

CuO/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 휘발성 유기화합물 톨루엔의 저온산화

Catalytic Deep Oxidation of Volatile Organic Compound Toluene over CuO/ γ -Al₂O₃ Catalysts at Lower Temperatures

김상환* · 김재식 · 양희성 · 브트린뉴이 · 박형상¹⁾
건국대학교 공과대학 화학공학과, ¹⁾서강대학교 공과대학 화학공학과
(2006년 10월 9일 접수, 2007년 2월 8일 채택)

Sang Hwan Kim*, Jae-Sik Kim, Hee Sung Yang,
Vu Trinh Nhu Y and Hyung-Sang Park¹⁾
Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea
¹⁾*Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea*
(Received 9 October 2006, accepted 8 February 2007)

Abstract

The catalytic activity of transition metals (Cu, Co, Mn, Fe and Ni) supported on γ -Al₂O₃ for the oxidation of toluene was investigated in the microreactor of fixed-bed type. The catalytic activity of transition metals for the oxidation of toluene turned out to be increasing in the order of Ni < Fe < Mn < Co < Cu. The activity of Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts for the oxidation of toluene increased with the increasing loadings of copper, reached the maximum activity at 5% loadings of copper, and decreased with higher loadings of copper in the catalysts. The activity of Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts for the oxidation of toluene decreased with the increasing calcination temperatures. This might result from the decreasing surface area of catalysts due to the sintering of copper oxide as well as γ -Al₂O₃ supports. The 5wt% Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined at 400°C for 4 hrs in the air showed the highest activity for the oxidation of toluene. Mutual inhibition was observed for the binary mixture of toluene and xylene. The activity of the easy-to-oxidize toluene was greatly decreased while the difficult-to-oxidize xylene was slightly decreased in the binary mixture of toluene and xylene. It might suggest that the inhibition of toluene and xylene in the binary mixture resulted from the competitive adsorption for the adsorbed oxygen on the catalytic surface.

Key words : Volatile organic compound, Toluene, Copper oxide, Oxidation, Mutual inhibition

1. 서 론

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

최근에 도시의 대기 중에 존재하는 오존과 같은

광화학산화물에 의한 오염의 심각성이 더욱 증대되고 이러한 오존생성의 주요 원인이 휘발성 유기화합물(VOC)의 배출량 증가라는 사실이 확인되면서 이에 대한 규제가 강화되고 있다. 휘발성 유기화합물은 인체에 직접적인 피해를 주는 것은 물론 대기 중에서 태양광선에 의해 질소산화물(NOx)과 광화학반응을 일으켜 광화학스모그를 형성한다.

휘발성 유기화합물은 자동차, 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 배출하였으며 유기용제의 사용량이 증가함에 비례하여 휘발성 유기화합물의 배출량은 매년 10% 이상 증가하고 있는 실정이다(임선기, 2002). 주요한 휘발성 유기화합물로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠(4가지는 BTEX), 아세트알데히드, 스티렌, 핵산, 메틸에틸케톤, 메탄올, 이소프로판올 및 디에틸아민 등과 할로겐을 함유한 트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌 및 테트라클로로에틸렌 등이 있다.

휘발성 유기화합물의 심각한 피해로 말미암아 이의 감축을 위하여 휘발성 유기화합물의 배출을 규제하는 국가가 날로 증가하고 있다. 미국은 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(Papaefthimiou *et al.*, 1997). 우리나라의 경우에는 대도시를 중심으로 오존 오염도가 더욱 심각하여 지구 오존주의보 발령회수가 계속적으로 증가하고 있어 2000년 대기환경보전법에 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 및 아세트알데이드 등 37개 물질을 휘발성 유기화합물로 고시하고 2004년 말까지 휘발성 유기화합물 배출허용기준을 선진국 수준으로 강화하도록 하였다(환경부, 2001).

휘발성 유기화합물을 제거하는 촉매산화법은 저온에서 배출가스에 포함된 저농도의 휘발성 유기화합물을 90% 이상 효과적으로 제거할 수 있고, 배출가

스의 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, 피독물질과 소결에 의한 촉매활성의 감소, 온도에 대한 민감성 및 물질전달제한에 따른 촉매활성의 감소 등의 문제점을 해결하여야 한다(Moretti and Mukhopadhyay, 1993; Ruddy and Carroll, 1993; Ruhl, 1993; Burns, 1990).

촉매산화법에 의하여 휘발성 유기화합물을 제거하기 위한 연구는 Downie *et al.* (1961)에 의하여 시작되었으며 그는 K₂SO₄를 촉진제로 사용한 V₂O₅ 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 있으며 이를 이용하여 톨루엔의 산화반응속도를 구하였다.

Pyatnitskii and Skorbilina (1980)는 V₂O₅-K₂SO₄-SiO₂ 촉매상에서 톨루엔 및 o-자일렌의 혼합물을 320°C에서 산화시킨 결과에 의하면 “상호저해 (Mutual inhibition)”가 일어나 단일의 휘발성 유기화합물인 톨루엔 혹은 o-자일렌이 있을 경우에 비하여 활성이 떨어지고 톨루엔의 산화반응이 o-자일렌에 비하여 더욱 저해되는 것을 관찰하였다. 이러한 원인은 톨루엔 혹은 o-자일렌이 흡착된 산소와 경쟁적으로 반응을 하기 때문에 다른 휘발성 유기화합물이 존재하면 흡착된 산소의 농도가 감소된다고 생각하였으며 이를 기본으로 휘발성 유기화합물의 존재하에 촉매의 환원산화메카니즘(Redox mechanism)을 제안하였다.

