

망간 산화물에 의한 톨루엔 촉매 산화 반응 : (II) 담체 및 전구물질 영향

Catalytic Oxidation of Toluene by Manganese Oxide : (II) Support and Precursor Effect

천 태 진 · 최 성 우* · 이 창 섭¹⁾

계명대학교 환경과학과 · ¹⁾화학과

(2004년 12월 23일 접수, 2005년 5월 28일 채택)

Tae-Jin Cheon, Sung-Woo Choi* and Chang-Soep Lee¹⁾

Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University,
Daegu 704-701, Korea

¹⁾Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received 23 December 2004, accepted 28 May 2005)

Abstract

Catalytic oxidation of toluene in low concentrations was investigated over various supports. As the manganese oxides loading was increased, the conversion of toluene increased at a lower temperature. The 18.2 wt% Mn/ γ -Al₂O₃ appeared to be the most active catalyst. Among the supports, γ -Al₂O₃ was more active than TiO₂ and SiO₂. Manganese oxide catalysts prepared from manganese nitrate precursor were better for complete oxidation of toluene than those prepared from manganese sulfate and chloride precursor because sulfate from manganese sulfate and chloride from chloride manganese remained even after the calcination by XRD (X-Ray Diffraction) analyses.

Key words : Various supports, TiO₂, SiO₂, XRD

1. 서 론

1990년에 제정된 미국의 개정대기정화법 (Clean Air Act Amendments; CAAA)에 포함된 가장 가공할 위력을 지닌 조항 중 하나가 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds; 이하 VOCs)에 대한 효율적이고 경제적인 제어대책을 수립하는 것이었다

(Rudy and Carroll, 1993). 이에 국내에서도 산업공정에서 배출되는 VOCs를 제어하기 위한 시설을 갖추 수 있도록 1999년 환경부에 의해 법률로 제정하였다 (Kim, 2002). 이러한 VOCs는 대부분 자동차, 화학 및 석유산업, 섬유 코팅공정에서의 증발, 드라이클리닝 등에서 인위적으로 배출된다. 또한 직접적으로는 독성 및 발암성 물질로 인체에 위해성을 가하며, 간접적인 영향으로는 오존 및 스모그 전구물질의 형성으로 인한 성층권 파괴 및 지구 온난화에 영향을 주는 것으로 알려져 있다 (Jeong *et al.*, 2004; Tsou *et al.*,

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)53-580-5425, E-mail : swchoi@kmu.ac.kr

2003). 따라서 VOCs를 제어하기 위해 다양한 기술이 사용되고 있지만, 이중 촉매 산화(Catalytic Oxidation) 기술이 활발히 연구되고 있다(Ferreira *et al.*, 2004; Centeno *et al.*, 2002; Luo *et al.*, 1998; Spivey, 1987).

촉매 산화 기술은 저농도의 (<5,000 ppmv) VOCs를 $HC + air (O_2) \xrightarrow{catalyst} CO_2 + H_2O$ 로 전환시키는 기술로 열 소각보다 훨씬 저온에서 운영되기 때문에 경제적이다. 에너지 사용관점에서 가장 유용한 공정으로 평가받고 있다(Ronald, 2002).

VOCs 산화 촉매가 갖추어야 할 요건으로 크게 3가지 정도를 들 수 있다. 첫째, 350°C 이하의 저온 영역에서 VOCs에 대한 높은 산화 활성, 둘째, 99% 이상의 VOCs 산화 효율을 나타내는 넓은 온도 범위, 마지막으로 S 및 Cl에 대한 우수한 피독 저항성이 요구되고 있다.

지금까지 많이 연구되고 있는 VOCs 산화 촉매로는 Pt, Pd 및 Ag 등의 귀금속 촉매(Wu *et al.*, 2004; Farauto *et al.*, 1995; Skoglundh *et al.*, 1991)와 Cu, V, Mn 등의 전이금속 촉매(Einaga and Futamura, 2004; Ferreira *et al.*, 2004; Kundakovic and Flytzani-Stephanopoulos, 1998)가 있으며, 최근 이들 금속 산화물 촉매를 다양한 담체와 제조하여 우수한 활성 반응을 나타내는 촉매 개발이 수행되고 있다. Kim (2002)은 γ -Al₂O₃, TiO₂ (anatase, rutile), 그리고 SiO₂ (I, II)의 담체에 Cu를 담지하여 톨루엔, 자일렌, 벤젠에 대하여 산화 활성을 연구하였으며, Einaga and Futamura (2004)는 다가의 금속 산화물인 망간 산화물 촉매에 γ -Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, 그리고 ZrO₂를 담체로 사용하여 오존 분위기에서 벤젠에 대하여 우수한 산화 반응을 나타낸다고 보고하였다. VOCs와 CO의 산화 반응에 대하여 Larsson *et al.* (1997)은 TiO₂ (anatase), SiO₂, 그리고 γ -Al₂O₃에 Co, Cu, Fe와 Mn 등의 전이 금속 산화물을 코팅하여 촉매 산화 반응을 수행하였다. MgO, γ -Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, 그리고 SiO₂-Al₂O₃에 망간 산화물을 코팅하여 methyl benzoate의 촉매 산화 반응을 수행한 Chen *et al.* (2003)은 γ -Al₂O₃와 ZrO₂에 20% Mn을 담지하였을 때 반응 온도 410°C에서 각각 90.0, 99.2%의 산화 효율이 나타난다고 보고하였다. 또한 Okumura *et al.* (2003)은 다양한 금속 산화물 지지체에 대한 톨루엔

