

전이금속/ γ - Al_2O_3 촉매의 VOCs 산화특성

김봉수* · 박영성[†]

대전대학교 공과대학 환경공학과 · *(주)코캣 기술연구소

(2007년 2월 9일 접수, 2007년 4월 10일 채택)

VOCs Oxidation Characteristics of Transition Metals/ γ - Al_2O_3 Catalyst

Bong-Soo Kim* · Yeong-Seong Park[†]

Department of Environmental Engineering, Daejeon University · *R&D Center KOCAT, Inc.

ABSTRACT : Catalytic oxidation characteristics of benzene as a VOC was investigated using a fixed bed reactor system over transition metal/ γ - Al_2O_3 catalysts. As transition metals, eight metals including copper, nickel, manganese, iron etc. were adopted. The parametric tests were conducted at the reaction temperature range of 200~500°C, benzene concentration of 1,000~3,000 ppm, and space velocity range of 5,000~60,000 hr⁻¹. The property analyses such as BET, SEM, XRD and the conversions of catalytic oxidation of VOC were examined. The experimental results showed that the conversion was increased with decreasing VOC concentration and space velocity. It was also found that Cu/ γ - Al_2O_3 catalyst calcinated at 500°C showed the highest activity for the oxidation of benzene and 15% metal loading was the optimum impregnation level.

Key Words : VOCs, Transition Metal Catalyst, Catalytic Oxidation, Space Velocity

요약 : 본 연구에서는 γ - Al_2O_3 에 전이금속들을 함침시킨 촉매를 고정층 반응기에 충전시킨후 휘발성유기물질(VOCs)인 벤젠을 일정농도로 공급하면서 촉매산화 특성을 살펴보았다. 전이금속으로는 구리, 니켈, 망간, 철등을 포함해 8가지 금속을 선정하였고, 실험조건은 반응온도 200~500°C, 벤젠의 농도 1,000~3,000 ppm, 공간속도 5,000~60,000 hr⁻¹의 범위로 적용하였다. BET분석, 전자주사현미경(SEM), XRD분석을 통해 제조된 촉매의 물성을 조사하였으며, VOC 촉매산화반응의 전환율에 대하여 고찰하였다. 실험결과, VOC농도와 공간속도가 낮을수록 VOC산화반응의 전환율은 증가함을 알 수 있었다. 여러 전이금속촉매들 중에 Cu촉매가 벤젠에 대해 가장 높은 활성을 나타내었고, 소성온도 500°C 조건에서 전이금속의 함침율이 15 wt%일 경우 가장 높은 전환율을 나타내었다.

주제어 : VOCs, 전이금속 촉매, 촉매산화법, 공간속도

1. 서론

산업혁명은 인류에게 물질적인 풍요와 삶의 질을 윤택하게 되는 계기를 제공하게 된 중요한 사건이나 그 이후의 급속한 공업화와 기술사회의 편익은 환경오염과 곧바로 연결되어 자연과 인류에 큰 위협이 되고 있다.¹⁾ 최근 국내도 1970년 이후 급속한 공업화 이후 나날이 환경오염의 피해는 늘어나고 있으나 그에 대한 의식과 대책은 그 속도를 따르지 못하고 있는 것이 현실이다. 환경오염 중 최근 가장 대두되고 인체에 직접적인 영향을 미치는 것은 대기오염이며, 그 중에서 자동차 운행의 급증과 유류 및 유기용제의 과다 사용으로 인해 발생하는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)에 대한 관심도는 전 세계적으로 매우 커지고 있다.²⁾

휘발성유기화합물은 인위적인 배출원과 자연적인 배출원에 의하여 대기 중에 영향을 미치게 되며, 질소산화물(NOx) 등

과 함께 광화학반응을 일으켜 오존 등을 생성하는 오염물질로 스모그의 주요 원인 중 하나이며, 심장질환, 암 등 인체에 치명적인 피해를 일으킨다.^{3~6)}

이에 따라 국내, 외에서 효과적이고 경제적인 휘발성유기화합물 처리기술개발에 관한 많은 연구가 계속되고 있으며, 이 중 촉매산화법은 200~500°C의 낮은 반응온도에서 휘발성유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있어 직접연소법에 비하여 경제적이며, 2차 오염물질의 발생이 없고, 설비확장과 응용성이 넓은 장점이 있어 이상적인 처리법으로 알려져 있다.^{7,8)} 현재 일본, 프랑스 등 선진국에서는 촉매산화법이 실용화 되고 있으며 국내에서도 이에 대한 관심이 증가하고 있다. 그러나 촉매설계기술은 타국에 양도되지 않아, 촉매와 운전 기기를 일본 등 선진국에서 수입하여 사용하는 실정이다. 따라서 국가 경쟁력의 증대와 환경보전의 측면에서 국산화 촉매설계 기술개발이 시급한 실정이다.⁹⁾

본 연구에서는 VOCs의 시료물질로 벤젠을 사용하였고, 촉매로는 공업적으로 많이 사용되며 금속의 분산성과 물리적, 기계적인 성질이 우수한 γ - Al_2O_3 를 담체로 하여 전이금속(Cu, Mo, Cr, Co, Ni, V, Fe, Mn)을 함침하여 사용하였다. 제조된

[†] Corresponding author
E-mail: yspark@dju.ac.kr
Tel: 042-280-2536

Fax: 042-284-0109

촉매의 물리, 화학적 특성을 고찰하기 위하여 BET, SEM 표면분석 및 XRD 등의 분석을 실시하였으며, VOC농도, 공간속도, 전이금속 함침량 등의 다양한 변수를 토대로 VOC 촉매연소특성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 전이금속촉매의 특성분석

2.1.1. 촉매제조

본 실험에 사용된 촉매는 γ - Al_2O_3 담체 상에 다양한 전이금속을 담지하여 제조한 전이금속 촉매들이다. 전이금속으로는 Co, Mo, Ni, Cr, Cu, V, Mn, Fe를 사용하였으며, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, NH_4V_3 , $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 등의 시약을 촉매금속전구체로 사용하였다. 지지체인 γ - Al_2O_3 는 Alfa Aesar의 순도 99.997% 제품이고, 표면적은 $58.41 \text{ m}^2/\text{g}$, 세공부피는 2.0 mL/g 이며, 직경이 $100 \mu\text{m}$ 크기인 제품을 사용하였다.

