

Mn-Ce 복합 산화물에 의한 톨루엔 촉매 산화

천 태 진 · 최 성 우 · 이 창 섭*
계명대학교 환경과학과 · 계명대학교 화학과
(2004년 12월 21일 접수; 2005년 4월 11일 채택)

Toluene Catalytic Oxidation by Manganese-Cerium Bimetallic Catalysts

Tae-Jin Cheon, Sung-Woo Choi and Chang-Soep Lee*

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

*Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Manuscript received 21 December, 2004; accepted 11 April, 2005)

Activity of manganese oxide supported on γ - Al_2O_3 was increased when cerium was added. Also, cerium-added manganese oxide on γ - Al_2O_3 was more effective in oxidation of toluene than that without cerium. XRD result, it was observed that $MnO_2 + CeO_2$ crystalline phases were present in the samples. For the used catalyst, a prominent feature has increased by XPS. TPR/TPO profiles of cerium-added manganese oxide on γ - Al_2O_3 changed significantly increased at a lower temperature. The activity of 18.2 wt% Mn+10.0 wt% Ce/ γ - Al_2O_3 increased at a lower temperature. The cerium added on the manganese catalysts has effects on the oxidation of toluene.

Key Words : Cerium-added manganese oxide, XPS, TPR/TPO

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, 이하 VOCs)의 방출로 인한 환경 문제가 부각되면서 기술적인 해결 방안이 요구되고 있다. VOCs는 도장 공정, 쓰레기, 폐수처리, 연소과정 등에서 주로 방출된다. VOCs의 촉매 산화는 반응물을 CO_2 와 H_2O 로 전환시키는 기술로 에너지 사용관점과 장치 비용 면에서 가장 유용한 공정으로 평가받고 있으며, 대기 중에 배출되는 저농도의 VOCs를 제어하기 위한 가장 우수한 방지기술로 증가하고 있는 강력한 환경규제에 대응하기 위한 적절한 기술로 평가받고 있다^{1,2)}.

특히, 지금까지는 열 소각 기술이 많이 사용되었으나, 1000°C 이상의 고온에서 반응하기 때문에 질소산화물, 디벤조 퓨란 및 다이옥신과 같은 부산물이 생성되어 인체에 악영향을 끼치는 것으로 알려져 있어 점차 감소하는 추세이다. 반면 촉매 산화

기술은 촉매에 의해 연소 시 활성화 에너지를 낮추어 화염 연소보다 낮은 반응온도(250~400°C)에서 활성반응이 일어나 가연성 가스의 연소에서 NO_x 의 발생을 최소화시킬 수 있고, 저온에서 운영되므로 운전비용이 절감되는 이점을 갖고 있다^{3,4)}.

현재 촉매 산화 기술로 VOCs를 제어하기 위해 많이 연구된 촉매로는 Pt, Rh, Pd 등의 귀금속 산화물과 크롬 산화물, 코발트 산화물, 바나듐 산화물, 구리 산화물 및 망간 산화물 등의 일반 금속 산화물이 있다.⁵⁻⁸⁾ 그러나 고가의 귀금속 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 같이 우수한 성능을 가지면서 촉매독에 저항성을 가진 저렴한 금속 산화물을 중심으로 우수한 촉매 활성을 나타내는 실용적인 촉매의 개발이 시급한 실정이다⁹⁾.

이 중 망간산화물은 다가의 금속산화물로서 CO, HC의 산화 및 NO_x 의 선택적 환원반응에 우수한 활성을 나타내는 촉매로 잘 알려져 있다^{9,10)}. 망간산화물은 삼원촉매의 활성을 넓혀주는 산소저장 화합

Corresponding Author : Sung-Woo Choi, Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone: +82-53-580-5245
E-mail: swchoi@kmu.ac.kr

물의 역할로 제안되었으며, cerium 산화물과 같이 산소흡착 및 탈착거동이 매우 우수하다고 보고된 바 있다^{11,12)}. 최근에는 망간산화물과 다양한 금속 및 귀금속산화물을 함께 제조하여 산화 환원연구가 활발히 수행되고 있다¹³⁻¹⁵⁾.

