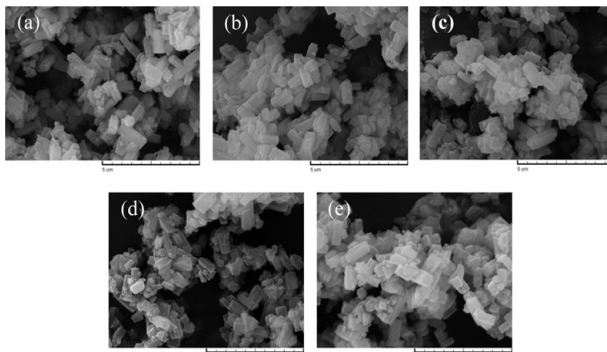


Figure 3. SEM images of x wt% Fe-TNU-9 zeolite: (a) $x = 0.6$, (b) 1.4, (c) 2.7, (d) 3.3, and (e) 3.1.

℃까지의 승온 반응과 반응시간 경과에 따른 정상상태의 반응 결과를 비교하였다. Figure 4는 서로 다른 Fe 함량을 갖는 Fe-TNU-9 제올라이트 촉매 상에서 승온반응에 의한 반응 온도 변화에 따른 전환율 변화를 보여 주고 있다. Fe가 함유되지 않은 H-TNU-9 제올라이트는 550 ℃에서 5% 이하의 전환율을 보여 주고 있으나 Fe 함량이 0.6 wt%인 경우에는 급격하게 전환율이 증가하였다. 하지만 Fe 함량이 2.7 wt%까지 최대 활성을 보이다가 그 이상의 Fe 함량에 있어서는 반응성이 감소하였다. Kawi[19]는 함침법으로 제조한 Ru/MCM-41 촉매에서 N_2O 분해 반응에 대한 최적의 Ru 담지량이 존재하였고, 많은양의 Ru이 담지되면 금속의 뭉침현상으로 제올라이트의 기공을 막아 N_2O 분해활성이 감소한다고 보고하였다. 전환율이 20, 50, 90%인 반응 온도를 구분하여 Table 2에 정리하였다. 최대 활성을 보이는 2.7 wt% Fe-TNU-9 제올라이트 촉매의 경우 전환율이 20, 50, 90%인 반응 온도는 각각 431, 461, 512 ℃로 나타났다. 하지만 2.7 wt% Fe-TNU-9 제올라이트 촉매에서는 50% 전환율이 최대 활성을 보였지만 3.1 wt% Fe-TNU-9 제올라이트 촉매에서 20% 전환율의 반응온도는 429 ℃로 가장 좋은 활성을 보여주었다. Kunimori[20]는 Fe-ZSM-5 촉매상에서 CH_4 를 환원제로 사용한 N_2O 분해 반응에서 $Fe/Al \geq 0.15$ 의 범위에서 Fe/Al 비가 커질수록, 즉 철의 함량이 많아질수록 전환빈

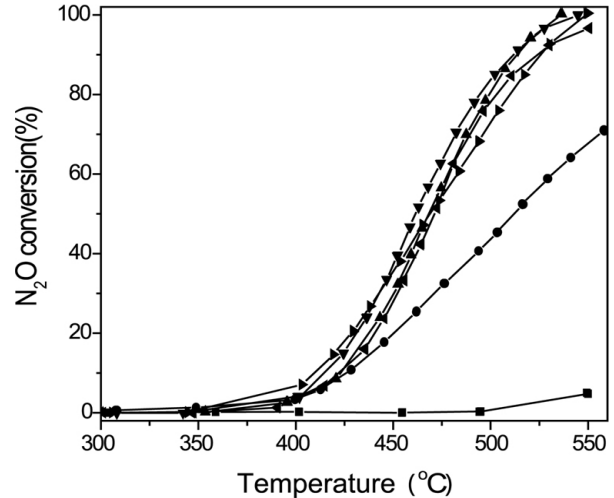


Figure 4. N_2O conversion in the temperature programmed decomposition of N_2O as a function of reaction temperatures over x wt% Fe-TNU-9 zeolite: (■) H-form, (●) $x = 0.6$, (▲) 1.4, (▼) 2.7, (◄) 3.3 and (►) 3.1. Total flow rate = 200 cm^3/min , catalysts weight = 0.1 g, N_2O concentration = 5000 ppm.

