

톨루엔 산화에 의한 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매의 특성고찰

김혜진·최성우·이창섭*
계명대학교 환경과학과 · 계명대학교 화학과
(2005년 1월 21일 접수; 2005년 6월 22일 채택)

The investigation of characteristics of CuOx/SnO₂-ZrO₂ catalysts for toluene oxidation

Hye-Jin Kim, Sung-Woo Choi and Chang-Soep Lee*

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

*Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Manuscript received 21 January, 2005; accepted 22 June, 2005)

Catalytic combustion of toluene was investigated on CuOx/SnO₂-ZrO₂, CuOx/SnO₂, CuOx/ZrO₂ catalysts prepared by impregnation. Characteristics of catalysts loaded on binary support and single support were observed by TPR, TPO, XRD, XPS techniques. The results on catalytic combustion showed that binary supports improve the activity of copper in the combustion of toluene. The reason for high catalytic activity on toluene combustion of CuOx/SnO₂-ZrO₂ catalyst was ascribed to oxidation-reduction activity at low temperatures and stability of oxidation state after reduction.

Key Words : Toluene, Oxidation, Copper, TPR, TPO, XPS

1. 서론

휘발성 유기 화합물(Volatile organic compounds, VOCs)은 중요한 대기오염 물질로 대기 중에 쉽게 휘발되며 오존의 전구체로서 질소산화물과 함께 광화학 스모그의 주요 원인이 된다¹⁾. 이러한 VOCs의 분해를 위해 여러 가지 기술들이 개발되어 있으며, 그 중 소각법과 촉매산화법이 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 소각법은 과도한 열을 필요로 하므로 운전비용이 많이 드는 반면, 촉매 산화법은 낮은 온도 범위에서 운전되므로 경제적인 방법이라 할 수 있다. 이러한 VOCs의 촉매산화에 사용되는 촉매로는 palladium, platinum, rhodium 등의 귀금속 촉매와 copper, chromium, manganese 등의 전이금속 촉매가 있다²⁾. 이 중 귀금속 촉매를 이용한 VOCs의 분해 반응은 성공적으로 운영되고 있으며 그 중 일부는 상업화 되어 있다³⁾. 그러나 귀금속 촉매는 고가의 운영비용이 요구되므로 최근 전이금속류에 대

한 연구가 많이 이루어지고 있다⁴⁾. 그 중 CuO/Al₂O₃ 촉매는 Kim⁴⁾과 Wang⁵⁾의 연구를 통해 다른 전이금속류에 비해 활성이 뛰어난 것이 입증되었으며 최근 들어 다양한 지지체를 이용한 촉매 연구가 많이 이루어지고 있다. Scire⁶⁾는 Cu/Fe₂O₃ 촉매를 사용한 Toluene 반응에 대하여 보고 하였으며, Kikuchi⁷⁾는 honeycomb에 SnO₂, Pd를 차례로 코팅한 촉매가 VOCs에 대하여 뛰어난 산화력을 보여 준다고 보고 하였다. Choudhary^{8,9)}의 논문에서는 ZrO₂를 지지체로 하여 전이금속류를 담지 시켜 VOCs의 촉매 산화반응을 조사 하였으며, ZrO₂ 지지체를 변형 시켜 Cu 촉매를 제조¹⁰⁾하여 Toluene의 분해 반응에 관한 연구도 보고되었다. Okumura¹¹⁾는 Toluene 분해 반응에 있어서 지지체의 변화에 따른 촉매의 표면 산화수의 변화를 보고하였다. 이처럼 저가로 저온 영역에서 운영될 수 있는 새로운 촉매 개발을 위하여 혼합 지지체와 새롭게 고안된 지지체의 촉매활성과 표면 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다^{12,13)}.