따라서 본 연구에서는 유기용제로 많이 사용되는 톨루엔을 대상으로 산화 환원반응에 활성이 높으며 귀금속 촉매와 유사한 성능을 나타내는 촉매의 개발을 위해 다가의 금속산화물인 망간산화물에 산소 저장 기능과 산화 환원이 뛰어난 cerium을 첨가하여 제조하였으며, 여러 가지 분석 기법으로 촉매 물질들의 물성 및 활성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 촉매 제조

촉매 제조를 위하여 전구물질로 사용된 $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (Aldrich, 98%)와 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99.99%) 일정량을 덜어 과잉 용액 함침법(excess solution impregnation)으로 $\gamma-Al_2O_3$ (Aldrich, $155m^2/g$) 담체에 담지 하였다. 우선 전구물질들을 제조할 질량비로 $\gamma-Al_2O_3$ 세공부피의 1.3배 정도의 증류수에 녹인 후 $\gamma-Al_2O_3$ 담체에 넣어 약 70°C로 유지된 진공 회전 증발기상에서 수분을 제거한 후 120°C의 건조기에서 24hr 이상 완전 건조시켰으며, 100~150 μm 크기로 분쇄하여 마지막으로 500°C의 공기분위에서 4hr 동안 소성하여 Mn-Ce/ $\gamma-Al_2O_3$ 를 제조하였다.

2.2. 실험 방법 및 물성 분석

톨루엔의 촉매 산화 활성 반응을 위하여 U-type의 상압 고정층 반응기를 사용하였으며, Fig. 1에 반

응 장치의 개략도를 나타내었다. 반응기 내의 온도는 PID형 온도 조절기를 이용하여 가열하였으며, 모사가스의 농도를 설정하기 위하여 N_2 로 balance한 Toluene(200ppm)과 O_2 , N_2 gas를 사용하였다. 또한 질량유량제어기(Mass Flow Controller, BROOKS 5850E SERIES)와 GMC1000 Flow & Pressure Controller로 유량을 조절하였으며, 전체 유량이 50cc/min로 일정한 조건 하에서 반응 실험을 실시하였다. 모사가스의 농도는 반응기 설정온도가 되기 전에 mixing chamber에서 충분히 혼합시킨 후 촉매층으로 흘러주었으며, 6-port valve가 연결된 가스크로마토그래피(Hewlett Packard model 6890 Series II)로 유입되어 반응하도록 설계하였다. 반응물은 HP-624 칼럼을 이용하여 FID(Flame Ionization Detector)가 부착된 GC로 제거효율을 연속적으로 분석하였다.

촉매의 특성은 BET(Micromeritics Co. ASAP 2400), XRD(Philips. X'pert PRO-MPD), XPS(ESC-ALAB 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_2 -승온환원실험(H_2 -TPR)과 O_2 -승온산화실험(TPO)을 수행하였다. H_2 -TPR은 800°C에서 30분 동안 산소 분위기에서 흡착시킨 뒤, 이어서 상온(50°C)으로 냉각시킨 후 반응기 내에 남아있거나 촉매 층에 반데르발스 힘에 의해 물리적으로 흡착된 산소를 제거하기 위해 Helium으로 배기 시켰으며, 50°C에서 800°C까지 10°C/min의 승온 속도로 수소 분위기에서 TPR

