

## 망간 산화물에 의한 톨루엔 촉매 산화 반응 : (I) 촉매 반응 및 특성 평가

### Toluene Catalytic Oxidation by Manganese Oxide : (I) Activity and Characterization

천 태 진 · 김 혜 진 · 최 성 우\*

계명대학교 환경과학과

(2004년 12월 13일 접수, 2005년 3월 30일 채택)

Tae-Jin Cheon, Hye Jin Kim and Sung-Woo Choi\*

Department of Environmental Science and Engineering,  
Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received 13 December 2004, accepted 30 March 2005)

#### Abstract

The catalytic oxidation of toluene in low concentration was investigated over manganese oxide/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  catalysts. As increased manganese loading, the conversion of toluene increased at a lower temperature. The 18.2 wt% Mn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  appeared to be the most active catalyst. XRD results indicated that most of the catalysts exist as  $MnO_2$  and  $Mn_2O_3$  crystalline phase. After the reaction, the used and the fresh catalysts were characterized by XPS. For the used catalyst, a prominent feature has increased. TPR profiles of 18.2 wt% Mn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  changed significantly as the manganese loading increased at a lower temperature.

**Key words :** Catalytic oxidation, Toluene, Manganese oxide,  $MnO_2$  and  $Mn_2O_3$  crystalline phase

#### 1. 서 론

휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds, VOCs)은 대기 중의 상온·상압에서 가스형태로 배출된다. 일반적으로 탄소와 수소로 이루어진 VOCs는 분자 속에 염소, 황, 질소 혹은 기타 원소를 함유하고 있는 유기물질 및 부분 산화된 탄화수소(유기산, 알데하이드, 케톤) 등을 포함하며 특히 각각의 독

특한 성질과 특성을 갖는 수백 종의 화합물이 존재한다 (Cooper and Alley, 2002). 또한, 햇빛이 존재할 때 질소산화물과 반응하여 광화학적 스모그를 형성하고, 대류권의 오존층을 파괴하며 (Tsou *et al.*, 2003), 오존, PAN (peroxyacetyl nitrate), PBN (peroxybenzoyl nitrate) 등과 같은 광 산화물을 생성하여 두통, 눈, 코 및 기관지를 자극하여 부어오르게 하며, 일부는 발암성 물질로 알려져 있다 (Jeong *et al.*, 2004; Hodgson *et al.*, 1998).

대부분의 VOCs는 인쇄·출판시설, 도장시설, 페인트의 증발, 유기용제 제조시설, 중합물 및 음식 제조,

\*Corresponding author

Tel : +82-(0)53-580-5425, E-mail : swchoi@kmu.ac.kr

그 외에도 자동차, 석유정제 및 석유화학 제조시설, 주유소, 세탁소등 인간의 산업 활동에 의해 다양하게 배출되며 이에 대한 대기오염방지기술이 매우 필요하다(Kim, 2002; Noordally *et al.*, 1993).

현재 VOCs를 제어하기 위해 열 소각(고온산화), 촉매산화, 흡착, 흡수, 냉각응축 등의 기술이 사용되며, 이 중 열 소각 반응은 현재 가장 많이 사용되는 방지기술로 1000°C 이상의 고온에서 화합물을 분해한다. 그러나 1000°C 이상의 고온에서 반응할 경우, 질소산화물, 디벤조 퓨란 및 다이옥신과 같은 부산물이 생성되어 인체에 악영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 반면 촉매산화 반응은 VOCs를 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 전환시키는 기술로 에너지 사용관점과 장치 비용 면에서 가장 유용한 공정으로 평가받고 있다. 특히 가연성 가스의 연소에서 NO<sub>x</sub>의 발생을 최소화시킬 수 있고, 연소 시 반응의 활성화 에너지를 낮추어 화염 연소보다 낮은 반응온도(250~400°C)에서 활성화 반응이 일어나 운전비용이 절감된다. 또한 적용범위가 넓고 간단한 시스템에 의해 설비확장이 용이하며 반응 후 폐열을 활용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 지금까지 촉매산화반응에 많이 연구된 Pt, Rh, Pd 등의 고가의 귀금속계 촉매는 우수한 활성에 비해 운전비용 상승 및 Cl과 같은 촉매독이 존재할 경우 활성이 급격히 감소하는 현상에 의해 경제적, 기술적 문제점을 수반한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 귀금속 촉매와 유사한 성능을 가지면서 촉매독에 저항성을 가진 저렴한 금속산화물을 중심으로 우수한 촉매 활성을 나타내는 실용적인 촉매의 개발이 시급한 실정이다(Spivey, 1987; Jennings *et al.*, 1985).

