

VOCs 산화반응에서 Pt 촉매에 대한 조촉매의 영향

김문찬^{1*} · 신진실²

¹청주대학교 이공대학 환경학부, ²(주)이엔디솔루션
(2006. 4. 20. 접수, 2006. 6. 20. 승인)

Effect of promoter on platinum catalyst for oxidation of VOCs

Moon-Chan Kim^{1*} and Jin-Sil Shin²

¹Department of Environmental Engineering, Cheongju University, Naedok-Dong,
Sangdang-Ku, Cheongju, Chungbuk, 360-764, Korea

²EnD Solutions Co., Ltd, 713, SJ Technoville, 40-19 Kasan-dong, Keunchun-gu, Seoul, 153-769, Korea
(Received April 20, 2006; Accepted June 20, 2006)

요 약: VOC는 대기오염의 주원인으로서 인식되어왔다. 촉매산화는 저온에서 높은 효율을 나타내기 때문에 VOCs 제거를 위한 가장 중요한 처리기술중 하나이다. 이 연구에서는 γ - Al_2O_3 담체에 Pt, Pt-Ru 그리고 Pt-Ir을 담시지켜 촉매를 제조하였다. 반응물로서 Xylene, toluene 그리고 MEK를 사용하였다. 단일 또는 두 가지 이상의 촉매들은 함침법에 의해 준비하였고, XRD, XPS, TEM, BET 분석을 통하여 특성화하였다. 그 결과 Pt-Ru, Pt-Ir 촉매는 Pt 촉매에 비해 더 높은 전환율을 나타내었다. γ - Al_2O_3 담체상에서 Pt-Ir 촉매가 가장 높은 전환율을 보인다. VOCs산화에서, Pt-Ru, Pt-Ir 촉매는 다양한 활성점을 나타내었고 그것은 Pt의 metal 영역을 강화시켰다. 따라서 두 가지 금속으로 이루어진 촉매가 단일 금속으로 이루어진 촉매에 비해 VOCs 전환율이 더 높았다. 이 연구에서 Pt에 소량의 Ru, Ir 첨가는 VOCs의 산화반응을 증진시켰다.

Abstract: The volatile organic compounds(VOCs) have been recognized as a major contributor to air pollution. The catalytic oxidation is one of the most important processes for VOCs destruction due to getting high efficiency at low temperature. In this study, monometallic Pt and bimetallic Pt-Ru, Pt-Ir were supported to γ - Al_2O_3 . Xylene, toluene and MEK were used as reactants. The monometallic or bimetallic catalysts were prepared by the excess wetness impregnation method and were characterized by XRD, XPS, TEM and BET analysis. As a result, Pt-Ru, Pt-Ir bimetallic catalysts showed higher conversion than Pt monometallic catalyst. Pt-Ir bimetallic catalyst showed the highest conversion on the γ - Al_2O_3 support. In the VOCs oxidation, Pt-Ru, Pt-Ir bimetallic catalyst had multipoint active sites, so it improved the range of Pt metal state. Therefore, bimetallic catalysts showed higher conversion of VOCs than monometallic ones. In this study, the use of small amount of Ru, Ir to Pt promoted oxidation conversion of VOCs.

Key words: volatile organic compounds(VOCs), bimetallic catalysts, promoter, oxidation characterization, noble metal catalyst

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)43-229-8573 Fax : +82-(0)43-229-8569

E-mail: mckim@cju.ac.kr

1. 서 론

휘발성유기화합물(volatile organic compounds: VOCs)은 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되는 액체 또는 기체상 유기화합물을 총칭으로서 산업체에서 많이 사용하는 용매에서 화학 및 제약공장이나 플라스틱 건조공정에서 배출되는 유기가스에 이르기까지 매우 다양하며 끓는점이 낮은 액체연료, 파라핀, 올레핀, 방향족화합물 등 생활주변에서 흔히 사용하는 탄화수소류가 거의 해당되는 것을 말한다. 또한 질소산화물과 공존 시 태양광의 작용을 받아 광화학 반응을 일으켜 오존 및 PAN 등을 생성하여 광화학 스모그를 유발하는 물질을 말한다. 또한 발암성물질로서 인체에 매우 유해하며, 대부분의 VOCs는 악취를 일으키는 물질로 분류할 수 있다. 주요 배출원으로는 유기용제사용시설, 도장시설, 세탁소, 저유소, 주유소 및 각종 운송수단의 배기가스 등의 인위적 배출원과 나무와 같은 자연적 배출원이 있다.

VOCs 제거기술로는 크게 나누어 VOCs 물질을 회수/재사용하는 방법과 분해하는 방법이 있는데, 배출되는 VOCs가 단일배출구에서 비교적 높은 농도로 배출되고 경제성이 있는 경우(즉, 회수비용이 구입비용보다 적은 경우)에는 회수시설을 설치하는 것이 바람직하며, 여기에는 활성탄흡착(Carbon adsorption), 세정(Scrubbing), 저온응축(Cryogenic condensation) 등이 있다. 단일물질이 아닌 혼합물질로 되어 있거나 유해물질인 경우 또는 회수 가치가 없을 경우 회수시설보다는 분해시설을 설치하는 것이 바람직하며, 열소각(Thermal Oxidation), 촉매산화(Catalytic Oxidation), 생물여과(Biofiltration) 등은 VOCs의 분해 처리 시 이용 가능한 기술이다.

촉매산화법(catalytic oxidation)은 아래와 같이 고정원에서 발생하는 VOCs 물질을 촉매를 이용하여 낮은 온도(200~400°C)에서 무해한 수증기(H₂O)와 이산화탄소(CO₂)로 산화시켜 제거하는 방법이다.