Table 2. Reaction Temperatures at 20, 50, 90% Conversion of N_2O over Fe-TNU-9 Zeolite with Different Contents of Fe

Sample	$T_{20\%}$ (°C)	$T_{light-off}^a$ (°C)	$T_{90\%}$ (°C)
0.6 Fe-TNU-9	450.7	512.5	-
1.4 Fe-TNU-9	437.0	468.9	513.8
2.7 Fe-TNU-9	431.4	461.3	512.1
3.3 Fe-TNU-9	440.4	471.0	523.9
3.1 Fe-TNU-9	429.4	468.9	525.7

^a $T_{20\%}$, $T_{light-off}$ and $T_{90\%}$ means the temperature of 20, 50, and 90% conversion of N_2O , respectively. N_2O concentration is 5000 ppm in He balance.

도(Turnover Frequency)가 증가한다고 보고하였다. 그리고 $Fe/Al = 0.40$ 인 촉매상에서는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 서로 다른 종의 Fe 이온종이 존재하여 높은 활성을 보일 수 있다고 보고하였다. 높은 Fe/Al 비를 갖는 제올라이트에서 이렇게 좋은 활성을 나타낼 수 있는 것은 $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ 에 따르는 환원과 산화가 균형을 맞추기 때문이라고 제안하였다. 본 연구에서도 Fe/Al 비가 커질수록 반응성이 증가하는 경향을 보였지만, 2.7 wt% Fe 이상의 철 함량을 갖는 Fe-TNU-9 촉매 상에서의 전환율 변화는 큰 차이를 보이지 않았다.

N_2O 의 농도를 2000~8500 ppm, N_2O 분해반응온도를 420~464 ℃의 범위 내에서 변화하여 정상상태에서 도달하여 얻은 N_2O 전환율로부터 $-r_{N_2O} = K_0 \exp(-E_a/RT) C_{N_2O}^\alpha$ 의 반응식을 이용하여 N_2O 의 부분 반응차수를 구해 Figure 5에 정리하였다. N_2O 의 반응차수 α 는 420 ℃에서 0.69차였지만 반응온도가 증가함에 따라 증가하며 464 ℃에서는 0.97차로 1.0차에 근접한 값을 나타냈다[2]. 낮은 반응온도에서의 반응차수가 낮게 나타나는 것은 N_2O 가 제올라이트 격자상에 존재하는 Fe^{II} 와 흡착한 후 N_2 를 방출하고 흡착되어 있는 산소는 $Fe^{III}-O$ 로 존재하게 되어 흡착된 산소 원자가 낮은 반응온도로 인해 Fe^{II} 로 돌아가지 못하는 것에 기인한다 할 수 있다. 이러한 $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}-O \rightarrow Fe^{II}$ 로의 산화-환원반응 기구는 Fe-베타 제올라이트 촉매 상에서 NH_3