산화 반응을 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 통하여 촉매의 표면 산화 상태와 관련있다고 하였다. 이처럼 VOCs의 촉매 산화 반응에 있어 다양한 담체에 금속 산화물 촉매를 제조하여 저온에서 우수한 산화 반응을 나타내는 연구가 활발히 진행되고 있다.

이 중 망간 산화물은 CO, VOCs, Cl-VOCs의 산화 반응, 그리고 NH₃에 의한 NO_x의 선택적 환원 반응에 가장 우수한 활성을 나타내는 전이 금속 산화물 촉매로 보고되었으며, (Liu *et al.*, 2001) 최근에는 망간 산화물과 다양한 금속 및 귀금속 촉매를 함께 제조하여 산화 환원 연구가 활발히 수행되고 있다(Adrian *et al.*, 2004; Alvarez-Galvan *et al.*, 2003; Gongshin and Ralph, 2003).

따라서 본 연구에서는 유기용제로 많이 사용되는 톨루엔을 산화 분해하기 위하여 다가의 금속 산화물인 망간 산화물 촉매를 γ -Al₂O₃, TiO₂ (anatase, rutile), SiO₂의 담체와 제조하여 톨루엔 산화 활성 반응, 시간에 대한 내구성, 그리고 XRD, TPR (Temperature Programmed Reduction) 특성을 분석하였다. 또한 망간 산화물의 전구물질을 변화시켜 산화 반응 및 특성분석을 통해 촉매반응과 표면특성 및 환원능력과의 관련성을 알아보려고 하였다.

2. 실험 방법

2.1 촉매 제조

촉매 제조를 위하여 기준 전구물질로 사용된 Mn(NO₃)₂ · xH₂O (Aldrich, 98%)와 비교 전구물질로 사용된 MnCl₂ · 4H₂O (Junsei, 99%) 및 MnSO₄ · H₂O (Junsei, 99%) 일정량을 덜어 과잉 용액 함침법(excess solution impregnation)으로 γ -Al₂O₃ (Aldrich, 155 m²/g) 기준 담체에 담지하였다. 우선 전구물질들을 제조할 질량비로 γ -Al₂O₃ 세공부피의 1.3배 정도의 증류수에 녹인 후 γ -Al₂O₃ 담체에 넣어 약 70°C로 유지된 진공 회전 증발기상에서 수분을 제거한 후 120°C의 건조기에서 24 hr 이상 완전 건조시켰으며, 100~150 μ m 크기로 분쇄하여 마지막으로 500°C의 공기분위기에서 4 hr 동안 소성하여 Mn/ γ -Al₂O₃를 제조하였다. 또한 비교담체로 사용된 TiO₂ (anatase, rutile), SiO₂에도 위에 기술한 방법과 동일하게 제조하였다.