최근 몇 년간 대기오염을 줄이기 위해 촉매산화법을 사용하고 있으며 설비면적이 적고, 낮은 운전비용, 저온운전(200~400°C), 질산화가 적고 2차 오염물질 발생이 적어 촉매산화법이 가장 안전한 VOCs 제거기술로 관심을 받고 있다.²

본 연구에서는 휘발성유기화합물 중 일반적으로 통용되는 xylene, toluene, MEK를 반응물로 사용하여 촉매에 의한 산화특성에 대해서 알아보고자 한다. 사용된 촉매는 귀금속 계열의 촉매들 중 활성이 우수한

platinum에 ruthenium과 iridium을 조촉매로 사용한 촉매를 제조하여 담체별 금속의 산화상태를 연구하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1. 휘발성유기화합물의 정의

대기환경 중 유기화합물은 여러 가지 측면에서 분류하고 있으며, 각 물질의 대기 중 존재상태, 휘발성(Volatility) 정도에 따라 휘발성(Volatile)과 반휘발성(Semivolatile), 비휘발성(Nonvolatile)의 3가지의 크게 분류할 수 있다. 휘발성은 증기압과 끓는점으로 분류할 수 있으며, 휘발성은 증기압이 10.2 kPa 이상, 반휘발성은 10.2~10.8 kPa, 비휘발성은 10.8 kPa 이하로 분류되고, 끓는점은 100°C를 기준으로 그 이상이면 휘발성, 이하는 반휘발성, 비휘발성으로 분류한다. 일반적으로 휘발성유기화합물(VOC; Volatile Organic Compounds)은 0.02psi 이상의 증기압을 가지거나 끓는점이 100°C 미만인 유기화합물로 정의할 수 있다. 결국 VOC는 다수 화합물의 총칭이라고 하겠다.

증기압의 높아 대기중으로 쉽게 증발되어 질소산화물(NOx)과 공존시 태양광의 작용에 의하여 광화학 반응을 일으켜 오존 및 PAN(Peroxyacetyl-Nitrate) 등 이차 오염물질을 생성시킴으로서 광화학스모그현상을 일으키는 물질을 휘발성 유기화합물(VOC; Volatile Organic Compounds)이라고 한다.

VOC란 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 비균질 탄화수소 및 지방족과 비균질이 혼합되어 있는 탄화수소 중 레이드 증기압이 10.3 KPa 이상인 물질이며, LPG, 메탄, 에탄 등 광화학 반응성이 낮은 물질은 제외라고 대기환경보전법에 정의되어 있다. 종류는 일반 탄화수소와 비균질 탄화수소로 나뉘며, 일반 탄화수소에는 Paraffin계와 Olefin계의 지방족 탄화수소와 Benzene 계열로 Benzene, Toluene 등의 방향족 탄화수소가 있으며, 비균질 탄화수소는 알데히드, 케톤류 등이 있다.

2.2. 휘발성유기화합물의 종류 및 분류

대기 오염물질 중 고정원에서 배출되는 황화합물(SOx), 질소화합물(NOx) 및 휘발성유기화합물(VOC) 등은 배출량이 많을 뿐만 아니라, 인체와 지구환경 및 생태계에 미치는 영향이 지대하여 전 세계적으로 배출규제가 강력히 요구되고 있다.

일반적으로 통용되는 VOC는 Benzene, Toluene,

Xylene, Methyl ethyl ketone(MEK), Acetone, Isopropyl alcohol, Glycol ethers, 원유정제화합물, 납사 및 Mineral spirits이 포함된다.

VOC는 대기 중에서의 광화학 반응성에 따라 분류하기도 하는데, 이는 일반적인 유기화합물분류의 VOC에 속하는 화합물이라도 대기중에서의 반응성에 따라 오염에 영향을 주는 정도가 달라지기 때문이다. 오존오염과 관련된 VOC의 영향은 광화학 반응성의 정도로 평가되는 것이 일반적이며, 규제대상 화합물을 선택하는데 많이 활용된다. 오존오염과 관련된 규제대상 VOC 화합물은 다음의 2가지 범주에 속하는 화합물을 제외한 모든 유기화합물로 정의되는 것이 일반적이다.

① CO, CO₂, Carbonic acid, metallic carbides 또는 carbonates 및 ammonium carbonate 로 대개 무기화합물물질로 분류되는 탄소함유 화합물.

② 광화학 반응성이 작은 것으로 분류된 화합물.

VOC의 연쇄 광화학반응에 의한 광화학산화물(오존, 알데히드, 스모그속의 질소화합물)

국내에서 현행 규제대상물질은 환경부고시 제2001-36호에 따라 Table 1과 같이 유해성을 감안하여 37종을 선정, 관리하고 있다.

2.3. 휘발성유기화합물의 영향

2.3.1. 광화학 반응의 영향

휘발성이 높은 유기화합물질이 대기중에서 질소산

Table 1. Legal control item of VOCs in the Ministry of Environment

	Name
Saturated HC	Butane, n-Hexane, Cyclohexane
Olefin HC	Acetylene, Ethylene, (1-Butene, 2-Butene) 1,3-Butene, Propylene, Propylene Oxide
Aromatic HC	Benzene, Ethylbenzene, Nitrobenzene Toluene, Xylene(o,m,p), Styrene
Alcohols	Methanol, Isopropyl alcohol
Amins	Dimethylamine, Diethylamine Acetylene dichloride, Carbon Tetrachloride
Chlorinated compounds	Chloroform, 1,2-Dichloroethane, Methylene Chloride, 1,1,1-Trichloroethane, Trichloroethylene Tetrachloroethylene
Petroleum	Gasoline, Naphtha, Crude oil
Aldehydes	Formaldehyde, Acetaldehyde
The others	Acrolein, Acrylonitrile, Methyl Ethyl Ketone Methyl Tertiary Butyl Ether(MTBE), Acetic acid

화물(NO_x)과 공존시 태양광의 작용에 의하여 광화학 반응을 일으켜 오존 및 PAN(Peroxyacetyl Nitrate) 등 2차 오염물질을 생성시킴으로써 광화학 스모그 현상을 일으킨다. 광화학적 스모그의 생성을 위해서는 탄화수소의존재가 필수적인데, 모든 탄화수소가 대기의 다른 구성물과 반응하여 유해화학물질을 동일한 정도로 생성시키는 것은 아니다. 따라서 각종 탄화수소의 반응도(Reactivity)를 비교하기 위해서는 기준이 필요한데, 탄화수소 소모율, NO 산화율, 산화제 생성율, 에어로졸(Aerosol) 생성율, 눈의 통증, 식물의 피해정도가 이용되고 있다. 특히, 탄화수소 소모율과 NO 산화에 근거한 결과는 대체적으로 잘 일치한다. 여기서 NO 산화율이란 탄화수소에 의하여 NO가 NO₂로 산화되는 비율을 뜻한다.

