

## Water 수처리를 이용한 귀금속 촉매의 VOCs 산화특성

김문찬\*

청주대학교 이공대학 환경학부

(2004. 9. 30. 접수, 2005. 3. 3 승인)

### Oxidation characterization of VOCs over noble metal catalyst using water treatment

Moon-Chan Kim\*

Department of Environmental Engineering, Cheongju University, Naedok-Dong,

Sangdang-Ku, Cheongju, Chungbuk, 360-764, Korea

(Received Sep. 30, 2004, Accepted Mar. 3, 2005)

**요 약 :** VOC는 대기오염의 주원인으로서 인식되어왔다. 촉매산화는 저온에서 높은 효율을 나타내기 때문에 VOCs 제거를 위한 가장 중요한 처리기술중 하나이다. 이 연구에서는  $\text{TiO}_2$  담체에 Pt, Ir 그리고 Pt-Ir을 담시지켜 촉매를 제조하였다. 금속 분산에 따르면  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  처리방법이 사용되었고, 반응물로서 Xylene, Toluene 그리고 MEK을 사용하였다. 단일 또는 두 가지 이상의 촉매들은 함침법에 의해 준비하였고, XRD, XPS, TEM 분석을 통하여 특성화하였다. 그 결과 Pt 촉매는 Ir 촉매에 비해 더 높은 전환율을 나타내었고, Pt-Ir 촉매는 가장 높은 전환율을 나타내었다.  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  처리한 촉매들은 처리하지 않은 것보다 VOCs 전환율이 높았다. VOCs 산화에서, 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.  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  처리가 Pt 입자의 분산에서 형태에 영향을 미쳤다. 동역학적으로 VOCs 산화는 1차 반응이다.  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  처리한 촉매들의 활성화에너지가 처리하지 않은 것들보다 낮았다. 이 연구에서 Pt에 Ir을 소량첨가함으로써 VOCs 산화반응에 효과적이었다.

**Abstract :** Volatile organic compounds (VOCs) have been recognized as major contributor to air pollution. The catalytic oxidation is one of the most important processes for VOCs destruction due to the possibility getting high efficiency at low temperature. In this study, monometallic Pt, Ir and bimetallic Pt-Ir were supported to  $\text{TiO}_2$ . In order to distribute metals uniformly,  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  treatment method was used. Xylene, toluene and MEK were used as reactants. The monometallic or bimetallic catalysts were prepared by the excess wetness impregnation method and characterized by XRD, XPS, and TEM analysis.

★ Corresponding author

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

E-mail : mckim@cju.ac.kr

Pt catalyst showed higher conversion than Ir catalyst and Pt-Ir bimetallic catalyst showed the highest conversion. The catalysts prepared by H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment had better VOC's conversion than that of nothing treatment. In the VOCs oxidation, Pt-Ir bimetallic catalysts had multipoint active sites, so it improved the range of Pt metal state. Therefore, bimetallic catalysts showed higher conversion of VOCs than monometallic ones. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment effected an uniform distribution of Pt particles. In VOCs oxidation was found to follow first order reaction kinetics. The activation energy of H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment catalysts was lower than that of untreated ones. In this study, the a small amount of Ir was used with Pt to promote the oxidation conversion of VOCs.

**Key words** : volatile organic compounds (VOCs), Pt-Ir, H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment catalytic oxidation, bimetallic catalyst

## 1. 서 론

Volatile organic compounds (VOCs)은 최근 오존 등 광화학 옥시던트로 인한 대기오염과 공단지역에서의 건강피해 등이 가시화됨에 따라 대기오염물질로서 관심이 증대되고 있다. 휘발성유기화합물이란 탄화수소화합물을 총칭하며 대기중의 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. VOCs는 종류가 무수히 많고 다양하여 여러 형태로 환경에 영향을 미친다. 특히 일부 VOCs는 자체로서 유해할 수 있고 악취의 원인물질로서 주로 지역적인 오염물질로 다루어져 왔으나 오존형성의 광역성과 제품에함유된 VOCs로 인한 피해가 무역을 통해 다른 나라에도 영향을 초래할 수 있어 장거리 월경오염물질로서 국제문제가 되고 있다.<sup>1</sup>

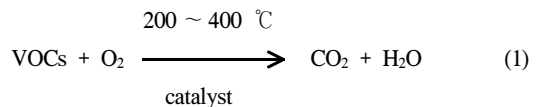
현재 널리 사용되고 있는 VOCs 제거기술로는 직접산화법 (thermal oxidation), 흡착법 (adsorption), 촉매연소법 (catalytic oxidation) 등이 있다.

직접 산화법은 VOCs 물질을 고온 (700~1000 °C)에서 직접 연소시켜 제거하는 방법으로 많은 양의 VOCs 물질을 처리할 수 있는 장점을 가지고 있지만 부하변동이 심하거나 농도가 낮고 유량이 적을 경우에는 비경제적이며, 시스템이 비교적 대형이어서 설치면적이 많이 들게 되어 설비확장이 어렵다는 단점이 있다.

