

톨루엔 분해를 위한 구리-망간 산화물 촉매의 제조방법에 따른 활성 비교

김혜진 · 최성우[†] · 이창섭*

계명대학교 환경과학과 · *계명대학교 화학과

(2005년 11월 2일 접수, 2006년 2월 16일 채택)

Activity Comparison According to Prepared Method of Cu-Mn Oxide Catalyst for Toluene Combustion

Hye-Jin Kim · Sung-Woo Choi[†] · Chang-Seop Lee*

Department of Environment Science, Keimyung University · *Department of chemistry, Keimyung University

ABSTRACT : Catalytic combustion of toluene was investigated on the Cu-Mn oxide catalysts prepared by the impregnation(Imp) and the deposition-precipitation(DP) methods. The mixing of copper and manganese has been found to enhance the activity of catalysts. It is then found that catalytic efficiency of the Cu-Mn oxide catalyst prepared by the DP method on combustion of toluene is much higher than that of the Cu-Mn oxide catalyst prepared by Imp method with the same chemical composition. The catalyst prepared by the deposition-precipitation method observed no change of toluene conversion at time on stream during 10 days and at the addition of water vapor. On the basis of catalyst characterization data, it has been suggested that the catalysts prepared by the DP method showed uniform distribution and smaller particle size on the surface of catalyst and then enhanced reduction capability of catalysts. Therefore, we think that the DP method leads on progressive capacity of catalyst and promotes stability of catalyst. It was also presumed that catalytic conversion of toluene on the Cu-Mn oxide catalyst depends on redox reaction and $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel phase acts as the major active sites of catalyst.

Key Words : Catalyst, Toluene, Copper, Manganese

요약 : 함침법과 침적침전법으로 Cu-Mn 산화물 촉매를 제조하여 톨루엔 촉매 분해 반응을 조사하였다. 구리와 망간이 혼합됨으로 촉매활성을 증진시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 같은 화학적 조성으로 제조된 함침법보다 침적침전법에 의해 제조된 Cu-Mn 산화물 촉매에서 톨루엔 분해 반응 활성이 더 높았다. 침적침전법에 의해 제조된 촉매는 10일간의 장기 분석과 수분 첨가에 의한 톨루엔 분해 효율에 변화가 없었다. 촉매 특성 분석 결과에 기초하여 보면, 침적침전법은 촉매의 표면에 균일한 분산과 작은 크기의 입자를 제공하며 환원 능력을 증진시키는 것으로 판단된다. 따라서 침적침전법은 촉매의 성능을 향상시키고 촉매의 안정성을 증진시키는 것으로 생각 된다. 또한 Cu-Mn 산화물 촉매에서 톨루엔 분해 반응은 산화환원 반응에 의존하며 $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ 스핀넬 구조가 주요한 촉매 활성점으로 작용하는 것으로 추측된다.

주제어 : 촉매, 톨루엔, 구리, 망간

1. 서론

휘발성 유기 화합물(VOC)은 광화학 스모그 생성에 관여하며, 또한 부유입자상물질에도 영향을 미치므로 VOC 삭감문제가 크게 요구되고 있다. VOC발생원 중 이동 발생원의 비율은 10% 정도이며 고정발생원의 비율은 90%를 차지하는 것으로 추정하고 있다. 고정발생원 중에는 용제를 사용하는 시설의 배출이 압도적으로 많아서 70%를 점한다. 업종별로는 도장이 43%, 인쇄 13%, 급유소 8%, 석유화학제품 5%, 드라이클리닝 5%로 도장 산업에서 발생하는 VOC 삭감 대책이 필요하다.¹⁾ 도장, 인쇄 공정 등에서 배출되는 성분 중

톨루엔의 비율이 60~90%를 차지한다.²⁾ VOC 처리에 효과적인 제거기술로는 활성탄 흡착법, 직접연소법, 촉매연소법, 축열식 연소법, 생물학적 처리법이 있는데 그중 촉매 연소법은 연소로의 온도를 저온으로 설정할 수 있어 연료사용량을 줄일 수 있다는 특징을 갖는다.³⁾ VOC 연소에 주로 사용되는 촉매는 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속 촉매^{4,5)}와 Cu, Mn, Ni, Cr 등의 전이금속 산화물 촉매,^{6,7)} perovskite 산화물^{8,9)} 등이 있다. 귀금속 촉매는 활성이 뛰어난 반면 고비용을 초래하므로 최근 들어 전이금속을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 알루미늄에 함침시킨 Cu는 활성이 뛰어난 전이금속 촉매로 Kim¹⁰⁾과 Wang¹¹⁾에 의해 보고되었는데 360℃에서 톨루엔 완전 산화가 이루어진 것으로 발표되었다. Mn 또한 활성이 우수한 촉매로 알려져 Alvarez-Galvan¹²⁾에 의해 230℃에서 포름알데히드를 완전 연소하였음이 보고되었다. VOC를 처리하기 위한 대부분의 연구들이 함침법과 침전법으로 촉매