따라서, 광화학스모그의 발생을 방지하기 위해서는 반응율이 높은 탄화수소의 배출을 통제해야만 하는데, 대체적으로 올레핀(Olefins), 디올레핀(Diolefins), 싸이클로알켄(Cycloalkenes)과 같은 이중결합을 가진 탄화수소가 반응율이 높으며, 트리알킬벤젠(Trialkylbenzenes), 테트라알킬벤젠(Tetraalkylbenzenes)이 그 다음이며, 디알킬벤젠(Dialkylbenzenes), 알데하이드(Aldehydes), 에틸렌(Ethylene), 톨루엔(Toluene), 파라핀계 탄화수소, 아세틸렌(Acetylene), 벤젠(Benzene)순이다.

2.3.2 인체 및 생태계 영향

VOC는 인체 및 생태계에 미치는 영향이 커서 일부 특정 대기 유해물질로 분류되고 있으며, 또한 광화학 반응을 통하여 오존 등과 같은 2차 오염물질인 광화학 산화물을 생성시킨다. 이와 같은 휘발성 유기화합물의 영향을 크게 5가지, 즉 (1)인체에 유독, (2)오존층 파괴(염화탄소류), (3)지구온난화, (4)광화학 스모그, (5)악취로 분류할 수 있다. VOC가 인체에 대한 직접적인 영향은, 방향족 탄화수소류의 VOC 중에는 발암성이 가장 높다고 알려져 있는 화학물질이 다수 포함되어 있기 때문이다.

(1) 벤젠의 경우에는 백혈병과 중추신경 장애를 일으킨다고 알려져 있으며, 매우 낮은 농도의 벤젠에 노출되었던 사람에게도 염색체 이상이 종종 발견된다고 보고되고 있다. 한편, 유기 용제류는 그 자체가 독성을 지니고 있거나 그 속에 포함된 이 물질들이 독성이 높아서 문제시되고 있다. 대표적인 유기용제로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류가 있다.

(2) 유기 할로젠 화합물은 다른 화학물질에 비해 독성이 높고 대기에 유출되면 장기간 분해 되지 않고

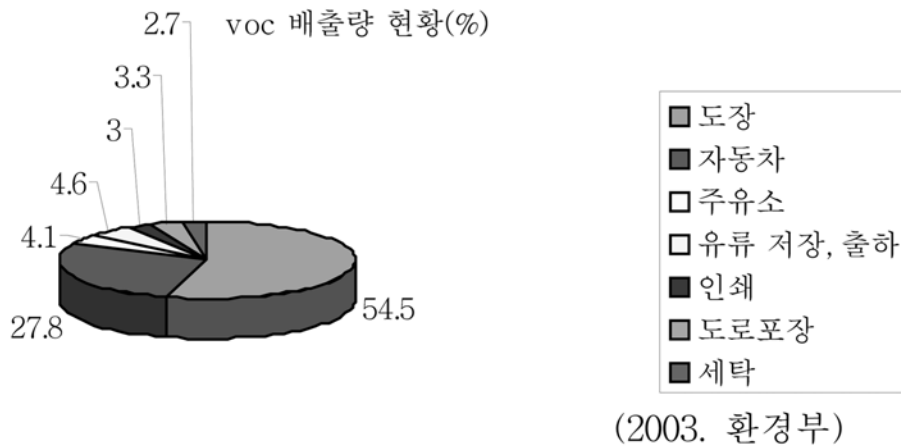


Fig. 1. The present condition of VOCs quantity.

남아 있는 특성 때문에 특별한 주의가 요망되는 물질로 분류되고 있다.

VOC 중 많은 물질이 낮은 농도에서도 냄새가 감지되며 거의 대부분 자극적이고 불쾌한 냄새를 함유하고 있어서 낮은 ppm 농도에서도 냄새를 감지할 수 있어 생활환경에 막대한 영향을 미치게 된다.

그리고, 광화학적 산화제가 인체에 미치는 영향을 평가하기는 쉽지 않으나, 기증, 기관지염, 천식과 같은 만성질환을 일으킬 확률이 높으며, 특히 통증을 일으키고 가시도를 크게 감소시키며, 심한 경우 호흡장애와 가슴의 고통을 느끼게 된다. 한편, 합성고무제품이나 기타 산성에 약한 물질을 상하게 하며, 섬유류의 경우 탈색을 일으키기도 하고, 동물 및 식물의 성장에 막대한 지장을 초래하며 심한 경우 말라 죽는다.

2.3.3. 오존에 의한 영향

오존은 대기권내에 일정량이 존재할 경우 오존의 살균작용으로 생활환경을 쾌적하게 하는 유익한 물질이다. 그러나 VOC 등이 광화학 반응에 의해 많은 양의 오존을 생성하는 경우, 이들 물질은 유기성 오염물질과 반응하여 다른 유해 화합물을 형성하여 눈의 자극, 식물 및 농작물의 피해 등을 유발시킨다. 또한 오존은 대기중의 SO₂를 산화시켜서 산성비의 원인이 되는 황산 증기(mist)의 생성을 촉진한다.

2.4. 휘발성유기화합물의 배출현황

국내 휘발성유기화합물은 차량운행 증가 및 유기용제 사용 확대로 배출량이 크게 증가하고 있다. 이의 배출원별 배출량을 살펴보면 Fig. 1과 같이 도장시설

이 54.5%로 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, 자동차 등의 교통수단이 그 뒤를 이어 약 28% 정도를 차지하고 있다.

따라서 국가적으로 시급히 해결해야 할 과제인 VOCs 배출량을 줄이기 위해서는 도장시설에서 배출되는 VOCs를 효과적으로 줄일 수 있는 배출방지시설 개발이 절실하다. 따라서 도장장치에서 배출되는 VOCs를 효과적으로 제거하기 위해서는 2차 오염의 문제를 근원적으로 해결하고, 배출부하의 변동에 능동적으로 대응할 수 있으며, 설비 및 운전비용을 줄일 수 있는 기술이 적합하다. VOCs 제거효율이 높으면서도, 반응온도가 비교적 낮은 촉매산화법이 가장 적당하다.²

3. 실험

3.1. 촉매 제조

본 연구에서는 VOCs의 산화반응을 위하여 γ -Al₂O₃에 Pt, Ru, Ir을 담지한 촉매를 제조하여 반응실험을 수행하였다. 촉매를 제조하기 위해서 사용한 원료는 hexachloroplatinic acid(H₂PtCl₆, Aldrich), iridium chloride(IrCl₄xH₂O, Aldrich), ruthenium chloride(RuCl₃ · xH₂O, Aldrich)을 사용하였다.