지금까지 알려진 VOCs 제거용 촉매로는 크롬 산화물, 코발트 산화물, 바나듐 산화물, 구리 산화물 및 망간 산화물 등이 있으며(Lichtenberger and Amiridis, 2004; Yim and Nam, 2004; Hong *et al.*, 2003; Park and Ledford, 1998), 이들 금속산화물을 다양한 지지체에 담지하여 우수한 활성 반응을 나타내는 촉매 개발이 수행되고 있다. 이 중 망간산화물은 다가의 금속산화물로서 CO, HC의 산화 및 NO<sub>x</sub>의 선택적 환원반응에 우수한 활성을 나타내는 촉매로 잘 알려져 있다(Einaga and Futamura, 2004; Gongshin *et al.*, 2004). 또한, 삼원촉매의 활성을 증진시켜주는 산소저장 화합물의 역할을 하며, 산소흡착 및 탈착작용이 매우 우수하다고 보고된 바 있다(Stobbe *et al.*,

1999; Chang and McCarty, 1996). 최근에는 망간산화물과 전이금속 및 귀금속 촉매를 함께 합성한 산화 환원연구가 활발히 수행되고 있다(Adrian *et al.*, 2004; Alvarez-Galvan *et al.*, 2003; Gongshin and Ralph, 2003).

따라서 본 연구에서는 유기용제로 많이 사용되는 톨루엔을 대상으로  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용하여 다가의 금속산화물인 망간 산화물을 촉매로 제조하여 톨루엔 산화 반응 활성을 알아보고자 하였다. 또한 BET, XRD (X-ray diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), H<sub>2</sub>-TPR (Temperature programmed reduction), 그리고 TPO (Temperature programmed oxidation) 특성 분석을 통하여 제조된 촉매의 물리 화학적 특성과 반응 활성 요인과의 상관성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 촉매 제조

표면적이 155 m<sup>2</sup>/g인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich, ~150 mesh)를 담체로 사용하여 망간 산화물 촉매를 과잉 용액 함침법으로 제조하였다. Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O (Aldrich, 98%) 일정 질량을 증류수에 녹인 후  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체를 넣어 충분히 교반시킨 후 약 70°C로 유지된 진공 회전 증발기에서 수분을 제거하였다. 수분을 제거한 후 120°C로 유지된 건조기에서 24 hr 이상 완전 건조 후, 100~150  $\mu$ m 크기로 분쇄하여 마지막으로 500°C에서 4 hr 동안 소성하여 제조하였다.

### 2.2 실험 방법 및 특성 분석

톨루엔의 촉매 산화 활성 반응은 U-type의 상압 고정층 반응기에서 수행하였으며, 측정 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 톨루엔의 농도를 설정하기 위하여(주)리가스에서 제조한 톨루엔(200 ppm)/N<sub>2</sub> 25 mL와 O<sub>2</sub> 10.5 mL, N<sub>2</sub> 14.5 mL를 사용하여 총유량 50 mL, 톨루엔 농도 100 ppm을 MFC (Mass Flow Controller, BROOKS 5850E SERIES)로 조절하였다. 톨루엔은 mixing chamber에서 완전 혼합시킨 후 촉매반응기로 흘러주었다. 반응 전후의 가스 분석은 가스 크로마토그래피 (Hewlett Packard model 6890 Series II)를 사용하였다. 시료를 6-port valve를 사용