[†] Corresponding author
E-mail: swchoi@kmu.ac.kr
Tel: 053-580-5245

Fax: 053-580-5385

를 제조하여 연구되어 왔으나 최근들어 새로운 제조법을 이용한 연구들이 다양하게 진행되고 있다. 이러한 연구의 일환으로 Li¹³⁾는 Mn-Zr 혼합 산화물을 reverse microemulsions 방법으로 제조하여 톨루엔 완전 산화 온도를 280℃까지 낮추었으며, NaOH, Na₂CO₃ 등의 염기성 물질과 Urea를 가한 Deposition Precipitation 제조법은 Au의 분산도를 넓히고 안정화 시키는 방법으로 사용되고 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 이렇게 새로운 촉매 제조법은 촉매 반응에 강한 영향을 끼쳐 촉매의 활성 능력을 증진시키는 것으로 알려져 최근 들어 새로운 제조법에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 도장, 인쇄 공정 중에서 가장 많이 발생하는 톨루엔을 저온에서 분해할 수 있는 촉매 개발에 목적을 두고, 활성이 뛰어난 것으로 보고된 Cu와 Mn을 혼합하여 보편적으로 이용되는 함침법과 새로운 제조법인 침적침전법으로 각각 제조하여 촉매의 활성 및 특성을 비교 분석 하였으며, 촉매 활성인자를 추정하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매제조

본 연구에서는 함침법과 침적침전법으로 촉매를 제조하여 그 특성을 비교하였다. 먼저 함침법의 경우, 각각의 금속 전구체(Cu(NO₃)H₂O, Mn(NO₃)H₂O)를 원하는 질량비만큼 증류수에 용해시킨 후 γ-Al₂O₃(Aldrich 155 mesh)를 첨가하여 1시간 교반 하였다. 이어서 진공회전 증발기로 입자 표면의 수분을 제거 한 후 120℃ 건조기에서 12시간 건조하였으며 500℃, 5시간 동안 공기 분위기에서 소성하였다. 침적침전법에 사용된 시약은 함침법에서 사용된 동일한 금속 전구체를 동일한 함량으로 하였으며, 금속 전구체 수용액과 우레아 0.2 M((NH₂)₂CO) 수용액에 γ-Al₂O₃를 첨가하여 교반 하였다. 반응물의 온도는 70℃로 유지하고 4 M NH₄OH 수용액을 일정량씩 첨가하면서 pH 8로 조절하여 4시간 동안 교반하였다. 교반 후 졸-겔 상태가 된 반응물을 120℃ 건조기에서 12시간 건조하였으며 500℃, 5시간 동안 공기 분위기에서 소

성하였다. 함침법 침적침전법에 의해 제조된 금속 함량은 γ-Al₂O₃에 중량비 Cu 5 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.%로 변화시키고 Mn 10 wt.%로 고정시켜 제조하였으며, 5Cu-10Mn의 형식으로 표기하였다.

2.2. 촉매 특성 분석

본 연구에서 사용한 실험 장치는 Fig. 1과 같이 상압 고정층 반응기로서 내경 10 mm의 U-type 석영관에 촉매 0.1 g을 석영섬유로 지지하여 사용하였다. 초기 흡착에 의한 전환율 영향을 고려하여 상온에서 3시간 동안 흡착한 후 반응기의 온도를 160~280℃ 범위에서 20℃간격으로 승온시켰으며, 각 온도마다 1시간 동안 안정화시킨 후 톨루엔 농도를 분석하였다. 반응가스는 질량유량 제어기(MFC, BROOKS 5850E SERIES)를 사용하여 30, 150 ppm 톨루엔, 21 vol% O₂, 78.99 vol% N₂로 조절(30 ppm : N₂ 바란스 200 ppm농도의 톨루엔 7.5 mL/min, O₂ 10.5 mL/min, N₂ 32 mL/min; 150 ppm : N₂ 바란스 200 ppm농도의 톨루엔 37.5 mL/min, O₂ 10.5 mL/min, N₂ 2 mL/min)하였으며, 전체유량은 50 mL/min으로 일정하게 유지하여 촉매반응 실험을 하였다. 반응가스 및 반응 후 가스 분석은 가스 크로마토그래프(Hewlett Packard model 6890 Series)를 이용하여 다음과 같은 방법으로 톨루엔 전환율을 계산하였다.

$$Conversion = \frac{Inlet_{toluene} - Outlet_{toluene}}{Inlet_{toluene}} \times 100$$

수분 첨가에 의한 톨루엔 전환율 실험을 위해 1% 농도의 H₂O를 Fig. 1의 micro syringe를 이용하여 주입하였으며, 반응기로 주입 전 110℃의 온도로 기화시켜 반응가스와 충분한 혼합을 거친 후 촉매반응 실험을 수행하였다.

제조된 촉매의 비표면적은 BET(Micromeritics, ASAP 2400)로 측정하였으며 촉매의 표면 상태는 SEM(Hitachi, S-4200)로 측정하였다.

촉매의 산화 환원 특성을 알아보기 위하여 승온 환원 및

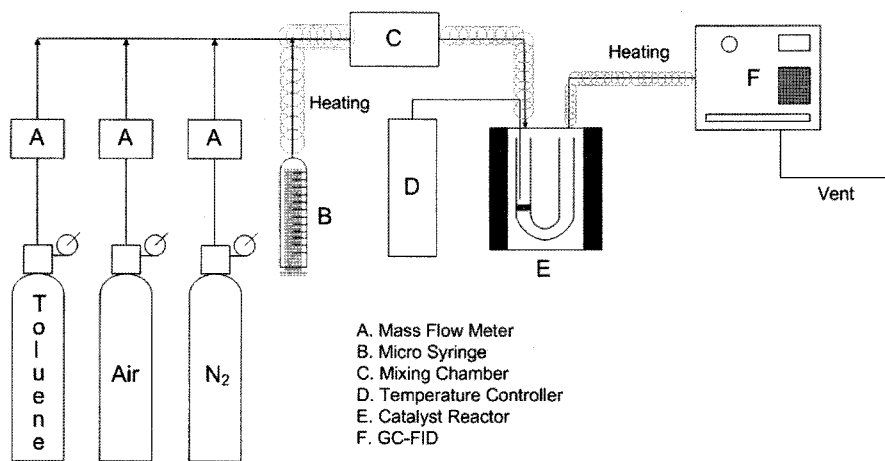


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up used for the catalyst combustion.

