

Fe/BEA 제올라이트 촉매의 N₂O/NO 동시 환원 반응에서 금속 담지 방법의 촉매 활성에 미치는 영향

전민욱*** · 이승재* · 유인수* · 문승현* · 이영우**† · 전상구*†

*한국에너지기술연구원
34129 대전광역시 유성구 가정로 152
**충남대학교 화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
(2017년 3월 7일 접수, 2017년 5월 25일 수정본 접수, 2017년 6월 7일 채택)

Effect of Metal Loading Methods on the Catalytic Activity for N₂O/NO Simultaneous Reduction over Fe/BEA Zeolite Catalyst

Min-Wook Jeon***, Seung-Jae Lee*, In-Soo Ryu*, Seung-Hyun Moon*, Young Woo Rhee**† and Sang Goo Jeon*†

*Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea
**Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea
(Received 7 March 2017; Received in revised form 25 May 2017; accepted 7 June 2017)

요 약

Fe/BEA 제올라이트 촉매의 N₂O/NO 동시 환원반응에서 Fe이온을 담지하는 방법이 촉매의 활성에 미치는 영향을 고찰하였다. Fe/BEA 제올라이트 촉매는 함침법과 이온교환법으로 제조되었으며, 제조된 촉매의 성능을 확인하기 위하여 암모니아를 환원제로 사용하는 선택적 촉매 환원 반응을 실시하였다. 그 결과 이온교환 촉매는 함침 촉매보다 높은 NO 및 N₂O 전환율을 나타내었다. 이러한 촉매 활성의 차이를 규명하기 위하여 XRD, H₂-TPR, O₂-TPD, XPS와 같은 촉매 특성 분석들이 수행되었다. 이온교환 촉매의 활성 증가는 향상된 환원 특성 및 증가된 산소 탈착 속도에 기인한 것으로 판단되며, 이온교환 촉매 제조시 촉매 활성과 관련이 있는 Fe²⁺가 함침 촉매에 비해 약 1.6배 이상 형성되는 것을 XPS 분석을 통하여 확인하였다.

Abstract – The influence of catalytic activity on Fe loading methods over Fe/BEA zeolite catalyst in the simultaneous reduction of N₂O/NO has been studied. The Fe/BEA zeolite catalysts were prepared by ion exchange and impregnation. Catalytic tests were carried out in the selective catalytic reduction using ammonia as a reductant to identify the activity of prepared catalysts. The results show that the ion exchanged catalyst exhibited higher NO and N₂O conversions than the impregnated catalysts did. To investigate the difference in catalytic activity, we performed various analyses such as XRD, H₂-TPR, O₂-TPD and XPS. It is considered that the increase in the activity of the ion exchange catalyst is due to improved reducibility and increased oxygen desorption rate. In addition, the ion exchange catalyst was found through the XPS analysis that Fe²⁺, which is related to the catalytic activity, is formed about 1.6 times more than the impregnated catalyst.

Key words: Metal loading methods, Nitrous oxide, Nitric oxide, Fe/BEA-zeolite, Simultaneous catalytic reduction

1. 서 론

최근 산업공정에서 배출량이 급격히 증가하고 있는 N₂O는 지구 온난화 지수(Global Warming Potential, GWP)가 CO₂에 비해 310

배나 높은 6대 온실가스 중의 하나이다. 인체에 독성이 없어 흡입 마취제로도 사용되지만 오존층 파괴에 미치는 효과가 매우 크기 때문에 인위적으로 발생하는 N₂O 저감의 필요성이 크게 증가하고 있다[1,2].

산업 공정에서 N₂O는 주로 질산, 아디픽산 등을 생산하는 화학 공정과 화석연료를 사용하는 각종 연소/소각시설에서 배가스를 통해 배출되고 있다[3-5]. N₂O가 배출되는 배가스에는 대부분의 경우에 NOx가 함께 배출되기 때문에[5-7] N₂O를 저감하는 공정에서는 DeNOx 공정과 DeN₂O공정의 2단 공정으로 저감하고 있지만[8] 최

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr, sgjeon@kier.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

근에는 단일 공정으로 N_2O 와 NOx 를 동시에 저감하는 연구에 대한 관심이 매우 높은 실정이다.

N_2O 를 저감하기 위하여 열분해 및 촉매를 사용하는 다양한 기술들이 꾸준히 개발되어 왔다. 여러가지 다양한 기술들 중에서 탄화수소, 암모니아 및 일산화탄소 등과 같은 환원제를 사용하는 선택적 촉매 환원 기술(Selective Catalytic Reduction, SCR)이 산업 공정에 가장 널리 적용되고 있다. 특히, N_2O 와 NO 를 동시에 저감하기 위한 연구에서는 주로 암모니아를 환원제로 사용하는 촉매들을 중심으로 많은 연구가 이루어지고 있다[4-6].

암모니아 선택적 촉매 환원 기술에 주로 사용되고 있는 제올라이트 촉매들은 금속이 담지된 형태로 많은 연구가 진행되었다. Mauvezin[9] 등은 MOR, MFI, FER, BEA, FAU 등의 다양한 제올라이트 담지체에 Fe금속을 이온교환 시킨 촉매들을 이용하여 실험을 실시하였으며, 여러 촉매들 중에서 Fe/BEA 제올라이트 촉매가 가장 우수한 N_2O 제거 성능을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, N_2O 제거에 효과적인 Fe/BEA 제올라이트 촉매는 암모니아를 환원제로 사용하면 N_2O 뿐 아니라 NO 를 동시에 저감할 수 있으며, Coq[6] 등은 N_2O 와 NO 가 함께 반응하는 경우에 N_2O 와 NO 의 전환율이 일부 향상되는 결과를 보고하였다.