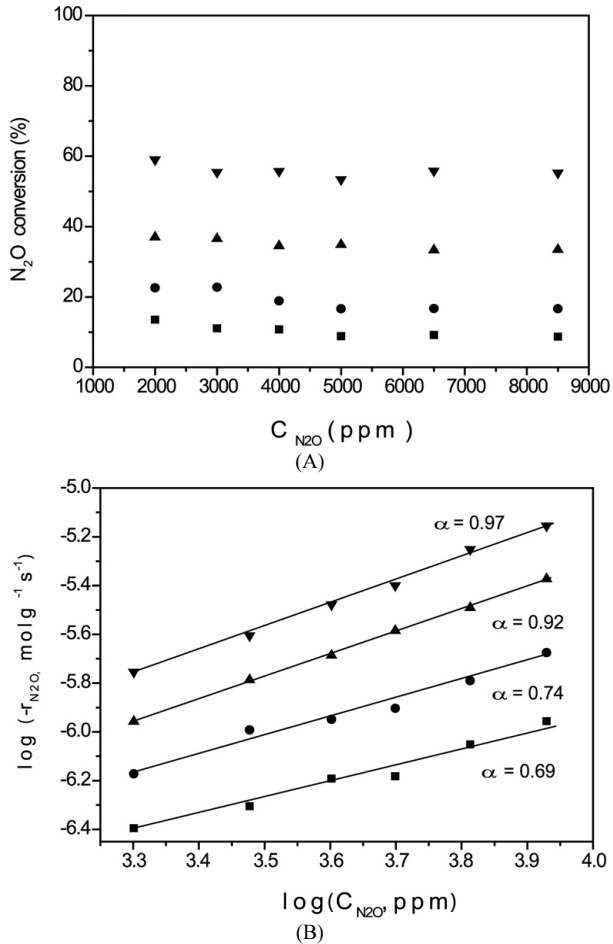


Figure 5. (A) N₂O conversion obtained at steady state in the N₂O decomposition as a function of N₂O concentrations and reaction temperatures over 2.7 wt% Fe-TNU-9 zeolite and (B) determination of partial reaction order of N₂O at (■) 420, (●) 435, (▲) 450, and (▼) 464 °C. Total flow rate = cm³/min, catalysts weight = 0.1 g, N₂O concentrations = 2000~8500 ppm.

를 환원제로 사용한 N₂O 분해반응에 적용하여 Mars & van Krevelen oxido-reduction 반응기구를 이용하여 해석된 바 있다[21].

N₂O 농도를 2000에서 8500 ppm으로 변화시켜가며 승온 또는 정상 상태에서 얻은 N₂O 분해반응 전환율로부터 활성화 에너지를 구하여 Figure 6과 Table 3에 정리하였다. 낮은 N₂O 농도에서의 활성화 에너지 값에 비해 높은 농도에서의 활성화 에너지 값이 차이가 보였지만 문헌에서 보고된 수준의 범위 내에 모두 위치하였다. 이러한 활성화 에너지 차이는 반응 생성물인 산소의 농도에 의존하는 것으로 여겨진다. Fe-ZSM-5 촉매상에서 활성화 에너지는 탈착된 산소의 양이 많아지면 N₂O 전환율과 비례하여 증가하는 것이 보고된 바 있다[21]. 이러한 활성화 에너지 차이는 촉매 제조 방법에 따라 차이가 난다. 이온교환, 화학증착 등 다양한 방법을 이용하여 제조한 Fe-ZSM-5 제올라이트 상에서의 활성화 에너지는 28.7~45.4 kcal/mol로 촉매 제조 방법에 따라 넓은 범위의 활성화 에너지가 분포됨을 보여주었다[22-25]. Density Functional Theory를 이용하여 계산한 활성화 에너지는 Fe-ZSM-5 촉매 경우 39.4 kcal/mol, Co-ZSM-5촉매의 경우 34.6 kcal/mol로 이온교환 된 금속의 종류에 따라 활성화 에너지의 차이가 있음을 확인하였다[26]. Heyden은 최근 Fe-ZSM-5의 물을 포함하거나 하