흡착법은 활성탄등과 같은 흡착제를 이용하여 VOCs 물질을 흡착회수 혹은 제거하는 방법으로서 25% LEL (Low Explosive Limit)이상 농도를 가진 VOCs 물질을 제거할 수 있다. 기존의 직접연소법 및 촉매연소법에

비해 설치비가 적게 들며 활성탄에 흡착된 VOCs 물질이 고가일 경우 회수에 의해 연간 운전비용을 절감할 수 있다. 그러나 케톤, 알데히드, 혹은 에스테르류와 같은 VOCs 물질은 활성탄 표면에서 polymerization을 일으켜 활성탄의 미세공을 막아 흡착기능을 저하시키는 경향이 있으며 흡착을 통하여 발생된 폐기물의 처리 등이 문제점으로 대두되고 있다. 이외에도 기존의 VOCs 물질 처리방법에 비해 처리용량이 적기 때문에 유량이 큰 공정에 부적합하다.

촉매 산화법은 반응식 (1)과 같이 고정원에서 발생하는 VOCs 물질을 촉매를 이용하여 연소시켜 제거하는 방법으로서 직접연소법에 비해 낮은 반응온도에서 VOCs 물질을 효과적으로 제거할 수 있다는 점을 특징으로 들 수 있다. 따라서 반응온도가 낮기 때문에 연간 운전비 (주로 연료비)가 적게 들어 경제적이며, 시스템이 compact하여 설비확장이 용이하다는 장점을 가지고 있다.



이러한 VOCs 제거방법은 오염물의 형태 및 농도, 유량 등에 의하여 선택되어지며, 특히 발생하는 VOCs 규모가 매우 크고 조성이 각 공정의 VOCs 물질을 종합하는 형태인 석유화학공장에서는 촉매산화법이 가장 적합한 방법으로 알려져 왔다.<sup>2</sup>

본 연구에서는 인체 및 환경에 위해를 가저올 수 있는 휘발성유기화합물 중 xylene, toluene, MEK를 반응물로 사용하여 촉매에 의한 산화특성에 대해서 알아보

고자 한다. 사용한 촉매는 귀금속 계열의 촉매들 중 활성이 우수한 platinumium과 iridium을 monometal 또는 bimetal 형태로 제조하여 비교실험하여 bimetal 촉매의 반응활성 및 물성변화와 반응속도에 대하여 알아보고자 하였다. 그리고, 금속의 분산성을 향상시켜 이것이 활성에 미치는 영향을 보았으며, 금속들의 스페일오버 현상을 촉진시켜 분산성향상 및 금속입자의 뭉침현상을 제어하였으며, 여기에 따른 반응활성을 비교하여 보았다. 금속의 뭉침현상 방지 및 분산성 향상을 위하여 water treatment를 촉매의 제조과정중에 사용하여 촉매반응에 미치는 영향을 검토하였으며, 이 과정에서 나타나는 hydrogen spill over 현상을 Fig. 1에 나타내었다.

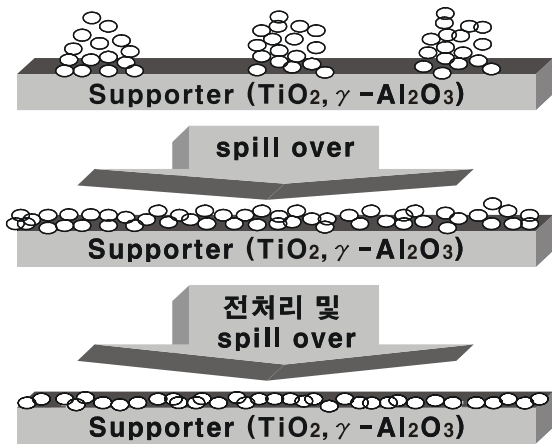


Fig. 1. The process of hydrogen spill over.

## 2. 실험

본 연구에서는 VOCs의 산화반응을 위해서 TiO<sub>2</sub>에 Pt, Ir을 담지한 촉매를 제조하여 반응실험을 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.

각각의 촉매는 TiO<sub>2</sub>를 담체로 사용하였으며, TiO<sub>2</sub>는 금속을 담지시키기 전에 150 °C에서 5 시간 건조시킨 후 사용하였다. 제조한 Pt/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매는 Pt, Ir의 함량이 각각 2 wt%가 되도록 초기 함침하였고, 150 °C에서 5 시간 건조 후 400 °C에서 2 시간 소성하였다. Pt-Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매는 Pt 함량이 2 wt%, Ir의 함량이 0.5 wt%가 되도록 초기함침 하였고, 150 °C에서 5 시간 건조 후 400 °C에서 2 시간동안 소성하였다. 또한 금속의

뭉침 현상을방지하기 위해서 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment한 촉매를 제조하였는데 소성이 끝난 촉매를 150 °C에서 H<sub>2</sub>O 0.31 mL/min, H<sub>2</sub> 131 mL/min, N<sub>2</sub> 2.617 L/min를 1 시간동안 흘려준 후 150 °C에서 30 min동안 건조하여 제조하였다.