본 논문에서는 SnO₂, ZrO₂를 지지체로 사용하여 전이금속류 중 촉매활성이 뛰어난 Cu를 담지 시켜 Toluene 분해 반응을 조사하였으며, TPR, TPO, XRD, XPS 분석을 통하여 이성분 지지체의 특성을

Corresponding Author : Sung-Woo Choi, Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone: +82-53-580-5323
E-mail: swchoi@kmu.ac.kr

알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

촉매제조는 함침법(impregnation) 방법으로 제조하였다. 입도 분포 150mesh 이하의 Aldrich사의 SnO₂, ZrO₂, SnO₂:ZrO₂(1:1) 지지체에 Cu(NO₃)₂·3H₂O를 전구체로 사용하여 질량비 5%Cu 전구물을 증류수에 녹인 후 지지체를 넣어 70℃에서 1h 동안 교반시킨 후 회전 증발기에서 수분을 대부분 증발시키고 건조기에서 110℃, 12h 동안 건조시켜 150mesh 이하로 분쇄한 후 500℃에서 4h 동안 소성하여 촉매를 제조하였다.

2.2. 실험방법

촉매 반응 실험을 위하여 반응기 입구 1/2 inch, 출구 1/4 inch, 길이 20 cm인 U-type quartz tube를 사용하였으며 quartz wool를 봉입하여 촉매층을 지지할 수 있도록 하였다. 반응물은 200 ppm Toluene/N₂ balance, O₂, N₂ gas로써 mass flow controller (Brooks MFC 5850E)를 사용하여, 총 유량 및 농도는 50ml/min, 100ppm Toluene, 21% O₂로 조절하고 공간속도(GHSV) 30,000h⁻¹ 조건에서 실험하였다. 반응기 온도는 Temp. controller를 이용하여 160~400℃ 범위에서 20℃ 간격으로 각 온도마다 1hr 동안 안정화 시킨 후 시료를 분석 하였다. 반응 전후의 Toluene 농도는 GC-FID(HP-6890GC, HP-624 capillary column, Film Thickness: 1.8 μm)를 사용하여 측정하였으며, 전환율은 다음 (1)식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Conversion} = \frac{\text{Inlet}_{\text{toluene}} - \text{Outlet}_{\text{toluene}}}{\text{Inlet}_{\text{toluene}}} \times 100$$

촉매의 산화 환원 특성을 알아보기 위하여 승온 환원실험(Temperature program reduction, H₂-TPR) 및 승온산화실험(Temperature program oxidation, O₂-TPO)을 수행하였다. U-type quartz tube를 장착한 Autochem 2,910(Micromeritics Inc.)을 사용하여 H₂의 소모량과 O₂의 소모량을 TCD 검출기로 분석하였다. TPR 실험은 0.1g의 촉매를 넣고 500℃에서 1hr 동안 O₂로 전처리한 다음 10%H₂/Ar 가스를 10ml/min의 유속으로 흘려주면서 5℃/min의 승온속도로 상온에서부터 500℃까지 H₂의 소모량을 측정하였다. TPO 실험은 TPR 실험을 종료한 시료에 대하여 1.98%O₂/He 가스하에서 역시 상온에서 500℃까지 5℃/min의 속도로 승온 시키면서 산소의 소모량을 측정하였다.

촉매의 표면 구조를 조사하기 위하여 XRD analyzer를 사용하였다. 분석조건은 Cu target을 사용하여 scanning 범위(2θ)를 20~80°로 하였다.

혼합된 지지체와 단일지지체의 반응 전·후 촉매 표면의 산화 상태를 살펴보기 위하여 한국 기초과학 연구소의 VG-Scientific ESCALAB 250 spectrometer 장비로 Al Kα X-ray source를 사용하여 XPS 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Toluene 분해특성

단일 지지체와 혼합 지지체에 Cu를 담지시켜 제조된 촉매에서의 Toluene 분해반응을 160~400℃ 사이의 온도 범위에서 조사하였다. 그 결과 혼합지지체에 Cu를 담지 시킨 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매가 가장 낮은 온도에서 Toluene 분해 효율을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매의 경우 반응효율을 보면 340℃에서 거의 완전 분해가 이루어졌으며, CuOx/SnO₂와 CuOx/ZrO₂는 400℃에서 97.5%의 효율을 나타내었다. 160~220℃ 사이의 저온에서는 CuOx/SnO₂ 촉매의 Toluene 분해 반응 효율이 CuOx/SnO₂-ZrO₂와 비슷한 경향을 보였으나 320℃ 이상에서는 CuOx/ZrO₂의 반응 효율과 유사한 경향을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 저온에서 SnO₂가 함유된 촉매에서 Toluene 분해 효율이 높게 나타나는 것은 SnO₂가 ZrO₂보다는 저온에서 흡착성이 강하기 때문인 것으로 생각된다. 다양한 지지체에 Pd를 담지시켜 Toluene 분해반응을 조사한 Okumura¹¹⁾의 논문에서는 ZrO₂를 지지체로 사용하였을 때 Toluene