문헌에 보고된 Fe/BEA 제올라이트 촉매 연구들을 살펴보면 BEA 제올라이트에 Fe를 담지하는 방법으로 이온교환(Ion exchange)과 함침(Impregnation)등이 촉매 제조에 널리 사용되고 있다. 이 같은 제조 방법에는 각각 서로 다른 장점과 단점을 가지는 것으로 알려져 있다. 먼저 이온교환을 통해서 제올라이트와 금속이 이온교환될 수 있는 양은 SiO_2/AlO_3 비율에 따라 다르기 때문에 높은 함량의 금속을 담지 하는 경우에는 적당하지 않다. 이러한 경우에는 함침을 통해 높은 함량의 금속 담지가 가능하지만 균일한 금속 분산을 얻기 어렵다. 함침으로 제조된 촉매는 금속-지지체 간의 상호작용이 약해지므로 커다란 금속 입자 형태로 존재하게 된다. 반면 이온교환 기법은 보통 금속-지지체 간의 강한 상호작용을 일으켜 높은 분산 결과를 가진다[10,11]. 따라서 금속 담지 방법은 직접적으로나 간접적으로 금속-지지체의 상호작용이나 금속 입자의 상태, 금속 분산 등과 같은 촉매 특성에 영향을 미치는 중요한 요소이다[11]. 그러나 Fe/BEA 제올라이트 촉매를 사용하는 대부분의 연구에서 금속 담지 방법의 차이에 따른 촉매 특성과 N_2O 와 NO 의 동시 환원 반응에 미치는 영향에 대한 조사는 다루어지지 않은 것으로 확인되었다.

본 연구에서는 N_2O 및 NO 의 동시 환원 반응에서 금속 담지 방법이 촉매 활성에 미치는 영향을 알아보기 위해 이온교환과 함침으로 제조된 Fe/BEA 제올라이트 촉매를 바탕으로 연구를 진행하였다. 실험에 사용된 촉매는 여러 N_2O/NO 저감 연구들에서 Fe 제올라이트 촉매를 제조하는 방법을 참고하여 제조되었으며[12-16], 제조된 촉매들의 Fe 함량은 최대한 비슷하도록 조절하였다. 이러한 촉매들을 사용하여 온도 증가에 따른 N_2O 와 NO 의 전환율을 조사하였다. 또한, 여러 가지 촉매 특성 분석들을 수행하여 촉매 활성의 차이를 규명하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

BEA zeolite (Si/Al=25, Zeolyst, CP814E, ammonium form) 담

체와 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Junsei co.)를 사용하여 이온교환과 함침 두 가지 제조법으로 촉매를 제조하였다. 먼저 이온교환으로 촉매를 제조하기 위해 BEA 제올라이트는 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액에 투입된 후 15시간 동안 교반하였다. 교반 후에 여과된 촉매는 $100^\circ C$ 에서 건조 되었으며, 이온교환이 충분하게 이루어질 수 있도록 총 3회 반복하였다. 이온교환 과정이 끝나면 건조 과정을 거친 후에 $550^\circ C$ 의 온도로 4 시간 동안 소성하였다.

함침으로 제조하는 촉매는 이온교환 촉매의 ICP결과를 참고하여 최대한 같은 Fe 함량이 될 수 있도록 제조하였다. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액을 BEA 제올라이트 표면에 조금씩 충분히 담지 되도록 혼합한 후에 $100^\circ C$ 에서 건조 하였다. 충분히 건조시킨 촉매는 이온교환과 마찬가지로 $550^\circ C$ 의 온도로 4 시간 동안 소성하였다.

이온교환으로 제조된 촉매는 Fe/BEA(ie), 함침으로 제조된 촉매는 Fe/BEA(im)으로 명명하였다.

2-2. 환원 반응

스테인리스 스틸 반응관 중앙에 $250\sim 355 \mu m$ 크기로 선별된 촉매를 충전 한 뒤에 고정층 연속식 반응 장치를 이용하여 $50^\circ C$ 부터 $400^\circ C$ 까지의 온도에서 촉매 반응을 진행하였다. 반응가스의 조성은 300 ppm N_2O (N_2 balance), 300 ppm NO (N_2 balance), 600 ppm NH_3 (N_2 balance), 3% O_2 로 구성하였다. 공급되는 반응가스의 총 유량은 2 L/min 이며, 공간속도(GHSV)는 $45000 h^{-1}$ 을 유지하도록 Mass Flow Controller (Brooks 5850E)를 사용하였다. 수분이 포함된 반응 실험의 경우에는 5%의 H_2O 를 공급하기 위해 정량 펌프가 사용되었으며, 반응 후에는 수분 트랩을 거친 뒤에 Ultramat 6 & 23 (SIEMENS) 분석장치를 사용하여 N_2O 와 NO 를 동시에 측정하였다. 측정된 N_2O 와 NO 는 전환율로 계산하여 나타내었다.

2-3. 촉매 특성 분석

촉매의 Fe 함량과 촉매의 비표면적을 조사하기 위해 ICP (OPTIMA 7300 DV, Perkin-Elmer), BET흡착장치(BELSORP-max, BEL Japan inc.)를 사용하였다. 또한, 촉매의 결정성을 확인하기 위해 XRD (Dmax-2500pc, Rigaku) 분석을 수행하였다.

H_2 -TPR (Temperature Programmed Reduction) 및 O_2 -TPD (Temperature Programmed Desorption)의 측정은 BELCAT-B (BEL Japan Inc.) 화학 흡착 분석 장치를 이용하였다. 먼저 H_2 -TPR 실험을 위해 준비된 0.1 g의 촉매를 U자 모양의 반응관에 장착하였다. 10% O_2 (He balance)를 50 cc/min으로 흘려주며 $550^\circ C$ 까지 $5^\circ C/min$ 으로 승온하였고, $550^\circ C$ 에서 1 시간 동안 전처리를 하였다. 전처리 과정을 마치고 나면 온도를 상온까지 떨어트린 뒤에 He 으로 15 분 동안 흘려준 다음 10% H_2 (Ar balance)를 30 cc/min으로 공급하면서 $100\sim 800^\circ C$ 까지 $5^\circ C/min$ 로 승온하여 TPR측정을 수행하였다.