산화 실험을 하였다. U-type 석영관을 장착한 Autochem 2,910 (Micromeritics Inc.)을 사용하여 H₂ 소모량을 TCD 검출기로 분석하였다. 환원 실험은 0.1 g의 촉매를 넣고 500℃에서 1 hr 동안 O₂로 전처리한 다음 10% H₂/Ar 가스를 20 mL/min의 유속으로 흘려주면서 2.5℃/min의 승온속도로 상온에서부터 500℃까지 H₂의 소모량을 측정하였다. 촉매의 결정구조를 조사하기 위한 X-ray diffraction(XRD) 실험은 Panalytical X'pert PRO MRD analyzer를 사용하였으며, 분석조건은 Cu K α ($\lambda=0.1543$ nm)을 사용하여 스캔 범위(2 θ)는 20~80°에서 0.0167°씩 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 반응 실험 결과

본 연구에서는 이 성분 촉매를 제조하기 위한 촉매를 선정함에 있어 앞서 이루어진 연구 결과를 바탕으로 하였다. 본 연구진은 전이 금속산화물을 이용한 톨루엔 분해 반응에 관한 연구를 수행한 결과¹⁷⁾ Cu와 Mn이 가장 우수한 촉매인 것으로 평가 되었다. 또한 Kim¹⁰⁾의 결과에서도 Cu와 Mn이 가장 우수한 활성을 띄는 것으로 보고되었으며 Wang¹¹⁾의

결과에서는 Cu와 Fe가 톨루엔 분해에 우수한 촉매로 것으로 보고되었으므로, 이러한 결과를 바탕으로 Cu와 Mn을 선정하였으며 이성분 촉매의 우수성을 증진시키기 위해 새로운 촉매 제조 방법을 적용하였다.

30 ppm의 톨루엔 농도에서 제조 방법에 따른 촉매의 전환율을 측정한 결과, Fig. 2에서 보는바와 같이 Cu와 Mn을 혼합한 이성분 촉매에서의 톨루엔 전환율이 우수함을 알 수 있으며, 240℃ 부근에서 톨루엔 전환이 완성됨을 확인 할 수 있다. 먼저 촉매 제조 방법에 따른 촉매 활성을 비교해 보면 5Cu-10Mn과 20Cu-10Mn의 경우는 유사한 활성 능력을 보이고 있으며, 10Cu-10Mn과 15Cu-10Mn은 침적법보다 침적 침전법에 의해 제조된 촉매의 활성이 우수함을 보였다. 침적 침전법에 의해 제조된 15Cu-10Mn은 220℃에서 99% 이상의 톨루엔 전환율을 나타내고 있어 γ -Al₂O₃에 15 wt.%의 Cu와 10 wt.%의 Mn 함량이 가장 적절한 담지량인 것으로 확인 되었다.

좀 더 높은 농도에서의 톨루엔 전환율을 알아보기 위하여 150 ppm의 농도에서 Cu 담지량 변화에 따른 촉매 활성을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 220℃까지 톨루엔 전환율은 20% 안팎을 나타내다가 220℃를 넘어서면서 톨루엔