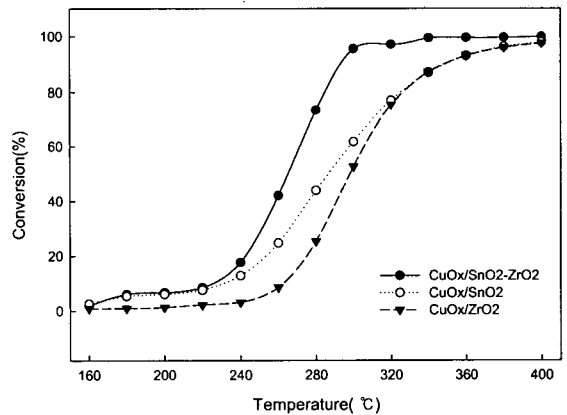


Fig. 1. Catalytic activity of CuOx/SnO₂-ZrO₂, CuOx/SnO₂, CuOx/ZrO₂. [Reaction conditions: Toluene concentration=100ppm; O₂ concentration=21%; Total volume=50ml/min; GHSV=30,000h⁻¹]

분해 효율이 가장 뛰어난 것으로 보고 되었으나 Cu를 담지시킨 본 연구에서는 ZrO₂보다는 SnO₂에서 반응 효율이 다소 높음을 알 수 있었다.

시간 경과에 따른 촉매의 활성을 조사하기 위하여 CuOx/SnO₂-ZrO₂의 완전 분해 영역인 340°C에서 20hr 동안 Toluene 반응효율을 살펴보았다. 그 결과는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매는 99% 이상, CuOx/SnO₂ 촉매는 88%의 효율을 계속 유지함을 확인 할 수 있었으나 CuOx/ZrO₂는 시간이 흐를수록 87%에서 85%로 효율이 다소 감소하는 것을 볼 수 있었다.

3.2. 촉매 특성 분석

Toluene을 산화시키기 위해서는 촉매의 산화·환원특성이 중요한 역할을 하므로 500°C에서 촉매를 O₂로 전 처리하여 촉매의 H₂ 환원 특성을 알아보았다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 120-270°C 온도범위에

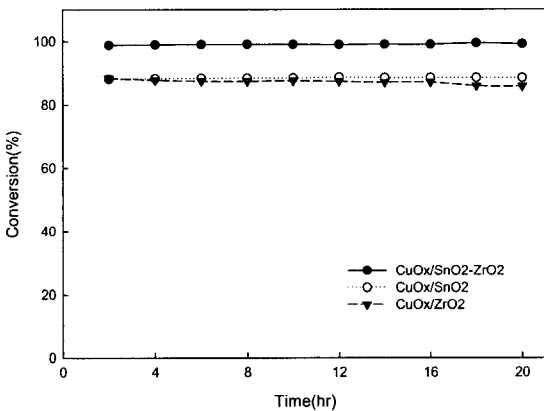


Fig. 2. Long-term stability of Toluene 100ppm over CuOx/SnO₂-ZrO₂, CuOx/SnO₂ and CuOx/ZrO₂ at 340°C for 20hr.

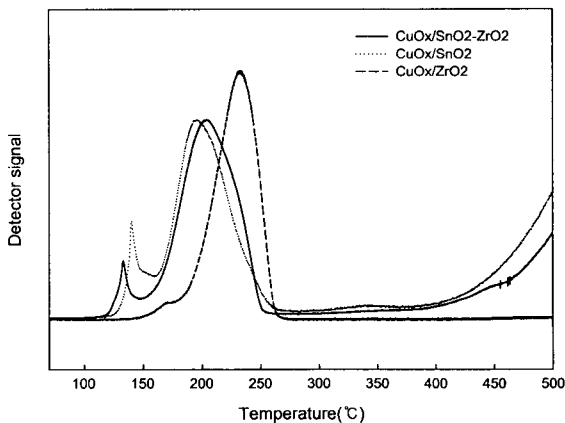


Fig. 3. TPR profiles of CuOx/SnO₂-ZrO₂, CuOx/SnO₂ and CuOx/ZrO₂ catalysts.