O_2 -TPD 측정을 위해 0.15 g의 촉매를 준비 하였으며, H_2 -TPR과 마찬가지로 O_2 -TPD 또한 측정에 들어가기 전에 동일한 전처리 과정을 진행하였다. 전처리 과정이 끝나면 온도를 상온까지 떨어트린 뒤에 1 시간 동안 10% O_2 (He balance)를 50 cc/min으로 흘려주며 촉매 표면에 산소를 충분히 흡착시켰다. He 을 30 cc/min으로 흘리고, $5^\circ C/min$ 로 승온하여 $100\sim 600^\circ C$ 까지 O_2 탈착을 기록하였다.

촉매에 담지된 Fe의 산화 상태를 확인하기 위해 VG Multilab 2000 (Thermo Scientific) 분석 장치를 이용하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였다. Excitation source로서 Al K α

(1486.6 eV)를 사용하였고, 카본 피크에 해당하는 284.6 eV의 C 1s를 기준으로 하여 charging effect를 보정하였다. Fe 2p_{3/2}의 deconvolution 피크를 나타내기 위해 Gaussian-Lorentzian function을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. N₂O/NO 동시 환원반응

제조된 촉매의 표면 특성을 파악하기 위해 BET표면적과 ICP를 분석하여 Table 1에 정리하였다. Fe/BEA(im)와 Fe/BEA(ie) 촉매의 비표면적은 각각 539 m²/g과 577 m²/g으로 큰 차이를 보이지 않았으며, 비표면적과 유사한 Fe 함량(약 5 wt%) 분석 결과로 미루어 두 촉매 모두 실험 목적에 맞게 제조된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 제조된 촉매의 결정 구조를 확인하기 위해 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. XRD 분석 결과, 담지 방법을 달리한 두 촉매의 결정 상에서 큰 변화는 발견되지 않았으며, BEA 제올라이트와 Fe₂O₃의 특성 피크들이 확인되었다. 다만, Fe/BEA(ie) 촉매에서 Fe/BEA(im)에 비해 조금 더 발달된 Fe₂O₃ 결정 구조가 관찰되었다.

Fe 금속 담지 방법이 촉매 활성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 제조된 Fe/BEA 제올라이트 촉매상에서 N₂O/NO 동시 환원 반응을 진행하였다. Fig. 2는 이온교환과 함침으로 제조한 Fe/BEA 제올라이트 촉매들의 N₂O 및 NO 전환율을 나타낸 그림이다. 먼저 Fe/BEA 제올라이트 촉매의 N₂O 반응 특성을 살펴보면 N₂O 전환율은 반응온도가 증가함에 따라 275 °C에서부터 점차적으로 증가하여 400 °C의 반응온도에서 약 80~90%를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 Fe/BEA(ie)촉매는 모든 온도 구간에서 전반적으로 Fe/BEA(im)보다 뛰어난 촉매 활성을 보였으며, 특히 낮은 반응 온도

Table 1. Chemical composition and specific surface area of Fe/BEA samples

Catalyst	Chemical composition ^a (wt%)		S _{BET} ^b (m ² /g)
	Fe	Al	
Fe/BEA(ie)	5.16	2.09	577
Fe/BEA(im)	5.62	3.49	539

^aThe chemical composition was determined by ICP

^bThe specific surface area was analyzed by BET method

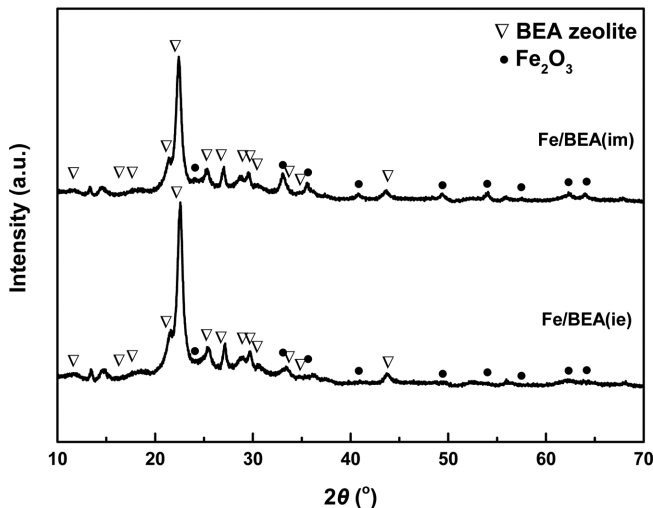


Fig. 1. XRD patterns of Fe/BEA zeolite catalysts.

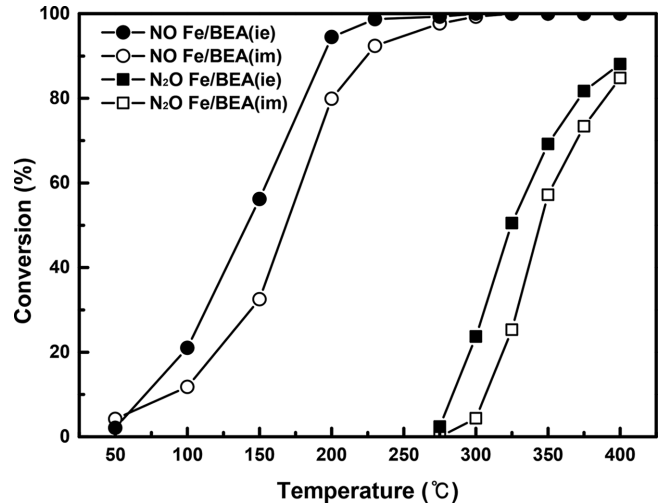


Fig. 2. Reduction of NO/N₂O by NH₃ over Fe/BEA zeolite catalysts. Reaction conditions: 300 ppm N₂O, 300 ppm NO, 600 ppm NH₃, 3% O₂, N₂ balance and GHSV=45,000 h⁻¹.