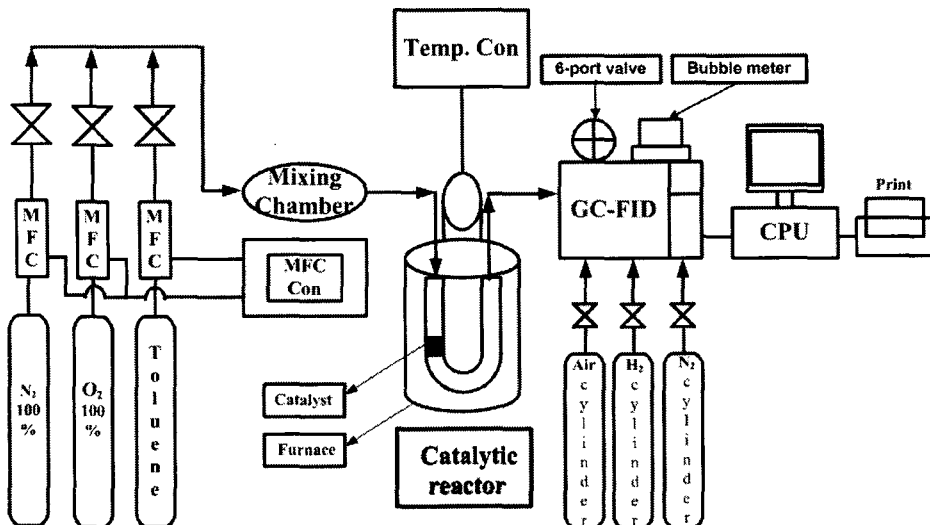


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

곡선을 얻었다. 그리고 TPO는 50℃에서 800℃까지 10℃/min의 승온 속도로 산소 분위기에서 TPO 곡선을 얻었다.

3. 연구 결과

3.1. 망간 산화물과 cerium 산화물 촉매의 특성 평가

3.1.1. 톨루엔 산화 반응 활성화

우선 Mn-Ce 복합 산화물의 톨루엔 산화 반응을 수행하기 전에 단일 금속 산화물의 산화 반응을 수행하였다. 망간 산화물을 γ -Al₂O₃ 담체에 1.0 wt%~21.0 wt%가 되도록 다양하게 함침 시켜 촉매를 제조하였으며, 톨루엔에 대한 산화 반응 활성을 조사하였다. Fig. 2는 망간의 담지량을 다양하게 변화시키면서 톨루엔 산화 반응 활성을 반응 온도별로 나타낸 것이다.

톨루엔 농도 100ppm, 반응온도 160~400℃, O₂ 약 21%로 대기 중에서의 산소비와 같은 범위에서 톨루엔을 흘려주었다. 담체인 γ -Al₂O₃만을 실험한 결과 반응 온도 400℃에서 약 14%의 산화 반응 효율을 보여주었으며, 망간을 1.0 wt%만 담지 하여도 동일 온도영역에서 85%의 산화 반응 효율을 나타내었다. 또한 망간 산화물 촉매들의 톨루엔 산화 반응 활성은 반응 온도의 증가 및 담지량에 따라 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 전형적인 S 자형의 그래프로 나타났다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 망간 산화물의 담지량이 18.2 wt%일 때 촉매 산화

반응 활성도가 우수한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 21.0 wt%일 경우 초기의 저온에서 약간 높은 산화효율을 보이는데, 이는 망간의 담지량이 증가하면서 담체 표면에 cluster가 형성되어 물리적인 흡착 성질이 나타나는 것으로 보고되고 있다¹²⁾.

망간 산화물 촉매의 반응 전후 비표면적을 질소 흡착을 통해 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 반응 전과 반응 후의 증가된 망간 산화물의 담지량은 비표면적의 감소를 초래하였다. 이러한 결과는 Einaga and Futamura⁹⁾의 벤젠 산화, Alvarez-Galvan *et al.*¹⁶⁾의 포르말데히드/메탄올의 연소반응에 따른 비표면적의 결과와 일치한다. 또한 망간 산화물의 담지량에 따라 톨루엔 산화 반응 활성은 급격한 S자형을 보였으며, 산화 효율은 비표면적과는 관련성이 없는 것으로 나타났다.

Lanthanide 계 금속 중 cerium 산화물은 산소 저장 기능과 열적 안정성 때문에 자동차의 삼원 촉매 정화장치로 넓게 사용되고 있다^{17,18)}. 또한 여러 금속 산화물에 cerium을 조촉매로 첨가한 경우 활성이 좋다는 보고가 있다. 이러한 cerium 산화물을 조촉매로 망간 산화물 촉매에 담지 시켜 톨루엔의 산화 반응 활성의 변화를 수행하였다.

cerium 전구물질은 nitrate 형태의 Ce(NO₃)₃·6H₂O (99.999%, Aldrich)를 사용하였으며 촉매 제조는 회전 증발기를 사용하여 망간 산화물 촉매와 동일한 조건으로 제조하였다.