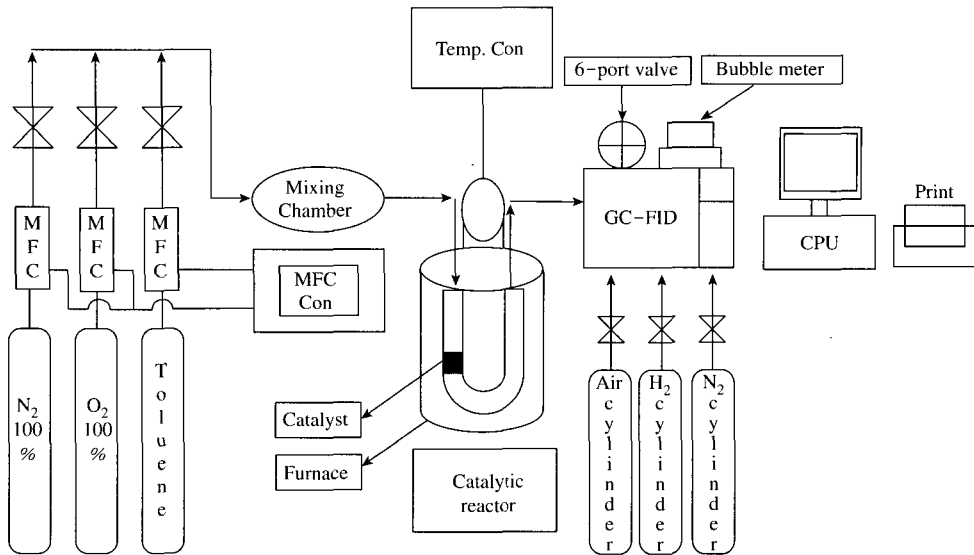


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

하여 채취한 후 HP-624 칼럼을 이용하여 분리한 후 FID (Flame Ionization Detector)로 분석하도록 설계하였다. GC-FID 반복 정밀성 평가는 톨루엔 100 ppm 농도를 10회 이상 반복 분석한 결과 상대표준편차 (RSD) 2% 이내로 평가되어 톨루엔 100 ppm 농도를 기준으로 전환율을 계산하였다.

촉매의 특성을 알아보기 위하여 BET (Micromeritics Co. ASAP 2400), XRD (Philips. X'pert PRO-MPD), XPS (ESCALAB 250 VG scientific Ltd)를 사용하여 망간 산화물 촉매의 비표면적과 화학적 상태를 측정하였다. 또한 촉매의 온도에 따른 환원과 산화 특성을 알아보기 위해 U-type 미분 반응기 (Micromeritics Co. AutoChem. 2910) 안에 quartz wool로 촉매 층을 고정시켜 촉매 0.1g을 충전시킨 후 TCD로 H<sub>2</sub>-승온환원실험 (H<sub>2</sub>-TPR)과 O<sub>2</sub>-승온산화실험 (TPO)을 수행하였다. H<sub>2</sub>-TPR은 800°C에서 30분 동안 1.98% O<sub>2</sub>/He 가스로 흡착시킨 뒤, 상온 (50°C)으로 냉각시킨 후 반응기 내에 남아있거나 물리적으로 흡착된 산소를 Helium으로 제거하였다. 10% H<sub>2</sub>/Ar 가스를 50°C에서 800°C까지 10°C/min 속도로 승온시키면서 TPR 곡선을 얻었다.

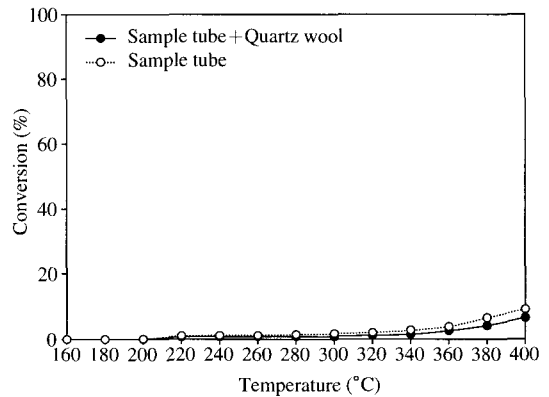


Fig. 2. A blank test of quartz glass tube and wool without a catalyst. reaction condition: toluene concentration = 100 ppm in air; total flow rate = 50 cm<sup>3</sup>/min.

### 3. 결과

#### 3.1 망간 산화물 촉매의 특성 평가

##### 3.1.1 Blank test

본 산화 반응의 실험에 앞서 quartz glass tube에 촉매를 충전 하지 않은 채 산화 반응을 수행하였다.

그림 2는 반응 온도 영역이 고온으로 갈수록 quartz wool의 주성분인 SiO<sub>2</sub>에 의한 산화 반응인지 고온에 의한 산화 반응인지를 비교하기 위하여 quartz glass tube에 quartz wool을 충전 했을 경우와 충전 하지 않을 경우에 반응 온도 160~400°C의 범위에서 톨루엔 전환율을 나타내었다.