영역인 325 °C 전후 구간에서 약 25% 정도의 두 촉매간 N₂O 전환율 차이가 관찰되었다. 한편, 반응 온도가 증가함에 따라 그 차이는 점점 감소하게 되어 400 °C의 반응온도에서는 3% 이내로 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 N₂O의 환원반응에서 금속 담지 방법을 달리하여 제조된 Fe/BEA 제올라이트 촉매는 고온 영역에서 보다 저온 영역에서 훨씬 더 민감하게 반응하는 것으로 판단된다.

Fe/BEA 제올라이트 촉매들의 NO 환원 반응에서는 N₂O 환원 반응과 매우 다른 결과가 관찰되었다. NO는 N₂O와 달리 매우 낮은 온도인 50 °C에서부터 반응이 시작되어 N₂O 반응이 일어나기 전인 250 °C에서 이미 100%에 가까운 전환율을 나타내었다. 이와 같은 Fe/BEA 제올라이트 촉매의 우수한 NO 제거 성능은 다른 연구들에서도 확인되었다. Coq[6] 등에 의하면 동시 저감 반응에서 NO는 N₂O의 반응 개시 온도보다 낮은 온도에서 반응이 시작되며, 마찬가지로 N₂O의 초기 반응이 일어나는 온도 영역에서 거의 100%로 전환된다고 보고하였다.

제조된 두 촉매 모두 NO 제거 성능이 매우 뛰어났지만 N₂O 반응과 마찬가지로 Fe/BEA(ie)의 성능이 더 우수한 것으로 조사되었다. NO 전환율이 100%에 도달하는 온도는 Fe/BEA(ie) 촉매는 230 °C였으며, Fe/BEA(im) 촉매는 275 °C인 것으로 나타났다.

수분은 SCR 활성을 억제하고 NO_x 전환율의 감소를 일으키는 것으로 알려져 있다[17]. 이와 같이 수분은 촉매 활성 저하 물질 중의 주요 물질이기 때문에 수분이 포함된 상태에서 금속 담지 방법이 촉매 활성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. 5%의 H₂O를 스팀 형태로 반응가스 중에 공급한 후에 반응 온도에 따른 N₂O와 NO의 전환율을 Fig. 3에 나타내었다. N₂O 환원 반응에서 두 촉매 모두 반응가스 중에 포함된 수분으로 인하여 N₂O 전환율이 상당히 감소하였다. 수분이 포함된 경우 Fe/BEA(ie) 촉매는 350 °C의 온도에서 N₂O 전환율이 18%정도 낮게 관찰되었다. Fe/BEA(im) 촉매도 이와 유사하게 350 °C에서 17% 정도 감소한 것으로 나타났다.

NO 환원 반응 역시 N₂O와 마찬가지로 수분으로 인한 촉매 활성 저하가 관찰되었다. 앞서 수분이 포함되지 않는 반응 조건에서 두 촉매 모두 NO의 반응 개시 온도가 50 °C였지만 반응가스 중에 수분이 포함되면서 반응 개시 온도가 120 °C로 증가하였다. 온도가

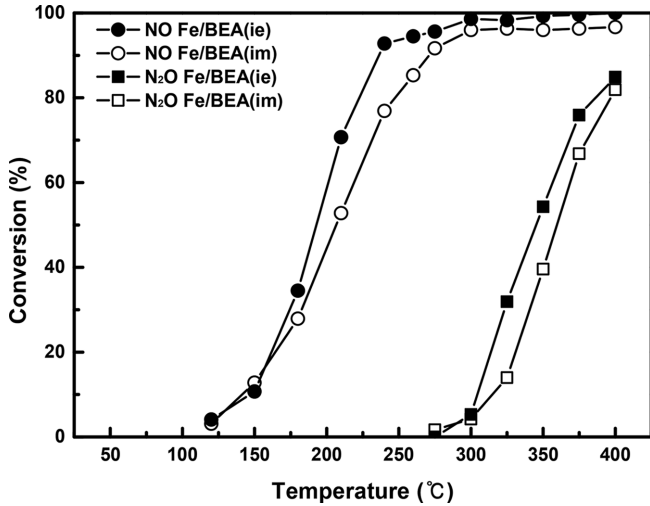


Fig. 3. Reduction of NO/N₂O by NH₃ over Fe/BEA zeolite catalysts in the presence of H₂O. Reaction conditions: 300 ppm N₂O, 300 ppm NO, 600 ppm NH₃, 3% O₂, 5% H₂O, N₂ balance and GHSV=45,000 h⁻¹.

증가함에 따라 수분이 포함된 경우에도 그렇지 않은 경우와 마찬가지로 Fe/BEA(ie) 촉매가 Fe/BEA(im) 촉매에 비해 더 높은 활성을 보였다. 두 촉매 모두 수분의 영향을 크게 받아 NO 제거를 위한 반응 온도가 증가하였지만 N₂O에 비해 여전히 낮은 온도에서 높은 활성을 나타내었다.

