

알루미나에 담지한 백금 촉매상에서 휘발성 유기화합물 톨루엔 및 톨루엔+자일렌의 저온산화

Catalytic Deep Oxidation of Volatile Organic Compounds Toluene and Toluene+Xylene over Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts at Lower Temperatures

김상환* · 강태성 · 양희성 · 브트린뉴이 · 박형상¹⁾
건국대학교 공과대학 화학공학과, ¹⁾서강대학교 공과대학 화학공학과
(2006년 10월 2일 접수, 2006년 12월 19일 채택)

Sang Hwan Kim*, Tae-Sung Kang, Hee Sung Yang,
Vu Trinh Nhu Y and Hyung-Sang Park¹⁾
Department of Chemical Engineering, Konkuk University
¹⁾*Department of Chemical Engineering, Sogang University*
(Received 2 October 2006, accepted 19 December 2006)

Abstract

The catalytic activity of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts for the oxidation of toluene and toluene+xylene mixture was investigated in the microreactor of fixed-bed type. The calcination temperatures and loadings of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts played the important role in the activity of catalysts for the oxidation of toluene. The increasing calcination temperatures and loadings of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts increased the crystallite size of the platinum to result in the higher oxidation activity of catalysts. The catalytic activity for the toluene oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts turned out to be increasing in the order of 500°C < 800°C < 600°C < 700°C for calcination temperatures and 0.1 wt% < 0.3 wt% < 1.0 wt% for platinum loadings, respectively. The 1.0 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined at 700°C for 3 hrs in the air showed the highest activity for the oxidation of the toluene. The decrease of oxidation activity of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined at 800°C might result from the decrease of active sites by sintering of platinum metals as well as γ -Al₂O₃ supports. The 1.0wt% Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst showed the activity from the lower temperature at 120°C, reached the light-off temperature (T_{50%}) at 180°C, and leveled off its activity at 340°C with the conversion of 100%. "Mutual promotion" effects were observed for the binary mixture of toluene and xylene. The activity of the easy-to-oxidize toluene was slightly increased with the existence of the xylene. It might suggest the different mechanism for the oxidation of toluene and xylene on the Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts on different sites, and its reaction of gaseous oxygen.

Key words : Volatile organic compound, Toluene, Platinum, Mutual promotion

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-450-3507, E-mail : sanghkim@konkuk.ac.kr

1. 서 론

최근에 도시의 대기 중에 존재하는 오존과 같은 광화학산화물에 의한 오염의 심각성이 더욱 증대되고 있는 가운데 이러한 오존생성의 주요 원인이 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compound: VOC)의 배출량 증가라는 사실이 확인되었고, 더욱이 휘발성 유기화합물은 인체에 백혈병, 중추신경장애 및 생식기능장애 등의 직접적인 피해를 주는 것은 물론 대기 중에서 태양광선에 의해 질소산화물(NOx)과 광화학반응을 일으켜 오존을 생성하여 눈과 호흡기 등에 자극을 주는 광화학스모그를 일으킨다. 따라서, 휘발성 유기화합물은 인체에 치명적인 피해를 주는 것은 물론 광화학스모그의 형성, 오존층 파괴 및 지구 온난화 등의 심각한 문제를 야기시키고 있다.

휘발성 유기화합물은 자동차 배기가스와 증발가스, 주유소의 출하와 급유시설, 도장산업, 도료산업, 인쇄산업, 제과산업, 세탁시설, 도로포장시설, 플라스틱제조 공장, 폼알데이드, 무수프탈산 및 아크로니트릴 제조공장 등에서 배출되는 데 우리나라의 경우 2000년도에 배출한 휘발성 유기화합물 694,700톤 중에서 도장산업에서 52.2%, 자동차 배기가스와 증발가스에서 29.1%, 도료산업에서 5.0% 그리고 주유소에서 4.3%의 휘발성 유기화합물을 배출하고 있으며 유기용제의 사용량이 증가함에 비례하여 휘발성 유기화합물의 배출량은 매년 10% 이상 급증하고 있는 실정이다(임선기, 2002). 이 중에서 주요한 휘발성 유기화합물로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠(4가지는 BTEX), 아세트알데히드, 스티렌, 헥산, 메틸에틸케톤, 메탄올, 이소프로판올, 디에틸아민, 납사 등과 할로젠을 함유한 디클로로에탄, 트리클로로에틸렌(TCE) 등이 있다. 이 중에서 BTEX는 도시 대기 중에 존재하는 휘발성 유기화합물의 약 20%를 차지할 정도로 다량으로 대기 중으로 배출되고 있고 이들은 다른 휘발성 유기화합물과 비교하여 화학적으로 반응성이 매우 높아 광화학스모그 형성에 한 기여도가 높은 화합물로 분류되고 있으므로 이를 효과적으로 제거할 수 있는 방법의 개발이 요구되고 있다.