톨루엔 전환율은 반응 온도 320°C까지 큰 변화는 없었으나, 이후 400°C에서 quartz wool을 충전한 quartz glass tube는 약 9% 정도의 전환율을 나타내었으며, quartz wool을 충전 하지 않은 quartz glass tube는 약 6% 정도의 전환율이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 차이는 quartz wool에 의한 산화 반응이 아니라 고온 영역으로 갈수록 고온 산화(thermal oxidation)반응이 진행되는 것으로 생각된다. 윤종문(1997)은 quartz wool의 주성분인 SiO<sub>2</sub>가 촉매로서 작용하여 산화 반응이 일어난다고 하였으며, Kim(2002)은 반응 온도 500°C 이하에서는 비활성이 관찰되지 않는다고 보고하였다. 또한 Yan *et al.* (2001)은 chlorobenzene을 대상으로 quartz wool을 충전 하지 않은 quartz glass tube를 실험한 결과 500°C 이하에서 약 2%의 전환율을 나타낸다고 보고하였다. 200°C 이하의 영역에서는 quartz wool을 충전한 quartz glass tube가 quartz wool을 충전 하지 않은 quartz glass tube 보다 산화 반응에 있어 좀 더 활성이 나타나는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 저온 영역에서 quartz wool에 의해 톨루엔이 일부 흡착되는 것으로 생각되며, 고온 영역에서는 온도에 의해 부분 탈착이 일어나 quartz wool을 충전 하지 않은 quartz glass tube에서의 산화 반응이 촉진되는 것으로 사료된다. 이 후의 촉매를 충전 한 후의 실험은 quartz wool의 흡착에 의한 전환율의 차이를 보정한 후 계산하였다.

### 3.1.2 톨루엔 산화 반응

망간 산화물을  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체에 1.0~21.0 wt%가 되도록 다양하게 함침 시켜 촉매를 제조하였으며, 톨루엔에 대한 전환율을 조사하였다. 그림 3은 망간의 담지량 변화에 따른 톨루엔 전환율을 온도별로 나타낸 것이다.

톨루엔 농도 100 ppm, 반응온도 160~400°C, O<sub>2</sub> 약 21%로 대기 중에서의 산소비와 같은 범위에서 반응 가스를 흘려주었다. 담체인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만을 실험

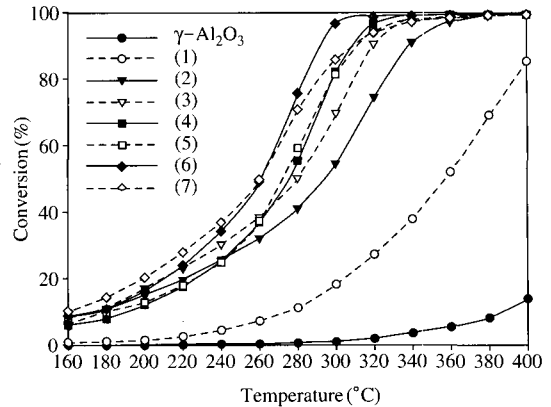


Fig. 3. Toluene conversion as a function of temperature on various manganese catalysts. (1) 1.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) 3.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) 5.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4) 10.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5) 15.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6) 18.2 wt% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7) 21.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reaction condition: catalyst weight = 0.1 g, toluene concentration = 100 ppm in air, total flow rate = 50 cm<sup>3</sup>/min, GHSV = 30000 L/gcat/h<sup>-1</sup>.

한 결과 반응 온도 400°C에서 약 14%의 전환율을 보여주었으며, 망간을 1.0 wt%만 담지 하여도 동일 온도영역에서 85%의 전환율을 나타내었다. 또한 망간 산화물 촉매들에서 톨루엔 전환율은 반응 온도의 증가 및 담지량에 따라 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 전형적인 S자형의 그래프로 나타났다.

Windawi and Wyatt (1993)는 촉매의 산화 반응에 대한 온도의 영향을 Light-off curve로 설명하였으며, Light-off curve는 일반적으로 두 개의 변수로 특성을 나타낼 수 있다. 50%의 전환율을 나타내는 온도인 T<sub>50</sub> (light-off temperature)은 다양한 기체상의 반응물질에 대한 촉매 반응 활성도를 비교하고 촉매의 등급을 평가할 수 있는 지표를 제공한다. 반면에 90%의 전환율을 나타내는 온도인 T<sub>90</sub>은 촉매의 크기나 형상과 같은 촉매의 물리적 인자에 의해 지배되며, 기체 반응물의 기체상으로부터 촉매 표면까지의 물질 전달속도에 의해 주로 영향을 받는 인자이다. 따라서 높은 온도에서는 촉매반응이 물질전달 저항에 의해 지배됨으로써 온도의 증가에 비해 산화 반응이 크게 증가되지 않게 되므로 light-off curve는 온도의 증가에 대해 S자형의 곡선으로 나타나게 된다.