이러한 경향은 Coq[6] 등이 진행한 Fe/BEA 촉매의 N₂O와 NO의 암모니아 환원 반응에서도 수분으로 인한 비슷한 결과가 관찰되었다. 1.5%의 수분이 포함된 혼합 가스를 사용하여 335 °C 온도에서 반응하면 NH₃와 NO의 전환율은 100%로 나타났다. 그러나 N₂O 전환율은 55%에서 30%로 감소하였으며 수분에 의한 촉매 활성 저하에 대해 보고하였다. 또한 수분으로 인한 촉매의 활성 저하에 대해 Pérez-Ramírez[18] 등은 수분이 제올라이트 channel에 흡착하며, 활성 점에 하이드록실화 반응을 일으켜 촉매 반응을 억제시키는 것으로 설명하였다. 따라서 수분은 촉매의 활성 저하의 요인으로 작용하기 때문에 이온교환과 함침 촉매 모두 NO 및 N₂O의 전환율이 감소되었으며, 이온교환 촉매의 NO 및 N₂O 전환율이 함침 촉매보다 높았다.

3-2. TPR & TPD 분석

금속 담지 방법에 따른 Fe/BEA 촉매의 활성 금속과 환원 특성의 차이를 알아보고자 H₂-TPR 분석을 수행하였다. 분석된 촉매들의 온도에 따른 수소 소모 경향을 Fig. 4에 나타내었다. Fe/BEA(ie)는 주된 환원 피크가 약 395 °C 부근에서 나타나고, Fe/BEA(im)은 약 426 °C 부근에서 주된 환원 피크가 발생하였다. Fe/BEA(ie) 촉매는 Fe/BEA(im)에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 수소의 주된 소모가 일어나는 것으로 관찰되었다. Chen[19] 등의 Fe-ZSM5 촉매에 대한 H₂-TPR 분석에 따르면 약 410 °C에서의 첫 번째 피크는 Fe³⁺에서 Fe²⁺로의 환원을 의미하고, 높은 온도 영역에서 나타나는 작은 환원 피크들은 금속 상태로 환원된 작은 양의 철 산화물을 나타내는 것으로 언급하였다. Fig. 4에 나타난 Fe/BEA(im)의 환원 피크를 살펴보면 Fe/BEA(ie)에서 발견되지 않는 500~600 °C 사이에서 환원 피크가 발견되었다. 이러한 환원 피크는 FeO → Fe⁰로의 환원을 나

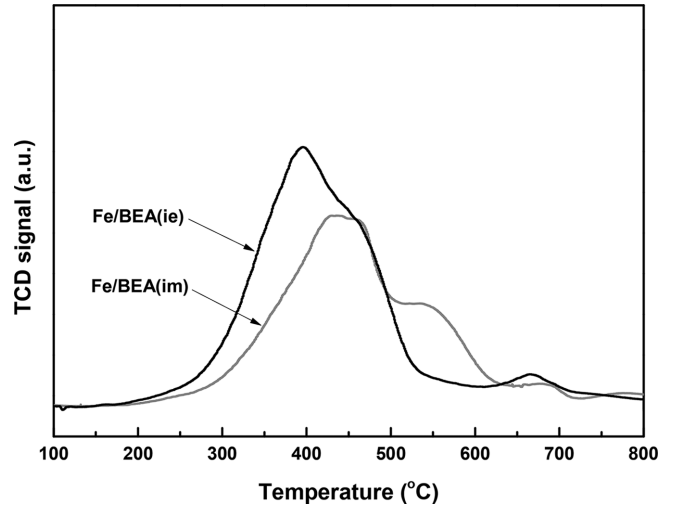


Fig. 4. H₂-TPR patterns of Fe/BEA samples.

타내며, Fe₂O₃ 응집체의 양을 추정할 수 있는 것으로 알려졌다[14]. 따라서 Fe/BEA(ie)와 달리 Fe/BEA(im)에는 상당한 양의 Fe 종들이 Fe₂O₃ 응집체 형태로 존재하고 있는 것으로 판단된다. 제올라이트에 담지된 Fe는 다양한 형태를 가지는 것으로 알려져 있다. Mauvezin[14] 등은 제조방법과 담지된 Fe 양에 따라 소성된 Fe/BEA의 Fe 형태는 이 핵의 oxo-양이온에서의 Fe^{III}, 무정형의 Fe₂O₃ 응집체에서의 Fe^{III} 그리고 환원될 수 없는 사면체 구조의 Fe 종들로 존재한다고 주장하였다. Delahay[20] 등은 Fe/BEA 촉매에서 환원 가능한 Fe 종들은 한 개의 산소 원자와 두 개의 Fe 원자가 결합한 형태인 이 핵의 oxo-중(FeOFe) 형태로 이루어진 것으로 언급하였다. 전체적인 수소 소모량을 고려해볼 때 Fe/BEA(ie)의 수소 소모량은 Fe/BEA(im)에 비해 낮은 온도에서 많은 수소 소모량을 보이며, 이온교환으로 제조하였을 경우 oxo-중 형태의 환원 가능한 Fe 종들이 많아 환원성이 증대되는 것으로 추정된다. 반면에 함침으로 제조된 촉매는 환원될 수 없는 Fe 종들이 이온교환 촉매 보다는 많이 분포되어 있을 것으로 여겨진다.

제조된 촉매들의 산소 탈착량을 알아보기 위해 촉매 표면에 O₂를 포화점까지 흡착시킨 후 온도의 상승에 따라 탈착되는 산소량을 분석한 O₂-TPD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 두 촉매의 산소 탈착 피

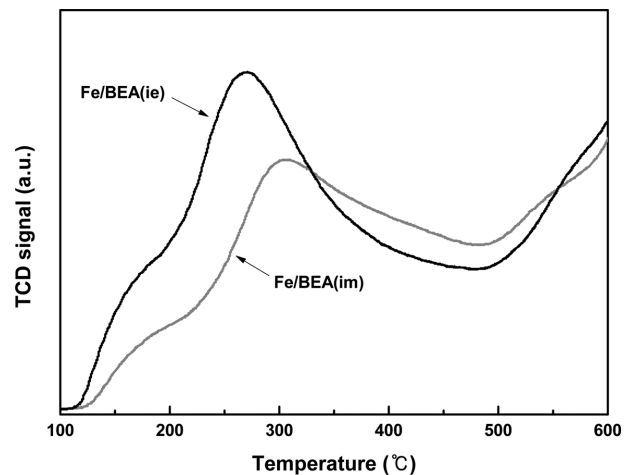


Fig. 5. O₂-TPD profiles of Fe/BEA samples.