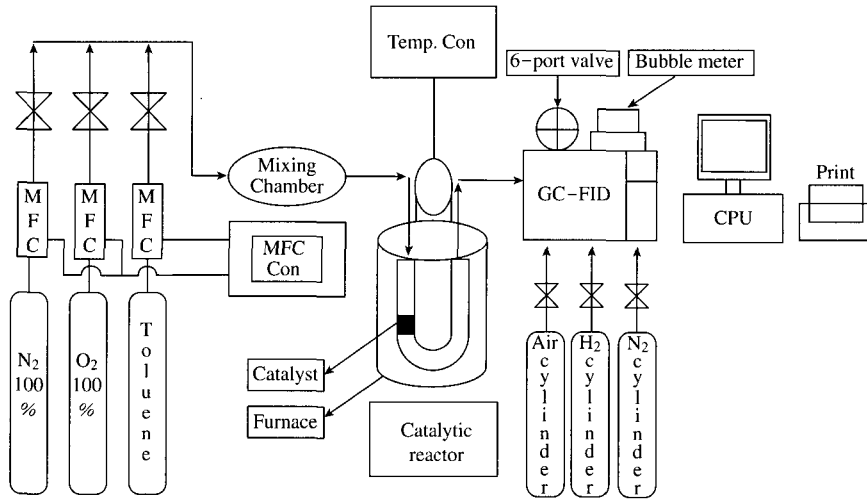


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.2 실험 방법 및 물성 분석

톨루엔의 촉매 산화 반응은 U-type의 상압 고정층 반응기에서 수행하였으며, 측정 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 톨루엔의 농도를 설정하기 위하여 (주)리가스에서 제조한 톨루엔 (200 ppm)/N₂ 25 mL와 O₂ 10.5 mL, N₂ 14.5 mL를 사용하여 총유량 50 mL, 톨루엔 농도 100 ppm을 MFC (Mass Flow Controller, BROOKS 5850E SERIES)로 조절하였다. 톨루엔은 mixing chamber에서 완전 혼합시킨 후 촉매반응기로 흘려주었다. 반응 전후의 가스 분석은 가스 크로마토그래피 (Agilent 6890 GC)를 사용하였다. 시료를 6-port valve를 사용하여 채취한 후 HP-624 (Capillary)칼럼을 이용하여 분리한 후 FID (Flame Ionization Detector)로 분석하도록 설계하였다. GC-FID 반복 정밀성 평가는 톨루엔 100 ppm 농도를 10회 이상 반복 분석한 결과 상대표준편차 (RSD) 2% 이내로 평가되어 톨루엔 100 ppm 농도를 기준으로 톨루엔 촉매 산화 반응을 계산하였다.

X-선 회절상을 이용하여 촉매의 결정성 구조를 알아보기 위해 Philips사의 X'Pert PRO-MPD를 사용하여 망간 산화물 촉매의 화학적 상태를 측정하였다. 측정 범위는 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 범위에서 scanning step은 $0.0167^\circ/\text{min}$, target 물질은 Ni, $\lambda = 1.54874\text{\AA}$ 이다. 촉매의 온도에 따른 환원 (reduction) 특성을 알아보기 위해 승온환원실험 (H₂-TPR)을 수행하였다. U-

type의 미분 반응기를 장착한 AutoChem. 2910 (Micromeritics Co.)을 사용하였으며, 반응기 (직경: 10 mm)에 촉매 0.1 g을 충전후 800°C 산소분위기 하에서 1시간 전처리한 다음, 물리적으로 흡착된 산소를 제거하기 위해 Helium으로 배기 시키면서 상온으로 냉각하였다. 반응 기체 10% H₂/Ar balance 혼합 가스를 10 mL/min의 유량으로 공급하면서 반응기 온도를 50°C에서 800°C까지 10°C/min의 승온 속도로 상승시켰으며, 반응기 출구에서의 수소 소모량을 TCD로 측정하여 H₂-TPR 곡선을 얻었다.

3. 연구 결과

3.1 담체의 종류에 따른 톨루엔 산화 반응 활성

담체의 종류에 따른 톨루엔 촉매 산화 반응 활성을 알아보기 전에 망간 산화물 담지량에 따른 반응 온도별 톨루엔 촉매 산화 반응 활성에 대한 활성을 그림 2에 나타내었다. 반응물을 50 mL/min 흘려주면서 망간의 담지량을 변화시켜 가며 반응 온도별로 살펴 본 결과, 톨루엔 촉매 산화 반응 활성은 반응 온도가 높아짐에 따라 상승하는 것을 볼 수 있었으며, 망간 산화물의 담지량이 18.2 wt%일 때 톨루엔의 촉매 산화 반응 활성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다.

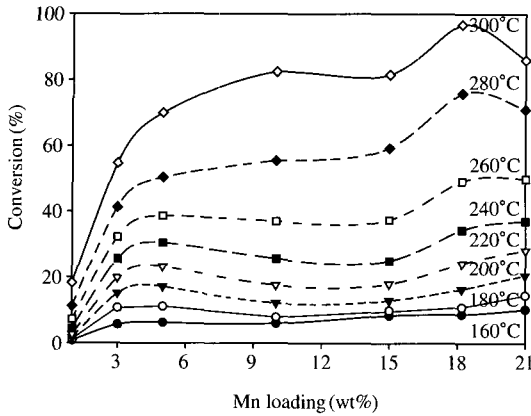


Fig. 2. Effect of Mn on toluene conversion with operating temperature.