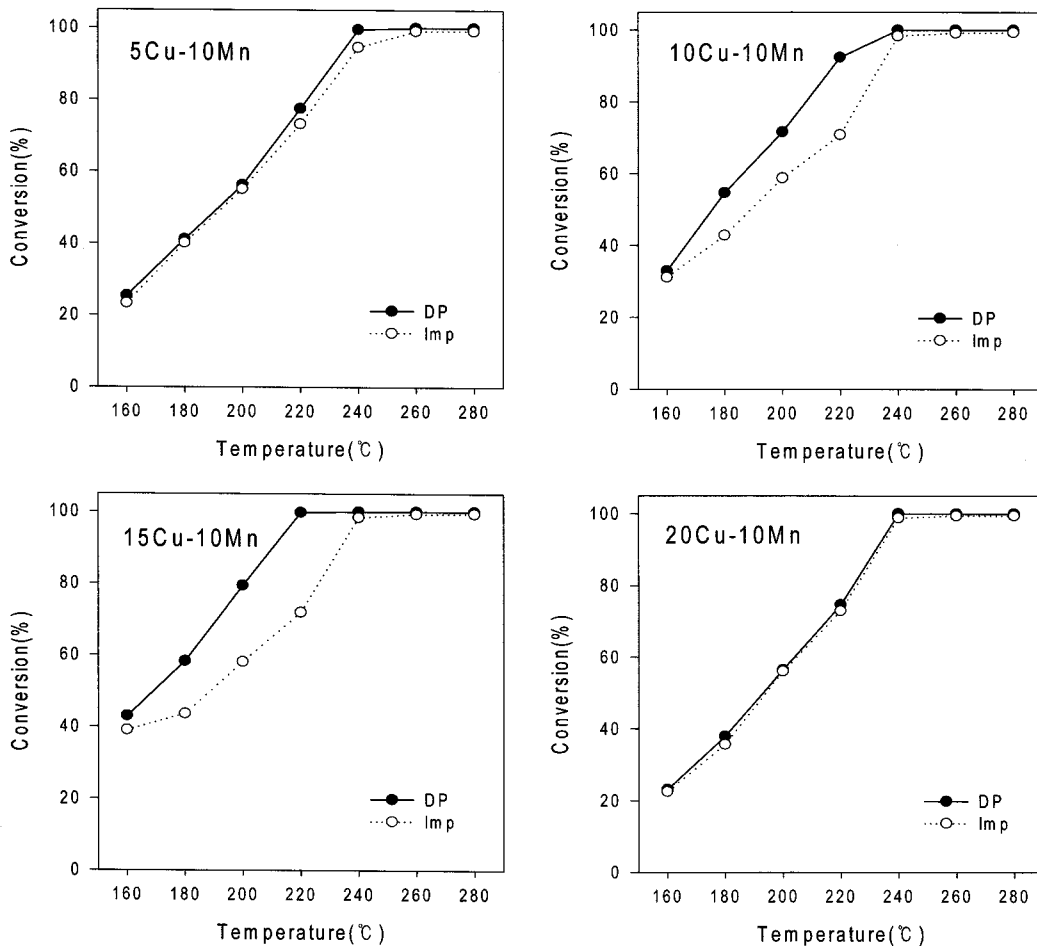


Fig. 2. Comparison of toluene conversion over catalysts prepared by DP and Imp method. Experimental conditions: total flow rate = 50 mL/min, catalyst weight = 0.1 g, and toluene concentration = 30 ppm in air.

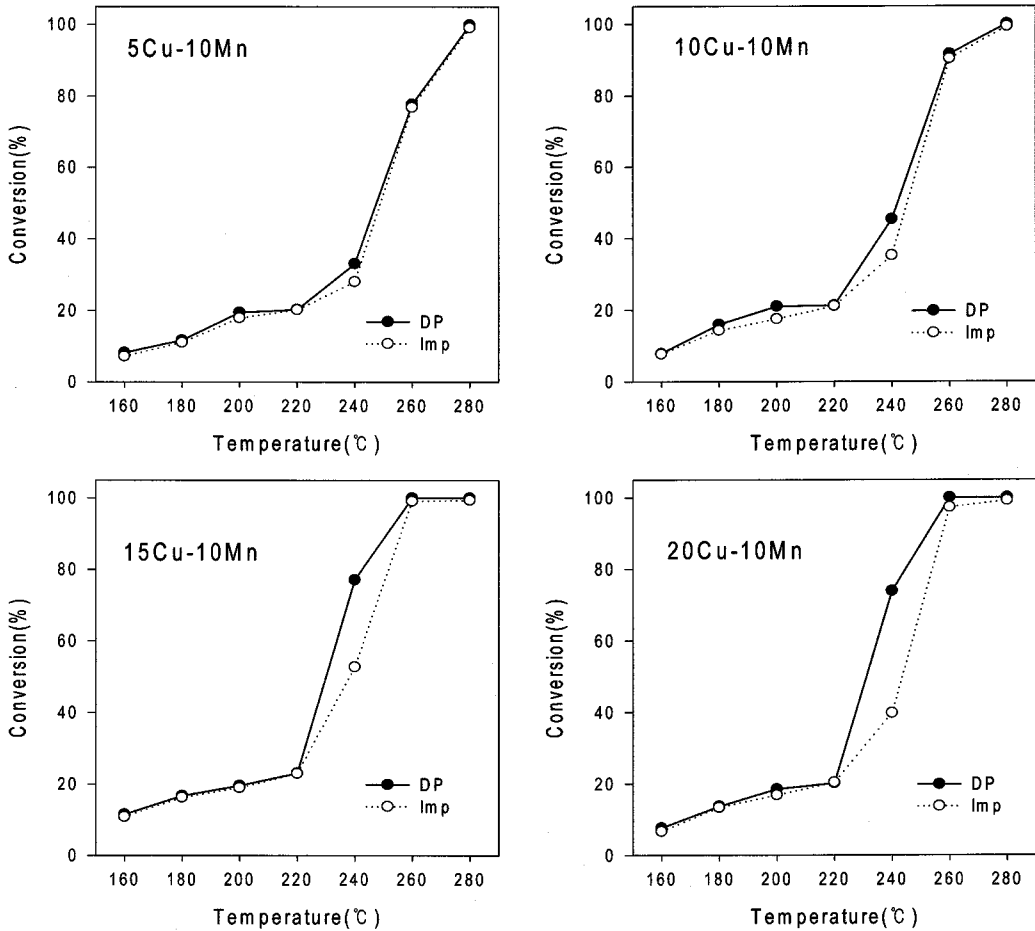


Fig. 3. Comparison of toluene conversion over catalysts prepared by DP and Imp method. Experimental conditions: total flow rate = 50 mL/min, catalyst weight = 0.1 g, and toluene concentration = 150 ppm in air.