휘발성 유기화합물의 심각한 피해로 말미암아 이의 감축을 위하여 휘발성 유기화합물의 배출을 규제하는 국가가 날로 증가하고 있다. 미국은 1960년대

에 세계 최초로 휘발성 유기화합물의 배출에 대한 규제를 시작하였고 1970년 대기정화법이 제정되면서 자동차와 산업체를 중심으로 휘발성 유기화합물의 감축정책이 꾸준히 추진되면서 휘발성 유기화합물의 배출은 1970년을 기점으로 감소하는 추세를 나타내고 있다. 그러나 배출원 수의 증가와 더불어 더 나은 대기질에 대한 욕구는 1990년 개정된 대기정화법에서 향후 8년간 189종의 독성 화학물질의 배출을 90% 이상 저감시킬 것을 법으로 제정하였다. 이러한 독성 화학물질의 70% 이상이 휘발성 유기화합물이라는 사실은 휘발성 유기화합물의 배출저감을 위한 기술개발이 시급함을 나타내고 있다. 유럽에서는 1979년 UN에서 채택한 “장거리월경대기오염협약”을 기본으로 하여 1991년 유럽경제위원회(UNECE)의 의정서가 미국, 캐나다, 유럽 등 23개 가맹국에 의해 체결됨으로서 북미 및 유럽 각국이 협조하여 휘발성 유기화합물의 배출을 저감시키기 위한 노력을 시작하였다(한화진, 1997, 1996). 우리나라의 경우에는 대도시를 중심으로 오존 오염도가 더욱 심각해지고 오존주의보 발령회수가 계속적으로 증가하고 있어 2000년 대기환경보전법에 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 및 아세트알데이드 등 37개 물질을 휘발성 유기화합물로 고시하고 2004년말까지 휘발성 유기화합물 배출허용기준을 선진국 수준으로 강화하도록 하였다(환경부, 2001).

휘발성 유기화합물을 제거할 수 있는 방법으로는 열산화법, 촉매산화법, 흡착법, 응축법, 흡수법, 미생물처리법, 막분리법, 광촉매파괴법, 플라즈마파괴법 및 전자빔파괴법 등이 있다. 이 중에서 촉매산화법은 저온에서 배출가스에 포함된 휘발성 유기화합물을 90% 이상 효과적으로 제거할 수 있고, 배출가스의 가열에 소요되는 연료비를 절감할 수 있으며, NOx 및 CO와 같은 제2의 환경오염물질을 거의 발생시키지 않고, 소규모의 장치로 많은 양의 휘발성 유기화합물을 처리할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 피독물질 및 소결에 의한 촉매활성의 감소와 물질전달제한에 따른 촉매활성의 감소 등의 문제점을 해결하여야 한다(Moretti and Mukhopadhyay, 1993; Ruddy and Carroll, 1993; Ruhl, 1993; Burns, 1990).

촉매산화법에 대하여 국외에서는 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 반면에 국내에서는 1999년부터 대기환경규제지역에서 휘발성 유기화합물의 규

제가 시작되었을 만큼 이에 대한 관심도 적었으며 따라서 휘발성 유기화합물 저장기술에 관한 연구결과도 빈약한 실정이다. 촉매산화법에 의하여 휘발성 유기화합물을 제거하기 위한 연구는 Downie *et al.* (1961)에 의하여 시작되었으며 그는 K_2SO_4 를 촉진제로 사용한 V_2O_5 촉매상에서 톨루엔이 300~350°C 범위에서 거의 동등한 몰수의 톨루엔과 산소의 존재하에 흡착평형이 일어나지 않고 오히려 흡착속도와 화학반응속도가 정상상태를 이루고 있다는 가정하에 나프탈렌의 산화와 같이 톨루엔의 산화반응속도도 Langmuir-Hinshelwood 모델로 기술될 수 있다고 주장하였다.

Musick *et al.* (1972)은 315°C에서 $CuO-MnO_2$ 촉매(Hopcalite), 0.02% $Pd/CuO-MnO_2$ 촉매 및 0.5% Pt/Al_2O_3 촉매상에서 일산화탄소, 수소, 메탄, 프로판, 벤젠, 티오펜 및 노노클로로디플로로메탄 혼합물에 대한 일산화탄소의 산화반응을 분석한 결과 벤젠은 일산화탄소의 산화반응을 저해하고 티오펜은 일산화탄소의 산화반응을 저해하고 촉매를 부분적으로 피독시키며, 일산화탄소의 산화반응은 $CuO-MnO_2$ 촉매상에서 메탄을 제외한 모든 성분의 존재에 의하여 저해를 받는 반면에 0.5% Pt/Al_2O_3 촉매상에서 일산화탄소의 산화반응은 수소를 제외한 모든 성분의 존재에 의하여 저해를 받지 않는 사실을 발표하였다.

Yao and Kummer (1973)는 NiO 촉매상에서 에텐, 프로펜, 에탄, 프로판 및 일산화탄소의 산화반응에서 올레핀이 파라핀보다 혼합물로 존재할 때에 단일성분으로 존재할 때에 비하여 반응속도가 훨씬 적게 저해되는 것을 발견하였다. 이들은 흡착된 산소 또는 정의되지 않은 흡착 활성점에 이들 탄화수소가 경쟁적으로 반응한다고 생각하여 이들의 결과를 설명하려고 하였다.

Pyatnitskii and Skorbilina (1980)은 V_2O_5 촉매상에서 톨루엔과 o-자일렌의 휘발성 유기화합물의 혼합물에 대하여 320°C에서 산화시킨 결과에 의하면 반응물로 두 가지 휘발성 유기화합물이 존재하면 “상호저해 (Mutual inhibition)”가 일어나 단일의 휘발성 유기화합물인 톨루엔과 o-자일렌이 있을 경우에 비하여 활성이 떨어지는 사실을 관찰하였고, 이러한 원인으로 두 가지 휘발성 유기화합물이 흡착된 산소와 경쟁적으로 반응을 하기 때문에 다른 휘발성 유기화합물이 존재하면 흡착된 산소의 농도가 감소한다고

생각하였으며 이를 기본으로 휘발성 유기화합물의 존재하에 촉매의 환원산화메카니즘(Redox mechanism)을 제안하였다.