Musialik-Piotrowska and Syczewska (1989)는 Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 톨루엔, n-헵탄, 에탄올, 부탄올, n-부틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤, 메틸에틸케톤 및 이들의 3성분 혼합물의 산화반응을 분석한 결과 백금의 담지량이 0.15wt%인 경우에 단일의 휘발성 유기화합물에 대한 활성은 톨루엔>부탄올>에탄올>메틸에틸케톤>n-부틸아세테이트>n-헵탄>에틸아세테이트의 순으로 감소하였다. n-헵탄은 혼합물에서 산화시키는 것보다 단일의 성분에서 산화시키는 것이 용이하여 혼합물에 의하여 “상호저해 (Mutual

inhibition)”가 일어남을 알 수 있는 반면에 n-부틸아세테이트는 단일의 성분에서 산화시키는 것보다 혼합물에서 산화시키는 것이 용이하여 혼합물에 의한 “상호촉진(Mutual promotion)”이 일어남을 알 수 있었다.

Mazzarino and Barresi (1993)는 세라믹 허니콤에 담지시킨 Pt/Al₂O₃ 촉매상에서 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 스틸렌의 산화반응을 분석한 결과에 의하면 단일의 휘발성 유기화합물에 대한 활성은 벤젠 > 톨루엔 > 에틸벤젠 > 스틸렌의 순으로 감소하였다. 이들의 혼합물에 대하여는 “상호저해”를 관찰하였는데 아주 강하게 흡착된 스틸렌 같은 휘발성 유기화합물이 다른 휘발성 유기화합물의 산화를 강하게 저해하는 반면에 벤젠과 같이 반응성이 높은 휘발성 유기화합물은 다른 휘발성 유기화합물의 산화를 강하게 저해하지 못하였다.

Hermia and Vigberon (1993)은 세라믹 허니콤에 담지시킨 Pt-Pd 촉매상에서 톨루엔, n-헥산, n-부탄올 및 메틸아세테이트의 산화반응을 분석한 결과 단일의 휘발성 유기화합물에 대한 활성은 n-부탄올 > 톨루엔 > 메틸아세테이트 > n-헥산의 순으로 감소하고 이들의 혼합물에 대하여는 “상호촉진”을 관찰하였다. Barresi and Baldi (1994)는 Pt 촉매상에서 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, o-자일렌 및 스틸렌을 산화시킨 결과 단일성분에 대한 활성은 벤젠 > 톨루엔 > 에틸벤젠 > o-자일렌 > 스틸렌의 순으로 감소하고 산화반응속도는 휘발성 유기화합물의 농도에 대하여 0차반응이며 산소의 농도에 대하여는 휘발성 유기화합물의 종류와 반응온도에 따라서 매우 다른 농도 의존성을 나타내었다. 이들의 혼합물에 대하여는 “상호저해”가 관찰되었는데 스틸렌에 의한 저해가 가장 심하게 일어났으며 이를 설명하기 위하여 휘발성 유기화합물의 강한 비가역 흡착 및 산소의 다른 활성점에서의 비평형흡착 모델을 제안하였다.

Irusta *et al.* (1998)은 LaCoO₃, LaMnO₃, La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ 및 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 페로프스카이트 촉매상에서 톨루엔 및 메틸에틸케톤의 산화반응을 분석한 결과 이들의 혼합물에 대하여 “상호촉진”이 일어남을 확인하였다. 톨루엔 및 메틸에틸케톤의 흡착량이 증가하였으며 메틸에틸케톤과 촉매와의 반응은 환원된 촉매상태보다 산화된 상태에서 주로 일어났다. Larsson and Andersson (2000)은 CuOx, CuOx-CeO₂, CuMn₂O₄,

Mn₂O₃/Al₂O₃ 촉매상에서 일산화탄소, 에틸아세테이트 및 에탄올의 산화반응에 대하여 관찰한 결과 CuOx의 담지량이 증가함에 따라서 전체 활성표면에는 거의 기여를 하지 못하는 결정상의 CuO 입자가 형성될 때까지는 일산화탄소, 에틸아세테이트 및 에탄올의 산화에 대한 활성이 증가하였다.

휘발성 유기화합물의 혼합물을 처리하는 데 가장 적합한 촉매로 단일의 휘발성 유기화합물에 대한 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-알루미나에 담지시킨 전이금속 촉매를 사용하여 촉매산화에 대한 활성을 살펴보고, 전이금속 중에서 활성이 우수한 Cu/γ-Al₂O₃ 촉매의 소성온도, 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 가열밴드로 감싸 90°C를 유지하도록 하였다. 반응기는 PID 온도조절기를 사용하여 180°C부터 540°C까지 30°C 간격으로 가열하였다.