각각의 촉매는 γ -Al₂O₃를 담체로 사용하였으며, γ -Al₂O₃는 금속을 담지 시키기 전에 150°C에서 5시간 건조시킨 후 사용하였다. 제조한 촉매에서 Pt의 함량은 2 wt%, Ru, Ir의 함량은 각각 0.2 wt%가 되도록 초기 함침하였다. 촉매의 조성은 500°C까지 O₂ 흘려주면서 1 hr 30 min동안 승온 후 O₂를 차단하고 N₂를

Table 2. List of prepared catalysts and notations

Notation	Catalyst
2Pt/ γ -Al ₂ O ₃	2 wt% Pt with γ -Al ₂ O ₃
2Pt0.2Ru/ γ -Al ₂ O ₃	2 wt% Pt and 0.2wt% Ru with γ -Al ₂ O ₃
2Pt0.2Ir/ γ -Al ₂ O ₃	2 wt% Pt and 0.2wt% Ir with γ -Al ₂ O ₃

30 min 동안 흘려준 후 500°C에서 H₂를 흘리면서 2hr 동안 소성 하였다.

위에서 설명한 촉매의 표기를 Table 2에 나타내었고 제조순서를 정리하여 Fig. 2에 나타내었다.

3.2 촉매의 특성

3.2.2 X-ray 회절분석

제조된 각각의 촉매에 대하여 반응실험을 하기 전과 반응실험을 한 후의 결정 구조 및 조성을 파악하기 위하여 XRD(X-ray diffraction) 분석을 행하였다. 본 실험에서는 Rigaku 사의 X-ray diffractometer(D/Max-2400)를 사용하였고 분석조건은 Table 3에 나타내었다.

3.2.3 XPS 분석

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)분석은 시료의 표면에 특성 X-선 및 전자빔을 입사하여, 방출하는

Table 3. Operating condition of XRD

Item	Operating condition
Model	Rigaku D/MAX-2200 Ultima/PC
X-ray source	CuK α
Filter	Ni
Count	700,000 cps
Voltage	40 KV
Current	40 mA
Scanning speed	1°/min
Scanning range	20°~80°

광전자의 에너지를 측정함으로써 시료표면의 조성 및 화학적인 결합상태를 측정하는 분석방법이다. 에너지원으로 X-선이 사용되어 절연체에 적용이 가능하므로 도체 및 반도체 절연박막의 분석에 큰 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 제조된 촉매의 표면 조성 및 산화상태를 알아보기 위하여 XPS분석을 행하였다. 분석에 사용된 기기는 VG Scientifics사의 ESCALAB 250 XPS spectrometer이다. C1s(284.6eV)를 기준 피크로 하여 charging effect 및 work function에 의한 shift를 고려하여 측정 자료를 보정하였다. data 분석은 XPS 분석 program중 하나인 XPS PEAK로 피크분석 및 면적계산을 하였다.

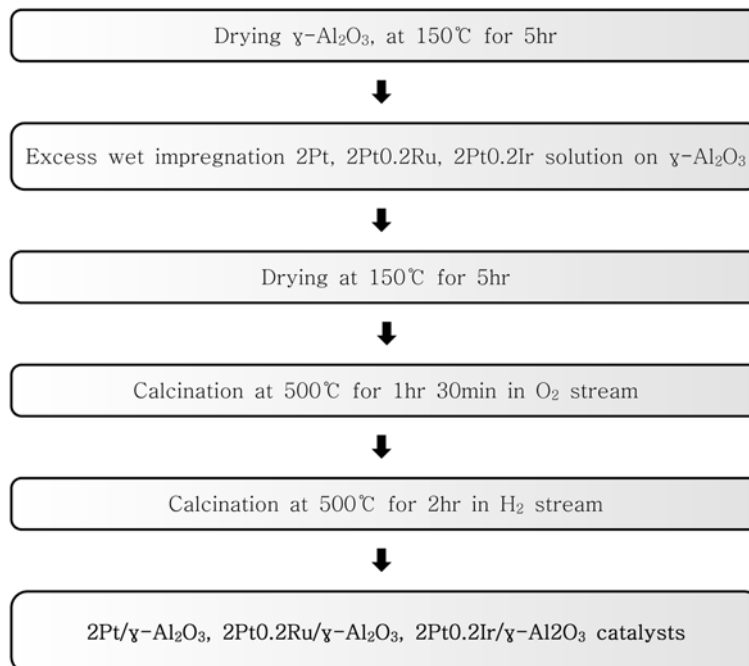


Fig. 2. Preparation of catalysts.

3.2.4. TEM 분석

TEM(transmission electron microscopy)은 전자를 가속화시켜서 시편을 통과하도록 한 후 시편을 통과한 전자를 형광판에서 확인하는 방법으로 관찰하는 도구이다. TEM에서 회절패턴을 이용하여 미세한 부분의 성분 및 결정의 격자상수, 방위, 결정화 정도 등 다양한 결정현상에 의한 정보를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 TEM분석을 통하여 반응전과 반응후의 촉매의 크기를 파악하고자 한다. 사용된 기기는 Hitachi (Japan)사의 H-7100 electron microscope이고, 100KV로 분석하였다.

3.2.4. BET 분석

BET(BET surface area)분석은 물리흡착 및 화학흡착 현상을 이용하여 시료의 상태에 관계없이 시료가 갖고 있는 비표면적, 총 기공부피, 기공 분포 및 금속의 분산도 등을 측정하는 분석방법이다. 또한 미세기공 5~15까지 측정이 가능하다. 본 연구에 사용된 분석기기는 미국 Micromeritics사의 ASAP2010 & TriStar3000이다. 분석에 사용된 시료의 양은 100~150 mg이고, 분석 전에 150°C에서 전처리를 하여 시료에 존재하는 수분을 제거하였다.