Gangwal *et al.* (1988)은 0.1% $Pt/\gamma-Al_2O_3$ 와 1.0% $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 촉매상에서 n-헥산과 벤젠에 대하여 160~360°C의 범위에서 산화를 시켰더니 n-헥산이 혼합물로 존재할 때가 단일로 존재할 때에 비하여 산화반응이 심하게 저해됨을 확인하였다. 이에 따라서 Mars-Van Krevelen의 단일 휘발성 유기화합물의 환원산화메카니즘을 확장하여 다성분 휘발성 유기화합물의 환원산화메카니즘을 제안하였다. 또한 n-헥산은 혼합물로 존재할 때가 단일로 존재할 때보다 산화반응이 저해를 받는 반면에 에틸아세테이트는 혼합물로 존재할 때가 단일로 존재할 때보다 산화반응이 촉진된다는 사실을 발표하였다. 휘발성 유기화합물의 혼합물을 처리하는 데 가장 적합한 촉매로 단일의 휘발성 유기화합물에 최적의 촉매를 선택하고 있으나 Musick *et al.* (1972)이 지적한 바와 같이 이러한 선택은 다른 휘발성 유기화합물의 존재에 의하여 예상되는 영향을 배제하고 있어 다른 휘발성 유기화합물의 존재에 의한 휘발성 유기화합물의 “혼합물 영향(Mixture effects)”에 대한 연구가 매우 중요한 과제이다.

따라서, 본 연구에서는 국내에서 휘발성 유기화합물 배출량의 가장 많은 부분을 차지하고 있는 도장 산업에서 배출되는 톨루엔을 γ -알루미늄에 담지시킨 귀금속 백금 촉매를 사용하여 촉매산화에 대한 활성을 살펴보고, 촉매의 조성온도, 촉매의 담지량, 반응온도, 산소의 농도, 휘발성 유기화합물의 농도 및 다른 휘발성 유기화합물의 존재에 의한 “혼합물 영향(Mixture effect)”을 살펴 보고자 한다.

2. 실험

촉매의 활성을 측정하기 위한 미소반응기는 직경이 1.2 cm, 길이가 50 cm인 스테인레스강으로 만든 실린더를 사용하였다. 성강특수가스(주)에서 제조한 질소에 희석시킨 249 ppm 톨루엔, 246 ppm p-자일렌 및 20% 산소를 함유한 모조배기가스는 MFC를 사용하여 유량을 조절한 후에 가스 혼합실을 통과시켜 반응기에 흘려 보냈다. 휘발성 유기화합물의 응축을

방지하기 위하여 가스 실린더로부터 반응기 입구까지 가열 밴드로 감싸 90°C를 유지하도록 하였다. 반응기는 PID 온도조절기를 사용하여 100°C부터 440°C까지 20°C 간격으로 가열하였다.

반응기를 통과한 혼합가스는 Three-way valve를 사용하여 반응전 유입가스와 반응후 유출가스의 농도를 측정하였다. 이를 위하여 Hewlett Packard 사의 GC (Model : 5890 Series II)를 사용하여 가스농도를 분석하였는데 톨루엔과 자일렌을 검출하기 위하여 Agilent 사의 직경 0.16 cm, 길이 3 m인 DB-WAX capillary column을 사용하였고 carrier gas로는 He를 30 mL/min의 유량으로 흘려 보냈다. GC의 주입구, 오픈 및 검출기의 온도는 각각 250, 150 및 300°C를 유지하였고 FID 검출기를 이용하여 분석하였다. 백금의 담지량은 0.1, 0.3 및 1.0 wt%, 촉매의 소성온도는 500, 600, 700 및 800°C, 반응온도는 100~440°C 그리고 휘발성 유기화합물의 혼합물 영향을 살펴보기 위하여 혼합된 휘발성 유기화합물과 단일의 휘발성 유기화합물이 촉매의 활성에 미치는 영향을 검토하였다. 본 연구에서는 실험을 단순화하기 위하여 공간 속도는 13,000 hr⁻¹로 고정시켰고 촉매의 양은 0.5 g으로 일정하게 유지하였다.

톨루엔을 완전산화시키기 위한 촉매로는 Pt/ γ -Al₂O₃를 사용하였고 이의 담체로는 일본의 Kojundo Chemical Laboratory사에서 제조한 표면적이 100 m²/g인 γ -Al₂O₃를 사용하였다. 촉매성분인 백금을 포함하는 전구체로는 H₂PtCl₄, [Pt(NH₃)₄]Cl₂, Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ 등이 있지만 담체가 SiO₂인 경우에는 Pt(NH₃)₂(NO₂)₂가 SiO₂와 강한 상호작용을 일으키기 때문에 Pt(NH₃)₂(NO₂)₂를 사용해야 하는 반면에 담체가 γ -Al₂O₃인 경우에는 H₂PtCl₆를 사용하여야 γ -Al₂O₃와의 상호작용이 강하게 일어나 촉매의 이론적인 담지량과 실제 담지량이 같아진다는 보고를 하였다 (Basset *et al.*, 1975; Dorling *et al.*, 1971). 따라서, 본 연구에서도 백금의 전구체로 H₂PtCl₆ · 6H₂O를 사용하였다.