반응기를 통과한 혼합가스는 Three-way valve를 사용하여 반응전 유입가스와 반응 후 유출가스의 농도를 측정하였다. 이를 위하여 Hewlett Packard사의 GC (Model: 5890 Series II)를 사용하여 가스농도를

분석하였는데 톨루엔과 자일렌을 검출하기 위하여 Agilent사의 직경 0.16 cm, 길이 3 m인 DB-WAX capillary column을 사용하였고 carrier gas로는 He를 30 mL/min의 유량으로 흘려 보냈다. GC의 주입구, 오븐 및 검출기의 온도는 각각 250, 150 및 300°C를 유지하였고 FID 검출기를 이용하여 분석하였다. 구리의 담지량은 3, 5, 7 및 10%, 촉매의 소성온도는 400, 500, 600 및 700°C, 반응온도는 180~540°C 그리고 휘발성 유기화합물의 혼합물 영향을 살펴보기 위하여 혼합된 휘발성 유기화합물과 단일의 휘발성 유기화합물이 촉매의 활성에 미치는 영향을 검토하였다. 본 연구에서는 실험을 단순화하기 위하여 공간속도는 13,000 hr⁻¹로 고정하였고 촉매의 양은 0.5 g으로 일정하게 유지하였다(김재식, 2004).

톨루엔을 완전산화시키기 위한 촉매로는 γ -Al₂O₃에 담지한 전이금속 Cu, Co, Mn, Fe 및 Ni를 사용하였고 γ -Al₂O₃는 일본의 Kojundo Chemical Laboratory사에서 제조하였으며 표면적은 100 m²/g을 갖고 있다. 촉매 제조과정은 이들 전이금속의 전구체를 증류수에 녹여 전이금속의 담지량이 5%가 되도록 조절하였으며 함침법(Impregnation)에 의하여 전이금속을 γ -Al₂O₃에 담지시켰다. 담체인 γ -Al₂O₃는 결합제 없이 압축성형한 후에 파쇄하여 알갱이 형태로 만든 다음에 20~40 mesh 크기만을 선별하여 촉매의 담체로 이용하였다.

촉매의 표면적, 기공크기 및 기공크기분포를 관찰하기 위하여 Micrometrics사의 BET surface area analyzer (Model: ASAP 2000)를 사용하였고, 활성물질의 조성과 미세결정크기를 관찰하기 위해 일본 Rigaku사의 X-ray diffractometer (Model: Rigaku D/Max III)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 특성

담체인 γ -Al₂O₃는 촉매인 CuO를 고르게 분포시키고 기계적 강도를 유지시키는 역할을 한다. γ -Al₂O₃는 모든 산소 원자가 스피넬 구조(Spinel structure)인 MgAl₂O₄와 유사하게 배열하지만 스피넬 구조에서는 금속과 산소의 비가 3:4인 반면에 γ -Al₂O₃는 금속과 산소의 비가 2:3임으로 많은 빈 공간을 가지

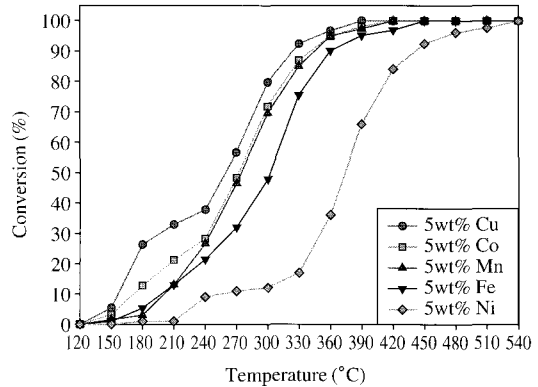


Fig. 1. Comparison of the transition metals supported on γ -Al₂O₃ for the oxidation of the toluene with the loadings of 5wt% metals. Catalysts are calcined at 500°C for 4 hrs in the air.

고 있다. 이러한 빈 공간이 담지되는 금속이 γ -Al₂O₃와 결합하는 역할을 한다. 스피넬 구조인 γ -Al₂O₃는 사면체 자리(Tetrahedral site)와 팔면체 자리(Octahedral site)가 존재하는데 금속이온들은 우선 이들 빈자리에 채워진다. Berger and Roth (1967)는 γ -Al₂O₃에 분산된 CuO는 많은 양의 Cu²⁺ 이온을 갖고 있으며 이들은 γ -Al₂O₃의 팔면체 자리를 차지한다. Friedman *et al.* (1978)도 금속이 구리인 경우에 우선 구리 이온들은 γ -Al₂O₃의 빈자리에 채워지고 일부는 CuO 격자형태로 γ -Al₂O₃에 존재한다. CuO는 크기가 작을때는 γ -Al₂O₃와 상호작용을 하지만 크기가 커지면 γ -Al₂O₃와의 상호작용이 약해진다. γ -Al₂O₃의 스피넬 구조에 존재하는 팔면체 빈자리의 90% 정도는 Cu²⁺ 이온이 차지하고 나머지 10% 정도의 Cu²⁺ 이온은 사면체 빈자리를 차지한다고 확인하였다.

전이금속 Cu, Co, Mn, Fe 및 Ni를 γ -Al₂O₃에 담지량을 5wt%로 일정하게 하여 담지시킨 후에 500°C에서 공기를 흘리면서 4시간동안 소성시킨 전이금속 촉매의 톨루엔 산화에 대한 활성이 그림 1에 나타나 있다. γ -Al₂O₃에 담지시킨 전이금속의 톨루엔 산화에 대한 활성은 Ni < Fe < Mn < Co < Cu의 순으로 증가하였고 5wt% Cu/ γ -Al₂O₃ 촉매는 다른 촉매보다 낮은 120°C에서부터 활성을 나타내기 시작하여 온도가 증가함에 따라서 활성이 증가하여 420°C에서 100%의 전환율을 나타내었다. Ni는 다른 전이금속보다 높은 210°C에서부터 활성을 나타내기 시작하여 활성