전환율이 급격히 상승하여 260, 280°C 부근에서 99% 이상을 나타냄을 확인 할 수 있었다. 높은 농도에서의 촉매 활성 역시 15Cu-10Mn의 활성이 가장 우수하였으며, 260°C에서 99% 이상의 톨루엔 전환율을 나타내므로 저온 활성이 우수한 촉매임을 알 수 있었다.

톨루엔 전환율이 가장 우수했던 침적침전법에 의해 제조된 15Cu-10Mn 촉매의 안정성을 확인하기 위하여 톨루엔 농도 150 ppm, 50 mL/min의 유량의 조건에서 220°C, 260°C 각각의 온도에서 10일간 촉매 활성 변화 양상을 측정하였다. Fig. 4.에서 볼 수 있듯이 약간의 오차는 있으나 220°C에서는 22%, 260°C에서는 99%의 톨루엔 전환율을 나타내었다. 이러한 결과는 톨루엔 분해 반응에 있어서 촉매 표면의 성상의 변화가 일어나지 않는 것으로 추측이 되며 장기적인 성능 유지가 가능할 것으로 예측된다.

VOC발생원에서 주로 존재하는 수분의 영향을 알아보기 위하여 수분 첨가시 톨루엔 전환율을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 장기 테스트와 동일한 조건에서 1%의 수분을 기화 시켜 주입하여 260°C에서 34시간 동안 측정한 결과, 수분의 첨가로 인한 영향은 전혀 발생하지 않은 것을 확인할 수 있었다. CuO/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 톨루엔 활성을 연구한 Wang¹¹⁾의 연구에서는 수분이 어떤 활성 사이트에 강하게 흡

착하여 활성을 떨어뜨리는 것으로 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 CuO 단일 촉매가 아니라 Cu와 Mn이 혼합된 이 성분 촉매를 사용하였으므로 수분이 흡착할 수 있는 사이트가 존재하지 않는 것으로 예측된다.

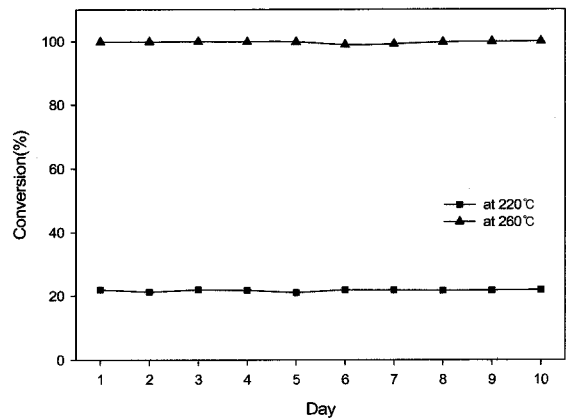


Fig. 4. Toluene conversion of time on stream over 15Cu-10Mn catalyst prepared by DP method. Experimental conditions: total flow rate = 50 mL/min, catalyst weight = 0.1 g, toluene concentration = 150 ppm in air, and temperature = 220°C and 260°C.

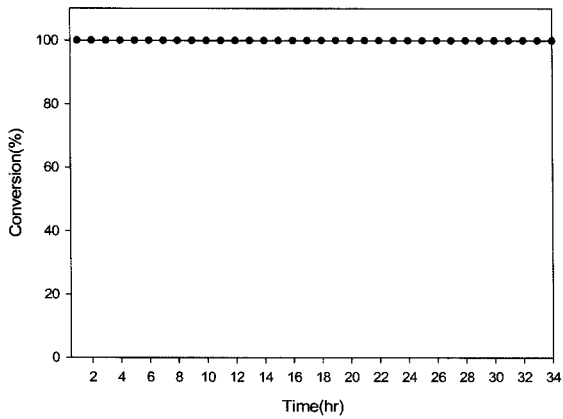


Fig. 5. Effect of water vapor on the conversion of toluene over 15Cu-10Mn catalyst prepared by DP method. Experimental conditions: total flow rate = 50 mL/min, catalyst weight = 0.1 g, toluene concentration = 150 ppm in air, and temperature = 260 °C.

이러한 온도별 촉매 활성과 안정성 및 수분의 영향에 대한 실험 결과, Cu와 Mn이 혼합되어 제조된 촉매는 저온에서 촉매 활성이 우수하며, 침적침전법으로 촉매를 제조함으로써 촉매 활성 능력을 다소 증진 시킬 수 있었다. 뿐만 아니라 촉매의 안정성이 우수하며, 수분이 촉매 활성 저해 인자로 작용하지 않으므로 실제 공정에 적용 가능성을 기대 할 수 있었다.

3.2. 촉매 특성 분석 결과

촉매의 분산 상태와 크기를 SEM으로 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 함침법으로 제조된 시료는 Cu의 함량이 높아짐에 따라 입자들의 뭉침 현상이 나타남을 볼 수 있으나 침적 침전법으로 제조된 시료는 고르게 분산된 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 지지체인 Al₂O₃가 산성 물질이므로 pH를 조절하여 염기성 상태를 조성함으로써 입자의 분산도를 증진시키는 것으로 여겨진다. 함침법으로 제조된 촉매에서 입자의