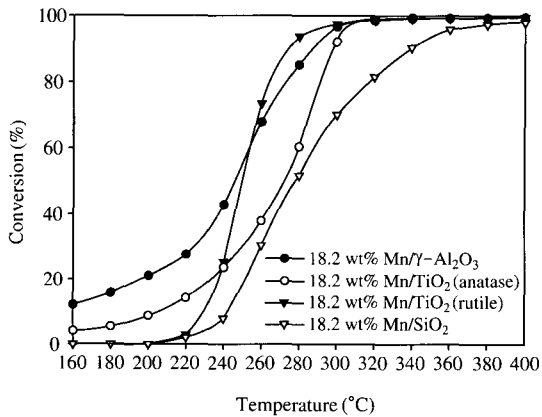


Fig. 3. Comparison of toluene conversion for 18.2 wt% manganese oxide supported on different supports, reaction condition: catalyst weight = 0.1 g; toluene concentration = 100 ppm in air; total flow rate = 50 mL/min, GHSV (Gas Hourly Space Velocity) = 30000 L/gcat/h⁻¹.

따라서 다양한 담체 (γ - Al_2O_3 , TiO_2 (anatase, junsei), TiO_2 (rutile, junsei), SiO_2 (junsei))에 톨루엔 촉매 산화 반응 활성이 가장 우수한 18.2 wt%의 망간을 담지하여 기준 담체와 비교 담체에 대한 산화 반응 활성을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 나타난 바와 같이 다양한 담체에 담지 시킨 경우, 200°C의 온도 영역에서 톨루엔의 산화 반응 활성이 거의 나타나지 않는 것을 확인할 수가 있었다. 그러나 반응 온

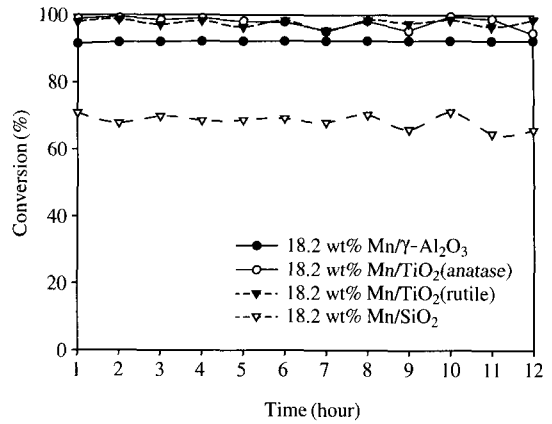


Fig. 4. Effect of various support over 18.2 wt% manganese oxide catalysts at 300°C, reaction condition: catalyst weight = 0.1 g; toluene concentration = 100 ppm in air; total flow rate = 50 mL/min, GHSV = 30000 L/gcat/h⁻¹.

도가 상승하면서 산화 반응 활성이 급격하게 증가하였으며, 18.2 wt% Mn/TiO_2 (anatase)의 경우 260°C 이상의 온도 영역에서는 기준 담체에 담지한 망간 산화물 촉매보다 약 10% 정도 산화 반응 활성이 더 뛰어났다.

다양한 담체에 대하여 톨루엔 촉매 산화 반응을 비교한 결과 다음과 같은 순서 18.2 wt% Mn/TiO_2 (rutile) > 18.2 wt% $\text{Mn/\gamma-Al}_2\text{O}_3$ > 18.2 wt% Mn/TiO_2 (anatase) > 18.2 wt% Mn/SiO_2 로 나타남을 알 수 있었다. 또한 고온 영역으로 갈수록 18.2 wt% Mn/SiO_2 를 제외한 나머지 촉매는 기준 촉매와 산화 반응 활성이 거의 동일함을 알 수가 있었다. Liu *et al.* (2001)의 보고에서도 chlorobenzene과 o-Dichlorobenzene을 대상으로 담체별로 비교한 결과 다음과 같은 순서로 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ > $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ > $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ (Mn loading, 3.2 wt%) 산화 반응을 보여주었다. TiO_2 (anatase), SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 지지체에 대하여 Mn-oxide를 담지하여 톨루엔의 산화 반응 활성에 대하여 실험한 Larsson *et al.* (1997)은 TiO_2 > $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ > SiO_2 의 순서로 활성이 나타남을 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 경제적인 측면을 고려하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 담체로 선정하였다.