서 두 개의 환원 피크를 나타내었다. 이 중 LTP (low-temperature peak)는 CuO→Cu₂O, HTP(high-temperature peak)는 Cu₂O→Cu 환원 과정으로 진행됨을 의미한다. CuOx/SnO₂-ZrO₂, CuOx/SnO₂, CuOx/ZrO₂는 각각 133°C, 140°C, 170°C 부근에서 LTP가 나타나고 205°C, 195°C, 232°C 부근에서 HTP가 나타났다. 이러한 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매의 저온 환원 피크는 Toluene 분해 반응이 산화 환원에 기인하는 것을 의미한다. 또한 SnO₂와 ZrO₂의 상호 작용으로 인하여 환원피크가 저온으로 이동한 것으로 생각되며 이러한 저온 환원피크가 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매의 활성에 관련된 것으로 추정할 수 있다. 반면에 CuOx/ZrO₂의 LTP는 상대적으로 아주 약하게 나타나고 있는데, 이는 표면 산소종이 금속과 매우 강한 결합을 이루고 있기 때문에 copper oxide에도 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Toluene을 산화 분해하기 위해서는 촉매의 산화 환원 사이클이 원활하게 이루어져야 하므로 촉매의 환원 특성뿐만 아니라 산화 특성도 매우 중요하다. Fig. 4는 환원된 촉매를 다시 1.98%O₂/He으로 산화하여 승온 산화 실험 결과를 나타내고 있다. CuOx/SnO₂-ZrO₂, CuOx/SnO₂ 촉매는 200°C 부근에서, CuOx/ZrO₂ 촉매는 220°C 부근에서 LTP를 확인 할 수 있으며 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매의 산화 피크가 CuOx/SnO₂의 산화 피크보다 큰 값을 가짐을 확인할 수 있다. 따라서 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매가 저온에서 산화 능력이 크기 때문에 Toluene 산화 분해 반응을 하면서 환원된 촉매가 기상의 산소를 흡수하여 격자 산소로 전환 시키는 능력이 우수한 것으로 생각된다.

이상의 산화 환원 실험을 통해 톨루엔 산화 반응은 촉매의 산화 환원 특성에 의존하는 것으로 사료

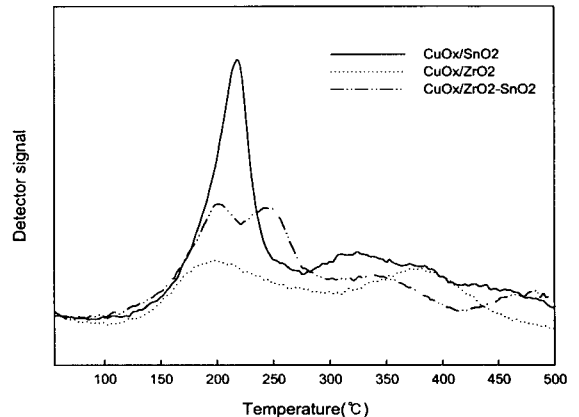


Fig. 4. TPO profiles of CuOx/SnO₂-ZrO₂, CuOx/SnO₂ and CuOx/ZrO₂ catalysts.

된다. 김¹⁴⁾의 논문에서도 낮은 반응온도에서 α -자일렌의 전환율이 높게 나타난 촉매의 환원 및 산화 피크가 비교적 낮은 온도에서 나타나는 것으로 발표하였다. 또한 혼합지지체의 경우 단일지지체보다 촉매 표면 산소를 내 줄 수 있는 능력이 높으며 산소를 받아들일 수 있는 능력 또한 우수함을 확인하였다. Chary¹⁵⁾의 연구에서도 단일지지체 보다 혼합지지체의 산소 화학흡착 능력과 분산도가 우수하며, 톨루엔 전환율 또한 우수한 것으로 발표되었다.

