

## PE3) 귀금속 촉매의 VOCs 산화에서 H<sub>2</sub>O 전처리 영향 A Effect of Water Pretreatment of Oxidation of VOCs over Noble Catalyst

김문찬

청주대학교 이공대학 환경학부

### 1. 서론

Volatile Organic Compounds(VOCs)는 최근 오존 등 광화학옥시던트로 인한 대기오염과 공단지역에서의 건강피해 등이 가시화됨에 따라 대기오염물질로서 관심이 증대되고 있다. 휘발성유기화합물이란 탄화수소화합물을 총칭하며 대기 중의 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 및 다른 화합물과의 광화학반응(photochemical reaction)을 통해 광화학 스모그의 원인이 되는 오존(O<sub>3</sub>)을 발생시키며 호흡기로 들어가면 중추신경 등 주요 기관의 장애를 일으킬 수 있는 위험물질이다.

본 연구에서는 인체 및 환경에 위해를 가져올 수 있는 휘발성유기화합물 중 Xylene, Toluene, MEK를 반응물로 사용하여 촉매에 의한 산화특성에 대해 알아보하고자 한다. 사용한 촉매는 귀금속 계열의 촉매들 중 활성이 우수한 Platinum과 Iridium을 monometal 또는 bimetal 형태로 제조하여 비교 실험하여 bimetal 촉매의 반응활성 및 물성변화와 반응속도에 대하여 알아보하고자 하였다.

### 2. 연구 방법

본 연구에서는 반응물질로 Xylene, Toluene, MEK를 산화시키기 위하여 황화물과 수분에 우수한 내피독성을 갖는 TiO<sub>2</sub> 담체에 Pt, Ir, Pt-Ir을 담지 시켜 산화특성을 알아보하고자 하였다. 촉매를 제조하기 위해서 사용한 원료는 Hexachloroplatinic Acid(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Aldrich), Iridium Chloride(IrCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, Aldrich)를 사용하였다.

제조된 촉매의 결정 구조 및 조성을 분석하기 위해서 X-ray diffraction(XRD) 분석을 행하였고, Pt와 Ir의 bimetal 촉매의 표면 조성 및 산화상태와 Ir 첨가에 따른 금속상의 전자밀도 변화, 반응 전후의 전자밀도 변화를 알아보기 위해서 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) 분석을 행하였다. 반응실험을 하기 위해서 Mass Flow Controller(MFC), 반응기, 히터, PID controller, GC 등을 설치하였다. 가스의 유량과 농도는 MFC로 조절하여 배출가스 조성을 모사하였다. MFC는 Bronkhorst사의 제품을 사용하였다. Xylene, Toluene, MEK 등의 VOCs 성분은 용액이송펌프를 이용하여 액체상태로 주입하고 예열기를 통해 촉매층에 도달하기 전에 완전히 기화되도록 하였다. 각 장치들간의 가스 연결관은 모두 stainless or teflon 재질을 사용하였다. 반응물 및 생성물의 정량분석은 GC(17A, shimadzu corp.)를 이용하였다. 검출기는 Flame Ionization Detector(FID)를 사용하였고 carrier gas는 N<sub>2</sub>(korea ind gas co. 99.99%)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Xylene의 경우 2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매가 완전산화반응에 대하여 가장 높은 촉매활성을 나타내었으며, 270°C에서 약 99% 정도의 촉매활성을 나타내었다. Toluene의 경우 저온영역에서는 2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매의 활성이 가장 높으며 고온영역에서는 2Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매와 활성이 비슷하게 나타났고, MEK에서는 2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매가 활성이 가장 높게 나타났다. 대체적으로 monometal 형태의 Pt, Ir 촉매보다는 Pt-Ir을 첨가한 bimetal 형태의 촉매가 각각의 전환율이 증가됨을 알 수 있었다. 이러한 실험결과를 볼 때 Pt과 Ir의 metal complex의 형성이 새로운 활성점으로 작용되는 것으로 사료된다.