이들 망간 산화물 촉매의 톨루엔 전환율에 대한

**Table 1. Light off characteristics for the oxidation of toluene over the various loading Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Mn loading (wt%)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)
1.0	356	-
3.0	295	338
5.0	280	319
10.0	273	312
15.0	272	317
18.2	259	293
21.0	260	314

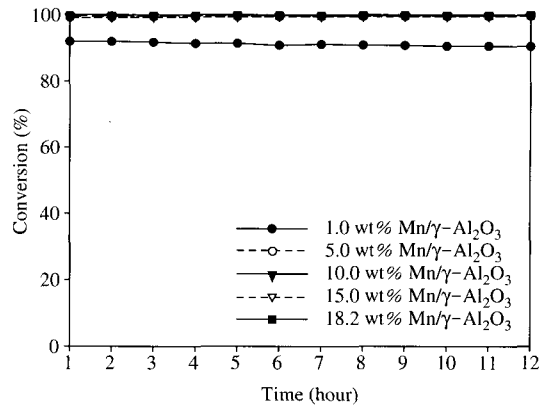
**Table 2. BET surface area of various loading Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before and after reaction.**

Catalysts	Before reaction (m <sup>2</sup> /g)	After reaction (m <sup>2</sup> /g)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144.9610	131.5763
1.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	139.5025	127.3472
3.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135.4194	124.6243
5.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	136.1534	120.0890
10.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	127.2080	113.8420
15.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120.0114	107.1794
18.2 wt% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	117.8289	105.9946
21.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115.6270	104.7315

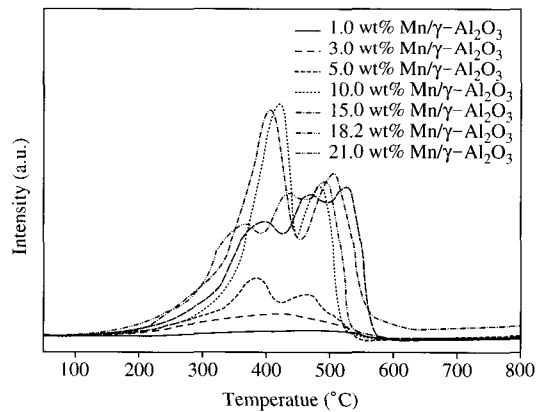
T<sub>50</sub> 및 T<sub>90</sub> 값을 표 1에 나타내었다. 그림 3의 light-off curve와 표 1의 T<sub>50</sub> 및 T<sub>90</sub>의 값에서 나타난 바와 같이 망간 산화물의 담지량이 18.2 wt%일 때 톨루엔 전환율이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 21.0 wt%일 경우 초기의 저온에서 약간 높은 전환율을 보이는데, 이는 망간의 담지량이 증가하면서 담체 표면에 cluster가 형성되어 물리적인 흡착성질이 나타나는 것으로 생각된다(Stobbe *et al.*, 1999).

망간 산화물 촉매의 반응 전후 비표면적 분석 결과를 표 2에 나타내었다. 반응 전과 반응 후의 증가된 망간 산화물의 담지량은 비표면적의 감소를 초래하였다. 이러한 결과는 Einaga and Futamura (2004)의 벤젠 산화, Alvarez-Galvan *et al.* (2004)의 포름알데히드/메탄올의 연소반응에 따른 비표면적의 결과와 유사한 결과를 보여주었다. 또한 반응후 망간 산화물 촉매의 비표면적이 반응전보다 감소함을 볼 수 있었으므로 산화 효율과 비표면적과는 관련성이 적은 것으로 사료된다.

망간 산화물의 담지량을 달리하여 340°C의 일정한 온도에서 시간에 따른 전환율을 그림 4에 나타내었다. 1.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 12시간 후 약



**Fig. 4. Effect of 18.2 wt% manganese oxide catalysts over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 340°C. reaction condition: catalyst weight = 0.1g, toluene concentration = 100 ppm in air, total flow rate = 50 cm<sup>3</sup>/min, GHSV = 30000 L/gcat/h<sup>-1</sup>.**



**Fig. 5. H<sub>2</sub>-TPR profile for various  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts.**

1.8%의 전환율 감소를 나타내었으나, 1.0 wt% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외한 나머지 촉매는 99%의 안정된 전환율을 보여주었다.

### 3. 1. 3 망간 산화물 촉매에 대한 TPR 분석

톨루엔을 산화시키기 위해서는 촉매의 환원 특성이 매우 중요하므로 망간 산화물 촉매의 환원 특성을 알아보기 위하여 H<sub>2</sub>-TPR (승온환원) 분석을 하였다. 그림 5에 나타난 바와 같이, 망간 산화물 담지량이 변화함에 따라 촉매의 환원 온도가 매우 큰 차이