3.3. 실험장치

반응실험을 수행하기 위하여 MFC(mass flow controller), 반응기, Heating mantle, PID controller, GC 등을 설치하였다. 가스의 유량은 MFC로 조절하여 반응기 안으로 유입되도록 하였다. MFC는 McMillan사의 제품을 사용하였다. xylene, toluene, MEK 등의 VOCs 성분은 용액이송펌프를 이용하여 액체상태로 주입하고 예열기를 통해 촉매층에 도달하기 전에 완전히 기화되도록 하였다. 본 연구에 사용된 가스는 N₂와 O₂로 충북산소(주)의 제품을 사용하였다. 반응실험에 있어서 각 반응물의 농도는 air balance 기준으로 1000 ppm되도록 조절하였으며 반응기를 통과하는 가스의 총 유량은 2.6 l/min으로 조절해서 촉매의 공간속도를 30,000 hr⁻¹으로 하였다. 실험에 사용된 반응기는 fixed bed type의 연속 흐름 반응장치로서 Fig. 3에 장치의 구성을 나타내었다. 반응기에는 glass wool과 stainless 망을 이용해서 입상의 촉매를 충전하여 반응실험을 수행하였다.

PID controller를 이용하여 반응기의 온도는 150~

Table 4. Operating condition of gas chromatograph

Item	Operation condition	
Gas chromatograph	GC-17A	
Column	capillary column	
Carrier gas flow N ₂)	50 ml/min	
Temperature	Injection	120
	Detector	120
	Oven	80
Detector	FID(flame ionized detector)	
Injection amount	100 µl	

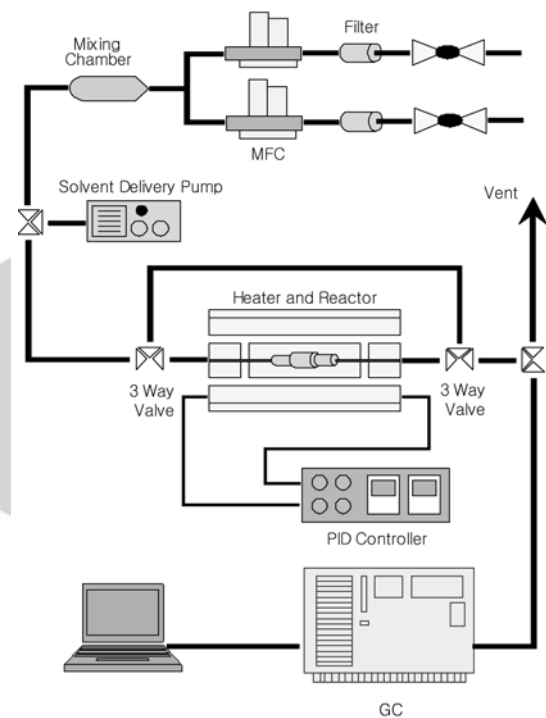


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

300°C 범위에서 승온시키며 VOCs 물질의 전환율을 조사하였다.

각 장치들간의 가스 연결관은 모두 stainless 또는 teflon 재질을 사용하였다. 반응물 및 생성물의 정량분석은 GC(17A, shimadzu corp.)를 사용하였다. 검출기는 FID(flame ionization detector)를 사용하였고 carrier gas는 N₂(korea ind gas co. 99.99%)를 사용하였다. 사용된 column은 capillary column을 사용하였고 GC의 operating condition은 Table 4와 같다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 촉매의 물성분석

4.1.1 XRD 분석

본 연구에서는 γ - Al_2O_3 담체에 대한 Pt, Pt-Ru, Pt-Ir, 촉매에 대하여 XRD 분석을 통하여 결정구조의 특성을 알아보았다. XRD 결과 해석을 위해 PCPDF WIN ver.1.10(JCPDS-ICDD)를 이용하였다. 금속성분의 peak를 자세히 비교 분석하기 위하여 기존의 2 wt% 촉매 대신에 6 wt%를 기준으로 비교하였다.

Fig. 4, 5는 γ - Al_2O_3 를 담체로 사용한 촉매의 XRD spectra를 나타내었다. Fig. 4는 반응 전, Fig. 5는 반응 후의 촉매에 대한 XRD graph를 나타낸 것이다.

반응 전 fresh 촉매상태에서 Pt이 고르게 분산되어 XRD peak 상에서 잘 나타나지 않았으나, Aging 후에 Pt/ γ - Al_2O_3 촉매의 경우 γ - Al_2O_3 가 corundum 구조로 변해있었으며, Pt의 metal peak가 높게 나타나 반응 후 Pt 금속의 응집현상이 진행된 것으로 나타났다.

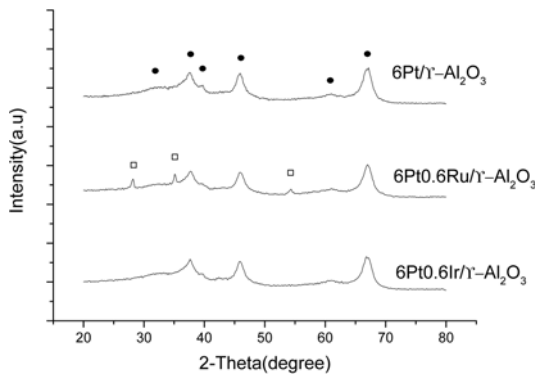


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

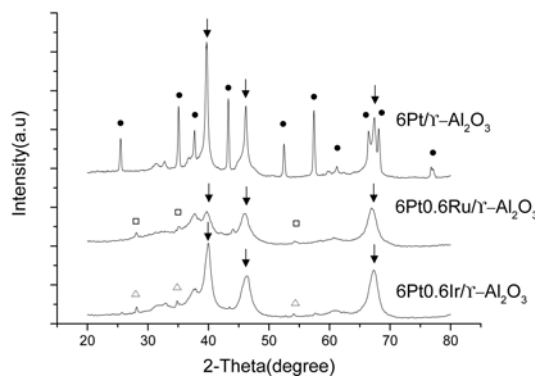


Fig. 4. XRD spectra of the fresh catalysts, (● γ - Al_2O_3 , □ RuO_2).