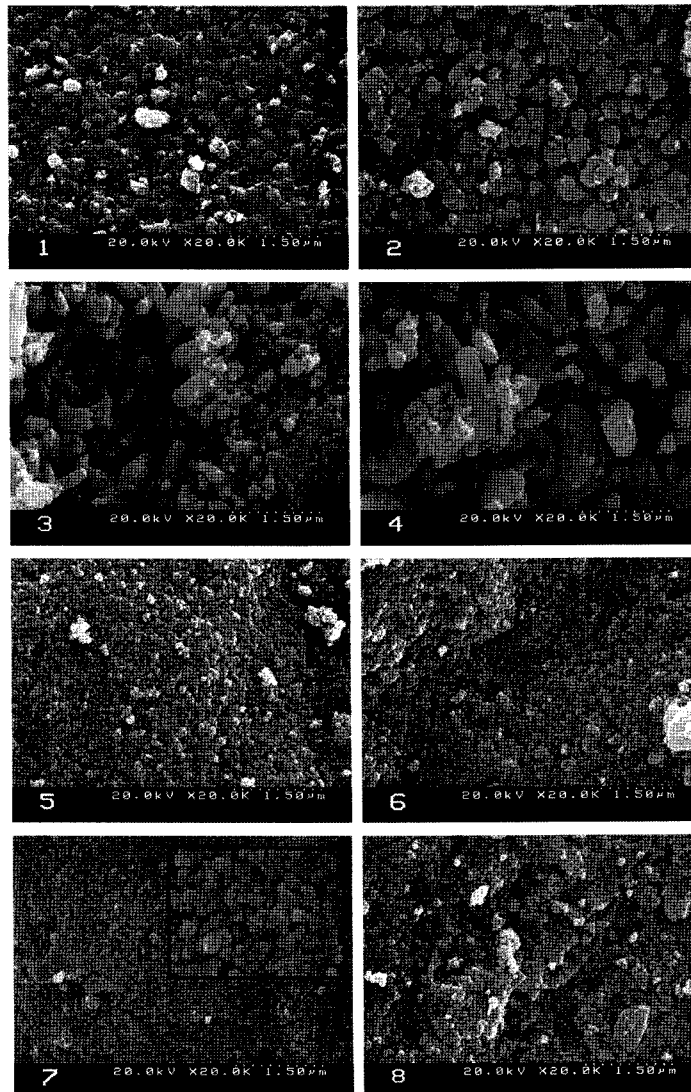


Fig. 6. SEM images of Cu-Mn catalysts. (1) 5Cu-10Mn Imp method, (2) 10Cu-10Mn Imp method, (3) 15Cu-10Mn Imp method, (4) 20Cu-10Mn Imp method, (5) 5Cu-10Mn DP method, (6) 10Cu-10Mn DP method, (7) 15Cu-10Mn DP method, (8) 20Cu-10Mn DP method, (□ in 7: 50,000 magnification image)

Table 1. BET surface area of Cu-Mn catalysts

Catalyst	Surface Area(m ² /g)	
	Imp method	DP method
5Cu-10Mn	106.5777	121.5142
10Cu-10Mn	102.2992	110.5220
15Cu-10Mn	101.6420	103.2429
20Cu-10Mn	96.4786	92.9143

분산 상태와 촉매 활성간의 관련성은 크게 없는 것으로 판단되나 침적침전법에 의해 제조된 촉매는 함침법에 의해 제조된 촉매보다 고른 분산 상태를 보이며 크기가 60 nm 이하의 작은 구형인 것으로 관측되어진다. Centeno¹⁸⁾의 연구에서도 침적침전법은 Au 입자의 분산도를 높일 수 있는 가장 성공적인 방법 중의 하나이며, 지지체의 특성에 따른 실험적 조건에 의해 나노 입자를 얻을 수 있음을 제시하였으며 표면의 염기성 상태가 요구 된다고 하였다. 본 연구에서도 침적침전법은 입자의 크기를 작은 사이즈로 고르게 분산시켜 촉매 반응이 일어날 수 있는 자리를 많이 제공하여 촉매 활성을 증진 시키는 것으로 판단된다.

촉매의 비표면적을 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 알루미늄에 구리와 망간을 담지 함으로써 비표면적이 감소되었으며, 구리의 함량이 높아짐에 따라 촉매의 비표면적이 감소하였으므로 촉매의 비표면적이 촉매 활성에 직접적인 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 그러나 제조방법에 따른 촉매의 비표면적을 비교해 보면 함침법에 의해 제조된 것 보다 침적침전법으로 제조된 촉매의 비표면적이 더 큰 표면적을 나타내므로 비표면적이 촉매 활성에 직접적인 영향을 끼치는 것은 아니나 다소 영향을 미치는 것으로 예측된다.

Fig. 7은 제조된 촉매의 환원 특성과 촉매 활성간의 상관관계를 살펴보기 위하여 승온 환원 분석한 결과이다. 함침법과 침적침전법으로 제조된 촉매 중 각각의 활성이 가장 우수한 15Cu-10Mn 촉매를 대상으로 H₂-TPR 분석을 수행한 결과, 함침법에 의해 제조된 시료는 154°C, 182°C, 226°C에서 3개의 환원 피크를 나타내었으며, 침적침전법에 의해 제조된 시료는 153°C, 212°C에서 커다란 환원 피크를 나타내었고 178°C 부근에서 두 번째 작은 환원 피크가 나타났다. 또한, 침적침전법으로 제조된 촉매의 환원 시작온도가 저온으로 이동하였으며, 70°C 부근에서부터 환원 강도가 증가함을 볼 수 있다. 단일 촉매 Cu와 Mn의 환원 특성 분석결과¹⁷⁾와 비교해 보면 Cu보다 80°C, Mn보다 220°C 저온 환원 특성이 향상되었음을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 침적침전법으로 제조함으로써 낮은 온도에서 환원 될 수 있는 산소종의 양이 증가하였음을 의미하며, 증가된 산소종이 촉매의 환원 반응을 쉽게 유도하는 것으로 판단된다. 또한 저온 환원 피크의 면적 증가는 금속 산화물 내에서 자유롭게 이동하여 격자 내외를 자유롭게 출입할 수 있는 산소종이 많이 존재하기 때문에 우수한 톨루엔 산화 반응을 이끄는 것으로 여겨진다.