그림 1, 2는 촉매의 소성과정에서 400°C에서 2hr 소성한 후에 room temperature까지 cooling한 다음 150°C에서 1hr 동안 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리를 하여 촉매를 제조하고 반응실험을 하였다. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리한 촉

매의 각각의 반응물에 대한 전환율을 나타내었다.

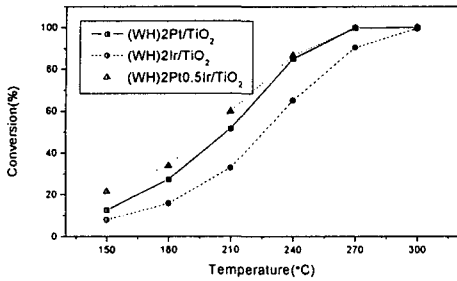


Fig. 1. Effect of H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment on the conversion of toluene.

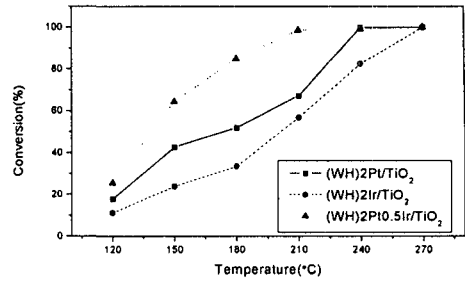


Fig. 2. Effect of H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment on the conversion of MEK.

그림 3을 보면 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리를 한 촉매에서 Pt 4f peak가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 또한 Pt 촉매보다 Pt-Ir 촉매가 peak의 negative shift 되는 현상을 관찰 할 수 있었다. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리 전에는 Pt 촉매보다 Pt-Ir 촉매가 0.13eV negative shift 되었고 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리 후에는 0.3eV negative shift 현상을 나타내었다. 또한 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리 전후를 비교해 볼 때 Pt 촉매와 Pt-Ir 촉매 모두 negative shift 현상을 나타내어 Peak의 negative shift는 material의 metal 영역이 강화되었음을 알 수 있다.

그림 4에는 반응 후 촉매의 XPS 분석결과를 나타내었다. 반응후의 촉매를 살펴보면 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리 전 Pt 촉매보다 Pt-Ir 촉매가 1.25eV positive shift 하였고 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리 후에는 Pt 촉매보다 Pt-Ir 촉매가 0.12eV negative shift 현상이 나타났는데 처리 후의 촉매가 metal 종이 잘 유지되는 것을 알 수가 있었다.

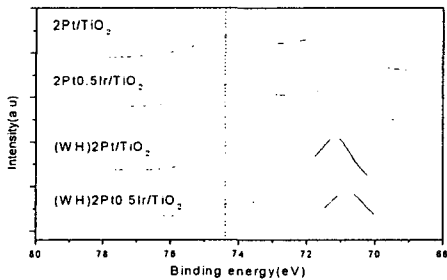


Fig. 3. XPS spectra of Pt 4f from the fresh catalysts.

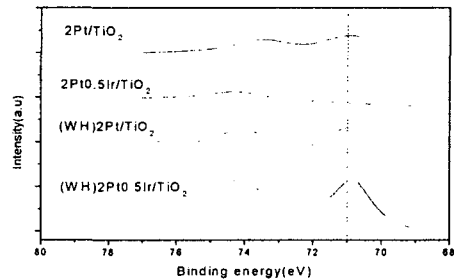


Fig. 4. XPS spectra of Pt 4f from the aged catalysts.

이러한 결과들은 종합해 보면 monometal 형태의 Pt, Ir 촉매에 비해 Pt-Ir bimetal 형태의 촉매가 활성이 우수하며 Iridium이 고가의 귀금속임을 고려할 때 소량의 Iridium을 Platinum과 함께 사용하면 VOCs 산화반응에 효과적인 방법으로 생각된다.

### 참고 문헌

배재호 외 (1998) 백금과 이리듐이 공이온교환된 ZSM-5 촉매상에서 Metal Complex의 흡착성능에 관한 연구, 재료과학기술연구논문.

Faisal I. Khan, Alope Kr. Ghoshal (2000) "Removal of Volatile Organic compounds from polluted air" *J. Loss. p.*, 13, pp527-545.