위에서 설명한 촉매의 표기를 Table 1에 나타내었고 제조순서를 정리하여 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1. List of prepared catalysts and notations

Notation	Catalyst
2Pt/TiO <sub>2</sub>	2 wt% Pt with TiO <sub>2</sub>
2Ir/TiO <sub>2</sub>	2 wt% Ir with TiO <sub>2</sub>
2Pt0.5Ir/TiO <sub>2</sub>	2 wt% Pt and 0.5 wt% Ir with TiO <sub>2</sub>
(WH)2Pt/TiO <sub>2</sub>	2 wt% Pt with TiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> treatment
(WH)2Ir/TiO <sub>2</sub>	2 wt% Ir with TiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> treatment
(WH)2Pt0.5Ir/TiO <sub>2</sub>	2 wt% Pt and 0.5 wt% Ir with TiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> treatment

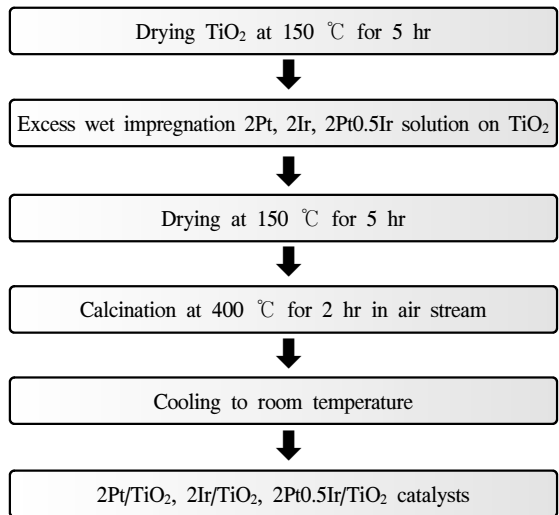


Fig. 2. Preparation of catalysts.

제조된 촉매의 결정 구조 및 조성을 분석하기 위해서 분말 X-선 회절 (XRD)분석을 행하였다. 본 실험에서는 Rigaku사의 X-ray diffractometer (D/Max-2400)를 사용하였고 X-ray source는 CuK $\alpha$ , Filter는 Ni, Count는 2000 cps, Voltage는 30 KV, Current는 40 mA, Scanning speed는 4 °/min, Scanning range는 20° ~ 80°의 조건으로 실험하였다.

본 연구에서는 제조된 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. 분석에는 VG Scientifics사의 ESCALAB 250 XPS spectrometer를 사용하였고, C1s (284.6 eV)를 기준 피크로 하여 charging effect 및 work function에 의한 shift를 고려하여 측정 자료를 보정하였다.

반응전과 반응후의 촉매의 형태상의 변화와 전자밀도를 관찰하기 위해서 transmission electron microscopy (TEM)를 사용하였다. 기기는 Hitachi사의 H-7100 electron microscope를 사용하여 100 kV로 분석하였다.

반응실험에 있어서 각 반응물의 농도는 air balance 기준으로 2000 ppm되도록 조절하였으며 반응기를 통과하는 가스의 총 유량은 2 L/min으로 조절해서 촉매의 공간속도를 25,000/h으로 하였다. 실험을 위해 제작된 장치는 fixed bed type의 연속 흐름 반응장치로서 Fig. 3에 장치의 구성을 나타내었다.

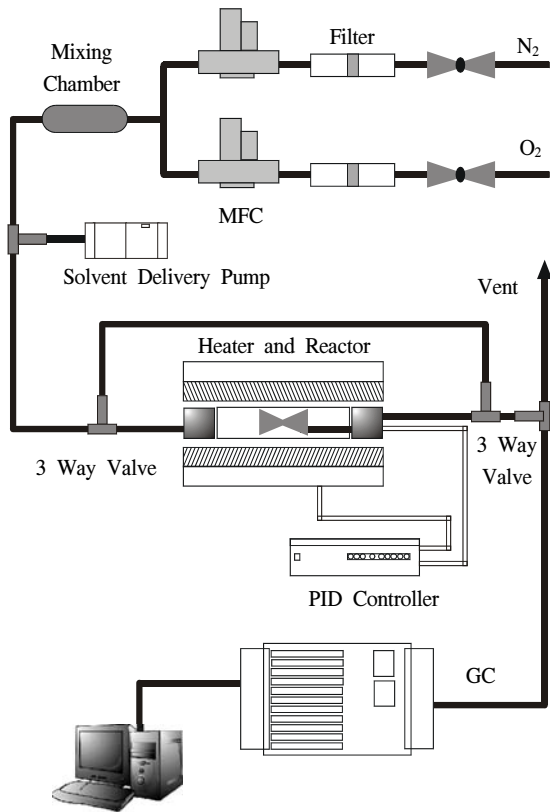


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리에 따른 촉매의 표면개질 분석

##### 3.1.1. XRD 분석

본 연구에서는 Pt 촉매, Ir 촉매, Pt-Ir 촉매에 대하여 결정구조의 특성을 각각 XRD 분석을 통해서 알아보았다. XRD 기준촉매로 사용한 2 wt% 촉매의 경우에는 함량이 적어서 금속성분의 peak가 관찰되지 않았다. 그러므로 비교대상을 2 wt% 대신에 6 wt%를 기준으로 비교하였다.

Fig. 4과 Fig. 5에는 반응실험 전의 XRD spectra를 나타내었다. Fig. 4은 반응전의 촉매에 대한 XRD graph를 나타낸 것으로 전형적인 TiO<sub>2</sub> peak만 나타났다. Fig. 5는 반응전의 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리한 촉매의 XRD graph를 나타낸 것으로 역시 전형적인 TiO<sub>2</sub> peak만 나타났다. 그러나, Fig. 6, 7에서는 반응후의 Pt metal peak를 비교하였는데, 전처리하지 않은 Fig. 6에 비해 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리한 촉매인 Fig. 7에서 보면 6Pt/TiO<sub>2</sub>와 6Pt1.5Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매에서 Pt metal의 피크가 나타났는데<sup>3,5</sup> 6Pt1.5Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매의 피크가 더 뚜렷하게 나타난 점으로 미루어 보아 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리한 촉매의 경우 Pt의 metal 영역이 강화되는 것을 알 수 있었다.