Fig. 5는 단일 지지체와 혼합 지지체에 copper를 담지 시킨 촉매의 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. 모든 촉매에서 copper의 결정상을 나타내는 특성 봉우리들이 나타나지 않는데 이는 copper가 지지체의 표면에서 미세한 입자 크기로 고르게 분포되어 있음을 의미하며, 이와 같은 결과는 Kim⁴⁾과 Wang⁵⁾의 논문에서 보고된 바와 같이 5% 이하의 담지량은 XRD 특성 피크가 나타나지 않는다는 결과와 일치한다. CuOx/ZrO₂ 촉매에서는 ZrO₂, CuOx/SnO₂ 촉매에서는 SnO₂의 피크만 나타나고 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매에서는 SnO₂의 피크가 0.02° 왼쪽으로 이동되면서 intensity가 약간 줄어드는 경향을 보였고, ZrO₂의 피크는 이동되지 않았지만 intensity가 절반 이상 감소하는 경향을 보였다. 이는 copper oxide와 SnO₂, ZrO₂ 지지체와의 상호 작용이 강화되어 ZrO₂

의 intensity 감소가 촉매 활성을 높이는 데¹⁶⁾ 기여한 것으로 사료된다.

단일 지지체와 혼합 지지체에 따른 copper의 반응 전·후 산화 상태의 변화를 알아보기 위하여 CuOx/SnO₂-ZrO₂, CuOx/SnO₂, CuOx/ZrO₂ 촉매를 XPS로 비교 분석하여 Table 1과 Fig. 6-8에 나타내었다. 반응 전의 XPS 분석 결과, copper 2p 영역 maximum peak binding energy가 CuOx/SnO₂-ZrO₂, CuOx/SnO₂ 촉매에서는 각각 932.4eV, 932.6eV으로 Cu(I)로 존재하고 CuOx/ZrO₂ 촉매의 경우 933.8 eV로 Cu(II)로 존재하는 것으로 나타났다. 반응 후 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매에서는 932.35eV, CuOx/SnO₂ 촉매에서는 932.15eV, CuOx/ZrO₂ 촉매의 경우 933.1eV로 모두 Cu(I)로 존재하는 것으로 나타났다. 촉매 반응 전후의 copper의 binding energy 변화량을 비교해보면, CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매는 932.4 eV에서

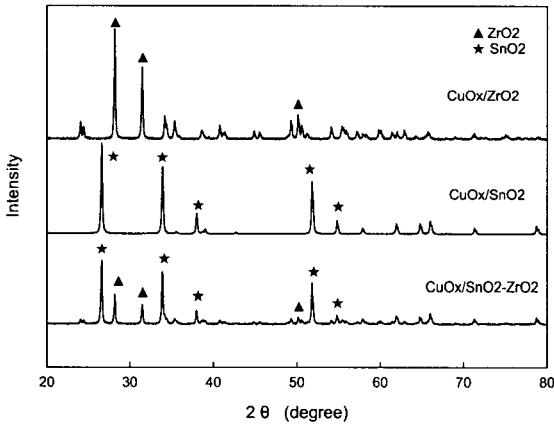


Fig. 5. XRD patterns of CuOx/SnO₂-ZrO₂, CuOx/SnO₂ and CuOx/ZrO₂ catalysts.

Table 1. Binding energies of Cu 2p_{3/2} for fresh and used catalysts

	Binding energies of Cu 2p _{3/2} (eV)		
	CuOx/SnO ₂ -ZrO ₂	CuOx/SnO ₂	CuOx/ZrO ₂
Fresh	932.40	932.60	933.80
Used	932.35	932.15	933.10

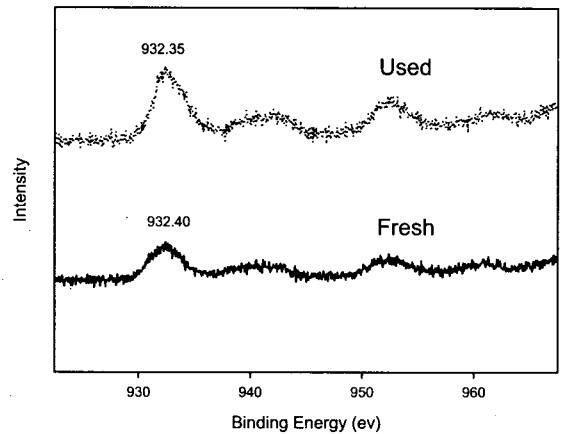


Fig. 6. XPS spectra of Cu 2p_{3/2} for fresh and used CuOx/SnO₂-ZrO₂ catalysts.