촉매는 초기습식함침법(incipient wetness impregnation method)^(10,11)으로 제조하였으며, 계산된 담지량에 해당하는 전이금속 전구체 시약을 순수에 녹인 후 γ - Al_2O_3 에 함침시키며, 이 때 전구체 시약이 γ - Al_2O_3 에 전체적으로 젖을 만큼 천천히 부렛으로 가한다. 1시간 동안 교반기를 이용하여 충분히 교반시키고 상온에서 4시간, 110°C 에서 15시간 동안 건조시키고, 500°C 에서 5시간 동안 공기분위기에서 소성시켜 제조하였다.

2.1.2. 비표면적 측정(BET)

제조된 촉매의 비표면적과 반응전과 후의 비표면적 변화를 알아보기 위해 BET(Brunauer, Emmett, Teller) 질소 흡·탈착력을 이용한 M-P(multi-point)법으로 측정하였으며, 분석기는 Quanta Chromer 사의 Autosorb-1을 사용하였다.

2.1.3. 전자현미경 분석(SEM)

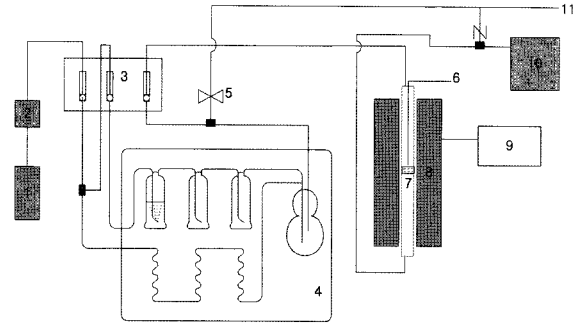
SEM 분석은 전자빔과 표면의 상호작용으로 발생하는 여러 종류의 신호로부터 표면모양을 조사하는 분석법으로, 촉매의 표면구조와 산화반응후의 표면변화를 알아보기 위해 Philips XL-30을 사용하였다.

2.1.4. X-ray diffraction 분석(XRD)

각기 다른 구조를 가진 물질은 서로 다른 회절각도를 나타내므로 이를 이용해 촉매에 존재하는 결정상태(crystal-line phase)를 알아 보기위해 X-ray 회절 실험을 하였다. 분석기는 Rigaku 사의 RTP 300RC로서 Monochromic $CuK\alpha$ radiation(30 kV , 15 mA)를 사용하였고, 측정은 $20 \sim 90^\circ$ 에서, scanning rate는 2 deg/min 으로 측정하였다.

2.2. 촉매산화실험

2.2.1. 실험장치



① Air compressor ② Dryer ③ Ball flow meter ④ Water bath ⑤ Niddle valve ⑥ Tthermocouple ⑦ Reactor ⑧ Furnace ⑨ Temperature controller ⑩ Gas chromatograph ⑪ Vent
Fig. 1. Schematic diagrams of catalytic oxidation test unit.

장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 크게 반응가스 생성장치와 촉매산화장치 그리고 검출장치(gas chromatograph, GC)로 구성되어 있다. 반응가스 생성장치에는 항온수조에 벤젠시약(Junsei Chemical Co. Ltd.)을 넣은 버블병(Bubble bottle)을 설치하여 필요 농도만큼 기화시켜 생성하도록 하였고, 촉매반응에 필요한 공기를 공급하기 위해 공기압축기를 설치하였다. 실험 중 수분의 영향을 제거하기 위해 유입공기가 건조기를 거치게 하였으며, 농도와 반응기의 유입유량을 조절하기 위해 유량계(ball flow meter)를 설치하였다. 이 때 용량이 각각 다른 3개의 유량계를 사용하여 농도와 유속의 변화를 조절하였고, 균일한 온도를 유지하기 위해 항온수조를 설치하였다.

촉매산화장치는 고정층방식(fixed bed type)의 길이 110 cm, 내경 1/2" 석영관(quartz tube) 반응기를 사용하였으며, 반응기의 중간에는 반응성이 없는 지지대(sintered plate)를 설치하여 촉매를 지지하게 하였다. 반응기의 승온을 위해 전기로(3-zone Lindberg furnace)를 사용하였으며, 온도조절은 열전대(k-type)를 반응기 내 촉매층의 중앙 위 5 mm 부분에 위치하도록 하여 반응온도를 파악하였으며, 온도조절기(Lindberg temperature controller)를 이용하여 반응기 각 부분의 온도를 제어하여 균일한 실험조건을 유지하였다.

검출장치에는 반응 전, 후의 시료농도측정을 위해 배출가스를 GC(Donam, DS6200)에 통과시켜 FID(flame ionization detector)검출기로 연속적으로 분석하였다.