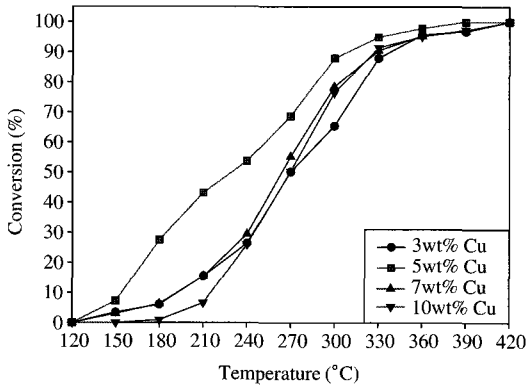


Fig. 2. Effect of copper loadings on the oxidation of the toluene over Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined at 400 °C for 4hrs in the air.

이 서서히 증가하여 540°C에서 100%의 전환율을 나타내고 있어 다른 전이금속보다 활성이 낮은 것으로 사려된다. 이러한 전이금속의 톨루엔 산화에 대한 활성은 Goldets (1983)이 담지하지 않은 전이금속 산화물 촉매에 대하여 관찰한 활성의 순서와 거의 일치한다.

전이금속 중에서 활성이 우수한 구리에 대하여 구리의 담지량 및 촉매의 소성온도를 변화시키면서 톨루엔의 산화에 대한 활성을 살펴보았다. 구리의 담지량을 각각 3, 5, 7 및 10%로 변화시키면서 제조한 촉매를 400 °C에서 공기를 흘리면서 4시간동안 소성시킨 Cu/ γ -Al₂O₃ 촉매의 톨루엔의 산화에 대한 활성이 그림 2에 나타나 있다. 톨루엔의 산화에 대한 활성은 구리의 담지량에 대하여 3wt% < 10wt% < 7wt% < 5wt%의 순으로 증가함을 알 수 있다. Severino *et al.* (1986)은 표면적이 100 m²/g인 γ -Al₂O₃에 5wt% CuO를 담지시킨 5wt% CuO/ γ -Al₂O₃ 촉매가 CO의 산화에 대한 최대의 활성을 나타낸다고 보고하였다 (5wt% CuO=3.99wt% Cu). Kim (2002)은 구리의 담지량을 각각 1, 5, 10 및 15%로 변화시키면서 제조한 촉매는 900 ppm 톨루엔의 산화에 대한 활성이 담지량에 대하여 1wt% < 15wt% < 10wt% < 5wt%의 순으로 증가한다고 보고하였으며 이는 본 연구의 결과와 일치한다.

구리의 담지량에 따른 Cu/ γ -Al₂O₃ 촉매의 톨루엔 산화에 대한 활성은 담체인 γ -Al₂O₃에 담지된 구리의 상태에 기인한다. 구리 이온들은 γ -Al₂O₃의 팔면

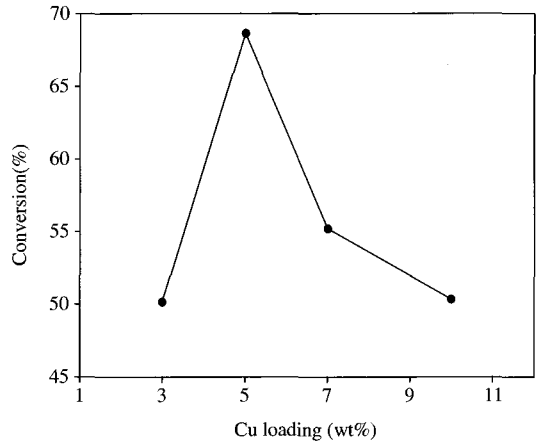


Fig. 3. Volcano curve for the oxidation of the toluene with the loadings of copper over Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts. Reaction temperature is 270°C.

체나 사면체 빈자리에 채워지고 일부는 CuO 상태로 γ -Al₂O₃ 담체 위에 존재한다. 담지량이 증가함에 따라서 γ -Al₂O₃ 담체 위에 있는 CuO 입자의 크기가 성장하고 이들의 숫자도 증가하여 CuO 층을 형성한다. Park and Ledford (1998)는 톨루엔의 산화는 층으로 형성된 CuO 결정보다 γ -Al₂O₃ 담체에 고르게 분포되어 있는 Cu²⁺ 이온 위에서 활발하게 일어난다고 보고하였다. 구리의 담지량에 따른 톨루엔의 산화에 대한 활성을 그림 3에 나타낸 바와 같이 구리의 담지량에 대하여 volcano curve를 나타내고 구리의 담지량이 5wt%일때 최고의 활성을 나타내었다.