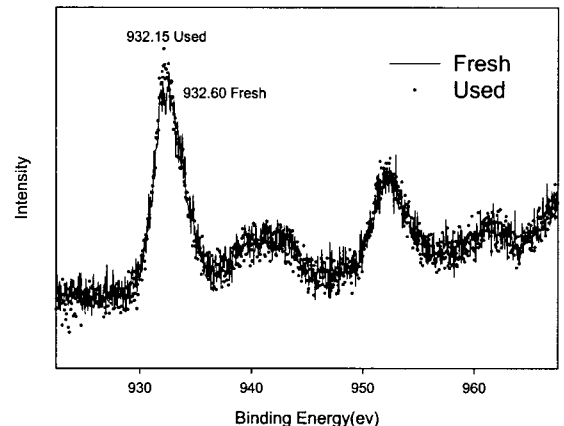


Fig. 7. XPS spectra of Cu 2p_{3/2} for fresh and used CuOx/SnO₂ catalysts.

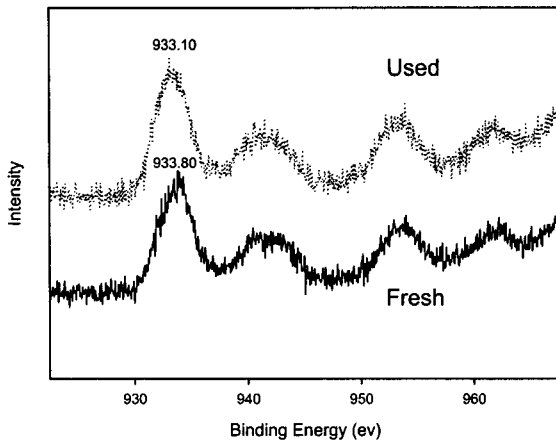


Fig. 8. XPS spectra of Cu 2p_{3/2} for fresh and used CuOx/ZrO₂ catalysts.

932.35eV로 0.05eV로 감소하였으며, CuOx/ SnO₂ 촉매는 932.6eV에서 932.15eV로 0.45eV, CuOx/ ZrO₂ 촉매는 933.8eV에서 933.1eV 로 0.7eV 감소하였다. 이러한 결과를 통해 Toluene 산화 분해 반응 후 촉매 표면이 환원됨을 확인 할 수 있었으며 binding energy 변화량이 낮은 촉매 즉 촉매 표면의 환원 정도가 낮은 촉매에서 Toluene 활성이 뛰어난 것을 볼 수 있었다. 톨루엔을 산화시키기 위해서는 촉매의 표면이 충분히 산화되어 있어야 하며, 톨루엔 산화 반응 시 격자산소를 쉽게 내어 줄 수 있어야 하므로, 표면이 충분히 산화된 상태인 binding energy가 높은 상태일 때 그리고 반응 후에도 기상 산소에 의해 촉매 표면이 즉시 산화되어 binding energy를 유지할 수 있는 촉매일 때 톨루엔 산화 능력이 증진될 수 있는 것으로 사료된다. 따라서 혼합 지지체를 사용할 경우 반응 후 copper의 산화 상태가 거의 변하지 않은 것을 확인 할 수 있었으므로, 이러한 현상이 촉매 활성을 높일 수 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

SnO₂, ZrO₂의 단일 지지체와 혼합 지지체에 copper를 담지시켜 제조된 촉매에서의 Toluene 분해반응 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) SnO₂와 ZrO₂를 혼합시켜 copper를 담지시킨 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매의 Toluene 분해 효율이 가장 높았으며 시간 경과에 따른 촉매 활성이 안정하게 유지됨을 확인할 수 있었다.
- 2) TPR/TPO 실험 결과 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매가 다른 촉매보다 저온에서의 산화 환원 능력이 우수함을 알 수 있었다.
- 3) XRD 분석 결과 copper가 결정상으로 존재하기

보다는 지지체의 표면에 고르게 분산되어 있음을 알 수 있었으며, SnO₂와 ZrO₂의 혼합으로 인해 ZrO₂와 SnO₂의 intensity 감소 현상을 볼 수 있었다.