Ir과 Ru이 조촉매로 사용된 경우 Aging 후 Pt의 metal peak의 상대적인 intensity가 Pt 단독으로 사용한 경우보다 적어 Aging 후에도 Pt가 고른 분포를 이루고 있는 것으로 확인되었다.

4.1.2 XPS 분석

Fig. 6-7는 γ - Al_2O_3 를 담체로 사용한 촉매의 반응 후의 XPS peak deconvolution 결과를 나타낸 것이다.

문헌에 따르면 γ - Al_2O_3 를 담체로 사용한 촉매에서는 Pt 4f peak와 Al 2p peak가 같은 위치에서 나타난다고 보고 되었다.¹⁰ 따라서 Pt 4f peak 대신에 Pt 4d peak를 이용하여 분석하였다. XPS peak에서 Pt 4d의 Pt 4d_{5/2}와 Pt 4d_{3/2} band는 각각 315.3 eV와 331.8 eV로 나타난다고 보고 되었다.

Fig. 6은 반응 전 γ - Al_2O_3 를 담체로 사용한 촉매들

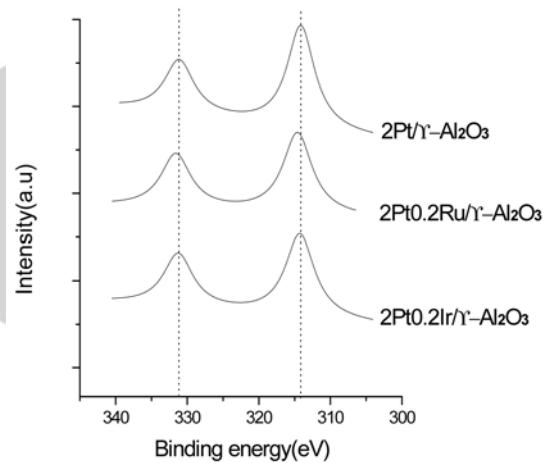


Fig. 5. XRD spectra of the aged catalysts, (● γ - Al_2O_3 corundum, ↓ Pt metal, □ Ru, △ IrO_2).

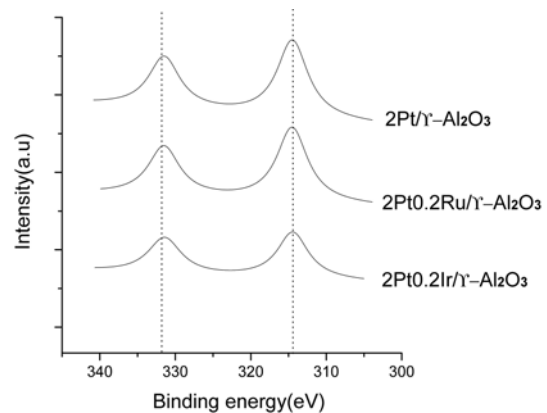


Fig. 6. XPS spectra of Pt 4f from the fresh catalysts.

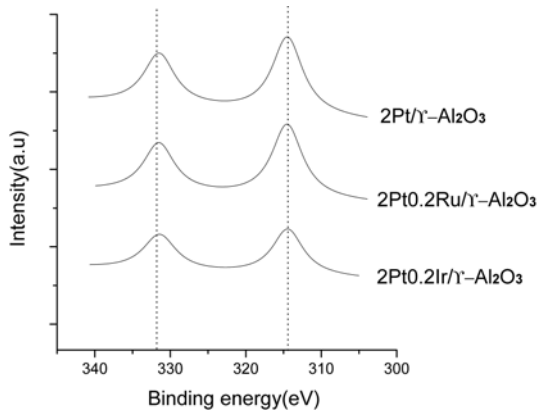


Fig. 7. XPS spectra of Pt 4f from the aged catalysts.

의 XPS peak를 나타낸 것이다. 세 촉매들 모두 Pt 4d peak의 위치에 비슷하게 Pt metal종을 유지하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 7는 반응 후 촉매들의 XPS 분석결과를 나타내었다. 반응 후 촉매를 살펴보면 반응 전과 마찬가지로 Pt 4d peak의 위치에 비슷하게 Pt metal종을 유지하고 있음을 알 수 있었으며, monometal과 bimetal 간에 XPS peak의 차이는 두드러지지 않았다.

γ -Al₂O₃를 담체로 사용한 촉매의 경우 monometal과 bimetal간의 차이보다는 각각의 반응물질에 따라 촉매 활성의 차이가 나타나 XPS peak로는 뚜렷한 경향성을 나타내지 않았다.

4.1.3. TEM 분석

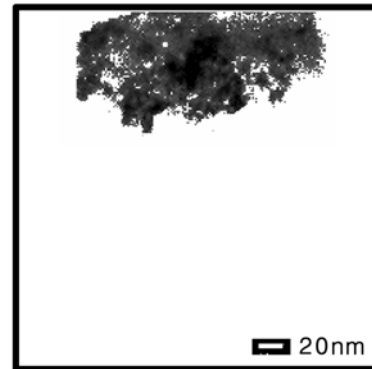
본 연구에서는 TEM 분석을 통하여 Pt에 Ru, Ir을 조촉매로 사용하였을 때 어떠한 변화가 있는지에 대해서 알아보하고자 하였다.

Fig. 8은 γ -Al₂O₃를 담체로 한 촉매의 구조를 나타내었는데 2Pt/ γ -Al₂O₃, 2Pt0.2Ru/ γ -Al₂O₃ 촉매에 비해 2Pt0.2Ir/ γ -Al₂O₃ 촉매는 비교적 균일한 particle size를 나타내었다.

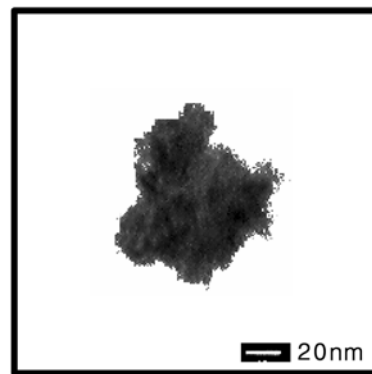
Fig. 9은 반응 후 TEM image를 나타내었다. 반응 전과 비교해 보면 Pt만을 사용했을 때 보다 Ru, Ir을 조촉매로 사용한 촉매의 경우 반응 후 금속의 뭉침현상이 조금 덜 한 것으로 나타났다.