실험결과에서 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리를 한 촉매의 활성이 높은 것으로 나타났는데 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리를 한 촉매의 peak가 높게 나타난 것으로 보아 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>처리를 함으로써 metal 상태가 잘 유지된 결과라고 판단된다.

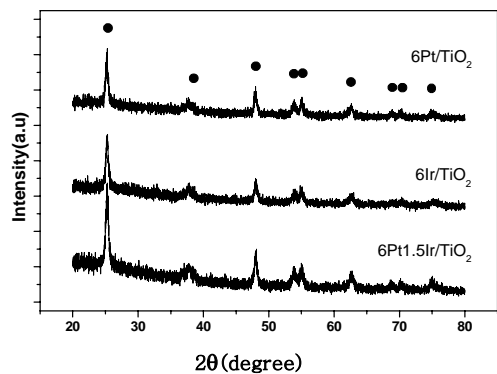


Fig. 4. XRD spectra of the fresh catalysts. ●=TiO<sub>2</sub>.

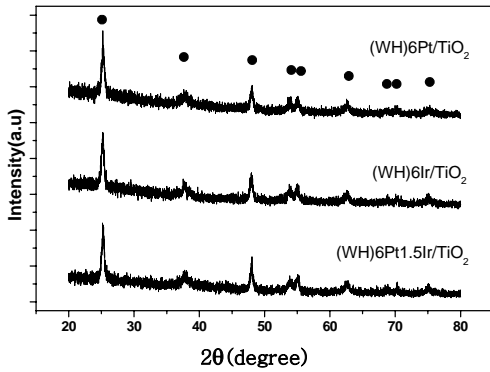


Fig. 5. XRD spectra of the fresh H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment catalysts. ●=TiO<sub>2</sub>.

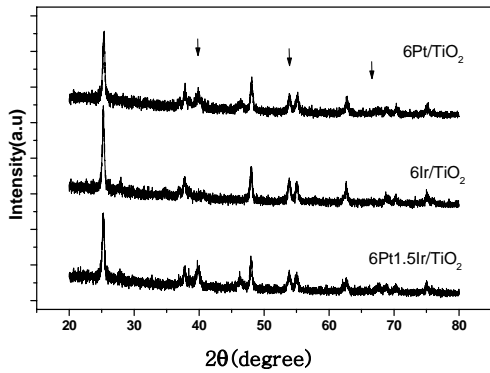


Fig. 6. XRD spectra of the aged catalysts ↓=Pt metal.

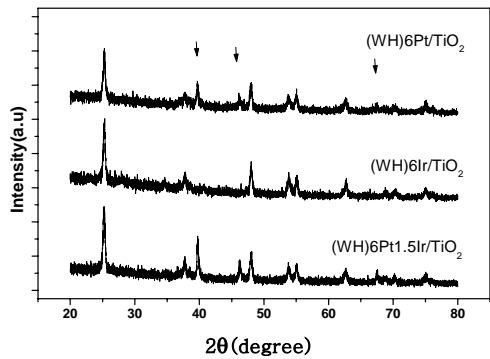


Fig. 7. XRD spectra of the aged H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment catalysts. ↓=Pt metal.

3.1.2. XPS 분석

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 표면에서의 Pt, Ir 산화상태를 파악하는 것이 중요하므로 이를 위해서 XPS 분석을 행하였으며, 이를 바탕으로 반응의 conversion 및 촉매의 stability 등을 연관시켜 규명하려 하였다. Fig. 8, 9에는 Pt, Ir 촉매의 반응 전후의 XPS peak deconvolution 결과를 나타낸 것이다.

Pt 에 대한 XPS peak에서 Pt 4f<sub>7/2</sub>와 Pt 4f<sub>5/2</sub> band는 70.7 eV와 74.0 eV에서 나타나며 Pt<sup>2+</sup>(4f<sub>7/2</sub>)와 Pt<sup>4+</sup>(4f<sub>5/2</sub>)는 73.3 eV와 75.5 eV로 나타난다고 보고되었다. Pt의 산화상태가 높아질수록 peak의 위치가 결합에너지가 높은 쪽으로 이동한다.<sup>6-8</sup>

Fig. 8을 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 관찰할 수 있었다. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리 전에는 Pt 촉매보다 Pt-Ir 촉매가 0.13 eV negative shift 되었고 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리 후에는 0.3 eV 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 나타내었다.

Peak의 negative shift는 material의 metal 영역이 강화되었다는 것인데 실험결과에서 monometal 형태의 촉매보다 Pt-Ir 형태의 bimetal 촉매의 활성이 우수했으며 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리후의 활성이 높게 나타났다. 따라서 XPS 분석 결과와 비교해 볼 때 Pt monometal 형태의 촉매보다는 Pt-Ir 형태의 bimetal 촉매가 Pt metal이 잘 유지되어 좋은 결과를 가져온다고 할 수 있다. 또한 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리로 인해서 Pt metal 영역이 강화되어 활성이 높게 나타난 것을 알 수 있다.