2.2.2. 표준 검량선 작성

각 실험조건에서의 벤젠의 농도분석은 표준가스에 의해 작성되는 검량선을 이용하였으며, 각 물질을 이상기체라 가정하여 이상기체 상태방정식으로 원하는 기체농도를 만들어 GC를 통하여 그 물질의 농도를 측정하여 검량선이 구해진다. 용제의 주입량과 그에 비례하여 생성되는 시료가스의 농도산출은 다음 식 (1)이 이용된다.

$$X(\text{ppm}) \times \frac{M \times \frac{P}{760}}{22.4 \times \frac{273 + T}{273}} \times 10^3 = Y(\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (1)$$

2.2.3. 실험방법

벤젠가스를 공급하기 전에 촉매를 300℃ 공기 분위기에서 30분간 가열한 후 상온으로 냉각한 후에 일정한 농도로 벤젠가스의 발생이 일어나는 동안 GC를 이용하여 농도를 주기적으로 측정하여 안정된 조건이 유지되도록 하고, 반응기를 활성검토 온도로 가열하여 실험하였다.

벤젠시료의 농도는 1,000~3,000 ppm 범위에서 일정한 값이 유지되도록 하였으며, 공급속도는 50~200 mL/min, 반응기내 촉매충전량은 0.1~1.2 g 범위내에서 변화시켜 공간속도를 조절시켰다. 반응기 내부는 5℃/min으로 승온시키면서 200~500℃ 범위에서 실험하였고, 각 성분의 전환율은 원하는 온도에 도달 후 30분을 유지하고, 시료가 연속적으로 유입되도록 설치된 GC를 이용하여 3회 측정하여 평균값을 사용하였다. 전반적인 실험조건은 Table 1과 같으며, 촉매산화반응을 통한 벤젠의 전환율은 다음 식 (2)을 이용하여 산출하였다.

$$\text{벤젠의 전환율(\%)} = \frac{\text{유입된 벤젠농도(ppm)} - \text{반응후 배출된 벤젠농도(ppm)}}{\text{유입된 벤젠농도(ppm)}} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 전이금속촉매 특성분석

Table 1. Experimental condition of operating parameters

Parameter	Application range
Catalyst	Transition metals/ γ -Al ₂ O ₃
VOCs type	C ₆ H ₆
Temperature range(℃)	200~500
Concentration(ppm)	1,000~3,000
Catalyst filling weight(g)	0.1~1.2
Flow rate(mL/min)	50~200
Space velocity(hr-1)	5,000~60,000

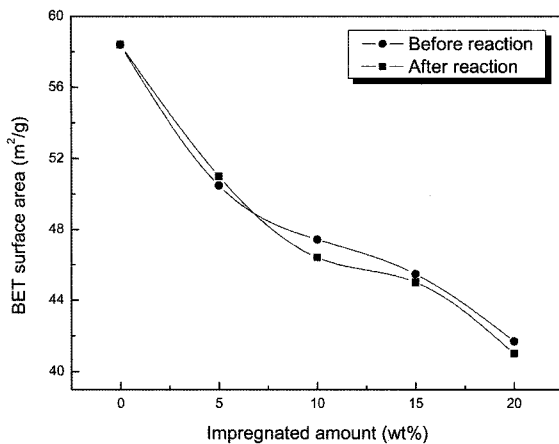


Fig. 2. Variation of BET surface area as a function of impregnated amount.

Table 2. Variation of pore volume and size as a function of copper impregnation ratio

Catalyst	Pore volume(cm ³ /g)	Pore diameter(Å)
5 wt% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0.166	115.3
10 wt% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0.157	118.2
15 wt% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0.159	120.7
20 wt% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0.144	118.9

3.1.1. 비표면적 특성(BET)

Fig. 2는 Cu의 함침량을 변화시켜 제조한 촉매의 비표면적을 나타낸 것이다. 함침량이 증가할수록 촉매의 비표면적은 감소되는 것을 알 수 있으며, 반응전후의 경향은 거의 일정한 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Cu 함침량의 증가는 촉매의 미세기공을 막거나 촉매상에 bulk상태의 CuO로 남아있기 때문이다.¹²⁾ Table 2는 촉매의 구리함침량에 따른 기공부피 및 평균기공크기를 나타낸 것이다. 함침량이 증가할수록 대체로 기공부피는 감소하고 평균기공크기는 증가하는 것을 보여주고 있다. 특히, 구리함침량이 증가할수록 비표면적과 기공부피가 감소하는 것은 담지체의 물분율이 감소하기 때문이다.¹³⁾

3.1.2. 전자현미경 분석(SEM)

전이금속 함침량 차이에 따른 촉매표면의 변화에 대하여 알아보기 위해 Cu/Al₂O₃ 촉매를 대상으로 전자주사현미경 사진을 Fig. 3에 나타냈다. 순수한 γ -Al₂O₃에 Cu의 함침량이 높아질수록 촉매표면에서 넓게 분산된 더 많은 양의 Cu를 관찰할 수 있으나, 15 wt%에 이르러서는 상당수의 Cu가 촉매표면에서 bulk상태로 구성되어 있는 것이 관찰되었고, 그 이상으로 함침량이 증가된 경우 Cu의 bulk화가 가속된 상태를 알 수 있었다.

3.1.3. X-ray diffraction 분석(XRD)

Cu/Al₂O₃촉매의 XRD pattern을 Fig. 4에 나타냈다. Friedman 등¹⁴⁾은 CuO가 XRD상에 피크로 존재하는 데는 일반적으로 지지체의 표면적과 관련이 있는데, 보통 100 m²/g의 표면적을 가진 알루미늄에 담지량이 5 wt%에서부터 CuO의 대형입자화(Bulk)된 결정이 형성되며 담지량이 증가할수록 peak intensity도 일정하게 증가한다고 보고하였고, 윤¹²⁾은 지지체의 비표면적이 감소할수록 CuO의 peak는 커지는 것으로 보고하였다. 본 실험에 쓰인 촉매의 지지체로 사용된 γ -Al₂O₃는 60 m²/g의 비표면적을 갖고 있으며, 5 wt%의 담지량에서도 35.6°와 38.6°에서 CuO의 결정상이 뚜렷하게 관찰되었다. 또한, CuO의 peak intensity는 Cu의 함침량이 높아질수록 커졌으며, 고온에서 관찰되는 α -Al₂O₃와 CuAl₂O₄ 등의 특성피크는 관찰되지 않았다. 반응 전·후의 XRD 패턴 분석을 통해 촉매가 벤젠산화반응에 참여하여도 CuO와 γ -Al₂O₃의 상변이 및 결정성에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