4.1.4. BET 분석

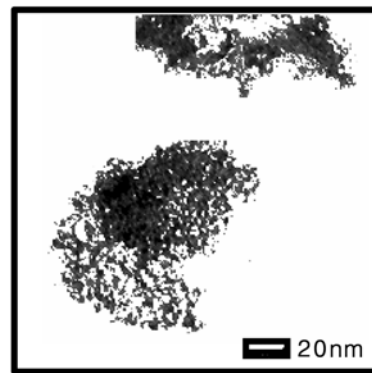
본 연구에서는 γ -Al₂O₃ 담체에 대한 Pt, Pt-Ru, Pt-Ir 촉매에 대하여 BET 분석을 통하여 비표면적과 촉매 활성간의 관계를 규명하고자 하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. TEM images of fresh catalysts, (a)2Pt/ γ -Al₂O₃, (b)2Pt0.2Ru/ γ -Al₂O₃, (c)2Pt0.2Ir/ γ -Al₂O₃.

Fig. 10은 γ -Al₂O₃를 담체로 사용한 촉매에 대한 BET 분석결과이다.

Table 5에서 반응 전과 반응 후를 살펴보면 2Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매는 264.646 m²/g에서 254.797 m²/g으로, 2Pt0.2Ru/ γ -Al₂O₃ 촉매는 263.0338 m²/g에서 255.6616

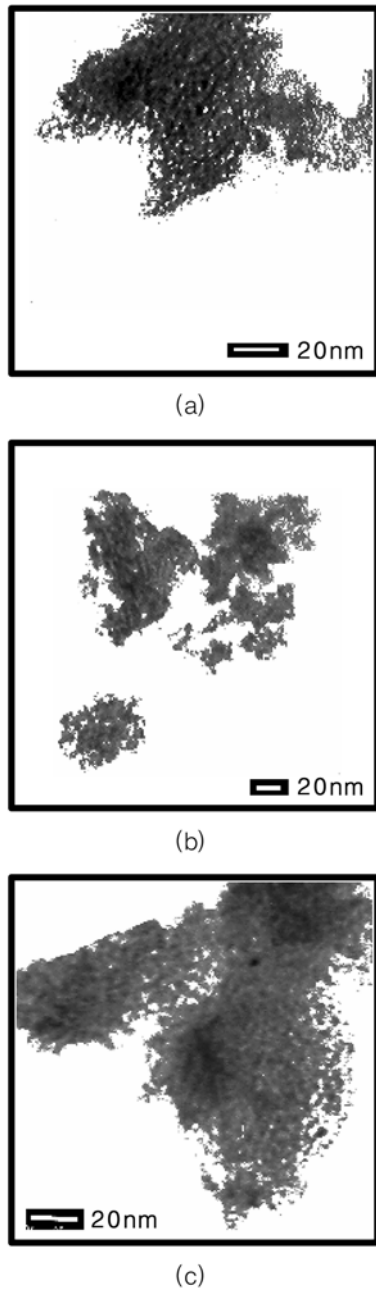


Fig. 9. TEM images of aged catalysts, (a)2Pt/γ-Al₂O₃, (b)2Pt0.2Ru/γ-Al₂O₃, (c)2Pt0.2Ir/γ-Al₂O₃

m²/g으로, 2Pt0.2Ir/γ-Al₂O₃ 촉매는 265.5555 m²/g에서 256.6752 m²/g으로 감소하는 것으로 나타났다.

BET 결과 Ru과 Ir을 조촉매로 사용한 촉매가 Pt만 담지한 촉매보다 비표면적은 조금 덜 감소했으며 XRD와 TEM 분석결과와 함께 비교하면, 반응 후 Pt

Table 5. BET surface area of γ-Al₂O₃ catalysts

Catalyst	BET surface area (m ² /g)	
	fresh	aged
2Pt/γ-Al ₂ O ₃	264.646	254.797
2Pt0.2Ru/γ-Al ₂ O ₃	263.0338	255.6616
2Pt0.2Ir/γ-Al ₂ O ₃	265.5555	256.6752

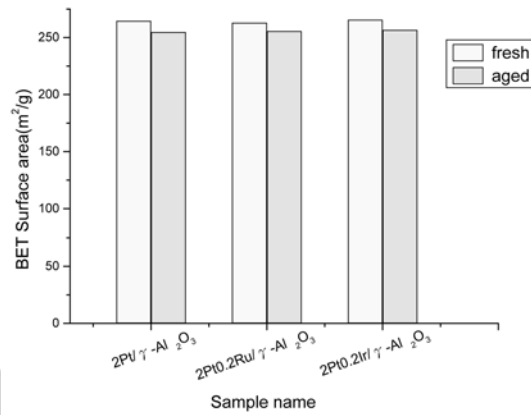


Fig. 10. BET surface area of γ-Al₂O₃ catalysts.

metal의 뭉침현상이 조금 덜한 것으로 판단된다.

4.2. 반응실험 결과

4.2.1. 반응온도에 따른 영향

Fig. 11~13은 γ-Al₂O₃를 담체로 사용한 촉매의 온도에 따른 전환율을 나타내었다. Fig. 11를 보면 xylene의 경우 전체적으로는 2Pt0.2Ir/γ-Al₂O₃ 촉매의 전환율이 가장 높으며, 270°C를 전후에서도 2Pt0.2Ir/γ-Al₂O₃ 촉매의 전환율이 가장 높게 나타났다.

Fig. 12를 보면 toluene의 경우 저온영역에서는 2Pt0.2Ir/γ-Al₂O₃ 촉매의 전환율이 가장 높으며 고온으

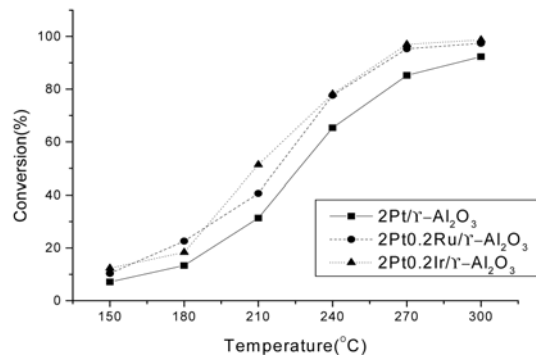


Fig. 11. Effect of temperature on conversion of xylene.