크들은 120~500 °C의 온도 구간에서 넓은 폭의 피크가 관찰되었다. 특히 Fe/BEA(ie) 촉매는 100~300 °C 사이에서 산소 탈착량이 급격히 증가하는 모습을 보였다. 이에 반해 Fe/BEA(im) 촉매의 산소 탈착량은 상대적으로 저조한 증가를 나타내었다. 이러한 산소 탈착 피크는 물리적으로 흡착된 산소와 O₂ 흡착 종들이며, 격자 산소에 비해 낮은 온도에서 쉽게 탈착되는 것으로 알려져 있다[21]. 이와 같이 Fig. 5에 나타난 촉매들의 산소 탈착량은 Fig. 2의 환원 반응 결과와 관련이 있을 것으로 추정된다. NO와 N₂O의 환원 반응에서 촉매 활성이 비교적 높았던 Fe/BEA(ie) 촉매는 O₂-TPD 결과에서 300 °C까지 많은 산소 탈착량이 확인되는데, 이러한 결과들은 NO 및 N₂O와 촉매 간의 반응에서 Fe/BEA(ie) 촉매의 활성 점들에 붙어 있던 흡착 산소들의 탈착이 Fe/BEA(im)에 비해 활발히 이루어졌을 가능성이 큰 것으로 생각된다. NO 및 N₂O의 동시 환원 과정을 살펴보면, 먼저 NO는 고전적인 암모니아 SCR 반응에 의해 촉매 표면에 흡착된 산소의 도움에 의해 발생한다. 그런 다음 N₂O 분해 반응에서 Fe-zeolite 촉매의 Fe금속 활성 점들에 흡착된 산소가 제거되는데 이 과정이 속도 결정 단계(the rate determining step)이며, 마지막으로 NH₃에 의해서 산소 제거 반응을 촉진 시킨다 [6,16]. 따라서 산소 탈착이 활발히 일어났던 이온교환 촉매는 저온에서부터 표면에 흡착된 산소를 활발히 떨어뜨리고, 많은 활성 점들을 빠르게 확보함으로써 NO 및 N₂O 제거 반응에 매우 유리하게 작용하였을 것으로 판단된다.

3-3. XPS 분석

Fe 원소들의 전자 상태를 확인하기 위해 XPS 분석을 수행하였다. Fig. 6에는 Fe 2p_{3/2} 스펙트럼의 deconvolution 피크를 나타내었다. 금속 담지 방법에 따라 두 촉매는 각 피크들의 세기에 차이를 보이는 것으로 조사되었다. Fe/BEA(ie)와 Fe/BEA(im) 촉매는 710.5와 713.0 eV 부근에서 각각 중심을 이루는 두 개의 피크가 발견되었다.

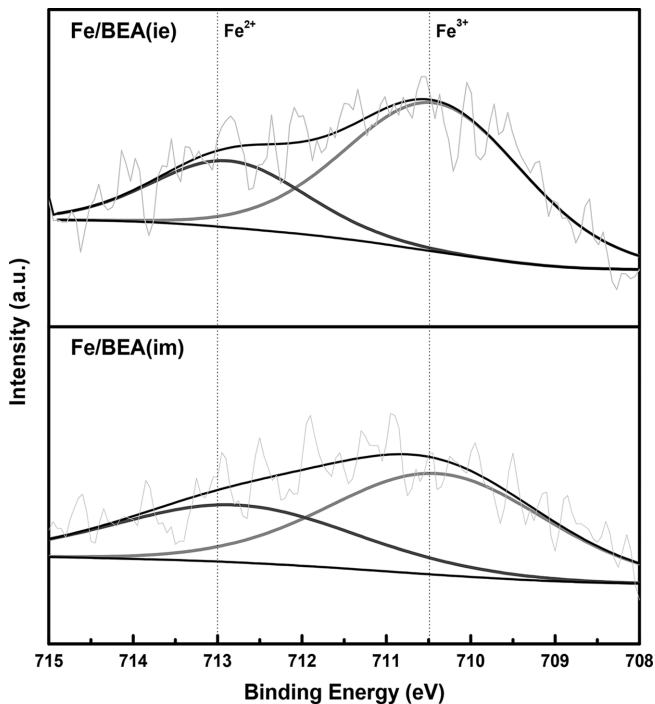


Fig. 6. Deconvolution of the XPS spectra of the Fe 2p_{3/2} peak for Fe/BEA(ie) and Fe/BEA(im).

Table 2. Binding energies and relative areas of components of Fe 2p_{3/2} peaks obtained for prepared catalysts

Catalyst	Binding energy (eV)		Area (%)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺
	Fe 2p _{3/2}			
Fe/BEA(ie)	710.5	713.0	72.4	2.63
			27.5	
Fe/BEA(im)	710.5	713.0	61.4	1.59
			38.6	

이러한 피크들은 FeO와 Fe₂O₃를 의미하는 결합 에너지(Binding energy)이며, Fe²⁺와 Fe³⁺를 각각 가리킨다[22].