Fig. 3은 cerium 산화물 촉매에 대한 톨루엔 산화 반응 활성을 나타낸 것이다. cerium의 담지량이 증가 할수록 산화 효율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 15.0 wt% Ce/ γ -Al₂O₃ 인 경우만 400℃ 영역에서 99%의 산화 효율을 나타냈다. 또한 cerium의 담지량이 15.0 wt% 보다 적거나 많은 경우 오히려 산화 효율이 감소하는 것을 알 수 있다. 윤종문¹⁹⁾의 보고에 의하면 1.0~5.0 wt% cerium 산화물 촉매는 500℃ 고온 영역에서 99% 이상의 활성을 보인다고

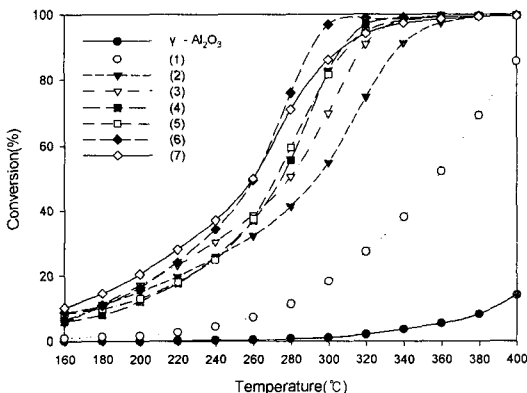


Fig. 2. Toluene conversion as a function of temperature on various manganese catalysts. (1) 1.0 wt% Mn/ γ -Al₂O₃ (2) 3.0 wt% Mn/ γ -Al₂O₃ (3) 5.0 wt% Mn/ γ -Al₂O₃ (4) 10.0 wt% Mn/ γ -Al₂O₃ (5) 15.0 wt% Mn/ γ -Al₂O₃ (6) 18.2 wt% Mn/ γ -Al₂O₃ (7) 21.0 wt% Mn/ γ -Al₂O₃ reaction condition: catalyst weight = 0.1g: toluene concentration = 100ppm in air; total flow rate = 50cm³/min, GHSV = 30000L/gcat/h⁻¹.

Table 1. BET surface area of various loading Mn/ γ -Al₂O₃ before and after reaction

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

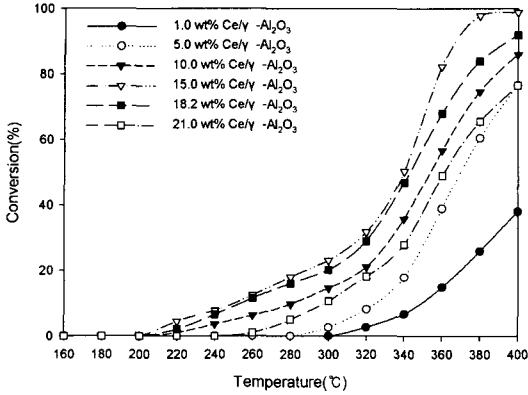


Fig. 3. The conversion as a function of temperature over ceria/ γ - Al_2O_3 with various Ce loading, reaction condition: catalyst weight = 0.1g; toluene concentration = 100ppm in air; total flow rate = $50\text{cm}^3/\text{min}$, GHSV = $30000\text{L}/\text{gcat}/\text{h}^{-1}$.

하였는데 본 산화 반응 활성의 결과와 어느 정도 일치하는 것을 알 수 있었다.