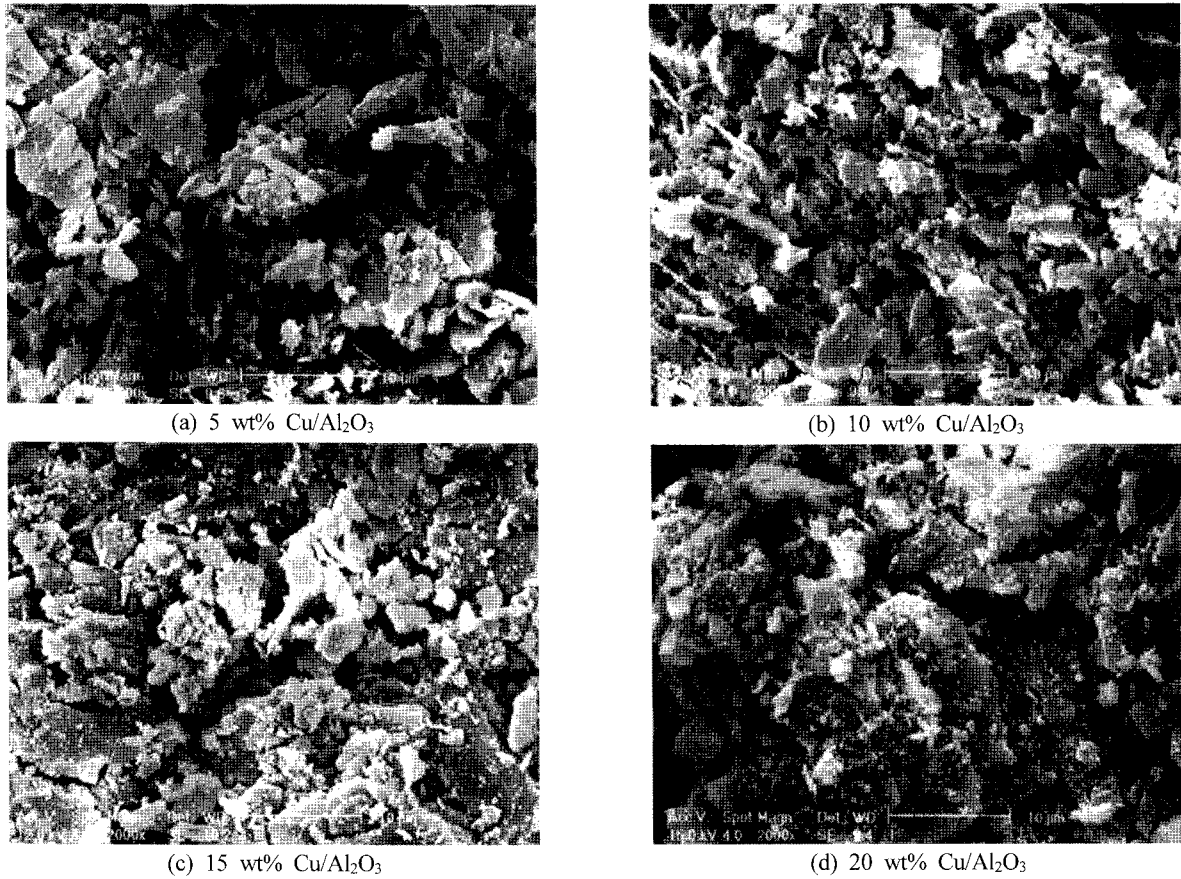
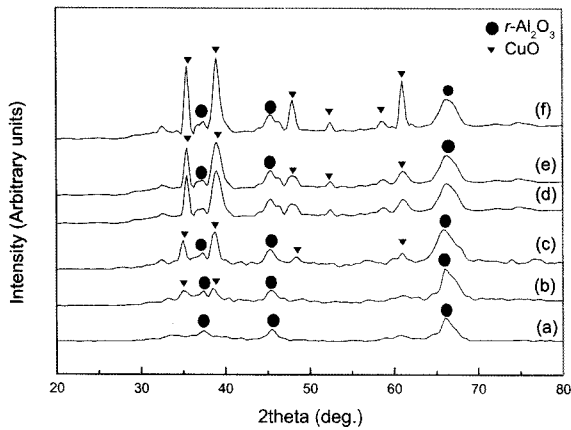


Fig. 3. SEM analysis of various Cu/ Al_2O_3 catalysts(Magnification: $\times 2,000$).



(a) pure γ - Al_2O_3 (b) 5 wt% Cu/ γ - Al_2O_3
 (c) 10 wt% Cu/ γ - Al_2O_3 (d) 15 wt% Cu/ γ - Al_2O_3
 (e) after reaction of 15 wt% Cu/ γ - Al_2O_3
 (f) 20 wt% Cu/ γ - Al_2O_3

Fig. 4. XRD analysis of various Cu/ γ - Al_2O_3 catalysts.