- 4) XPS 결과 반응 전후 CuOx/SnO₂-ZrO₂ 촉매의 산화 상태가 거의 변하지 않았음을 확인 할 수 있었는데, 혼합 지지체 사용으로 환원된 촉매가 재 산화되는 능력이 뛰어나 높은 활성을 나타낸 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국 산업 기술 재단의 지역 혁신 석·박사 인력 양성 사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 백성욱, 김기현, 손동현, 1998, 대기환경과 휘발성 유기화합물질, 대기환경보전학회, 1-8.
- 2) Spivey, J. J., 1987, Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2165-2180.
- 3) Kim, S. K., Y. D. Jun, D. C. Kim and K. E. Jeong, 2004, Low-temperature deactivation and oxidation stste of Pd/γ-Al₂O₃ catalysts for total oxidation of n-hexane, Catalysis Today, 93(95), 149-154.
- 4) Kim, S. C., 2002, The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide, Journal of Hazardous Materials, B91, 285-299.
- 5) Wang, C. H., 2004, Al₂O₃-supported transition-metal oxide catalysts for catalytic incineration of toluene, Chemosphere, 55, 11-17.
- 6) Scire, S., S. Minico, C. Crisafulli and S. Galvagno, 2001, Catalytic combustion of valatile organic compounds over group IB metal catalysts on Fe₂O₃, Catalysis Communication, 2, 229-232.
- 7) Kikuchi, R., S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerstrom, Y. Ozawa and K. Eguchi, 2003, Catalytic activity of oxide-supported Pd catalysts on a honeycomb for low-temperature mathane oxidation, Applied catalysis, 239, 169-179.
- 8) Choudhary, V. R., S. Banerjee and S. G. Pataskar, 2003, Combustion of dilute propane over transition metal-doped ZrO₂(cubic) catalysts, Applied Catalysis A, 253, 65-74.
- 9) Choudhary, V. R., G. M. Deshmukh and S. G.

- Pataskar, 2004, Low temperature complete combustion of dilute toluene and methyl ketone over transition metal-doped ZrO_2 (cubic) catalysts, *Catalysis Communications*, 5, 112-119.
- 10) Labaki, M., S. Siffert, J. F. Lamonier, E. A. Zhilinskaya and A. Aboukais, 2002, Total oxidation of propane and toluene in the presence of zirconia doped by copper and yttrium Role of anionic vacancies, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1339, 1-11.
- 11) Okumura, K., T. Kobayashi, H. Tanaka and M. Niwa, 2003, Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports, *Applied Catalysis*, 44, 325-331.
- 12) Mao, D., G. Lu and Q. Chen, 2004, Influence of calcination temperature and preparation method of TiO_2-ZrO_2 on conversion of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam over B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 263, 83-89.
- 13) Wang, C. H. and S. S. Lin, 2004, Preparing an active cerium Oxide catalyst for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons, *Applied Catalysis A: General*, 268, 227-233.
- 14) 김영호, 이호인, 1999, TPR/TPO 실험기법을 이용한 전이금속산화물의 산화-환원 특성 연구, *한국화학공학회지*, 10(8), 1161-1168.
- 15) Chary, K. V. R., C. P. Kumar, P. V. R. Rao and V. V. Rao, 2004, Dispersion and reactivity of V_2O_5 catalysts supported on $Al_2O_3-ZrO_2$, *Catalysis, Communications*, 5, 479-484.
- 16) Guisheng, W., Y. Sun, Y. W. Li, H. Jiao, H. W. Xiang and Y. Xu, 2003, The Nature of Cu/ZrO_2 catalyst: experimental and theoretical studies, *Journal of Molecular Structure (Theorchem.)*, 626, 287-293.