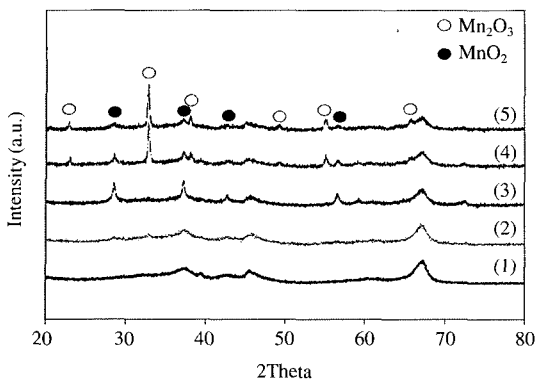


Fig. 6. XRD patterns measured for various loading Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before reaction, (1) 1.0 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) 5.0 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) 10.0 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4) 15.0 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5) 18.2 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

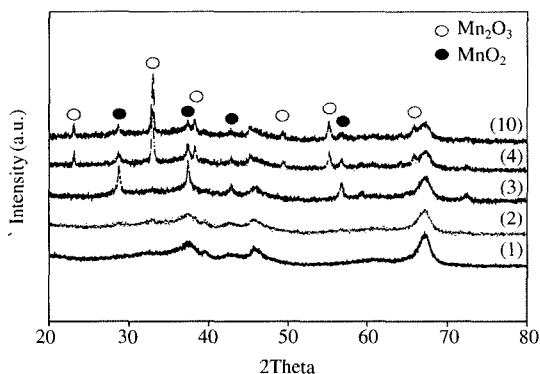


Fig. 7. XRD patterns measured for various loading Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after reaction, (6) 1.0 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7) 5.0 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8) 10.0 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9) 15.0 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10) 18.2 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

를 보여 주었다. 망간 산화물 촉매에 의한 환원에 있어 1.0~3.0 wt%의 소량 담지한 경우, 뚜렷한 환원 피크가 나타나지 않았으나 5.0, 10.0, 15.0 wt% 등 담지량이 증가할수록 2개의 뚜렷한 환원 피크가 나타났다. 전체적으로 담지량이 증가할수록 고온 쪽의 환원 피크가 저온 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 또한 틀루엔 전환율이 우수한 18.2 wt% 망간 산화물 촉매가 먼저 환원이 시작되는 것을 알 수 있었다.

Ferrandon *et al.* (1999)은 10°C/min의 승온 속도로 10% H<sub>2</sub>/Ar balance 분위기에서 50mL/min 흘려주면

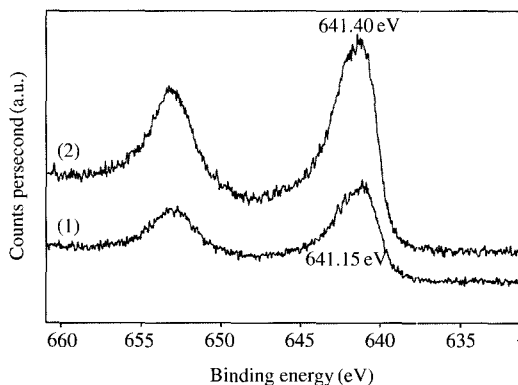


Fig. 8. XPS spectra of the manganese oxides catalyst, (1) 18.2 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (before reaction) (2) 18.2 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (after reaction).

서 5.0 wt% 담지한 망간 산화물에 대한 TPR 결과에서 2개의 환원 피크가 관찰되었다고 보고 하였으며, M.C. Alvarez-Galvan *et al.* (2003)은 5°C/min의 승온 속도로 10% H<sub>2</sub>/Ar balance 분위기에서 17cc/min 흘려주면서 역시 5.0 wt% 담지한 망간 산화물에 대한 TPR 결과에서도 2개의 환원 피크가 나타난다고 보고하였다.

위의 결과는 본 실험의 TPR 분석 결과와 일치하는 경향을 보여주었으며, 또한 Gil *et al.* (2004)의 망간 산화물에 대한 TPR 분석 결과와도 일치한다.

### 3.1.4 망간 산화물 촉매에 대한 XRD 분석

망간 산화물 촉매에 대한 반응 전후의 XRD pattern을 분석하였다. 그림 6은 반응전의 XRD pattern을 나타내었는데 망간의 담지량이 10.0 wt%부터 MnO<sub>2</sub>의 결정성이 2θ=28.8°, 37.5°와 56.8°에서 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 15.0 wt%와 18.2 wt%를 담지한 경우 오히려 MnO<sub>2</sub> 결정성이 줄어들면서 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정상이 나타나는 것을 확인 할 수 있었는데, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정상이 증가하면서 산화효율이 증가하는 것으로 보아 활성 인자로 작용하는 것으로 생각된다. Aimin *et al.* (2003)의 보고에 의하면 금속 산화물 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 98.9%의 methyl benzoate 산화 효율을 보여 주었으며, 금속 산화물 MnO<sub>2</sub>의 경우 86.9%의 산화 효율이 나타난다고 보고 하였다. 반응 후의 XRD pattern은 그림 7과 같이 나타났으며, 반응 전과 비교하였을 때 결정상의 변화

는 없었다.