그림 4는 300°C의 일정한 온도에서 망간 산화물의 담지량을 18.2 wt%로 고정하여 시간에 대한 산화

반응 활성 변화를 나타내었다. 담체가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 인 경우 시간에 대한 산화 반응 활성의 변화가 거의 없음을 알 수 있었으며, TiO_2 (anatase, rutile)와 SiO_2 는 oscillation 현상이 관찰되었다. 산화 반응에 있어 산소에 의해 산화되고 탄화수소에 의해 환원되면서 순환하는 금속은 작고 큰 활성에 의해 oscillation 현상을 일으키는 것으로 보고되어 있다(Tsou *et al.*, 2004).

3.2 전구체의 종류에 따른 톨루엔의 산화 반응 활성

전구체에 대한 영향을 알아보기 위하여 기준 촉매로 사용된 nitrate 망간 전구체 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)를 Chloride ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)와 Sulfate ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 망간 전구체와 비교 실험한 결과를 그림 5에 나타내었다. 촉매 제조 조건은 기준촉매의 조건과 동일하게 하였다.

그림 5에서 나타난 바와 같이 망간의 전구체에 따라 톨루엔 산화 반응 활성에 있어 차이가 나타나는 것을 알 수 있다. Chloride와 sulfate 전구체의 경우 nitrate 망간 전구체의 산화 반응 활성에 비해 현저히 감소함을 볼 수 있다. 이는 chloride와 sulfate 전구체 촉매의 경우 화학적으로 다른 형태의 화합물로 형성되어 산화 반응 활성에 결정적인 역할을 하는 담체

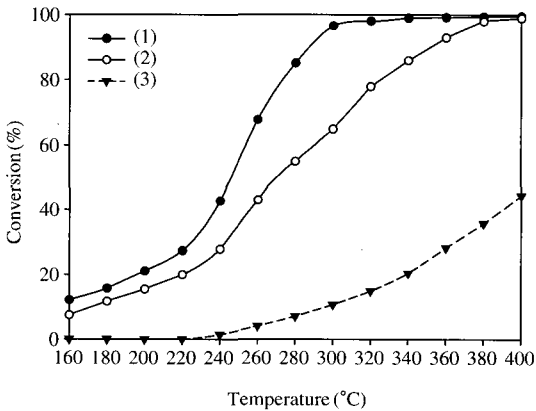


Fig. 5. The conversion as a function of temperature over 18.2 wt% $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared from various precursor, reaction condition: catalyst weight = 0.1 g; toluene concentration = 100 ppm in air; total flow rate = 50 mL/min, GHSV = 30000 L/gcat/h⁻¹, (1) 18.2 wt% Mn(nitrate)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (2) 18.2 wt% Mn(chloride)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (3) 18.2 wt% Mn(sulfate)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

표면위의 망간 산화물의 활성점을 차폐하는 것으로 생각되기 때문에 산화 반응 활성에 있어 급격한 감소를 나타낸 것으로 판단된다. 이러한 현상은 그림 6의 반응 전 18.2 wt% $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nitrate, chloride와 sulfate 전구체의 XRD pattern에서 나타난 결정상에서 잘 보여주고 있다. Chloride 전구체 촉매의 경우 활성점인 Mn_2O_3 결정이 존재함을 볼 수 있었으나 sulfate 전구체 촉매는 Mn_2O_3 의 결정성이 관찰되지

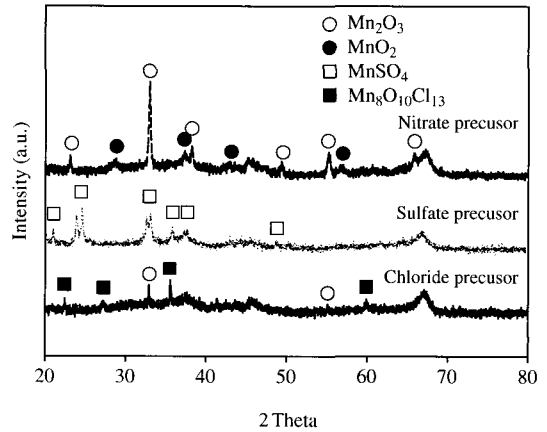


Fig. 6. XRD pattern of 18.2 wt% manganese oxide catalyst prepared from Mn nitrate, sulfate and chloride before reaction.