3.2. 촉매산화 실험결과

3.2.1. 전이금속의 종류에 따른 영향

다양한 전이금속 산화물의 벤젠에 대한 촉매 활성 차이를 실험하였다. γ - Al_2O_3 에 전이금속의 함침량이 15 wt%가 되도록 제조하였으며, 동일한 조건에서 비교 실험하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

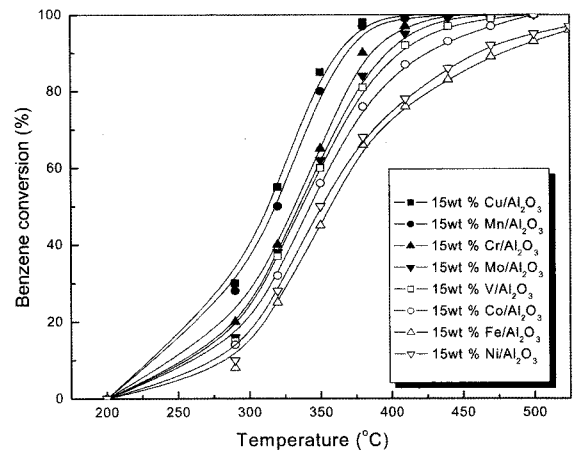


Fig. 5. Comparison of benzene conversion for different metal oxide supported on Al_2O_3 catalysts: benzene = 2,000 ppm, O_2 = 21%, SV = 10,000 hr^{-1} .

실험결과 촉매활성은 $\text{Cu} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{V} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ni}$ 의 순서로 나타났으며, 윤¹²⁾이 제시한 방향족 탄화수소의 촉매산화반응에 대한 전이금속의 활성도와 친 등¹³⁾이 제시한 톨루엔에 대한 전이금속의 활성도 순서인 $\text{Cu} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Co}$ 등과 유사하였다. 또한 김¹⁶⁾의 연구에서도 이와 비슷한 실험결과가 보고되어 있다. 이와 같은 촉매간의 기본적인 활성차이와 연구자간의 차이는 전이금속별로 달라지는 촉

매의 비표면적, 기공부피 등의 구조적인 특성을 비롯하여 담지체와의 상호작용을 통해 활성을 이끌어내는 특정 활성성분의 형성과 분산성, 그리고 적용된 실험조건등에 기인할 것으로 생각된다. 특히, Cu/γ-Al₂O₃의 경우에는 활성성분의 주된 역할을 하는 Cu²⁺이온을 내포하는 CuO결정체 형성과 고른 분산성에 의해 우수한 활성이 주어지는 것으로 보고되고 있다.^{13,17)}

3.2.2. 전이금속 함침량에 따른 영향

벤젠 전환을 50%를 나타내는 온도인 T₅₀은 각 종 기체상 반응물질에 대한 촉매반응 활성도를 비교하여 촉매의 등급을 평가할 수 있는 지표를 제공한다.¹⁵⁾

전이금속의 함침량을 5, 10, 15, 20 wt%로 조절하여 각 촉매의 T₅₀을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 실험결과 5, 10 wt% 보다는 15 wt%일 경우 가장 높은 활성을 나타내었으며, 20 wt%일 경우는 활성이 유사하거나 또는 감소하는 경향이 나타났다. 이것은 전이금속이 촉매의 활성점으로 작용하는 것을 나타내며, 촉매금속의 함침량이 증가할 경우 일정수준까지는 담체표면에 단분산 상태로 도입될 수 있어 촉매 활성점의 수가 증가하지만, 반면에 일정량을 초과할 경우 촉매금속의 입자가 커지게 되어 활성점의 숫자가 줄어들고 담체의 미세기공을 막거나, 또는 크기를 감소시키게 된다.

홍¹⁸⁾은 다양한 Cu 함침량으로 제조한 Cu/TiO₂촉매의 벤젠에 대한 산화특성연구를 통해 담체상에서의 Cu 분산도가 높을수록 높은 활성을 나타낸다고 보고한 바 있다. 또한 Machida¹⁹⁾는 촉매산화과정에서 전환율이 낮을 경우는 래디칼 반응이 지배적이기 때문에 촉매의 활성은 활성점의 수와 정질에 크게 의존하게 되고, 전환율이 높을 경우에는 물질의 전달속도가 지배적이 된다고 보고하였다. 이것은 반응물 분자가 촉매 활성점에 도달하면서 바로 산화되기 때문에 반응속도는 촉매표면까지의 확산에 의존하게 된다는 것을 의미하며, 촉매의 비표면적이 넓어질수록 촉매활성도 커진다는 것을 알 수 있다.

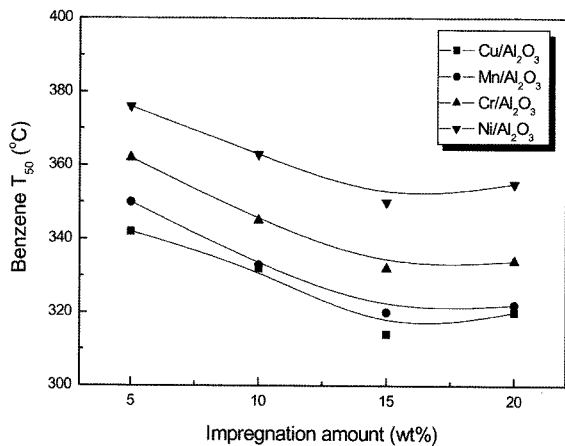


Fig. 6. Comparison of benzene conversion for various catalysts with different impregnation amount : benzene = 2,000 ppm, O₂ = 21%, SV = 10,000 hr⁻¹.

3.2.3. 소성온도 영향

소성공정은 금속전구체(metal precursor)에 포함되어 있던 염성분을 촉매상에서 제거하고, 금속을 촉매에 적합한 금속산화물 형태로 만들어 주는 과정이다.