Table 2에는 샘플들의 XPS 결과로부터 도출된 결합 에너지와 원소들의 상대적인 조성비를 정량화 하여 정리하였다. Table 2에 나타난 피크들의 면적 분포를 살펴보면 Fe/BEA(ie) 촉매에서 Fe²⁺와 Fe³⁺는 각각 72.5%와 27.5%로 관찰되었고, Fe³⁺에 비해 Fe²⁺가 상대적으로 많이 분포하는 것을 알 수 있다. Fe/BEA(im) 촉매에서도 마찬가지로 Fe³⁺에 비해 Fe²⁺의 비율이 높았지만, Fe²⁺와 Fe³⁺ 비율 분포의 차이는 Fe/BEA(ie) 촉매에 비해 상당히 감소하였다. 상대적인 비교를 위하여 Fe²⁺와 Fe³⁺간의 비율로 다시 나타내 보면 Fe/BEA(im)에서 Fe²⁺/Fe³⁺의 값은 1.59인데 반해 Fe/BEA(ie)의 Fe²⁺/Fe³⁺는 2.63으로 Fe²⁺가 차지하는 비율이 Fe/BEA(im)에서 보다 Fe/BEA(ie)에서 매우 큰 것을 알 수 있었다. Coq[16] 등의 연구에 따르면 N₂O가 반응하는 Fe/BEA촉매의 활성 점은 ‘Fe²⁺’인 것으로 언급하였다. 또한 NO의 환원 반응은 촉매 활성 점에 산소가 흡착된 상태인 ‘Fe³⁺-O’에 NO가 산화되어 NO₂가 생성되면 환원제인 암모니아에 의해 환원되는 반응이다[6,23]. 따라서 많은 Fe²⁺를 가지고 있는 Fe/BEA(ie) 촉매가 NO 및 N₂O와 반응 할 수 있는 많은 활성 점들을 가지고 있을 것으로 판단된다. 결과적으로 이온교환으로 제조된 촉매는 담지된 Fe 종들이 주로 Fe²⁺로 존재하며, 함침으로 제조된 촉매는 이온교환 촉매에 비해 Fe 종들이 조금 더 많은 양이 Fe³⁺로 존재하기 때문에 촉매 표면의 Fe 상태는 촉매의 활성과 NO 및 N₂O 제거 성능에 많은 영향을 미치는 것으로 판단된다.

앞서 금속 담지 방법이 촉매에 미치는 영향을 조사하기 위한 다양한 연구들을 수행하였다. N₂O 및 NO의 동시 환원 반응에서 이온교환과 함침으로 제조된 촉매들의 성능에 상당한 차이가 관찰되었다. 이러한 촉매 성능의 차이는 촉매 제조방법에 따라 제올라이트에 담지된 Fe의 상태에 미치는 영향들을 촉매의 특성 분석을 통해 확인 할 수 있었다.

N₂O의 선택적 촉매 환원 반응에서 Fe/BEA 촉매의 활성 점인 Fe²⁺에 산소 부분이 흡착되면 ‘Fe³⁺-O’ 형태로 변하는 것으로 알려져 있으며[16], Fe³⁺에서 Fe²⁺로의 높은 환원성은 빠르게 활성 점을 확보할 수 있기 때문에 촉매의 반응 활성이 증가될 수 있다. 이온교환으로 제조된 촉매는 주로 환원 가능한 이학의 oxo-종들 형태로 Fe가 존재하기 때문에 저온에서 환원성이 높았지만 함침으로 제조된 촉매는 환원될 수 없는 Fe 종들로 인해 비교적 낮은 환원성이 나타났다. 촉매의 환원성뿐만 아니라 촉매의 산소 탈착 강도 역시 촉매 활성에 영향을 미치는 중요한 요소 중에 하나이다. 이온교환 촉매는 함침 촉매에 비해 저온에서의 산소 탈착이 매우 활발히 일어나는 특성을 가지고 있다. 이온 교환 촉매의 성능은 이러한 산소 탈착 특성들이 NO와 N₂O의 반응 속도 결정 단계에 큰 영향을 주기 때문인 것으로 미루어 짐작할 수 있다. 또한, 활성 점으로 작용하는 Fe²⁺는 이온 교환 촉매에서 함침 촉매에 비해 1.6배 이상 더

많이 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 최종적으로 결과들을 종합해 보면, 이온교환으로 제조 하였을 경우 Fe 종들은 주로 활성 점인 Fe^{2+} 로 형성 되고, 이러한 표면 특성의 변화가 높은 환원성과 활발한 산소 탈착 특성들에 영향을 주어 이온 교환 촉매는 함침으로 제조한 촉매보다 우수한 NO 및 N_2O 활성을 보이는 것으로 판단된다.

4. 결 론

이온교환과 함침으로 제조된 Fe/BEA 제올라이트 촉매를 사용하여 N_2O 및 NO의 동시 제거를 위한 암모니아 선택적 촉매 환원 반응을 수행하였다. 반응 결과, 두 촉매들의 NO에 대한 활성은 50~225 °C의 저온영역에서 우수한 성능을 보인 반면에 N_2O 에 대한 활성은 온도에 따라 275~400 °C까지 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. 금속 담지 방법에 따른 촉매들의 활성은 이온교환으로 제조한 촉매가 함침으로 제조한 촉매에 비해 높은 NO 및 N_2O 활성을 나타내었다. 이러한 촉매 활성의 차이는 촉매 특성 분석을 통해 금속 담지 방법에 따라 각기 다른 촉매 특성들을 가지는 것으로 관찰되었다. 이온교환 촉매에 담지된 Fe 종들은 주로 환원 가능한 이핵의 oxo-종 형태로 존재하지만, 함침 촉매에는 환원될 수 없는 Fe 종들과 Fe_2O_3 응집체가 이온 교환 촉매에 비해 많이 분포하였다. 또한, 이온교환 촉매는 흡착된 산소들의 탈착이 활발히 이루어지는 특성과 함께 활성 점인 Fe^{2+} 를 다량 보유하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 성능이 우수한 Fe/BEA 제올라이트 촉매를 제조하기 위해서는 함침 보다는 이온교환이 효과적인 것을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 환경부 글로벌 탑 환경기술개발사업 중 Non- CO_2 온실가스 저감기술개발 사업단(2013001690010)에서 지원받았습니다.