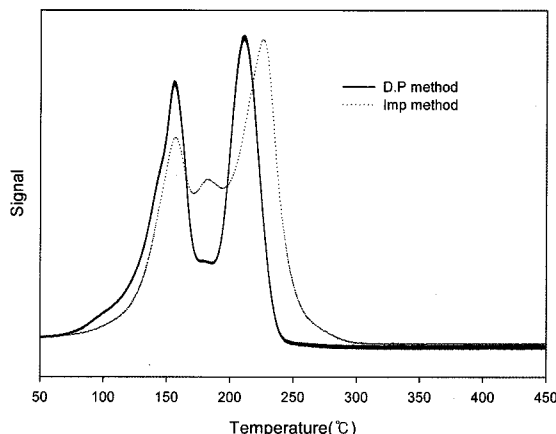


Fig. 7. TPR patterns of the 15Cu-10Mn catalyst prepared at Imp and DP method.

제조방법에 따른 결정 구조의 차이를 비교하여 촉매 활성점을 추정해 보기 위하여 XRD 분석을 수행하여 다음 Fig. 8에 나타내었다. 함침법에 의해 제조된 촉매는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 스피넬구조 피크와 CuO 피크를 나타내고 있으나 침적침전법에 의해 제조된 촉매는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 스피넬구조 피크만 존재하는 것으로 나타났다. 함침법에 의해 제조된 촉매는 Cu의 담지량이 증가한 경우 CuO 피크가 관찰되었다. 담지량 변화에 따른 결정 구조 함량 비를 알아보기 위해 XRD 분석 결과 나타난 각각의 결정 구조 피크의 면적을 적분하여 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄와 CuO의 함량비를 결정하였다. XRD 정량 분석 결과, Table 2에서 볼 수 있듯이 5, 10%의 구리가 담지된 경우 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 피크만 존재하는 것으로 관찰되었으며 15, 20%로 Cu의 함량을 높임에 따라 CuO의 함량 비율이 높게 나타났다. 이러한 결과를 종합해 보면, 구리의 함량이 증대됨에 따라 톨루엔 분해 효율이 증대되었으나 CuO의 함량비가 가장 높은 20Cu-10Mn 촉매에서는 오히려 효율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서, CuO와 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄가 활성사이트로 작용하는 것으로 여겨지나 CuO의 함량이 증대된 20Cu-10Mn 촉매에서의 톨루엔 전환율이 오히려 감소하였으므로

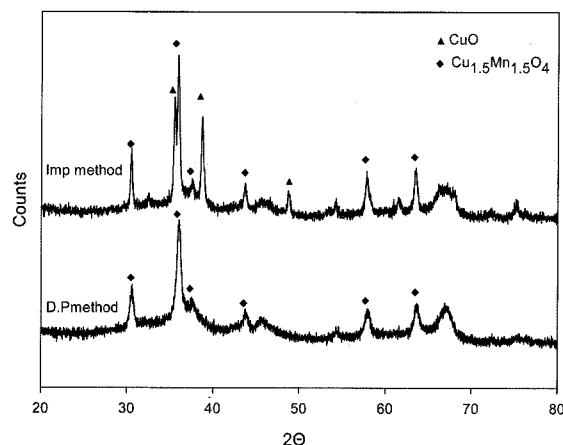


Fig. 8. XRD patterns of the 15Cu-10Mn catalyst prepared at Imp and DP method.

Table 2. Crystalline phase ratios of Cu-Mn catalysts prepared by Imp method

Catalyst	XRD phases(%)		
	Imp method		DP method
	Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄	CuO	Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄
5Cu-10Mn	100	-	100
10Cu-10Mn	100	-	100
15Cu-10Mn	64	36	100
20Cu-10Mn	51	49	100

CuO가 주요한 활성 사이트는 아닌 것으로 판단된다. 또한 우수한 활성을 이끄는 침적침전 제조법에서는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 피크만 존재하는 것으로 확인 되었으므로 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄가 주요한 활성사이트로 작용하는 것으로 추정된다. Wang¹¹⁾은 전이 금속류 중 Cu가 가장 활성이 뛰어나며 CuO결정 구조가 존재하는 것으로 발표하였으며, Papavasiliou¹⁹⁾는 Cu_xMn_{3-x}O₄ 스피넬구조가 높은 활성을 이끄는 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 CuO 결정이 톨루엔 분해 활성에 기여하지만 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 스피넬결정이 주된 활성인자로 작용하는 것으로 사료된다.