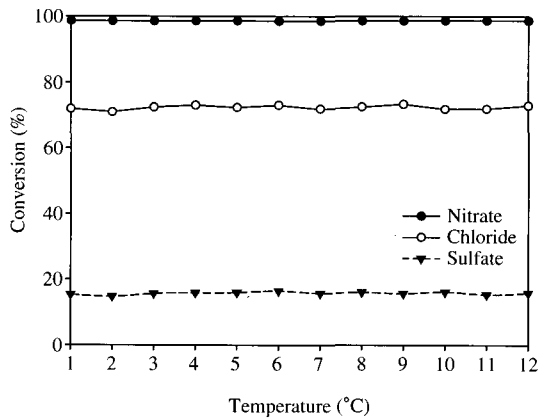


Fig. 7. Effect of various precursor over 18.2 wt% manganese oxide catalysts at 300°C, reaction condition: catalyst weight = 0.1 g; toluene concentration = 100 ppm in air; total flow rate = 50 mL/min, GHSV = 30000 L/gcat/h⁻¹.

않았다. 또한 촉매에 잔존하는 Cl, S와 Mn의 결합에 의한 chloride manganese oxide peak와 sulfuric manganese oxide peak 들도 관찰되었다.

그림 7은 300°C의 일정한 온도에서 망간 산화물의 담지량을 18.2 wt%로 고정하여 시간에 대한 산화 반응 활성 변화를 나타내었다. 전구체의 종류에 따른 oscillation 현상은 관찰되지 않았으며, 시간에 대한 산화 반응 활성의 변화도 거의 없음을 알 수 있었다.

3.3 담체와 전구체의 톨루엔 H₂-TPR 특성

톨루엔을 산화시키기 위해서는 촉매의 환원 특성이 매우 중요하므로 담체와 전구체에 따른 망간 산화물 촉매의 H₂-TPR (승온환원) 특성을 살펴보았다. 그림 8에 나타난 바와 같이, 담체에 따라 환원이 시작되는 온도의 차이가 매우 큰 것을 알 수 있다.

모든 담체는 반응온도 350~700°C에서 2~3개의 뚜렷한 환원 피크가 나타남을 알 수 있었다. 18.2 wt% Mn/γ-Al₂O₃ 전구체의 경우 가장 먼저 저온에서 환원이 시작되었는데 첫 번째 피크는 MnO₂에서 Mn₂O₃로 환원되었음을 의미하며, 두 번째 피크와 세 번째 피크는 Mn₃O₄, MnO로 환원되었음을 의미한다. (Stobbe *et al.*, 1999) 또한 H₂ 소모량도 가장 큰 것을 알 수 있었다. TiO₂와 SiO₂는 γ-Al₂O₃에 비해 전체적으로 고온 쪽에서 환원 피크가 관찰되는 것을 볼 수 있었다.

Liu *et al.* (2001)은 20°C/min의 승온 속도로 10% H₂/Ar balance 분위기에서 30 mL/min 흘려주면서 MnOx/Al₂O₃, MnOx/TiO₂와 MnOx/SiO₂에 대한 TPR 결과에서 Mn₂O₃의 환원 피크가 관찰된다고 하였으며, MnOx/TiO₂의 경우, H₂ 소모량이 MnOx/Al₂O₃ 소모량보다 2배나 많았는데, 이는 MnOx/TiO₂의 산화/환원특성이 매우 우수하기 때문이라고 보고 하였다. 또한 MnOx/Al₂O₃ 촉매가 MnOx/TiO₂보다 절반 정도의 H₂ 소모량을 보이는 것을 MnOx와 Al₂O₃ 사이가 강하게 결합되어 있기 때문이라고 보고하였다. Chen *et al.* (2003)의 실험에서도 다양한 담체에 10% Mn을 담지한 경우 MnO₂에서 Mn₂O₃/Mn₃O₄ 그리고 MnO로 이동하는 2개의 환원피크가 나타난다고 하였다.

전구물질에 따른 환원특성을 그림 9에 나타내었다. 500°C 이하에서 Sulfate 전구체의 환원 능력은 거의 보이지 않았으며, chloride 전구체는 450°C 부근에서 maximum을 갖는 첫 번째 피크가 관찰되었다. 반면

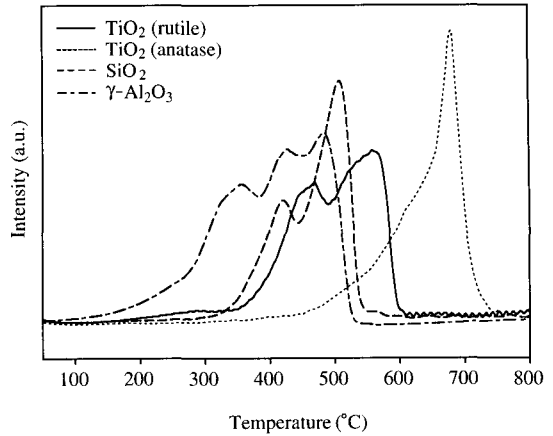


Fig. 8. TPR profile for various supports by loading with 18.2 wt% Mn.