3.1.5 망간 산화물 촉매에 대한 XPS 분석

18.2 wt% 망간 산화물 촉매에 대한 반응 전후의 XPS 분석을 그림 8에 나타내었다. XPS spectra는 C1s 284.50 eV의 값으로 보정하였다. 반응 전후의 분석결과 2p<sub>3/2</sub> 영역 maximum peak binding energy가 반응 전은 641.15 eV로 Mn<sup>2+</sup> ~ Mn<sup>4+</sup>의 형태로 나타났으며, 반응 후는 641.4 eV로 Mn<sup>2+</sup> ~ Mn<sup>4+</sup>의 형태로 binding energy가 약간 증가함을 알 수 있다. Binding energy 증가는 촉매의 산화 상태를 설명할 수 있다. 일반적으로 촉매는 산화반응 후 환원 되는데 본 실험에서 제조된 망간 산화물 촉매의 경우 산화되었음을 확인 할 수 있었다. 이는 망간 산화물이 반응물을 산화시키기 위해 자신이 환원 되지만 21%의 O<sub>2</sub> 농도에 의해 빠르게 산화가 이루어지는 것으로 생각된다. 또한 XPS 결과 Mn의 결정이 MnO~MnO<sub>2</sub>의 영역에 존재함을 의미하므로 그림 6과 그림 7의 XRD 결과에서 나타난 MnO<sub>2</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정성과 일치하는 영역임을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기용제로 많이 사용되는 톨루엔을 대상으로 다가의 금속산화물인 망간 산화물 촉매를 제조하여 톨루엔 전환율을 알아보았다. 또한 BET, XRD, XPS, H<sub>2</sub>-TPR 특성 분석을 통하여 제조된 촉매의 물리 화학적 특성과 반응 활성 요인과의 상관성을 조사하였다. 이에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 망간 산화물의 담지량이 18.2 wt% 일 때 톨루엔의 전환율이 가장 우수한 것을 확인 할 수 있었다. 340°C의 일정한 온도에서 망간 산화물의 담지량을 달리하여 시간에 대한 톨루엔 전환율 변화를 수행한 결과, 1.0 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 12시간 동안 약 1.8%의 전환율이 감소하였으나 1.0 wt% Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외하고는 99%의 안정된 전환율을 보여주었다.
2. 망간 산화물 촉매에 대한 TPR 실험에 있어 담지량이 증가할수록 고온 쪽의 환원 피크가 저온 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있었으며, H<sub>2</sub> 소모량도 증가함을 알 수 있었다. 또한 톨루엔 전환율 실험에서 우수한 산화 효율을 나타낸 18.2 wt% 망간 산화물 촉매

의 환원이 먼저 시작되는 것을 관찰할 수 있었다.

3. 망간 산화물 촉매에 대한 반응 전후의 XRD pattern을 분석하였는데 망간 산화물의 담지량이 증가하면서 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정성이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 반응 후의 XRD pattern을 반응 전과 비교하였을 때 결정성의 변화는 없었다.

4. 망간 산화물 촉매에 대한 반응 전후의 분석결과 2p<sub>3/2</sub> 영역 maximum peak binding energy가 반응 전은 641.15 eV, 반응 후는 641.4 eV로 Mn<sup>2+</sup> ~ Mn<sup>4+</sup>의 형태로 binding energy가 증가함을 알 수 있었다. 또한 XPS 결과 Mn의 결정이 MnO~MnO<sub>2</sub>의 영역에 존재함을 의미하므로 XRD 결과에서 나타난 MnO<sub>2</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정성과 일치하는 영역임을 확인 할 수 있었다.

참 고 문 헌

윤종문 (1997) 방향족 탄화수소의 촉매 산화 제거, 석사학위논문, 포항공과대학교.

Alvarez-Galvan, M.C., B. Pawelee, V.A. de la Pena O'Shea, J.L.G. Fierro, and P.L. Arias (2004) Formaldehyde/Methanol Combustion on Alumina-Supported Manganese-Palladium Oxide Catalyst, *Appl. Catalysis B: Environ.*, 51, 83-91.

Alvarez-Galvan, M.C., V.A. de la Pena O'Shea, J.L.G. Fierro, and P.L. Arias (2003) Alumina-supported manganese and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion, *Catal. Com.*, 4, 223-228.