그림 4는 구리의 담지량을 각각 3, 5, 7 및 10%로 변화시키면서 제조하고 400°C에서 공기를 흘리면서 4시간동안 소성시킨 Cu/ γ -Al₂O₃ 촉매의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 구리의 담지량이 5wt%까지는 벌크상의 CuO가 형성되지 않고 γ -Al₂O₃의 XRD 특성피크인 2 θ =37.8°, 39.5°, 45.8° 및 66.9°만이 나타난다. 이는 γ -Al₂O₃ 담체의 팔면체나 사면체의 빈자리에 구리이온들이 위치하기 때문이다. 그러나 구리의 담지량이 7wt% 이상으로 증가하면 CuO (-111)면을 나타내는 2 θ =35.4°, CuO (111)면을 나타내는 2 θ =38.7° 및 CuO (202)면을 나타내는 2 θ =48.8°에서 특성피크가 나타난다. 담지량이 7wt%에서 10wt%로 증가함에 따라서 이들의 특성피크의 크기도 증가함을 확인할 수 있다. 이는 벌크상의 CuO의 크기가 성

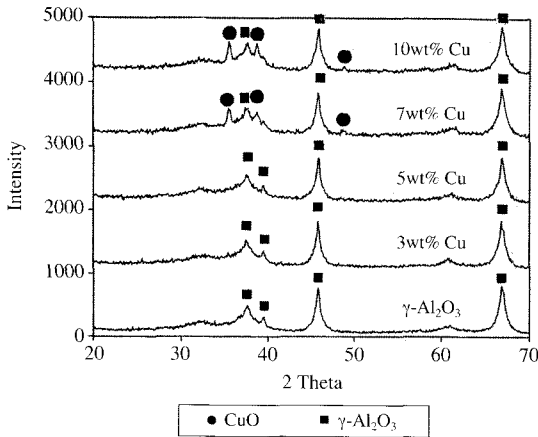


Fig. 4. XRD patterns of Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts with the different loadings of copper. Catalysts are calcined at 400°C for 4 hrs in the air.

Table 1. BET surface area of Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined at 400°C for 4hrs in the air.

Catalyst	Surface area (m ² /g)
γ -Al ₂ O ₃	99.54
3wt% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	92.72
5wt% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	91.10
7wt% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	86.38
10wt% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	85.86

장하였기 때문이라 사려된다. 표면적이 100 m²/g인 γ -Al₂O₃에 구리가 담지되는 경우에 구리의 담지량이 7wt% 이상부터 벌크상의 CuO가 형성되기 시작하며 CuO의 피크($2\theta=37.8^\circ$)의 강도를 γ -Al₂O₃의 피크($2\theta=45.8^\circ$)의 강도에 대한 비를 구리의 담지량에 대하여 점철하면 직선관계를 얻을 수 있다.

구리의 담지량을 3, 5, 7 및 10wt%로 변화시키면서 제조한 촉매를 400°C에서 4시간동안 소성시킨 Cu/ γ -Al₂O₃ 촉매의 표면적이 표 1에 나타나 있다. γ -Al₂O₃ 담체의 표면적은 99.54 m²/g인데 구리의 담지량이 증가함에 따라서 표면적이 감소하는데 담지량이 5wt%에서 7wt%로 증가할 때에 표면적이 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 구리의 담지량이 증가함에 따라서 γ -Al₂O₃ 담체 위에 벌크상의 CuO가 형성되기 때문에 표면적이 감소한 것으로 사려된다. 물론 벌크상의 CuO가 기공막힘을 일으켜 표면적이 감소할 수도 있다. 이러한 표면적의 감소는 활성점의 감소를 일으

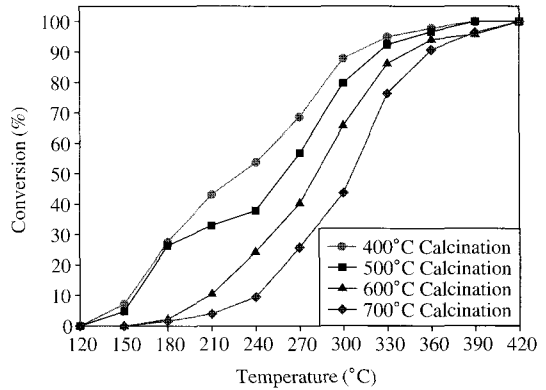


Fig. 5. Effect of calcination temperatures on the conversion of the toluene over 5wt% Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts.

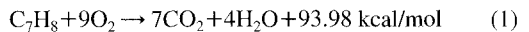
Table 2. Comparison of light-off temperatures for the oxidation of toluene over Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts.

Catalyst	Calcination temperature (°C)	T _{50%} (°C)	T _{90%} (°C)
		Toluene	Toluene
5wt% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	400	229	330
	500	258	349
	600	281	375
	700	306	384

켜 톨루엔의 산화반응에 대한 활성이 감소된다고 사려된다.

3. 2 톨루엔의 저온산화

톨루엔의 산화반응은 식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이 반응열이 $\Delta H=-93.98$ kcal/mol인 발열반응이다.



톨루엔의 산화에 대하여 가장 우수한 활성을 나타내는 5wt% Cu/ γ -Al₂O₃ 촉매를 각각 400, 500, 600 및 700°C에서 소성시킨 촉매의 톨루엔 산화에 대한 활성이 그림 5에 도시되어 있다. 톨루엔의 산화에 대한 촉매의 활성은 소성온도에 대하여 700°C<600°C<500°C<400°C의 순으로 증가하였다. 이는 소성온도를 변화시키면서 제조한 5wt% Cu/ γ -Al₂O₃ 촉매의 light-off temperature인 T_{50%} 및 T_{95%}를 비교한 표 2로부터 소성온도가 각각 400, 500, 600 및 700°C인

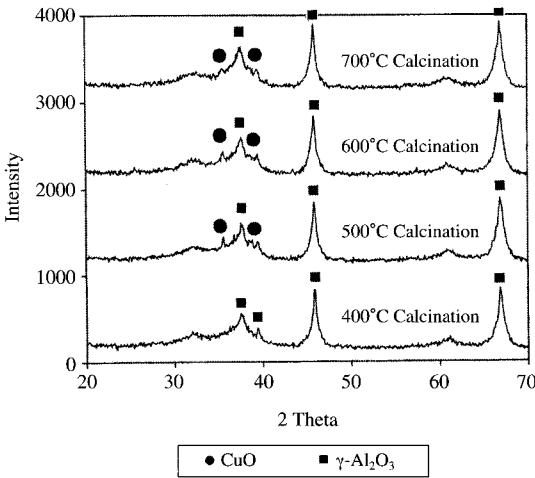


Fig. 6. XRD patterns of 5wt% Cu/γ-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures.