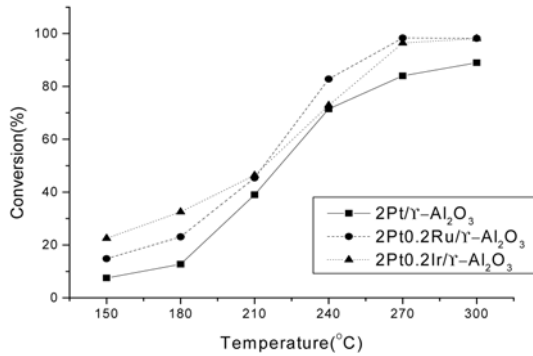


Fig. 12. Effect of temperature on conversion of toluene.

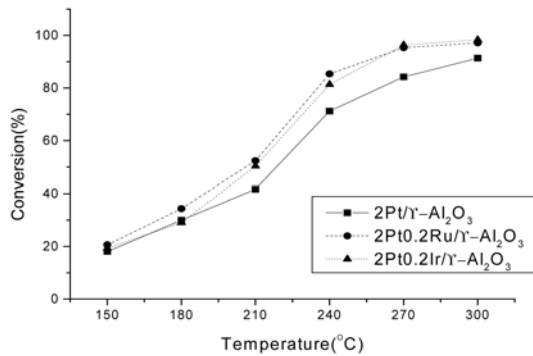


Fig. 13. Effect of temperature on conversion of MEK.

로 갈수록 2Pt0.2Ru/γ-Al₂O₃ 촉매의 전환율이 높게 나타났다. Fig. 13의 MEK의 경우 저온영역에서는 2Pt0.2Ru/γ-Al₂O₃ 촉매의 전환율이 가장 높으나 240°C를 전후하여 2Pt0.2Ir/γ-Al₂O₃ 촉매의 전환율이 가장 높게 나타났다.

γ-Al₂O₃를 담체로 사용한 촉매 상에서 대체적으로 monometal 형태의 Pt 촉매보다는 Ru, Ir 등을 조촉매로 사용한 bimetal 형태의 촉매가 각각의 전환율이 증가됨을 알 수 있었으며, 특히 XRD, TEM, BET 등의 분석시 반응 후 Pt metal의 뭉침현상이 적은 Pt-Ir/γ-Al₂O₃, Pt-Ru/γ-Al₂O₃ 촉매의 활성이 Pt/γ-Al₂O₃ 촉매보다 뛰어났다. 이러한 실험결과를 볼 때 Pt에 Ru이나 Ir 등을 조촉매로 사용하였을 때 metal complex의 형성이 새로운 활성점으로 작용되는 것으로 사료된다.

5. 결 론

인체 및 환경에 위해를 가져올 수 있는 휘발성유기화합물 중 xylene, toluene, MEK를 반응물로 사용하여 monometal 형태의 Pt와 bimetal 형태의 Pt-Ru, Pt-Ir을

담체 γ-Al₂O₃에 담지시킨 촉매를 가지고 산화반응을 비교 실험하였으며, 반응실험을 하기 전과 후의 촉매에 대하여 XRD, XPS, TEM, BET 실험을 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 반응 전후 Ru, Ir을 조촉매로 사용한 bimetal 촉매가 Pt만을 담지한 monometal 촉매보다 γ-Al₂O₃ 표면에서 Pt가 고르게 분산되었으며, 반응 후 Pt metal의 뭉침현상이 적었다.

(2) 각각의 반응물에 대해서 반응실험을 한 결과 γ-Al₂O₃를 담체로 사용한 촉매 모두에서 Pt monometal 촉매보다 Ru, Ir을 조촉매로 사용한 bimetal 형태의 촉매가 높은 촉매활성을 나타내었다.

(3) γ-Al₂O₃ 담체상에서 반응물질에 따라 약간의 차이를 보였으나 Pt에 Ru 및 Ir을 조촉매로 사용하였을 때 Pt monometal만을 사용했을 때 보다 저온영역에서의 전환율이 크게 증가하였다.

이러한 결과들을 종합해 볼 때 monometal 형태의 Pt 촉매보다는 Ru, Ir을 조촉매로 사용한 bimetal 형태의 촉매가 활성이 우수함을 알 수 있었다.

감사의 글

지역혁신 인력양성사업 “나노 금속산화물 촉매제조에 의한 저온 산화성 우수한 촉매개발”을 지원해 주신 한국산업기술재단에 감사드립니다.

참고문헌

1. P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B*, **13**, 175-184 (1997).
2. F. I. Khan, A. K. Ghoshal, *J. Loss. p.*, **13**, 527-545 (2000).
3. C. Kittel, “Solid State Physics”, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1986.
4. B. Imelik et al. (Editors), *Electron Microscope Studies of Strong Metal-Support Interactions, Metal-Support and Metal-Additive Effect in Catalysis*, Scientific Publishing Company, 1982.
5. J. C. Yang, Y. C. Kim, Y. G. Shul, C. H. Shin, T. K. Lee, *App. surface. science*, **121/122**, 525-529 (1997).
6. K. D. Schierbaum, S. Fischer, M. C. Torquemada, J. L. de Segovia, E. Roman, J. A. Martin-Gago, *surf. science*, **345**, 261-273 (1996).
7. J. Chi-Sheng Wu, Zhi-An Lin, Feng-Ming Tsai, Jen-Wei Pan, *Catal. Today*, **63**, 419-426 (2000).

8. L. Fiermans, R. De Gryse, G. De Doncker, P. A. Jacobs, and J. A. Martens. *J. Catal.* **193**, 108-114 (2000).
9. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, "Hand Book of X-Ray, Photoelectron Spectroscopy", G. E. Muilenberg, Ed., Perkin-Elmer, Palo Alto, CA, 1979.
10. Z. Paal, A. Gyory, I. Uszkurat, S. Oliver, M. Guerin, and C. Kappenstein, *J. Catal.* **168**, 164-175 (1997).
11. M. C. Kim, M. S. Yoo, *Anal. Sci & Tech*, **18**(2), 130-138 (2005).

K C I