Chang, Y.-F. and Jon G. McCarty (1996) Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles, *Catal. Today*, 30, 163-170.

Chen, A., H. Xu, Y.H. Yue, W. Hua, W. Shen, and Z. Gao (2003) Support Effect in Hydrogenation of Methyl Benzoate over Supported Manganese Oxide Catalysts, *J. molecular catalysis A: chemical*, 203, 299-306.

Cooper, C.D. and F.C. Alley (2002) *Air Pollution Control : A Design Approach*, 3rd Ed., Waveland Press Inc., U.S.A., 321pp.

Einaga, H. and S. Futamura (2004) Catalytic oxidation benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides, *J. Catal.*, 227, 304-312.

- Ferrandon, M., J. Carno, S. Jaras, and E. Bjornbom (1999) Total Oxidation Catalysts based on Manganese or Copper Oxides and Platinum or Palladium I: Characterisation, *Appl. Catalysis A: General*, 180, 141–151.
- Gil, A., L.M. Gandia, and S.A. Korili (2004) Effect of the Temperature of Calcination on the Catalytic Performance of Manganese- and Samarium-Manganese-based Oxides in the Complete Oxidation of Acetone, *Appl. Catalysis A: General* 74, 229–235.
- Hodgson, J.W., D.K. Irick, and L.M. Fussell (1998) *Automotive Engines and Vehicles, In Environmental Analysis and Remediation*, R.A. Meyers ed. Johj Wiley & Sons, Inc. 552–572pp.
- Hong, S.S., G.-H. Lee and G.-D. Lee (2003) Catalytic Combustion of Benzene over Supported Metal Oxide Catalysts, *Korean J. Chem. Eng.*, 20, 440–444.
- Jeong, J.Y., K. Sekiguchi, W.K. Lee, and K. Sakamoto (2004) Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO<sub>2</sub> photoirradiated by an ozone-producing UV lamp : decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates, *J. Photo & Photo. A : Chem* 169, 277–285.
- Jennings, M.S., N.E. Krohn, R.S. Berry, M.A. Palazzolo, R.M. Parks, and K.K. Fidler (1985) *Catalytic Incineration for Control of Volatile Organic Compounds Emissions*, Noyes Publications, 2–119.
- Kim, S.C. (2002) The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide, *J. Hazardous Materials*, 91, 285–299.
- Lichtenberger, J. and M.D. Amiridis (2004) Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, *J. Catal.*, 223, 296–308.
- Liu, Y., M. Luo, Z. Wei, Q. Xin, P. Ying, and C. Li (2001) Catalytic Oxidation of Chlorobenzene on Supported Manganese Oxide Catalysts, *Appl. Catalysis B: Environ.* 29, 61–67.
- Noordally, E., J.R. Richmond, and S.F. Tahir (1993) Destruction of Volatile Organic Compounds by catalytic oxidation, *Catal. Today*, 17, 359–366.
- Park, P.W. and J.S. Ledford (1998) The influence of surface structure on the catalytic activity of alumina supported copper oxide catalysts Oxidation of carbon monoxide and methan, *Appl. Catal. B : Environ.*, 15, 221–231.
- Qi, G., R.T. Yang, and R. Chang (2004) MnOx-CeO<sub>2</sub> mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures, *Appl. Catal. B : Environ.*, 51, 93–106.
- Qi, G. and Ralph T. Yang (2003) Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> over MnOx-CeO<sub>2</sub> catalyst, *J. Catal.*, 217, 434–441.
- Silva, A.M.T., R.R.N. Marques, and R.M. Quinta-Ferreira (2004) Catalysts based in cerium oxide for wet oxidation of acrylic acid in the prevention of environmental risks, *Appl. Catal. B : Environ.*, 47, 269–279.
- Spivey, J.J. (1987) Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2165–2180.
- Stobbe, E.R., B.A. deBoer, and J.W. Geus (1999) The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, *Catal. Today*, 47, 161–162.
- Tsou, J., L. Pinard, P. Magnoux, J.L. Figueiredo, and M. Guisnet (2003) Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) Oxidation of o-xylene over Pt/HBEA catalysts, *Appl. Catal. B : Environ.*, 46, 371–379.
- Windawi, H. and M. Wyatt (1993) Catalytic Destruction of Halogenated Volatile Organic Compounds, *Platinum Metals Rev.*, 34(4), 186–193.
- Yim, S. D. and I.-S. Nam (2004) Characteristics of chromium oxides supported on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the decomposition of perchloroethylene, *J. Catal.*, 221, 601–611.