담체인 γ -Al₂O₃는 결합제 없이 압축성형한 후에 파쇄하여 알갱이 형태로 만든 다음에 20~40 mesh 크기만을 선별하여 촉매의 담체로 이용하였다. 촉매 성분인 백금을 담체인 γ -Al₂O₃에 함침법(Impregnation method)을 사용하여 0.1, 0.3 및 1.0 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매를 제조하였다(Lin and Song, 1996; Lin *et*

al., 1995; Lin and Vannice, 1993). Papaefthimiou *et al.* (1997)에 의하면 소성온도에 따라 분산도가 달라진다고 주장하였는데 0.3 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매를 제조하는 경우에 600°C에서 소성한 경우가 750°C에서 소성할 때와 비교하여 촉매의 분산도가 약 7.7배 증가하였다고 보고하였다.

촉매의 표면적, 기공크기 및 기공크기분포를 관찰하기 위하여 Micrometrics사의 BET Surface area analyzer (Model : ASAP 2000)를 사용하였고, 활성물질의 분산도를 관찰하기 위해 일본 Rigaku 사의 X-ray diffractometer (Model : Rigaku D/Max III) 그리고 촉매의 표면을 조사하기 위해 일본 Akasi 사의 Scanning electron microscopy (Model : Alpha-26)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 특성

촉매의 성능은 촉매의 미세입자크기(Crystallite size) 및 촉매가 담체의 표면에 노출된 분산도(Dispersion)에 따라 크게 변하는데 촉매의 건조온도, 소성온도, 용액의 pH 및 담지량 등에 의하여 영향을 받는다. Papaefthimiou *et al.* (1997)에 의하면 촉매 미세입자크기의 차이에 따라 벤젠, 부탄올 및 에틸아세테이드 등의 산화정도가 크게 달라진다고 보고하였고 Yu *et al.* (2000)은 XRD를 이용하여 촉매의 미세입자크기를 정량적으로 측정하였다. 따라서, 본 연구에서도 XRD를 이용하여 촉매의 입자크기를 측정할 것이며 이를 화학흡착이나 TEM을 이용하여 확인할 수 있을 것이다.

Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 XRD 분석결과에 의하면 백금의 특성피크가 백금(111)면을 나타내는 $2\theta=39.8^\circ$, 백금(200)면을 나타내는 $2\theta=46.2^\circ$ 및 백금(220)면을 나타내는 $2\theta=67.6^\circ$ 에서 나타나지만, 이중에서 $2\theta=46.2^\circ$ 및 $2\theta=67.6^\circ$ 에서 나타나는 백금의 특성피크는 각각 $2\theta=45.8^\circ$ 및 $2\theta=66.9^\circ$ 에서 나타나는 γ -Al₂O₃의 특성피크에 가려져 이들을 분간하기 어려운 반면에, $2\theta=39.8^\circ$ 인 백금의 특성피크는 γ -Al₂O₃의 특성피크와 근접하여 겹치기는 하지만 γ -Al₂O₃의 특성피크인 $2\theta=37.8^\circ$ 와 비교하여 그 상대적 크기가 달라짐을 확인할 수 있었다. Scherrer formula를 이용하여

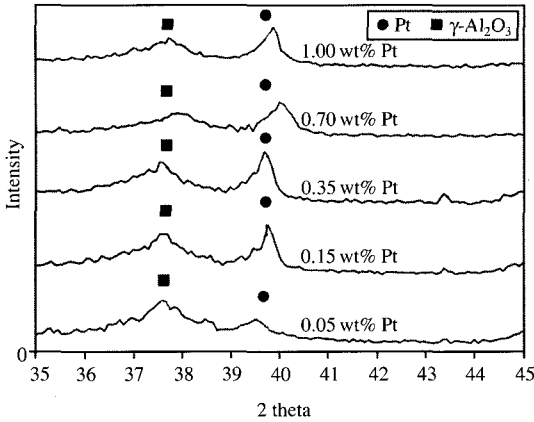


Fig. 1. XRD patterns of Pt/γ-Al₂O₃ catalysts for complete oxidation of toluene with different loadings of platinum metal. Calcination temperature is 700°C.

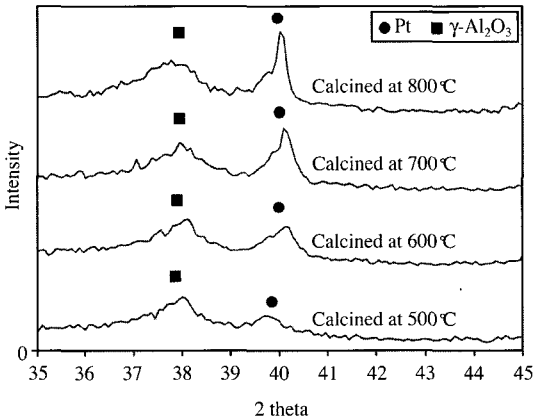


Fig. 2. XRD patterns of 0.3 wt% Pt/γ-Al₂O₃ catalysts for complete oxidation of toluene at different calcination temperatures.

XRD 패턴의 line broadening에 의하여 백금의 평균 미세입자크기를 계산하였으며 XRD 피크의 높이가 클수록 큰 미세입자를 가지게 된다.

Bournonville *et al.* (1983)은 Pt/γ-Al₂O₃ 촉매에서 백금의 미세입자크기에 가장 크게 영향을 주는 것은 소성온도라고 보고하였다. Marceau *et al.* (1996)은 각각 γ-Al₂O₃와 α-Al₂O₃에 담지한 백금의 분산도는 소성온도가 증가할수록 감소한다고 관찰하였다. 따라서, 본 연구에서도 촉매의 담지량 및 소성온도가 백금의 미세입자크기에 미치는 영향을 살펴 보았다.

Table 1. Surface area of Pt/γ-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures.