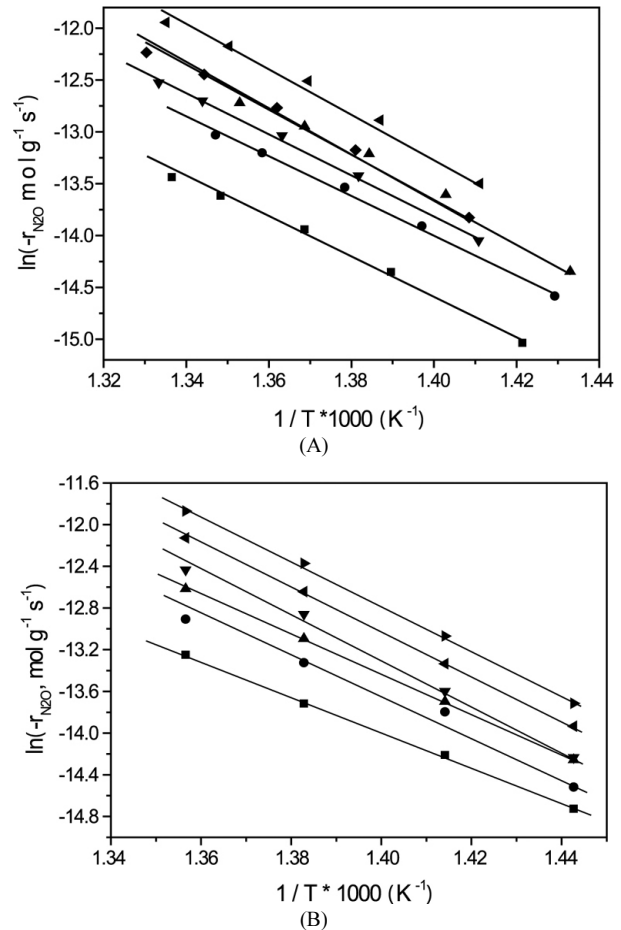


Figure 6. Determination of activation energy (A) in the temperature programmed decomposition of N₂O and (B) at steady state over 2.7 wt% Fe-TNU-9 zeolite with different N₂O concentrations: (■) 2000, (●) 3000, (▲) 4000, (▼) 5000, (◀) 6500 and (▶) 8500 ppm in He balance. Total flow rate = 200 cm³/min, catalyst weight = 0.1 g, reaction temperatures = 415~475 °C.

Table 3. Activation Energy as a Function of N₂O Concentrations in the N₂O Decomposition over 2.7 wt% Fe-TNU-9 Zeolite. Total Flow Rate = 200 cm³/min, Catalyst Weight = 0.1 g, and Reaction Temperatures = 415~475 °C

N ₂ O concentration (ppm)	Activation energy (kcal/mol)	
	TPDN ^a	Steady state
2000	37.5	33.7
3000	37.8	36.4
4000	40.7	38.0
5000	39.2	42.2
6500	40.8	42.0
8500	40.6	42.8

^aTemperature programmed decomposition of N₂O with a ramp rate of 2 °C/min.

지 않은 Fe 이온종의 N₂O 분해반응에 대한 Density Functional Theory (DFT)결과를 보고하였는데, Z[FeO⁺]안의 고립된 Fe 양이온이 N₂O 분해반응에서 가장 좋은 활성점이라고 보고하였다. Heyden은 낮은 농

도의 수분이 중요한 요소로서 활성상인 $Z[FeO^+]$ 이 수분과 결합하여 N_2O 분해반응에 활성을 보이지 않는 $Z[Fe(OH)_2]$ 를 형성하지만, 460 K 이상의 온도에서는 $Z[FeO^+]$ 상태로 돌아간다고 하였고, 활성화 에너지와 지수인자가 넓은 범위에서 직선상에 위치하여 서로 상관관계가 있다고 보고하였다[27].

4. 결 론

Fe의 함량을 0.5~3.3 wt%로 변화하여 이온교환 한 Fe-TNU-9 제올라이트 촉매상에서 N_2O 농도를 2000~8500 ppm, 반응온도를 300~550 °C 범위 내에서 N_2O 직접분해반응을 수행하였다. 최적 Fe 함량은 2.7 wt%로 그 이상의 함량에 있어 Fe 함량은 큰 영향을 미치지 않았다. 이온교환 후에 TNU-9의 XRD 상으로는 안정된 상태를 유지하였지만 H-TNU-9에 비해 최대 60%까지의 결정화도가 감소하였다. 이러한 결정화도의 감소는 비표면적 및 기공부피와 연관될 수 있지만 감소정도는 약 10% 정도로 결정화도 감소와 비교하면 영향은 크지 않았다. 맥차수법을 이용한 N_2O 분해반응에 있어 N_2O 부분 반응차수는 반응온도에 따라 변화하였으나 464 °C에서 반응차수는 1차에 근접하였다. 활성화 에너지는 N_2O 농도에 따라 34~43 kcal/mol 범위 내에서 넓게 분포하였다.