촉매의 최적화 소성온도를 확인하기 위해 400°C, 500°C, 600°C로 각각 소성하여 제조한 15 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매의 벤젠산화 실험결과를 Fig. 7에 나타내었다. 촉매활성은 소성온도 500°C > 400°C > 600°C순으로 나타났으며, 500°C가 가장 적합한 소성온도로 나타났다. 소성온도가 600°C로 높아진 경우 촉매의 활성이 감소하였는데, 이것은 촉매표면에서 소결현상(sintering effect)이 발생한 것으로 설명할 수 있다. 소결현상은 촉매활성금속과 담체에서 모두 발생하게 되는데, 담체에 담지되어 있는 금속은 고온에서 이동성(mobility)를 갖게 되어, 서로 뭉쳐져 큰 입자형태로 되어 촉매금속의 분산도가 낮아져 촉매활성이 감소하게 된다. Table 3은 소성온도에 따른 비표면적과 기공특성을 나타낸 것이다. 소성온도가 증가할수록 비표면적은 감소되며, 기공부피와 평균기공크기는 감소하다가 다시 약간 늘어나는 결과를 보여주고 있다.

한편, Obayashi와 Kudo²⁰⁾는 소성온도에 따른 촉매활성의 차이를 활성격자산소량의 차이로 설명하였는데, Perovskite형 촉매상에서 흡, 탈착실험을 통하여 소성온도가 높은 촉매일수록 산소의 흡, 탈착량이 적어져 촉매의 반응활성에 큰 영향을 미치는 것으로 설명하였다. 400°C에서 소성된 촉매의 활성이 낮은 것은 충분하지 못한 소성온도로 촉매가 제조된 경우, 금속산화물 전구체에 포함되어 있는 염이 소성과정 중 완전히 제거되지 못하고 촉매에 잔류하여 초기 활

Table 3. Variation of BET area and pore volume of Cu/γ-Al₂O₃ catalyst as a function of calcination temperature

Calcination temp.(°C)	BET area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (Å)
400	43.76	0.155	142.1
500	42.72	0.147	137.8
600	40.35	0.149	147.8

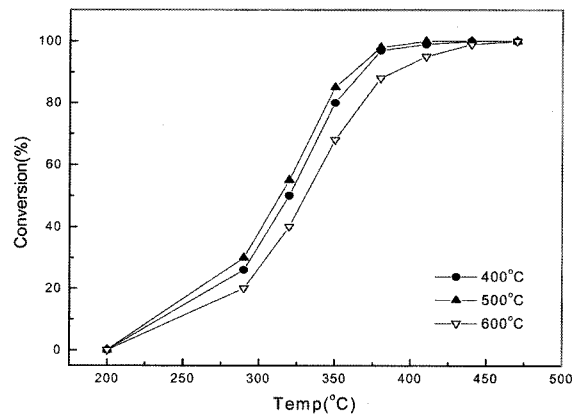


Fig. 7. The effect of calcination temperature on the benzene conversion over Cu/Al₂O₃ catalysts: benzene = 2,000 ppm, O₂ = 21%, SV = 10,000 hr⁻¹.

성저하를 일으킨 것으로도 설명할 수 있는데, Martyn²¹⁾은 염 소계 전구체(chlorinated precursor)를 사용할 경우 이와 같은 활성저하가 뚜렷이 나타난다고 설명하였다.

또한, 촉매의 소성온도에 따라 산화력이 우수한 촉매활성 금속으로의 산화형태를 조절할 수 있는데, 김 등²²⁾은 CuOx를 담지한 촉매의 소성온도를 500℃ 이상으로 조절할 경우 Cu₂O가 아닌 CuO 상태로 존재하게 되어 촉매의 산화활성이 증가하는 것으로 보고하였고, Fujimura²³⁾도 XRD 분석을 통해 이와 유사한 연구결과를 보고하였다.

3.2.4. 반응물의 농도영향

도입된 반응물의 농도가 촉매의 활성도에 미치는 영향을 알아보기 위해 1,000, 2,000 및 3,000 ppm으로 벤젠의 농도를 조절하여 반응기에 유입하였다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 벤젠농도 3,000 ppm 보다 1,000 ppm인 경우에 촉매 활성이 더 높게 나타났으며, 이것은 활성점에서의 흡착빈도로 설명할 수 있다. 반응물의 전환은 우선적으로 활성점에서의 흡착과 표면반응에 의하여 진행되므로, 동일한 조건에서 반응물의 농도가 낮은 경우에 반응물의 분자가 촉매 활성점에 흡착되는 빈도가 높아지기 때문에 저농도에서의 전환율이 더 높아지는 것으로 볼 수 있다.

3.2.5. 공간속도영향

반응물의 전환율은 촉매층에서의 체류시간에 따라 영향을 받게 되는데, 앞서 설명한 바와 같이 체류시간은 촉매의 양과 유속의 함수이며, 공간속도(space velocity; hr⁻¹)는 체류시간의 역수로서 촉매층에서 반응물의 체류시간을 설명하는데 주로 사용된다.²⁴⁾ 각 촉매의 활성과 공간속도와와의 관계를 알아보기 위해 유속을 일정하게 한 상태에서 촉매의 양을 변화시켜, SV를 5,000, 10,000, 20,000, 60,000 hr⁻¹으로 설정한 후 T₅₀를 측정하였다. 실험결과 촉매의 충전량이 증가됨에 따라 벤젠의 분해가 좀더 낮은 온도에서 활발히 진행되었으며, 반응물의 체류시간을 증가시킬 경우 촉매의 효율이 증가되는 것으로 나타났다.

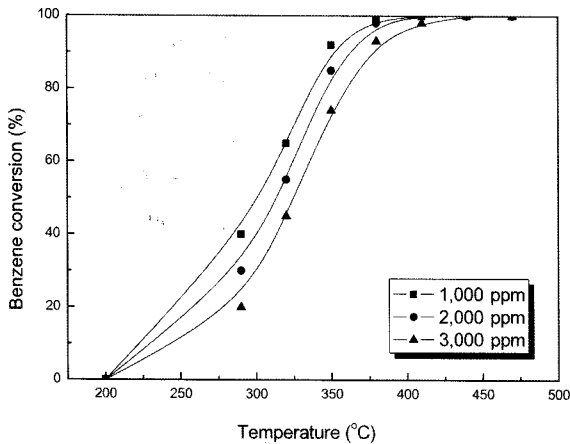


Fig. 8. The effect of benzene concentration on the benzene conversion over Cu/Al₂O₃ catalysts: benzene = 1000, 2,000, 3,000 ppm, O₂ = 21%, SV = 10,000 hr⁻¹.