Catalyst	Calcination temperature (°C)			
	500	600	700	800
γ-Al ₂ O ₃	99.56 ¹⁾	94.65	87.52	81.02
0.1 wt% Pt/γ-Al ₂ O ₃	98.65	94.22	89.72	80.38
0.3 wt% Pt/γ-Al ₂ O ₃	100.60	94.13	88.25	80.61
1.0 wt% Pt/γ-Al ₂ O ₃	99.18	94.77	87.51	79.03

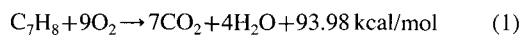
¹⁾Surface area (m²/g)

백금의 담지량을 0.05 wt%부터 1.00 wt%까지 변화시키면서 제조한 Pt/γ-Al₂O₃ 촉매의 XRD 패턴이 그림 1에 나타나 있다. 백금의 담지량이 0.05 wt%인 경우에는 XRD를 통해서 백금의 특성피크가 작아서 이의 존재를 확인하기 어려웠으나 백금의 담지량이 0.15 wt%부터는 백금의 담지량이 증가함에 따라서 백금의 특성피크인 2θ=39.8°에서의 피크의 크기가 조금씩 증가하는 것으로 보아 입자크기가 증가하고 분산도는 감소함을 알 수 있다. 촉매의 소성온도를 500, 600, 700 및 800°C로 바꾸어 가면서 제조한 Pt/γ-Al₂O₃ 촉매의 XRD가 그림 2에 도시되어 있다. 이에 의하면 소성온도가 500~800°C 사이에서는 거의 유사한 XRD 피크를 나타내는 것으로 보아 γ-Al₂O₃의 상변화가 일어나지 않고 동일한 상태로 존재함을 알 수 있다. 또한 소성온도가 증가함에 따라서 백금의 특성피크인 2θ=39.8°에서의 피크의 크기가 증가하는 사실로부터 미세입자의 크기가 증가하고 촉매의 분산도는 낮아짐을 알 수 있다.

백금의 담지량과 소성온도의 변화에 따른 Pt/γ-Al₂O₃ 촉매의 표면적을 나타내는 표 1로부터 촉매의 소성온도가 증가할수록 표면적이 감소함을 알 수 있는데, 1.0 wt% Pt/γ-Al₂O₃ 촉매의 경우에 소성온도가 500°C에서 99 m²/g인 표면적이 소성온도가 800°C로 증가하면 표면적이 79 m²/g으로 20% 정도 감소하는 사실로부터 촉매의 소성온도가 증가하면 소결이 일어나 표면적이 감소한 것으로 사려된다.

3. 2 톨루엔의 저온산화

톨루엔의 산화반응은 식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이 반응열이 ΔH=-93.98 kcal/mol으로 아주 발열적인 반응이다.



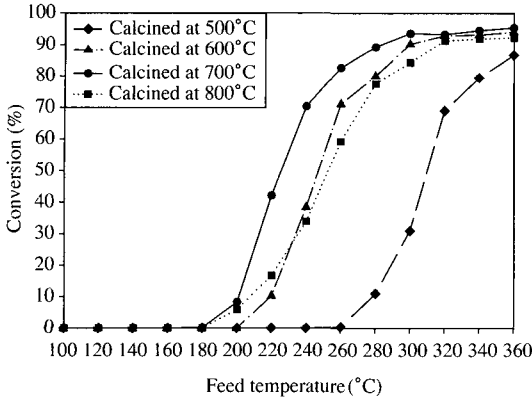


Fig. 3. Effect of calcination temperatures on the conversion of toluene over 0.1 wt% Pt/γ-Al₂O₃ catalysts.

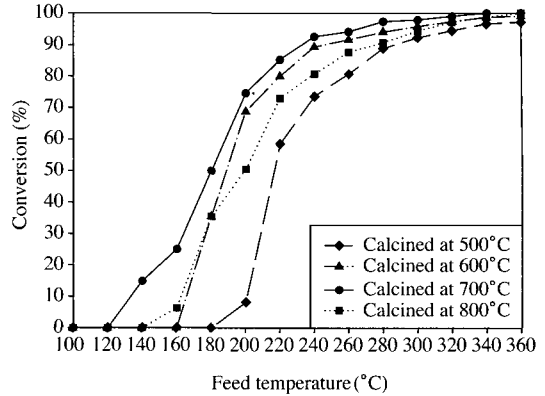


Fig. 5. Effect of calcination temperatures on the conversion of toluene over 1.0 wt% Pt/γ-Al₂O₃ catalysts.

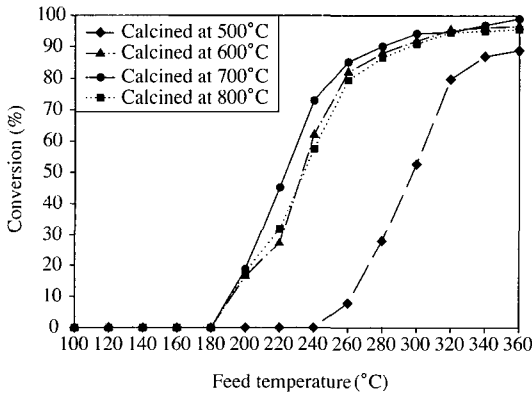


Fig. 4. Effect of calcination temperatures on the conversion of toluene over 0.3 wt% Pt/γ-Al₂O₃ catalysts.