경우에 T_{50%}는 각각 229, 258, 281 및 306°C인 사실로부터 400°C에서 소성한 5wt% Cu/γ-Al₂O₃ 촉매의 활성이 가장 높음을 알 수 있다. 소성온도를 변화시키면서 제조한 5wt% Cu/γ-Al₂O₃ 촉매의 XRD 패턴이 그림 6에 나타나 있다. 촉매의 소성온도가 400°C인 경우에는 CuO 특성피크가 나타나지 않았다. 그러나 소성온도를 500°C 이상으로 증가시키면 2θ=35.4° 및 2θ=38.7°에서 CuO 특성피크가 나타나기 시작하였다. 따라서, 촉매의 담지량이 7wt% 이상이고 촉매의 소성온도가 500°C 이상인 경우에 벌크상의 CuO 특성피크가 나타나 Cu/γ-Al₂O₃ 촉매의 톨루엔 산화에 대한 활성이 떨어짐을 알 수 있다.

Cu/γ-Al₂O₃ 촉매에서 CuO의 미세결정크기를 살펴보기 위하여 CuO(-111)면의 2θ=35.4°에서의 피크로부터 Scherrer 식을 이용한 XRD line broadening으로부터 미세결정크기를 구하면 (Park and Ledford, 1998) 소성온도가 각각 500, 600 및 700°C인 경우에 CuO의 미세결정크기는 각각 33.0, 39.6 및 43.0 nm로 나타나 아주 작은 결정으로 존재하는데 소성온도가 증가함에 따라서 미세결정크기는 증가함을 알 수 있다.

5wt% Cu/γ-Al₂O₃ 촉매를 각각 400, 500, 600 및 700°C에서 소성시킨 촉매의 산화반응 후의 표면적이 표 3에 나타나 있다. 촉매의 소성온도가 증가할수록 담체인 γ-Al₂O₃의 표면적의 감소와 함께 촉매

Table 3. BET surface area of 5wt% Cu/γ-Al₂O₃ catalysts after the reaction.

Calcination temperature (°C)	γ-Al ₂ O ₃ (m ² /g)	5wt% Cu/γ-Al ₂ O ₃ (m ² /g)
400	99.54	91.10
500	97.53	90.17
600	92.99	85.26
700	91.24	80.40

의 표면적도 감소함을 알 수 있다. 따라서 담체인 γ-Al₂O₃의 소결에 따른 표면적의 감소와 함께 CuO 미세결정의 성장으로 촉매 활성점의 감소가 일어나 톨루엔의 산화에 대해 활성이 감소한 것으로 사려된다.

톨루엔의 산화반응에 대한 여러 가지 모델이 발표되었으나 환원산화반응메카니즘이 널리 사용되고 있다. Pearce and Patterson (1981)은 전이금속 산화물 촉매에 산소의 공급이 지속되지 않으면 촉매의 활성이 약간 감소하나 선택성은 유지된다고 발표하였다. Cordi *et al.* (1997)은 메탄올, 에탄올, 아세트알데이드, 개미산 및 아세트산의 Cu/γ-Al₂O₃ 촉매상에서의 산화반응에 대하여 휘발성 유기화합물이 γ-Al₂O₃에 화학흡착을 한 후에 산화를 위하여 CuO로 확산되어 반응하는데 이때 CuO의 격자산소가 소모되며 소모된 격자산소는 기체상에 있는 산소로부터 빠르게 보충된다. 이들의 산화반응에서 율속단계는 격자산소가 CuO로의 확산이라고 보고하였다.

본 연구에서도 산소의 영향을 살펴보기 위하여 공급물에서 산소의 유량을 변화시키면서 400°C에서 소성한 5wt% Cu/γ-Al₂O₃ 촉매의 톨루엔 산화에 대한 활성이 그림 7에 도시되어 있다. 공급물에 산소가 존재하지 않을 경우에는 420°C에서 톨루엔의 전환율이 80%로 낮으나 산소의 유량이 30 mL/min으로 증가하면 420°C에서 톨루엔의 전환율이 100%로 증가한다. 이는 산소의 유량이 감소하면 톨루엔의 산화반응에 참여하는 CuO의 격자산소가 소모된 후에 기체상의 산소가 이를 보충하는 기회가 줄어들어 톨루엔의 전환율이 감소하는 것으로 사려된다.