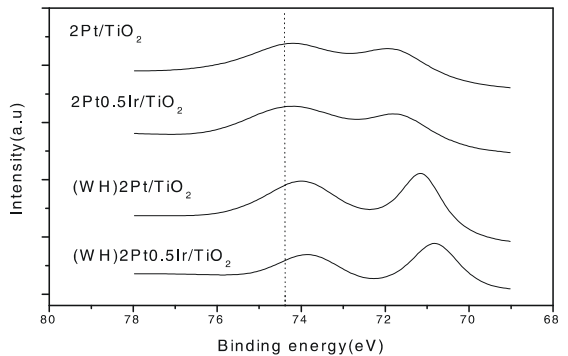


Fig. 8. XPS spectra of Pt 4f from the fresh H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment catalysts.

반응실험결과 monometal 형태의 촉매보다 Pt-Ir 형태의 bimetal 촉매의 활성이 좋았으며 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리후에 대체적으로 증가함을 관찰할 수 있었다. 특히 XPS에서 Ir을 첨가함으로써 Pt 4f의 peak가 뚜렷하게 나타났으며 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리한 후에 peak가 negative shift 되는 현상을 관찰할 수 있었다.

Fig. 9에는 반응후 촉매의 XPS 분석결과를 나타내었다. 반응후의 촉매를 살펴보면 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리 전 Pt 촉매보다 Pt-Ir 촉매가 1.25 eV positive shift 하였고 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리 후에는 Pt 촉매보다 Pt-Ir 촉매가 0.12 eV negative shift 현상이 나타났는데 처리 후의 촉매가 metal 종이 잘 유지되는 것을 알 수가 있었다.

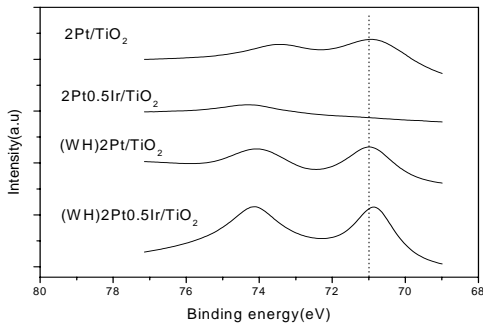


Fig. 9. XPS spectras of Pt 4f from the aged H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment catalysts.

### 3.1.3. TEM 분석

투과전자현미경은 얇은 시편을 투과한 전자들을 이용하여 영상 혹은 회절패턴을 얻어 재료의 모양뿐만 아니라 구조적인 정보까지도 같이 얻을 수 있어 매우 강력한 재료분석 도구이다.

본 연구에서는 TEM을 이용하여 Pt에 Ir을 첨가시에 어떠한 변화가 있는지와 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리로 인한 구조적인 변화에 대해서 알아보고자 하였다. 배율은 10만배로 고정하여 관찰하였다.

Fig. 10에 반응 전의 구조를 나타내었다. 명확한 결정 구조를 나타내지는 못했지만 Pt에 Ir을 첨가함에 따라 입자 크기가 균일하게 분포되는 현상을 관찰할 수 있었다. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리한 후의 입자 크기의 차이를 확인할 수 있는데 2Pt/TiO<sub>2</sub>와 2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매는 처리 후에 입자가 매우 균일하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

Fig. 11은 반응 후 촉매의 구조를 나타내었다. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>

처리를 하지 않은 촉매의 경우 반응전과 비교해 볼 때 입자의 뭉침 현상을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때 Ir의 첨가로 인해서 활성이 증가하는 것은 입자의 입자 크기가 균일하게 분포되는 결과로 볼 수 있다. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리로 인해서 금속의 뭉침 현상을 방지할 수 있으며 반응 후에도 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

## 3.2. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리가 반응실험에 미치는 영향

### 3.2.1. 반응온도에 따른 영향

Fig. 12은 촉매의 온도에 따른 전환율을 나타내었는데 toluene의 경우 저온영역에서는 2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매의 활성이 가장 높으며 고온영역에서는 2Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매와 활성이 비슷하게 나타났다. Xylene의 경우 2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매가 완전산화반응에 대하여 가장 높은 촉매활성을 나타내었으며, 270 °C에서 약 99% 정도의 촉매활성

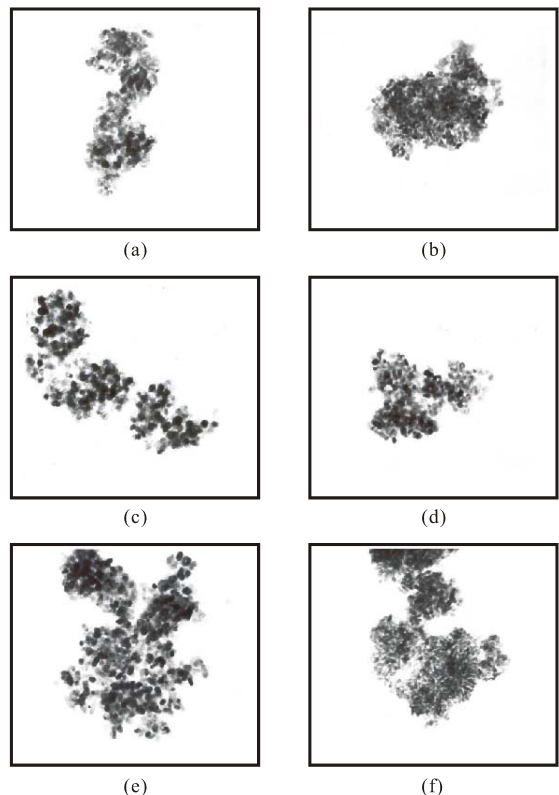


Fig. 10. TEM images of fresh (a)2Pt/TiO<sub>2</sub>, (b)2Ir/TiO<sub>2</sub>, (c)2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>, (d)(WH)2Pt/TiO<sub>2</sub>, (e)(WH)2Ir/TiO<sub>2</sub>, (f)(WH)2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>.