톨루엔의 산화반응에 대한 메카니즘은 아직까지 확실이 규명된 바는 없으나 산소는 백금에 흡착되고 휘발성 유기화합물은 담체에 흡착되어 흡착된 산소와 반응을 일으켜 완전산화가 일어나며 Langmuir-Hinshelwood 모델로 표현된다고 보고하였다(Mazarino and Barresi, 1993; Briot *et al.*, 1990; Yao, 1980). Hodnett (2000)은 백금의 미세입자크기에 따라서 백금에 흡착되는 산소의 흡착세기가 달라지며 백금의 미세입자크기가 클수록 산소와의 결합 세기가 약해진다고 주장하였으며 백금의 미세입자크기가 크면 활성화 에너지가 감소하여 흡착과 탈착이 용이하게 일어나므로 산화과정에서 좋은 반응성을 나타내게

된다고 보고하였다.

촉매의 소성온도를 변화시키면서 제조한 0.1, 0.3 및 1.0 wt% Pt/γ-Al₂O₃ 촉매의 톨루엔의 산화에 대한 활성이 그림 3~5에 나타나 있다. 백금의 담지량에 상관없이 소성온도가 500°C로부터 700°C까지 증가함에 따라서 촉매의 활성이 증가하다가 소성온도가 800°C로 더욱 증가하면 촉매의 활성은 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서, Pt/γ-Al₂O₃ 촉매의 톨루엔 산화에 대한 활성은 담지량에 상관없이 소성온도가 500°C < 800°C < 600°C < 700°C의 순으로 증가함을 확인할 수 있었다. 모든 담지량에 대하여 700°C에서 소성한 Pt/γ-Al₂O₃ 촉매가 톨루엔의 산화에 가장 높은 활성을 나타내었다. 이러한 사실은 소성온도가 증가함에 따라서 백금의 미세입자크기가 커지게 되어 산소의 흡착과 탈착이 용이해지기 때문에 좋은 반응성을 나타내는 결과와 일치한다. 다만 800°C에서 소성한 촉매의 활성이 700°C에서 소성한 촉매의 활성보다 작은 것은 800°C에서 소성한 촉매가 담체인 γ-Al₂O₃의 소결이 진행되어 기공입구를 막으면서 촉매의 활성점을 감소시켰기 때문이라 사려된다. 백금의 담지량이 0.1 및 0.3 wt%로 낮은 경우에는 촉매의 활성이 180°C 정도에서 활성을 나타내기 시작하는 반면에 백금 담지량이 1.0 wt%로 증가하면 120°C의 저온에서부터 촉매의 활성을 나타내기 시작한다. 촉매의 소성온도가 500°C인 경우에는 γ-Al₂O₃의 형성이 미흡하여 촉매의 활성이 낮으나 소성온도가 600°C 이상에서는 촉매의 활성이 급격히 증가함을 알 수

Table 2. Comparison of light-off temperatures for toluene oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts.

Catalyst	Calcination temperature (°C)	T _{50%} (°C)		T _{90%} (°C)	
		Toluene	Toluene + Xylene	Toluene	Toluene + Xylene
0.1 wt% Pt / γ -Al ₂ O ₃	500	311	NA ¹⁾	> 360	NA
	600	247	NA	299	NA
	700	225	NA	284	NA
	800	253	NA	316	NA
0.3 wt% Pt / γ -Al ₂ O ₃	500	298	NA	> 360	NA
	600	233	NA	290	NA
	700	223	NA	280	NA
	800	235	NA	296	NA
1.0 wt% Pt / γ -Al ₂ O ₃	500	216	NA	288	NA
	600	188	192	244	234
	700	180	187	232	228
	800	199	195	276	236

¹⁾NA: Non available

있다.

Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 톨루엔 산화에 대한 활성을 비교하기 위하여 촉매의 전환율이 각각 50% 및 90%에 도달하는 반응온도를 각각 T_{50%} 및 T_{90%}로 정의하여 백금 담지량과 소성온도를 달리하여 구한 톨루엔의 산화에 대한 light-off temperature가 표 2에 수록되어 있다. 백금의 담지량이 0.1 wt%인 경우에 소성온도가 각각 500, 600, 700 및 800°C인 촉매의 톨루엔의 산화에 대한 T_{50%}는 각각 311, 247, 225 및 253°C인 반면에 백금의 담지량이 1.0 wt%인 경우에 소성온도가 각각 500, 600, 700 및 800°C인 촉매의 톨루엔의 산화에 대한 T_{50%}는 각각 216, 188, 180 및 199°C인 사실만 보아도 1.0 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 활성이 우수함을 알 수 있다. 톨루엔의 산화반응에서 활성이 가장 우수한 촉매는 700°C에서 소성한 1.0 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매인데 이의 light-off 특성을 살펴보면 120°C의 저온에서 활성을 나타내기 시작하고 온도가 증가함에 따라서 활성이 증가하여 T_{50%}는 180°C, T_{90%}는 232°C를 나타내고 340°C 이상에서는 100%의 전환율을 나타내었다.

촉매의 소성온도가 700°C인 경우에 백금의 담지량을 변화시키면서 제조한 Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 활성을 나타내는 그림 6으로부터 백금의 담지량이 증가할수록 촉매의 활성이 증가하며 이는 백금의 담지량이 증가하면 백금의 미세입자크기가 증가하여 낮은 온도에서도 산소의 흡탈착이 용이해지기 때문으로 사

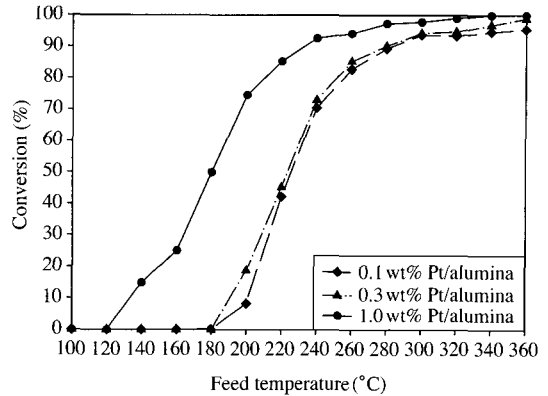


Fig. 6. Effect of platinum loadings of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts on the conversion of toluene. Calcination temperature is 700°C.