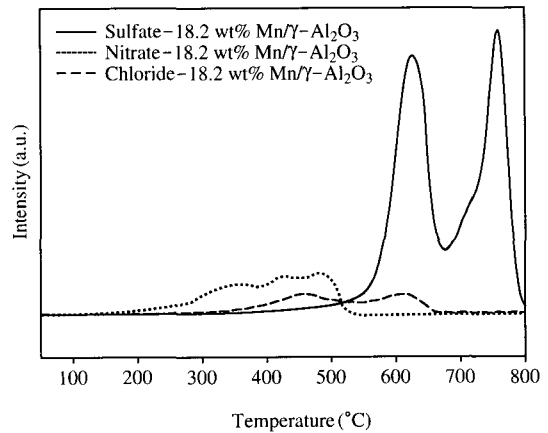


Fig. 9. TPR profile for various precursors by loading with 18.2 wt% Mn.

nitrate전구체는 100°C부터 환원이 시작되어 350°C에서 첫 번째 피크를 나타내어 환원 능력이 가장 우수함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 그림 5의 톨루엔 산화반응이 촉매의 환원 능력에 의해 결정되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기용제로 많이 사용되는 톨루엔을 대상으로 다가의 금속 산화물인 망간 산화물 촉

매를 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 (anatase, rutile), SiO_2 의 담체와 제조하여 톨루엔 산화 활성 반응, 시간에 대한 내구성, 그리고 XRD, TPR 특성을 분석하였다. 또한 망간 산화물의 전구물질을 변화시켜 산화 반응에 영향을 미치는 인자들과의 상관성을 알아보려고 하였으며, 이에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 다양한 담체에 대하여 산화 반응 활성을 비교한 결과 다음과 같은 순서로 $18.2\text{ wt\% Mn/TiO}_2$ (rutile) $> 18.2\text{ wt\% Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 18.2\text{ wt\% Mn/TiO}_2$ (anatase) $> 18.2\text{ wt\% Mn/SiO}_2$ 로 나타남을 알 수 있었다. 또한 300°C 의 일정한 온도에서 망간 산화물의 담지량을 18.2 wt\% 로 고정하여 시간에 대한 톨루엔 촉매 산화 반응을 살펴본 결과 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체인 경우 시간에 대한 톨루엔 촉매 산화 반응의 변화가 거의 없음을 알 수 있었으며, TiO_2 (anatase, rutile)와 SiO_2 는 oscillation 현상이 관찰되었다. 또한 H_2 -TPR 결과 $18.2\text{ wt\% Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 망간 산화물 촉매가 먼저 환원이 시작되었다.

2. Chloride와 sulfate 전구체의 경우 nitrate 망간 전구체에 비해 톨루엔 산화 반응 활성이 현저히 감소함을 볼 수 있다. 이는 chloride와 sulfate 전구체 촉매의 경우 화학적으로 다른 형태의 화합물이 담체 표면위에 형성되어 망간 산화물의 활성점을 차폐하는 것으로 생각되기 때문에 산화 반응 활성에 있어 급격한 감소를 나타낸 것으로 판단된다.

3. $18.2\text{ wt\% Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nitrate, chloride와 sulfate 전구체의 XRD pattern 결과 chloride 전구체 촉매의 경우 활성점인 Mn_2O_3 결정이 존재함을 볼 수 있었으나 sulfate 전구체 촉매는 Mn_2O_3 의 결정성이 관찰되지 않았으며 촉매에 잔존하는 Cl, S와 Mn의 결합에 의한 chloride manganese oxide peak와 sulfuric manganese oxide peak들도 관찰되었다. 또한 H_2 -TPR 결과 nitrate전구체는 환원 능력이 가장 우수함을 확인 할 수 있었으며 이러한 결과는 톨루엔 산화 반응이 촉매의 환원 능력에 의해 결정되는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 시행한 지역전략산업 석·박사 연구 인력 양성사업비에 의해 수행된 것이다.

니다. 연구비를 지원해 준 한국산업 기술재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Alvarez-Galvan, M.C., V.A. de la Pena O'Shea, J.L.G. Fierro, and P.L. Arias (2003) Alumina-supported manganese and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion, *Catalysis Communication*, 4, 223-228.

Centeno, M.A., M. Paulis, M. Montes, and J.A. Odriozola (2002) Catalytic combustion of volatile organic compounds on $\text{Au/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 234, 65-78.