감 사

이 논문은 2007학년도 충북대학교 학술연구지원사업에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. S. Chang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 17 (2008).
2. F. Kaptejin, J. Rodriguez-Mirasol, and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.*, **9**, 25 (1996).
3. J. Perez-Ramirez, F. Kaptejin, G. Mul, and J. Moulijn, *Catal. Commun.*, **3**, 19 (2002).
4. <http://www.gihoo.or.kr>
5. (a) E. R. S. Winter, *J. Catal.*, **19**, 32 (1970); (b) E. R. S. Winter, *J. Catal.*, **34**, 431 (1974).
6. V. I. Parvulescu, P. Grange, and B. Delmon, *Catal. Today*, **46**, 233 (1998).
7. A. Dandekar and M. A. Vannice, *Appl. Catal., B*, **22**, 179 (1999).
8. K. Yuzaki, T. Yarimizu, K. Aoyaki, S. Ito, and K. Kunimori, *Catal. Today*, **45**, 129 (1998).
9. C. S. Samy and J. Cristofer, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **34**, 409 (1992).
10. T. Ishihara, M. Ando, K. Sada, K. Takiishi, K. Yamada, H. Nishiguchi, and Y. Takita, *J. Catal.*, **220**, 104 (2003).
11. J. P. Dacquain, C. Dujardin, and P. Granger, *J. Catal.*, **253**, 37 (2008).
12. J. Leglise, J. O. Petunchi, and W. H. Hall, *J. Catal.*, **86**, 392 (1984).
13. F. Gramm, Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, S. J. Warrender, P. A. Wright, B. Han, S. B. Hong, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **444**, 79 (2006).
14. S. B. Hong, H.-K. Min, C.-H. Shin, P. A. Cox, S. J. Warrender, and P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10870 (2007).
15. International Zeolite Association, Structure Commission, <http://www.iza-structure.org>.
16. J.-H. Park, J.-H. Choung, I.-S. Nam, and S.-W. Ham, *Appl. Catal. B: Environ.*, **78**, 342 (2008).
17. J. P. Ramirez, F. Kaptejin, and A. Bruckner, *J. Catal.*, **218**, 234 (2003).
18. J.-H. Park, S.-H. Jeon, N. V. Khoa, and C.-H. Shin, *Clean Technology*, **15**, 122 (2009).
19. S. Kawi, S. H. Liu, and S.-C. Shen, *Catal. Today*, **68**, 237 (2001).
20. M. Yoshida, T. Nobukawa, S.-I. Ito, K. Tomishige, and K. Kunimori, *J. Catal.*, **223**, 454 (2004).
21. B. Coq, M. Mauvezin, G. Delahay, and S. Kieger, *J. Catal.*, **195**, 298 (2000).
22. G. D. Pirngruber, M. Luechinger, P. K. Roy, A. Cecchetto, and P. Smirniotis, *J. Catal.*, **224**, 429 (2004).
23. P. Roy and G. D. Pirngruber, *J. Catal.*, **227**, 167 (2004).
24. B. R. Wood, J. A. Reimer, and A. T. Bell, *J. Catal.*, **209**, 151 (2002).
25. B. R. Wood, J. A. Reimer, A. T. Bell, M. T. Hanicke, and K. C. Ott, *J. Catal.*, **224**, 148 (2004).
26. J. A. Ryder, A. K. Chakraborty, and A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7059 (2002).
27. A. Heyden, A. T. Bell, and F. J. Keil, *J. Catal.*, **233**, 26 (2005).