Table 3. Crystallite sizes of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts calculated from XRD line broadening.

Calcination temperature (°C)	0.1 wt% Pt/ γ -Al ₂ O ₃		0.3 wt% Pt/ γ -Al ₂ O ₃		1.0 wt% Pt/ γ -Al ₂ O ₃	
	d (nm) ¹⁾	D (%) ²⁾	d (nm)	D (%)	d (nm)	D (%)
500	0.031	NA ³⁾	0.392	NA	0.954	NA
600	0.195	NA	4.424	24.9	7.339	15.0
700	0.527	NA	5.857	18.8	11.034	10.0
800	2.191	50.2	8.189	12.5	18.160	6.10

¹⁾d: Diameter of the platinum crystallite

²⁾D: Dispersion of the platinum

³⁾NA: Non available.

려된다.

3. 3 톨루엔+자일렌의 저온산화

휘발성 유기화합물의 “혼합물 영향(Mixture effect)”을 규명하기 위하여 많은 연구가 진행되었으나 휘발성 유기화합물의 종류, 촉매, 반응온도 및 반응물의 농도 등에 따라서 서로 다른 결과를 발표하였다. Pyatnitskii and Skorbilina (1980)은 V₂O₅ 촉매상에서 톨루엔+자일렌 혼합물을 가지고 산화실험을 한 결과에 의하면 “상호저해(Mutual inhibition)”를 일으킨다고 발표하였고, Gangwal *et al.* (1988)도 0.1% Pt/ γ -Al₂O₃와 1.0% Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 n-헥산과 벤젠의 혼합물을 산화시켰더니 “상호저해”하는 것을 확인하였다. 그러나 Musick *et al.* (1972)은 315°C에서 CuO-MnO₂ 촉매 (Hopcalite), 0.02% Pd/CuO-MnO₂ 촉

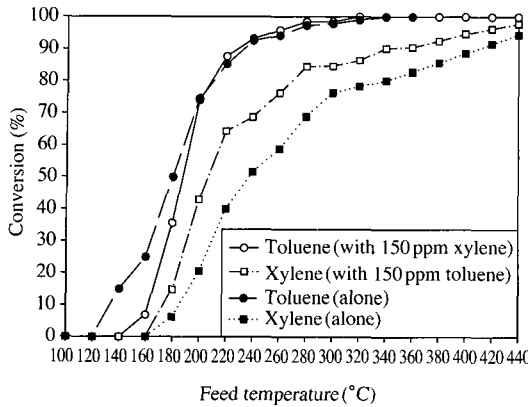


Fig. 7. Effect of binary gases on the conversion of toluene and xylene over 1.0 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined at 700°C.

매 및 0.5% Pt/Al₂O₃ 촉매상에서 일산화탄소, 수소, 메탄, 프로판, 벤젠, 티오펜 및 모노클로로디플로로메탄 혼합물에 대한 일산화탄소의 산화반응을 분석한 결과 일산화탄소의 산화반응은 CuO-MnO₂ 촉매상에서 메탄을 제외한 모든 성분의 존재에 의하여 저해를 받는 반면에 0.5% Pt/Al₂O₃ 촉매상에서 일산화탄소의 산화반응은 수소를 제외한 모든 성분의 존재에 의하여 저해를 받지 않는 사실을 발표하였다.

톨루엔+자일렌의 혼합가스를 산화시킬 때에 촉매의 소성온도가 700°C인 경우에 1.0 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 산화에 대한 활성이 그림 7에 나타나 있다. 이에 의하면 톨루엔은 자일렌의 존재에 의하여 촉매의 활성이 증가하는 “상호촉진(Mutual promotion)” 현상을 나타내었다. 산화시키기 쉬운 톨루엔의 활성이 자일렌의 존재에 의하여 약간 증가한 사실을 확인할 수 있었다. 이는 일반적으로 반응물이 혼합가스일 경우에 하나의 활성점에 두 가지 가스가 경쟁흡착을 하게 되면 촉매의 활성이 떨어지나 반응물이 가스상으로부터 직접 반응하거나 담체인 알루미늄이나 혹은 촉매에 약하게 흡착된 상태로 반응하면 경쟁흡착의 효과가 크게 줄어들게 되어 “상호촉진” 효과가 나타내게 된다고 사려된다.

4. 결 론

톨루엔 및 톨루엔+자일렌을 Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매상에

서 산화시키는 경우에 촉매의 소성온도와 백금의 담지량이 촉매의 활성에 많은 영향을 미친다. 톨루엔을 산화시키는 Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 활성은 소성온도에 대하여 500°C < 800°C < 600°C < 700°C의 순으로, 백금 담지량에 대하여는 0.1 wt% < 0.3 wt% < 1.0 wt%의 순으로 증가하였다. 따라서, 700°C에서 3시간동안 소성시킨 1.0 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었다. 촉매의 소성온도가 증가함에 따라서 백금의 미세입자크기가 증가하여 산소의 흡·탈착이 용이하여져 촉매의 활성이 증가한 것으로 사려된다. 800°C에서 소성한 촉매의 활성이 700°C에서 소성한 촉매보다 감소하는 이유는 담체인 γ -Al₂O₃의 소결이 진행되어 기공입구를 막아 촉매의 활성점이 감소한 것으로 사려된다. 700°C에서 소성시킨 1.0 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 입자크기는 XRD 분석결과 표 3에 나타난 바와 같이 11.0 nm이었고 촉매의 분산은 10.0%로 확인되었다.