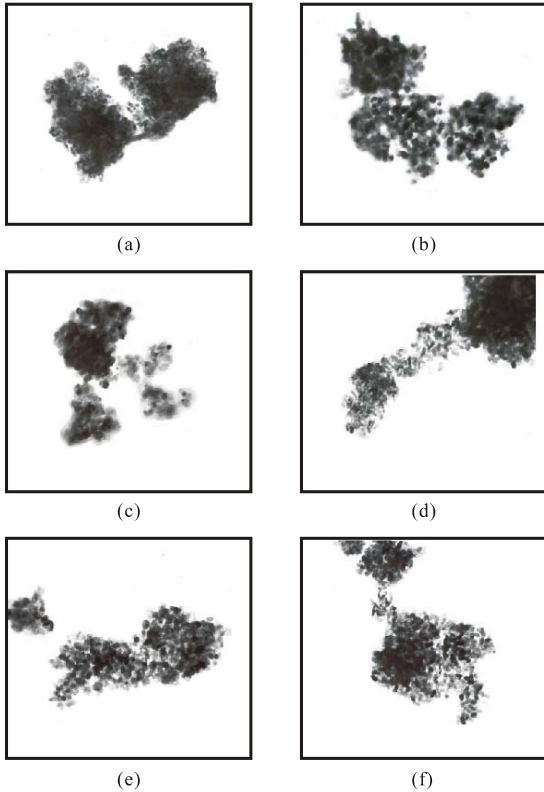


Fig. 11. TEM images of aged (a)2Pt/TiO<sub>2</sub>, (b)2Ir/TiO<sub>2</sub>, (c)2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>, (d)(WH)2Pt/TiO<sub>2</sub>, (e)(WH)2Ir/TiO<sub>2</sub>, (f)(WH)2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>.

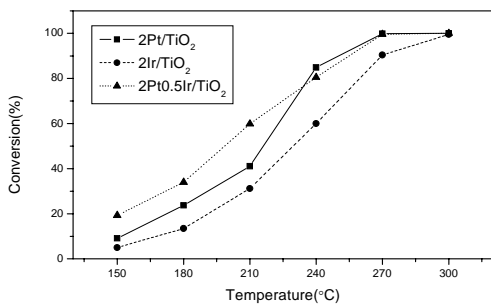


Fig. 12. Effect of temperature on conversion of toluene.

활성을 나타내었다. 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 Pt와

Ir의 metal complex의 형성이 새로운 활성점으로 작용되는 것으로 사료된다.

### 3.2.2. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리에 따른 영향

본 연구에서는 촉매의 소성과정에서 400 °C에서 2h 소성한 후에 실온까지 냉각한 다음 150 °C에서 1h 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 촉매의 각각의 반응물에 대한 전환율을 Fig. 13에 나타내었다.

실험결과 촉매 제조과정에서 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리를 한 촉매가 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리를 하지 않은 촉매에 비해서 높은 전환율을 가지는 것으로 나타났다. 이것은 담지된 촉매의 경우에 고른 분산도를 가지지 못하고 활성금속이 이동함에 따라 금속의 뭉침현상이 나타나는데 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리를 함으로 인해서 이러한 뭉침현상이 감소한 것을 알 수 있었다.

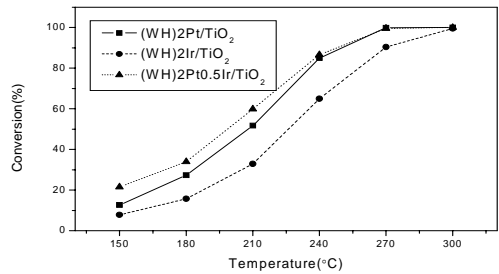


Fig. 13. Effect of H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> treatment on the conversion of toluene.

### 3.3. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리가 반응속도에 미치는 영향

#### 3.3.1. 반응차수

반응속도식의 형태는 실험 결과로부터 유추되고 검증될 수 있지만 반응에 적합하다고 여겨지는 형태를 선정하여 시행착오 (trial and error) 방법으로 결정하기도 한다. 반응속도식 측정에는 크게 나누어 두 종류의 반응기가 사용된다. 하나는 회분 반응기이고 다른 하나는 흐름형 반응기이다. 반응속도를 측정하는 데 가장 큰 차이는 회분 반응기에서는 전환율을 반응시간의 함수로 나타내는 데 비해, 흐름형 반응기에서는 반응기 부피를 유량으로 나눈 혹은 촉매량을 반응물의 양으로 나눈 접촉시간(t)이 반응시간을 뜻한다는 것이다.

본 연구에서 사용된 반응기의 형태는 고정층 흐름형

반응기이므로 접촉시간을  $t(W/F)$ 에 따른 전환율을 가지고 적분법으로 시행착오법에 의해 속도상수를 구하고 속도식을 산출하였다.