References

- Li, Y. and Armor, J. N., "Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide on Metal Exchanged Zeolites," *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**, L21-L29(1992).
- Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Schöffel, K. and Moulijn, J. A., "Formation and control of N_2O in nitric acid production: Where do we stand today?," *Appl. Catal. B: Environ.*, **44**, 117-151(2003).
- Kim, M. H., "Formation of N_2O in NH_3 -SCR DeNO_xing Reaction with V_2O_5/TiO_2 -Based Catalysts for Fossil Fuels-Fired Power Stations," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(2), 163-170(2013).
- Mauvezin, M., Delahay, G., Coq, B., Kieger, S., " N_2O Decomposition in the Presence of Ammonia on Faujasite-supported Metal Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **23**, L79-L82(1999).
- Kapteijn, F., Rodriguez-Mirasol, J. and Moulijn, J. A., "Heterogeneous Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide," *Appl. Catal. B: Environ.*, **9**, 25-64(1996).
- Coq, B., Mauvezin, M., Delahay, G., Butet, J. B. and Kieger, S., "The Simultaneous Catalytic Reduction of NO and N_2O by NH_3 using an Fe-Zeolite-Beta Catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **27**, 193-198(2000).
- Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Mul, G. and Moulijn, J. A., "Superior Performance of ex-framework FeZSM-5 in direct N_2O Decomposition in Tail-gases from Nitric Acid Plants," *Chem. Commun.*, 693-694(2001).
- Groves, M. C. E. and Sasonow, A., "Uhde Envinox® Technology for Nox and N_2O Abatement: a Contribution to Reducing Emissions from Nitric Acid Plants," *J. Integr. Environ. Sci.*, **7**, 211-222(2010).
- Mauvezin, M., Delahay, G., Kießlich, F., Coq, B. and Kieger, S., "Catalytic Reduction of N_2O by NH_3 in Presence of Oxygen using Fe-exchanged Zeolites," *Catal. Lett.*, **62**, 41-44(1999).
- Kinger, G., Lugstein, A., Swagera, R., Ebel, M., Jentys, A. and Vinek, H., "Comparison of Impregnation, Liquid- and Solid-state Ion Exchange Procedures for the Incorporation of Nickel in HMF1, HMOR and HBEA Activity and Selectivity in n-nonane Hydroconversion," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **39**, 307-317(2000).
- Canizares, P., de Lucas, A., Dorado, F., Duraán, A. and Asencio, I., "Characterization of Ni and Pd supported on H-mordenite Catalysts: Influence of the Metal Loading Method," *Appl. Catal. A: General*, **169**, 137-150(1998).
- Zhang, X., Shen, Q., He, C., Ma, C., Cheng, J. and Hao, Z., " N_2O Catalytic Reduction by NH_3 over Fe-zeolites: Effective Removal and Active Site," *Catal. Commun.*, **18**, 151-155(2012).
- Delahay, G., Mauvezin, M., Coq, B. and Kieger, S., "Selective Catalytic Reduction of Nitrous Oxide by Ammonia on Iron Zeolite Beta Catalysts in an Oxygen Rich Atmosphere: Effect of Iron Contents," *J. Catal.*, **202**, 156-162(2001).
- Mauvezin, M., Delahay, G., Coq, B., Kieger, S., Jumas, J. C. and Olivier-Fourcade, J., "Species in Fe-BEA: Influence of the Exchange Level," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 928-935(2001).
- Chen, B., Liu, N., Liu, X., Zhang, R., Li, Y., Li, Y., Sun, X., "Study on the Direct Decomposition of Nitrous Oxide over Fe-beta Zeolites: From Experiment to Theory," *Catal. Today*, **175**, 245-255(2011).
- Coq, B., Mauvezin, M., Delahay, G. and Kieger, S., "Kinetics and Mechanism of the N_2O Reduction by NH_3 on a Fe-Zeolite-Beta Catalyst," *J. Catal.*, **195**, 298-303(2000).
- Zhu, L., Zhong, Z., Yang, H., Wang, C. and Wang, L., "DeNO_x Performance and Characteristic Study for Transition Metals Doped Iron Based Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(4), 1229-1237(2017).
- Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Mul, G. and Moulijn, J. A., "Highly Active SO_2 -resistant ex-framework Fe-MFI Catalysts for direct N_2O Decomposition," *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 227-234(2002).
- Chen, H. Y. and Sachtler, W. M. H., "Activity and Durability of Fe/ZSM-5 Catalysts for Lean Burn NOx Reduction in the Presence of Water Vapor," *Catal. Today*, **42**, 73-83(1998).
- Delahay, G., Mauvezin, M., Guzman-Vargas, A. and Coq, B., "Effect of the Reductant Nature on the Catalytic Removal of N_2O on Fe-Zeolite-B Catalysts," *Catal. Commun.*, **3**, 385-389(2002).
- Meng, M., Lin, P. Y. and Fu, Y. L., "The Catalytic Removal of CO and NO over Co-Pt(Pd, Rh)/ γ - Al_2O_3 Catalysts and Their Structural Characterizations," *Catal. Lett.*, **48**, 213-222(1997).
- Nedyalkova, R., Shwan, S., Skoglundh, M. and Olsson, L., "Improved Low-Temperature SCR Activity for Fe-BEA Catalysts by H_2 -Pre-treatment," *Appl. Catal. B: Environ.*, **138-139**, 373-380(2013).
- Long, R. Q. and Yang, R. T., "Reaction Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 over Fe-ZSM-5 Catalyst," *J. Catal.*, **207**, 224-231(2002).