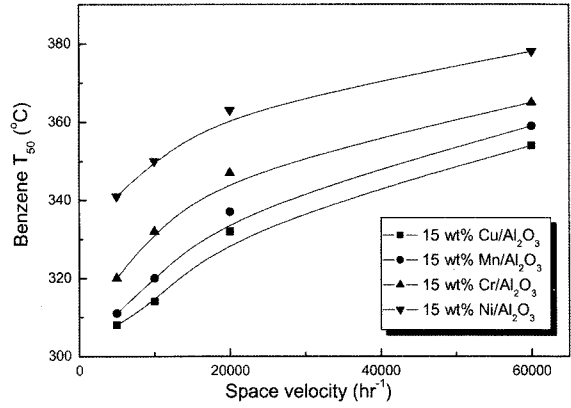


Fig. 9. The effect of space velocity on the benzene conversion for various catalysts : benzene = 2,000 ppm, O₂ = 21%.

3.3. 반응속도식 적용

벤젠의 산화반응을 plug flow kinetics의 1차 반응으로 가정하면 체류시간과 전환율은 다음과 같은 식 (3)로 표시된다. 여기서 k는 반응속도상수(sec⁻¹), τ는 체류시간(sec), X는 반응전환율이다.²⁵⁾

$$\ln(1-X) = -k\tau \tag{3}$$

위 식으로 15 wt% Cu/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 체류시간 대 전환율에 의한 그래프를 Fig. 10에 나타내었는데 반응차수 1차의 가정에 잘 맞는다는 것을 알 수 있다. 제조된 각 촉매에서의 활성화에너지(Ea)와 빈도인자(A)를 얻기 위하여 위 식을 (4)로 변형하였으며, 320~410℃의 반응온도 범위에서의 Arrhenius plot은 Fig. 11에 나타내었고, 그 결과를 Table 4에 정리하였다.

$$k = -(1/\tau) \cdot \ln(1-X) \tag{4}$$

반응온도 380℃에서 벤젠의 산화반응속도는 15 wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 기준으로 할 때, Cr/Al₂O₃ 촉매는 1.84배이고 Mn/Al₂O₃ 촉매와 Cu 촉매는 각각 2.44배와 2.68배로 나타났다. 각 촉매의 활성화에너지와 빈도인자를 비교해 보면, Cu/Al₂O₃ 촉매의 빈도인자가 가장 큰 반면 활성화에너지도 가장 크다는 것을 알 수 있다. 다른 촉매의 경우에서도 반응속도의

Table 4. Kinetics data analysis for benzene decomposition reaction over the various metal oxide catalysts supported on Al₂O₃

Catalysts	First order rate constant, k at 380℃(sec ⁻¹)	Activation energy, Ea(kcal/mol)	Frequency factor, A(sec ⁻¹)
15 wt% Ni//Al ₂ O ₃	2.5	6.9	9.2×10 ⁴
15 wt% Cr/Al ₂ O ₃	4.6	8.1	1.0×10 ⁶
15 wt% Mn/Al ₂ O ₃	6.1	9.2	7.9×10 ⁶
15 wt% Cu/Al ₂ O ₃	6.7	9.6	1.5×10 ⁷

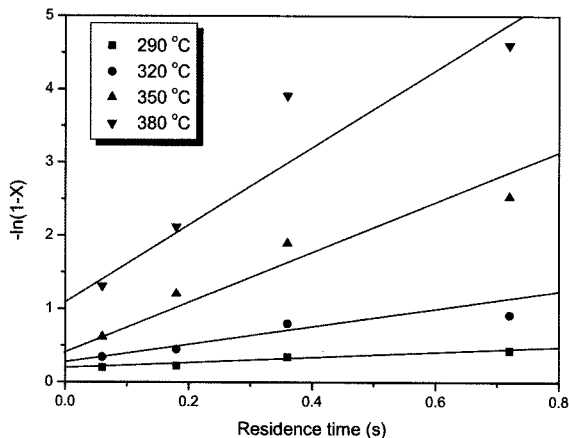


Fig. 10. First order reaction kinetics for 15 wt% Cu/Al₂O₃ catalyst.

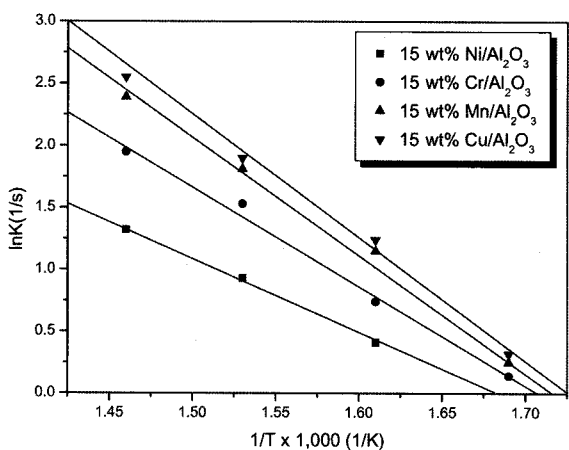


Fig. 11. Arrhenius plot for benzene decomposition reaction over the various metal oxide catalysts supported on γ -Al₂O₃.