적분법은 어느 정도 진행된 촉매반응 결과를 해석하여 속도식을 산출하거나 속도상수를 구하는 방법으로 적분법을 사용하여 반응속도식을 결정하려면 반응속도식을 적분하여 얻어진 결과를 실험 결과와 대비하여 일치여부를 확인하여야 한다. 실험결과를 토대로 반응물에 대해 활성이 우수한 2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>, (WH)2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매에 대한 반응속도식을 구하였다.

반응속도는 다음의 반응식으로 표현할 수 있다.

$$C_A = C_{A_0}(1 - X) \tag{2}$$

$$-v_A = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A_0} \frac{dX}{dt} \tag{3}$$

반응차수를 1차 반응으로 가정하면

$$-v_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \tag{4}$$

$$-\ln(C_A/C_{A_0}) = kt \tag{5}$$

$$C_{A_0} \frac{dX}{dt} = kC_{A_0}(1 - X) \tag{6}$$

$$\ln\left(\frac{1}{1 - X}\right) = kt \tag{7}$$

반응식 (7)에서  $t$ 는 체류시간을 의미하는데 반응차수를 1차로 가정하고  $\ln\left(\frac{1}{1 - X}\right)$ 과  $t(W/F)$ 의 관계를 도시하여 직선관계가 성립되면 가정한 반응차수가 합당함을 알 수 있다.<sup>9</sup>

Fig. 14, 15 에 접촉시간과 전환율과의 관계를 나타내었는데, 이것으로부터 접촉시간  $(W/F)$ 과  $\ln\left(\frac{1}{1 - X}\right)$ 의 관계를 Fig. 16, 17에 도시한 결과 직선관계가 성립하는 것으로 나타났다. 따라서 외관상 1차 반응임을 확인하였고 외관상 속도상수는 직선의 기울기로부터 구할 수 있었다.

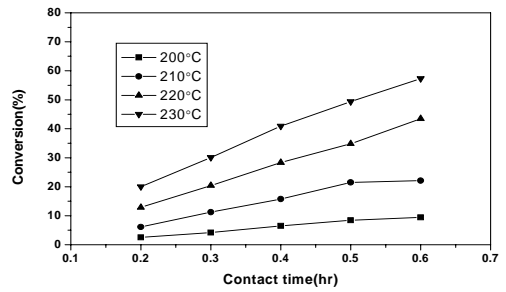


Fig. 14. Effect of temperature and contact time on conversion of toluene over 2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>.

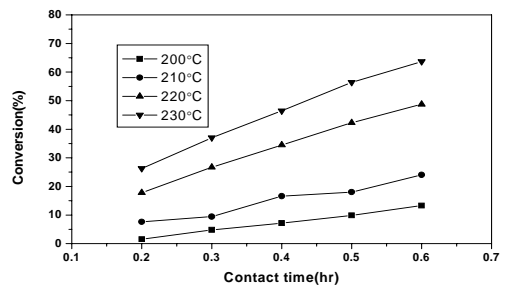


Fig. 15. Effect of temperature and contact time on conversion of toluene over (WH)2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>.

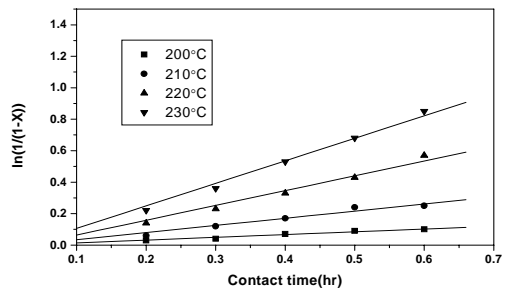


Fig. 16. Test of first order kinetics of toluene over 2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.2. 활성화 에너지

여러 온도에서 얻어진 실험 결과를 해석하여 반응속도식이 결정되면 반응속도 상수와 흡착평형상수를 계산할 수 있다. 여러 온도에서 결정된 속도상수로부터 반응속도의 온도 의존성을 나타내는 활성화 에너지를 결정할 수 있었다.



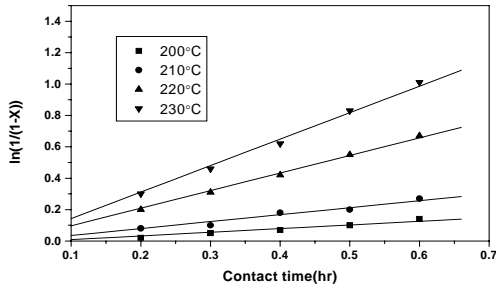


Fig. 17. Test of first order kinetics of toluene over (WH)2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>.

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (8)$$

반응식 (8)식을 자연대수를 취하여 미분하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\frac{d(\ln k)}{d(1/T)} = -\frac{E}{R} \quad (9)$$

반응식 (9)에서  $\ln k$  를 세로축으로,  $1/T$ 를 가로축으로 하여 그래프를 그려 직선이 얻어진다면 기울기로부터  $E$ 를 구할 수 있다. 앞에서 구한 속도상수 값을 온도에 대하여 Arrhenius plot하여 활성화 에너지 값을 구하였다. 이것을 Fig. 18에 나타내었다.