산소의 유량을 변화시키는 경우에 400°C에서 소성한 5wt% Cu/γ-Al₂O₃ 촉매의 산화반응 후의 조성을 살펴보기 위하여 XRD 분석을 하였다. 그림 8에서 알 수 있는 바와 같이 산소의 유량이 15 및 30 mL/min인 경우에는 반응후에 CuO 특성피크가 관찰되지 않

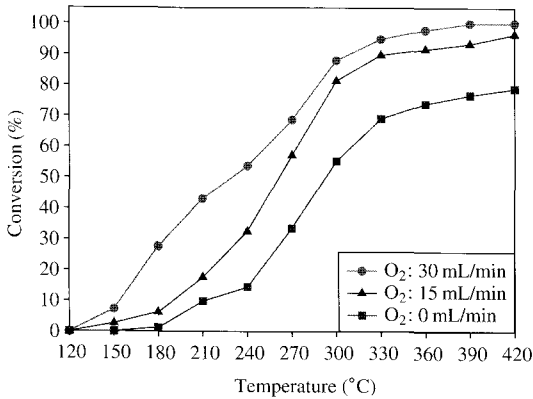


Fig. 7. Effect of oxygen flow rates on the conversion of the toluene over 5wt% Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined at 400°C for 4 hrs in the air.

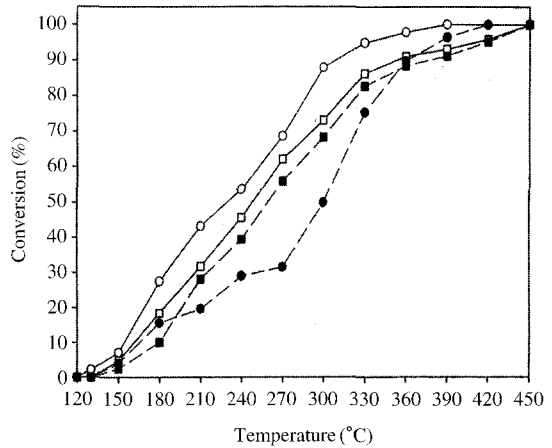


Fig. 9. Effect of binary gases on the conversion of the toluene over 5wt% Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined at 400°C for 4hrs in the air. Reactant concentrations are (○) 249 ppm toluene, (□) 248 ppm xylene, (●) 249 ppm toluene+143 ppm xylene, and (■) 248 ppm xylene+139 ppm toluene, respectively.

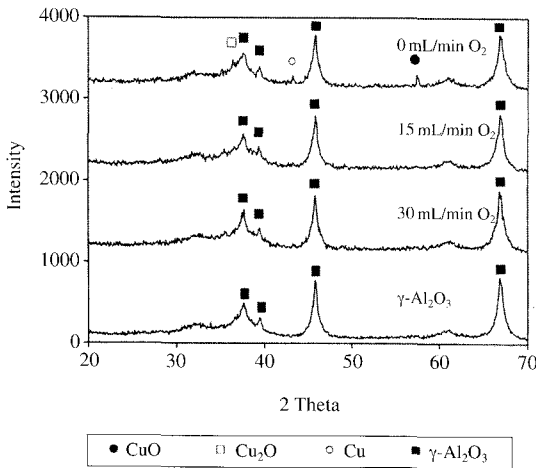


Fig. 8. XRD patterns of 5wt% Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts with different flow rates of the oxygen.

았으나 산소가 유량이 없는 경우에는 $2\theta=36.4^\circ$, $2\theta=43.3^\circ$ 및 $2\theta=57.4^\circ$ 에서 새로운 특성피크가 관찰되었고 $2\theta=36.4^\circ$ 에서의 특성피크는 Cu₂O, $2\theta=43.3^\circ$ 에서의 특성피크는 Cu 그리고 $2\theta=57.4^\circ$ 에서의 특성피크는 CuO로 확인되었다. 이는 공급물에 산소가 존재하지 않을 경우에는 CuO의 격자산소가 소모된 다음에 기체상으로부터 산소가 보충되지 않아 γ -Al₂O₃에 Cu₂O, Cu 및 CuO 결정이 형성되어 성장하기 때문이라 사려된다.

3. 3 톨루엔+자일렌의 저온산화

휘발성 유기화합물의 “혼합물 영향 (Mixture effect)”을 규명하기 위하여 많은 연구가 진행되었으나 휘발성 유기화합물의 종류, 촉매, 반응온도 및 농도 등에 따라서 서로 다른 결과를 발표하였다. Pyatnitskii and Skorbilina (1980)은 V₂O₅ 촉매상에서 톨루엔+자일렌의 혼합물을 가지고 산화실험을 한 결과에 의하면 “상호저해”를 일으킨다고 발표하였고, Gangwal *et al.* (1988)은 0.1% Pt/ γ -Al₂O₃와 1.0% Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 n-헥산과 벤젠의 혼합물을 산화시켰더니 “상호저해”하는 것을 확인하였다. Musick *et al.* (1972)은 315°C에서 CuO-MnO₂ (Hopcalite), 0.02% Pd/CuO-MnO₂ 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 혼합가스의 산화에 대한 400°C에서 소성시킨 5wt% Cu/ γ -Al₂O₃ 촉매의 활성이 그림

9에 나타나 있다. 이에 의하면 톨루엔은 자일렌의 존재에 의하여 촉매의 활성이 감소하고 자일렌도 톨루엔의 존재에 의하여 촉매의 활성이 감소하는 “상호저해 (Mutual inhibition)” 현상을 나타내었다. 산화시키기 쉬운 톨루엔의 활성은 크게 감소한 반면에 산화시키기 어려운 자일렌의 활성은 약간 감소하였다. 이는 톨루엔과 자일렌이 흡착된 산소에 경쟁흡착을 하게 되어 다른 휘발성 유기화합물이 존재하면 이미 단일의 휘발성 유기화합물이 흡착되어 흡착산소의 농도가 상대적으로 감소하기 때문에 상호저해가 나타난다고 판단된다.