감소를 일으키는 활성화에너지 값과 반응속도의 증가를 일으키는 빈도인자 값이 같이 증가하는 경향을 보이게 되는데, 이를 반응속도의 상쇄효과(compensation effect)라고 한다.²⁶⁾

촉매반응에서 빈도인자의 증가는 반응물분자가 흡착되는 촉매활성점 수의 증가로 해석할 수 있으며, 해석결과 Cu/Al₂O₃촉매의 활성점 수가 가장 많음을 알 수 있다.

4. 결론

다양한 전이금속을 γ -Al₂O₃ 담체에 함침하여 촉매를 제조하고, 이를 적용한 VOC(벤젠) 촉매산화실험을 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 구리를 적용하여 제조된 촉매의 XRD분석을 통해 구리는 CuO 결정상의 형태로 존재하는 것으로 확인되었으며, 제조시 구리함침량이 증가할수록 비표면적의 감소와 함께 기공부피의 감소현상이 일어남을 알 수 있었다. 또한 소성온도가 증가할수록 비표면적이 감소하는 것으로 밝혀졌다.

2) 전이금속 촉매의 벤젠산화반응에 활성도는 Cu > Mn > Cr > Mo > V > Co > Fe > Ni의 순서로 나타났으며, 이와 같은 활성의 차이는 전이금속별로 달라지는 제조된 촉매의 비표면적, 기공부피등의 구조적인 특성을 비롯하여 담지체와의 상호작용을 통해 활성을 이끌어내는 특정 활성성분의 형성과 분산성등에 기인할 것으로 생각된다. 특히, Cu/ γ -Al₂O₃의 경우에는 활성성분의 주된 역할을 하는 Cu²⁺이온을 내포하는 CuO결정체 형성과 고른 분산성에 의해 우수한 활성이 주어지는 것으로 사료된다.

3) Cu/ γ -Al₂O₃의 벤젠산화반응에 대한 전환율은 소성온도 500°C와 구리함침량 15 wt% 조건에서 최대치를 보임으로써 금속의 함침량과 소성온도가 촉매활성에 매우 중요한 파라메타임을 알 수 있었다.

4) 전이금속촉매를 이용한 벤젠의 산화반응은 1차 반응모델에 비교적 잘 부합되었으며, 촉매별로 활성화에너지(Ea)와 빈도인자(A)의 산출이 가능하였다.

참고문헌

1. Waak, K. and Warner, C. F., "Air Pollution Its Origin and Control," Harper and Row, Publishers, pp. 1~2 (1981).
2. Cooper, C. D. and Alley, F. C., "Air Pollution Control : A Design Approach," Waveland Press, Inc, pp. 1~2, 351~352, 359~364(1994).
3. 이시훈, 손응권, 화학공업과 기술, 12(2), pp. 128(1994).
4. Ruddy, E. N. and Carroll, L. A., *Chem. Eng. Prog.*, July, pp. 28(1993).
5. Seinfeld, J. H., "Atmosphere chemistry and physics of air pollution," John Wiley & Sons, New York(1986).
6. Darvert, J. G., "The chemistry of the atmosphere-its impact on global change," Blackwell Scientific Pub., London, pp. 3(1994).
7. Moretti, E. C. and Mukhopadhyay, N., *Chem. Eng. Prog.*, July, pp. 20~26(1993).
8. Palazzolo, M. A., "Control of industrial VOC emissions by catalytic incineration," EPA 600-S2-84-118. Research Triangle Park, NC, U. S. Environmental Protection Agency (1985).
9. 한희찬, "촉매반응에 의한 VOC 처리특성 연구," 명지대학교 화학공학과 석사학위논문, p. 2(1994).
10. Vannice, M. A., *J. Catal.*, 37, pp. 449(1975).
11. Palmer, H. B. and Vannice, M. A., *J. Chem. Tech. Biotech.*, 30, pp. 205(1980).
12. 윤종문, "방향족 탄화수소의 촉매산화제거," 포항공과대학교 화학공학과 석사학위논문, pp. 39(1997).
13. Per-Olof Larsson et al., *J. Catal.*, 163, pp. 279~293 (1996).
14. Friedman, R. M. et al., *J. Catal.*, 55, pp. 10~28(1978).

15. 천태진, 최성우, 이창섭, “전이금속산화물 촉매를 이용한 톨루엔 분해,” *대한환경공학회지*, **27**(6), pp. 653(2005).
16. Kim, S. C., “The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon over supported metal oxide,” *J. Hazard mater*, **B91**, pp. 286(2002).
17. M. Berger et al., *J. Catal.*, **41**, pp. 240(1976).
18. Hong, S. S., Lee, G. H., Lee, G. D., “Catalytic Combustion of Benzene over Supported Metal Oxides Catalysts,” *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(3), pp. 443(2003).
19. Machida, M., Eguchi, K., and Arai, H., *J. Catal*, **103**, pp. 385(1987).
20. Obayashi, H. and Kudo, T., *Denkikagaku*, **44**, pp. 503(1976).
21. Martyn, V. et al., “Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions,” *Applied Catalysis A: General*, **212**, pp. 161~174(2001).
22. Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M., and Van-nice, M. A., “Determination of metal dispersion and surface composition in supported Cu-Pt catalysts,” *J. Catal.*, **208**(2), pp. 381~392(2002).
23. Fujimura, T. et al., “In-suit high temperature XRD study of Cu/ Al_2O_3 interface reactions,” *Acta mater*, **46**(9), pp. 3057~3061(1998).
24. 이승범, 신재영, 정일현, 홍인권, “초임계유체를 매개로 하는 휘발성 유기용제의 촉매산화반응,” *대한환경공학회지*, **19**(12), pp. 1539~1548(1997).
25. Cooper, C. D., Alley, F. C., and Overcamp, T. J., Hydrocarbon Vapor Incineration Kinetics, *Environmental Progress*, **1**(1982).
26. Chatterjee, S., Greene, H. L., and Park, Y. J., *Catal. Today*, **11**, pp. 569(1992).