Arrhenius plot으로부터 2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>와 (WH)2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>의 활성화에너지는 (toluene) 각각 33.1 kcal/mol, 32.7 kcal/mol로 나타났다. 같은 방법으로 xylene에 대해서는 각각 27.9 kcal/mol, 26.9 kcal/mol, MEK에 대해서는 각각 36.1 kcal/mol, 28.3 kcal/mol로 나타났다. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리한 촉매의 경우에 활성화 에너지가 더 작게 나타난 것은, 반응실험에서 활성이 더 우수하게 나온 것을 설명해 주며, 촉매 금속의 분산성향상 및 반응 후 뭉침현상의 최소화가 촉매 활성과 반응속도에 영향을 미침을 나타내고 있다고 판단된다.

#### 4. 결 론

인체 및 환경에 위해를 가져올 수 있는 휘발성유기화합물 중 toluene, xylene, MEK를 반응물로 사용하여 monometal 형태의 Pt, Ir과 bimetal 형태의 Pt-Ir을 담체 TiO<sub>2</sub>에 담지시킨 촉매와 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리한 촉매를 가지고

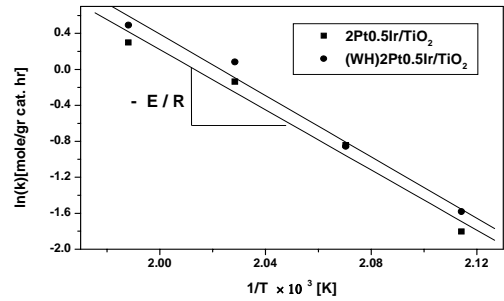


Fig. 18. Arrhenius plot of toluene.

산화반응을 비교실험하였으며, 반응실험을 하기 전과 후의 촉매에 대하여 XRD, XPS, TEM 실험을 하였다. 또한 반응속도식을 구하고 활성화에너지를 산출하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 각각의 반응물에 대해서 반응실험을 한 결과 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매가 Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매보다 활성이 좋았으며 bimetal 형태의 Pt-Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매가 가장 높은 전환율을 나타냈다. Pt-Ir/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 toluene의 경우에 270°C에서 약 99% 정도의 촉매활성을 나타내었다.
2. 반응실험 결과 금속의 뭉침 현상을 방지하기 위해서 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리한 촉매가 대체적으로 처리하기 전의 촉매에 비해서 산화반응에 더 효과적이었다.
3. 제조한 촉매에 대한 반응 전후의 물성실험 결과와 반응실험 결과를 분석해 보면 Pt가 metal 상태를 잘 유지하였을 때 높은 전환율을 나타내었고, Pt에 Ir이 첨가됨으로써 particle size를 균일하게 분포시키는 것을 확인할 수 있었다.
4. xylene, toluene, MEK의 산화반응은 외관상 1차 반응으로 나타났으며 2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>와 (WH)2Pt0.5Ir/TiO<sub>2</sub>의 활성화 에너지는 toluene에 대해서, 각각 33.1, 32.7 kcal/mol로 나타났으며, xylene에 대해서는 각각 27.9, 26.9 kcal/mol, MEK에 대해서는 각각 36.1, 28.3 kcal/mol로 나타났다.

이러한 결과들은 종합해 보면 monometal 형태의 Pt, Ir 촉매에 비해 Pt-Ir bimetal 형태의 촉매가 활성이 우수하며, 이것을 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 처리한 촉매의 경우 분산성 향상과 뭉침현상의 극소화로 인하여 촉매의 활성이 더욱

상승하는 것으로 나타났다.

### 감사의 글

이 논문은 2003학년도 청주대학교의 학술연구 조성비(일반연구지원과제)에 의하여 연구되었습니다.

### 참고 문헌

1. P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verykios, "Combustion of non-halogenated volatile organic compound over group VIII metal catalysts", *Appl. Catal. B*, **13**, 175-184(1997).
2. F. I. Khan, A. Kr. Ghoshal, "Removal of Volatile Organic compounds from polluted air" *J. Loss*, **13**, 527-545(2000).
3. Y.G. Borodko, L. Ioffe, T. Halachev, P. Bosch, A. Cuan, I.N. Ivleva, Y.M. Shulga, "Interaction of Pt/TiO<sub>2</sub> samples with H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> : magnetic and structural properties", *Mat. Chem*, **58**, 199-203(1999).
4. M. Zhang, B. Zhou, K. T. Chuang, "Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum catalysts at low temperatures", *App. Catal. B*, **13**, 123-130(1997).
5. A. Hinz, P. Larsson, B. Skarman, Arne Andersson, "Platinum on alumina, titania, and magnesia supports for the combustion of methanol in a waste gas with trace amount of ammonia", *App. Catal. B*, **34**, 161-178(2001).
6. J.C. Yang, Y.C. Kim, Y.G. Shul, C.H. Shin, T.K. Lee, "Characterization of photoreduced Pt/TiO<sub>2</sub> and decomposition of dichloroacetic acid over photoreduced Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts", *App. Surface. Science*, **121/122**, 525-529(1997).
7. K.D. Schierbaum, S. Fischer, M.C. Torquemada, J.L. de Segovia, E. Roman, J.A. Martin-Gago, "The interaction of Pt with TiO<sub>2</sub>(110) surface: a comparative XPS, UPS, ISS, and ESD study", *Surf. Science*, **345**, 261-273(1996).
8. J. C. Wu, Z. Lin, F. Tsai, Jen-Wei Pan, "Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts", *Cat. Today*, **63**, 419-426(2000).
9. 조영일, "반응공학", 형설출판사, 1982.