4. 결론

촉매 활성이 뛰어난 Cu와 Mn을 함침법과 침적침전법으로 각각 혼합 제조하여 촉매의 활성 및 특성 분석을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

톨루엔 분해를 위해 제조된 Cu-Mn 촉매의 적절한 담지량은 γ -Al₂O₃에 15 wt.%의 Cu와 10 wt.%의 Mn인 것으로 조사되었으며, 함침법보다 침적침전법으로 촉매를 제조함으로써 촉매의 활성을 증진시킬 수 있음이 확인되었다. 침적침전법에 의해 제조된 15Cu-10Mn은 220℃에서 99% 이상의 톨루엔 전환율을 나타내므로 우수한 저온 분해 촉매임을 확인할 수 있었다.

침적침전법에 의해 제조된 촉매는 함침법에 의해 제조된 촉매보다 고분산 상태를 보이며 크기가 60 nm 이하의 작은 구형인 것으로 관측되었으며, 비표면적이 다소 상승한 것으로 나타났다. 따라서 침적침전 제조 방법은 촉매 입자의 분산도를 넓히며, 촉매 반응이 일어날 수 있는 활성 사이트를 더 많이 확보하는 것으로 판단된다.

촉매의 환원 능력에 대한 분석 결과에서도, 침적침전법으로 제조된 촉매의 환원 시작온도가 저온으로 이동하였으며, 70℃ 부근에서부터 환원 강도가 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 침적침전법으로 제조함으로써 낮은 온도에서 환원될 수 있는 산소종의 양이 증가하였음을 시사한다.

이상의 결과와 XRD 정성 정량 분석 결과를 종합하여 볼 때, 우수한 촉매활성을 이끄는 주요한 활성인자는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 스피넬 구조인 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 산업자원부에서 시행한 지역전략산업 석·박사

연구 인력 양성사업비에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국산업기술재단에 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

1. 이치용, "VOC 삭감대책의 현상과 과제," <http://www.reseat.re.kr>, September(2004).
2. 우완기, "주요 VOC물질의 배출과 제어에 관한 연구," 산업기술연구, pp. 42~77(1999).
3. 편집부, "VOCs 배출억제 기술의 현상과 전망," 첨단환경기술, pp. 26~35(2004).
4. Ferreira, R. S. G., Oliveira, P. G. P., Noronha, F. B., "Characterization on catalytic activity of Pd/V₂O₅/Al₂O₃ catalysts on benzene total oxidation," *Appl. Catal. B: Environ.*, **50**, 243~249(2004).
5. Ihm, S. K., Jun, Y. D., Kim, D. C., Jeong, K. E., "Low-temperature deactivation and oxidation state of Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts for total oxidation of n-hexane," *Catal. Today*, **93**(95), 149~154(2004).
6. Cordi, E. M., O'Neill, P. J., Falconer, J. L., "Transient oxidation of volatile organic compounds on a CuO/Al₂O₃ catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **14**, 23~36(1997).
7. Scire, S., Minico, S., Crisafulli, C., Galvagno, S., "Catalytic combustion of volatile organic compounds over group IB metal catalysis on Fe₂O₃," *Catal. Communications*, **2**, 229~232(2001).
8. Lintz, H. G., Wittstock, K., "Catalytic combustion of solvent containing air on base metal catalysts," *Catal. Today*, **29**, 457~461(1996).
9. Daturi, M., Busca, G., Groppi, G., Forzatti, P., "Preparation and characterisation of SrTi_{1-x-y}Zr_xMn_yO₃ solid solution powders in relation to their use in combustion catalysis," *Appl. Catal. B: Environ.*, **12**, 325~337(1997).
10. Kim, S. C., "The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide," *J. Hazard. Mater.*, **B91**, 285~299(2002).
11. Wang, C. H., "Al₂O₃-supported transition-metal oxide catalysts for catalytic incineration of toluene," *Chemosphere*, **55**, 11~17(2004).
12. Alvarez-Galvan, M. C., Pawelec, B., Pena O'Shea, V. A., Fierro, J. L. G., Ariad P. L., "Formaldehyde/methanol combustion on alumina-supported manganese-palladium oxide catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **51**, 83~91(2004).
13. Li, W. B., Chu, W. B., Zhuang, M., Hua, J., "Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared on reverse microemulsions," *Catal. Today*, **93**(95), 205~209(2004).
14. Zanela, R., Laurent, D., Louis, C., "Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the prepa-

- ration by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea," *Appl. Catal. A: General*, **291**, 62~72(2005).
15. Xiao, L. H., Sun, K. P., Xu, X. L., Li, X. N., "Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method," *Catal. Communications*, **6**, 796~801(2005).
 16. Khoudiakov, M., Gupta, M. C., Deevi, S., "Au/Fe₂O₃ nanocatalysts for CO oxidation: A comparative study of deposition-precipitation and coprecipitation techniques," *Appl. Catal. A: General*, **291**, 151~161(2005).
 17. 천태진, 최성우, 이창섭, "전이금속 산화물 촉매를 이용한 톨루엔 분해," *대한환경공학회지*, **27**(6), 651~656(2005).
 18. Centeno, M. A., Carrizosa, I., Odriola, J. A., "Deposition-precipitation method to obtain supported gold catalysts: dependence of the acid-base properties of the support exemplified in the system TiO₂-TiO_xN_y-TiN," *Appl. Catal. A: General*, **246**, 365~372(2003).
 19. Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., Ioannides, T., "Steam reforming of methanol over copper-manganese spinel oxide catalyst," *Catal. Communications*, **6**, 497~501(2005).