Chen, A., H. Xu, Y. Yue, W. Hua, W. Shen, Z. Gao (2003) Support effect in hydrogenation of methyl benzoate over supported manganese oxide catalysts, *J. Molecular Catalysis A: Chemistry*, 203, 299-306.

Einaga, H. and S. Futamura (2004) Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides, *J. Catalysis*, 227, 304-305.

Ferreira, R.S.G., P.G.P. de Oliveira, and F.B. Noronha (2004) Characterization and catalytic activity of $\text{Pd/V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts on benzene total oxidation, *Applied Catalysis B: Environ.*, 50, 243-249.

Ferreira, R.S.G., P.G.P. de Oliveira, and F.B. Noronha (2001) The effect of the nature of vanadium species on benzene total oxidation, *Applied Catalysis B: Environ.* 29(4), 275-283.

Jeong, J.Y., K. Sekiguchi, W. Lee, and K. Sakamoto (2004) Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO_2 photoirradiated by an ozone-producing UV lamp : decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates, *J. Photo & Photo. A : Chem.* 169, 277-285.

Kim, S.C. (2002) The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide, *J. Hazardous Materials*, 91, 285-299.

Kundakov, L.J. and M. Flytzani-Stephanopoulos (1998) Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems, *Applied Catalysis A: General* 171, 13-29.

Larsson, P.O., H. Berggren, A. Andersson, and O. Augustsson (1997) Supported metal oxides for catalytic combustion of CO and VOCs emissions: preparation of

- titania overlayers on a macroporous support, *Catalysis Today* 35, 137-144.
- Liu, Y., M. Luo, Z. Wei, Q. Xin, P. Ying, and C. Li (2001) Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environ.*, 29, 61-67.
- Liu, Y., Z. Wei, Z. Feng, M. Luo, P. Ying, and C. Li (2001) Oxidative Destruction of Chlorobenzene and o-Dichlorobenzene on a Highly Active Catalyst: MnOx/TiO₂-Al₂O₃, *J. Catalysis* 202, 200-204.
- Luo, M.F., X.X. Yuan, and X.M. Zheng (1998) Catalyst characterization and activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds, *Applied Catalysis A: General* 175, 121-129.
- Noordally, E., J.R. Richmond, and S.F. Tahir (1993) Destruction of Volatile Organic Compounds by catalytic oxidation, *Catalysis Today*, 17, 359-366.
- Qi, G. and R.T. Yang (2003) Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH₃ over MnOx-CeO₂ catalyst, *J. Catalysis*, 217, 434-441.
- Robert, J.F., K. Jordan, M. Lampert, C. Hobson, and E.M. Waterman (1995) Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effect, *Applied Catalysis B: Environ.*, 6, 263-270.
- Ronald, M.H., R.J. Farrauto, and S.T. Gulati (2002) Catalytic air pollution control; Commercial Technology 2nd Ed., Wiley interscience., 282pp.
- Rudy, E.N. and L.A. Carrol (1993) Select the best VOC control strategy, *chemical engineering progress*, 89, 28-35.
- Silva, A.M.T., R.R.N. Marques, and R.M. Quinta-Ferreira (2004) Catalysts based in cerium oxide for wet oxidation of acrylic acid in the prevention of environmental risks, *Applied Catalysis B: Environ.*, 47, 269-279.
- Skoglundh, M.L., O. Lowendahl, and J.E. Ottersted (1991) Combinations of platinum and palladium on alumina supports as oxidation catalysts, *Applied Catalysis*, 77, 9-20.
- Spivey, J.J. (1987) Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2165-2180.
- Stobbe, E.R., B.A. deBoer, and J.W. Geus (1999) The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, *Catalysis Today*, 47, 161-167.
- Tsou, J., P.M.M. Guisnet, J.J.M. Orfao, and J.L. Figueiredo (2004) Catalytic oxidation of volatile organic compounds: Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts, *Applied Catalysis B: Environ.*, 57, 117-123.
- Tsou, J., L. Pinard, P. Magnoux, J.L. Figueiredo, and M. Guisnet (2003) Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs): Oxidation of o-xylene over Pt/HBEA catalysts, *Applied Catalysis B: Environ.*, 46, 371-379.
- Tsou, J., P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Orfao, and J.L. Figueiredo (2004) Oscillations in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds, *J. Catalysis*, 225, 147-154.
- Wu, X., L. Xu, and D. Weng (2004) The thermal stability and catalytic performance of Ce-Zr promoted Rh-Pd/ γ -Al₂O₃ automotive catalysts, *Applied Surface Science*, 221, 375-383.