톨루엔의 산화반응은 120°C의 저온에서부터 촉매의 활성이 나타나기 시작하고 T_{50%} 및 T_{90%}는 각각 180°C 및 232°C이며 340°C 이상에서는 100%의 전환율을 나타내었다. 톨루엔에 자일렌을 혼합하면 산화시키기 쉬운 톨루엔의 활성이 약간 증가하는 “상호촉진(Mutual promotion)” 효과를 확인하였다. 톨루엔+자일렌 혼합가스의 산화반응에 대한 메커니즘을 규명하기 위하여 촉매의 FTIR, TPD, TPO, Chemisorption, TEM 및 XPS 등을 이용한 연구를 계속할 것이다.

참 고 문 헌

- 임선기(2002) 휘발성유기물 제거를 위한 환경촉매 설계 기술, NICE, 20, 446-448.
- 한화진(1996) 국내 VOC 현황 및 배출원별 관리방향, 첨단환경기술, 6월호, 1-7.
- 한화진(1997) 선진국의 VOC 규제 및 관리동향: 미국과 유럽을 중심으로, 첨단환경기술, 7월호, 2-9.
- 환경부(2001) VOC 배출억제 방지시설의 저감효율 및 농도 기준 설정 등에 관한 규정.
- Basset, J.M., G. Dalmai-Imelik, M. Primet, and R. Vutin (1975) A study of benzene hydrogenation and identification of the adsorbed species with Pt/Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.*, 37, 22-36.
- Bournonville, J.P., J.P. Franck, and G. Martion (1983) Influ-

- ence of the various activation steps on the dispersion and the catalytic properties of platinum supported on chlorinated alumina, In *Preparation of Catalysts III* edited by Poncelet, G., P. Grange and P.A. Jacobs, Elsevier, Amsterdam, 81-90.
- Briot, P., A. Auroux, D. Jones, and M. Primet (1990) Effect of particle size on the reactivity of oxygen-adsorbed platinum supported on alumina, *Appl. Catal.*, 59, 141-152.
- Burns, K.R. (1990) Use of catalysts for VOC control, *Environmental expo*, New England, MA, April 10-12.
- Dorling, T.A., B.W.J. Lynch, and R.L. Moss (1971) The structure and activity of supported metal catalysts: V. Variables in the preparation of platinum/silica catalysts, *J. Catal.*, 20, 190-201.
- Downie, J., K.A. Shelstad, and W.F. Graydon (1961) Kinetics of the vapor-phase oxidation of toluene over a vanadium catalyst, *Can. J. Chem. Eng.*, October, 201-204.
- Gangwal, S.K., M.E. Mullins, J.J. Spivey, and P.R. Caffrey (1988) Kinetics and selectivity of deep catalytic oxidation of n-hexane and benzene, *Appl. Catal.*, 36, 231-247.
- Hodnett, B.K. (2000) *Heterogeneous catalytic oxidation*, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, 42-48.
- Lin, S.D. and M.A. Vannice (1993) Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalysts, *J. Catalysis*, 143, 539-553.
- Lin, T.-B., C.-A. Jan, and J.-R. Chang (1995) Aromatics reduction over supported platinum catalysts: 2. Improvement in sulfur resistance by addition of palladium to supported platinum catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 4284-4289.
- Lin, S.D. and C. Song (1996) Noble metal catalysts for low-temperature naphthalene hydrogenation in the presence of benzothiophene, *Catal. Today*, 31, 93-104.
- Marceau, E., M. Chen, J. Saint-Just, and J.M. Tatibouet (1996) Influence of chlorine ions in Pt/Al₂O₃ catalysts for methane total oxidation, *Catal. Today*, 29, 415-419.
- Mazzarino, I. and A.A. Barresi (1993) Catalytic combustion of VOC mixtures in a monolithic reactor, *Catal. Today*, 17, 335-348.
- Moretti, E.C. and N. Mukhopadhyay (1993) VOC control: Current practices and future trends, *Chem. Eng. Prog.*, July, 20-26.
- Musick, J.K., F.S. Thomas, and J.E. Johnson (1972), *IEC Proc. Des. Develop.*, 1, 350.
- Papaefthimiou, P., T. Ioannides, and X.E. Verykios (1997) Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group-VIII metal catalysts, *Appl. Catal. B*, 13, 175-184.
- Pyatnitskii, Yu. I. and T.G. Skorbilina (1980) Kinetics of the heterogeneous catalytic oxidation of mixtures of aromatic hydrocarbons, *Kinet. Kata.*, 21, 451-454.
- Ruddy, E.N. and L.A. Carroll (1993) Select the best VOC control strategy, *Chem. Eng. Prog.*, July, 28-35.
- Ruhl, M.J. (1993) Recover VOCs via adsorption on activated carbon, *Chem. Eng. Prog.*, July, 37-41.
- Yao, Y.F. and J.T. Kummer (1973) The Oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides-I. NiO crystals, *J. Catal.*, 28, 124-138.
- Yao, Y.-F. (1980) Oxidation of alkanes over noble metal catalysts, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, 19, 293-298.
- Yu, C.-S., Z.-A. Lin, F.-M. Tsai, and J.-W. Pan (2000) Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts, *Catal. Today*, 63, 419-426.