4. 결 론

전이금속인 Cu, Co, Mn, Fe 및 Ni을 γ - Al_2O_3 에 담지시킨 촉매의 톨루엔에 대한 활성은 $\text{Ni} < \text{Fe} < \text{Mn} < \text{Co} < \text{Cu}$ 의 순으로 증가하였다. 전이금속 중에서 가장 활성이 우수한 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매상에서 톨루엔의 산화에 대한 활성은 구리의 담지량에 대하여 $3\text{wt}\% < 10\text{wt}\% < 7\text{wt}\% < 5\text{wt}\%$ 의 순으로, 촉매의 조성온도에 대하여는 $700^\circ\text{C} < 600^\circ\text{C} < 500^\circ\text{C} < 400^\circ\text{C}$ 의 순으로 증가하였다. 구리의 담지량이 5wt%까지는 XRD 패턴에 CuO 특성피크가 나타나지 않았으나 담지량이 7wt% 이상에서는 CuO 특성피크가 관측되었다. 이는 구리의 담지량이 5wt%까지는 구리이온들이 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체의 빈자리에 분포하고 있으나 담지량이 7wt% 이상에서는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체상에 CuO 결정이 형성되어 성장하기 때문이라 사려된다. 촉매의 조성온도가 증가할수록 톨루엔의 산화에 대한 활성이 감소한 것은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 촉매의 소결로 인한 표면적의 감소로 활성점이 감소하였기 때문이다.

5wt% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매상에서 톨루엔 산화반응은 120°C 의 저온에서부터 촉매의 활성이 나타나기 시작하고 $T_{50\%}$ 및 $T_{90\%}$ 는 각각 229°C 및 330°C 이고 420°C 이상에서는 100%의 전환율을 나타내었다. 톨루엔과 자일렌의 혼합물에 대하여는 산화시키기 쉬운 톨루엔의 활성은 크게 감소한 반면에 산화시키기 어려운 자일렌의 활성은 약간 감소하였다. 따라서 톨루엔과 자일렌의 혼합물에 대하여는 “상호저해 (Mutual inhibition)”가 일어난 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- 김재식 (2004) 알루미늄에 담지한 금속산화물 촉매상에서 톨루엔 및 자일렌의 산화에 관한 연구, 건국대학교(서울)대학원석사학위논문.
- 임선기(2002) 휘발성유기물 제거를 위한 환경촉매 설계 기술, NICE, 20, 446-448.
- 환경부(2001) VOC 배출억제 방지시설의 저감효율 및 농도 기준 설정 등에 관한 규정.
- Barresi, A.A. and G. Baldi (1994) Deep catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures: Reciprocal inhibition effects and kinetics, IEC Res., 33, 2964-2974.
- Berger, P.A. and J.F. Roth (1967) Copper oxide supported on alumina. II. Electron spin resonance studies of highly dispersed phases, J. Phys. Chem., 71, 4307.
- Burns, K.R. (1990) Use of catalysts for VOC control, Environmental expo, New England, MA, April 10-12.
- Cordi, E.M. P.J. O'neil, and J.L. Falconer (1997) Transient oxidation of volatile organic compounds on a $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, Appl. Catal. B., 14, 23-26.
- 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.
- Friedman, R.M., J.J. Friedman, and F.W. Lytle (1978) Characterization of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts, J. Catal., 55, 10-28.
- 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.
- Goldets, G.I. (1983) Heterogeneous Catalytic Reactions: Involving Molecular Oxygen, 1st ed., Elsevier, New York, 151-236.
- Hermia, J. and S. Vigneron (1993) Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction, Catal. Today, 17, 349-358.
- Irusta, S., M.P. Pina, M. Menendez, and J. Santamaria (1998) Catalytic combustion of volatile organic compounds over La-based perovskites, J. Catal., 179, 400-412.
- Kim, S.C. (2002) The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide, J. of Hazardous Materials, 34, 285-229.
- Larsson, P-O. and A. Andersson (2000) Oxides of copper, ceria promoted copper, manganese and copper ma-

- nganese on Al₂O₃ for the combustion of CO, ethyl acetate and ethenol, *Appl. Catal. B.*, 24, 175-192.
- 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.
- Musialik-Piotrowska, A. and K. Syczewska (1989) Destruction of volatile organic mixtures by catalytic combustion, *Environ. Prot. Eng.*, 15, 117-126.
- Musick, J.K., F.S. Thomas, and J.E. Johnson (1972), *IEC Proc. Des. Develop.*, 1, 350.
- Papaefthimiou, P., T. Ioannides, and X. Virykios (1997) Combustion of non-halogenated volatile compounds over group VIII metal catalysts, *Appl. Catal. B.*, 13, 175-184.
- Park, P.W. and J.S. Ledford (1998) The influence of surface structure on the catalytic activity of alumina supported copper oxide catalysts, *Appl. Catal.*, 15, 221-231.
- Pearce, R. and W.R. Patterson (1981) *Catalysis and chemical processes*, John Wiley & Sons, New York.
- 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.
- Severino, F., J. Brito, P. Carias, and J. Laine (1986) Comparative study of alumina-supported CuO and CuCr₂O₄ as catalysts for CO oxidation, *J. Catal.*, 102, 172.