3.2. Mn-Ce 복합 산화물 촉매의 특성 평가

3.2.1. 톨루엔 산화 반응 활성

Fig. 4는 망간 산화물 촉매에 조촉매로 cerium을 첨가하였을 때 Mn-Ce 복합 산화물 촉매에 대한 산화 반응 활성을 나타내었다. cerium 산화물이 0.5 wt%에서 10.0 wt%로 증가 할수록 반응 온도에 따른 산화 반응 활성이 증가하였으며, cerium을 첨가하지 않은 망간 산화물 촉매보다도 완전 산화되는 온도 영역 또한 60°C 만큼 감소하였다. 그러나 cerium을 18.2 wt% 담지 한 경우 오히려 활성이 급격히 감소하는 것을 알 수 있었으며, 이는 톨루엔 산화 반응 활성에 있어 망간 산화물과 조촉매 cerium간의 적정한 비율이 강한 synergistic 효과로 작용하는 것으로 나타났다. M. A. Centeno et al.²⁰⁾는 ceria가 촉매의 산소 저장 능력을 증진시키는 물질이라 보고하였으며, 산화/환원 반응 시 $\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{CeO}_{2-x}$

$(x/2)\text{O}_2$ 반응 조건에 있어서 산화/환원이 신속하게 진행될 수 있도록 특별한 능력을 제공하기 때문으로 설명하였다.

Table 2는 망간 산화물 촉매와 cerium이 첨가된 Mn-Ce 복합 산화물 촉매에 대한 반응 전후의 비표면적을 나타낸 것이다. 반응 전후의 비표면적은 거의 변화가 없었다.

3.2.2. XRD 특성

Mn-Ce 복합 산화물 촉매에 대한 XRD 특성을 Fig. 5에 나타내었는데, 분석결과 MnO_2 의 특성 피크만 보이고, Ce 산화물 피크는 나타나지 않음을 알 수 있었다. 또한 cerium의 담지량이 증가할수록 MnO_2 의 피크 세기가 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 cerium이 첨가됨에 따라, 이온 반경이 적은 Ce^{4+} 가 MnO_2 의 격자 속으로 들어가 고용체를 형성하기 때문에 MnO_2 의 격자 상수는 감소되는 것으로 나타났다.

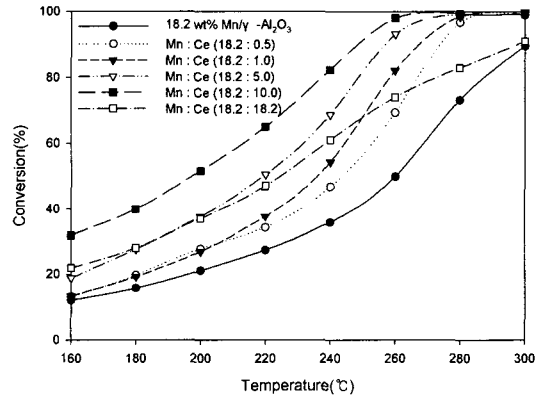


Fig. 4. The effect of Ce loading in 18.2 wt% Mn/ γ - Al_2O_3 catalysts: 0.5-18.2 wt% Ce+18.2 wt% Mn/ γ - Al_2O_3 , reaction condition: catalyst weight = 0.1g; toluene concentration = 100ppm in air; total flow rate = $50\text{cm}^3/\text{min}$, GHSV = $30000\text{L}/\text{gcat}/\text{h}^{-1}$.

Table 2. BET surface area of various loading manganese oxide catalysts prepared from nitrate precursor

Catalysts	Before reaction	After reaction
1.0 wt% Mn/ γ - Al_2O_3	139.5025	119.2740
5.0 wt% Mn/ γ - Al_2O_3	136.1534	119.4595
10.0 wt% Mn/ γ - Al_2O_3	127.2080	113.2479
15.0 wt% Mn/ γ - Al_2O_3	120.0114	98.5276
18.2 wt% Mn/ γ - Al_2O_3	117.8289	93.2093
18.2 wt% Mn + 5.0 wt% Ce/ γ - Al_2O_3	112.1780	110.6517
18.2 wt% Mn + 10.0 wt% Ce/ γ - Al_2O_3	107.1675	106.4897
18.2 wt% Mn + 15.0 wt% Ce/ γ - Al_2O_3	98.5276	99.9915
18.2 wt% Mn + 18.2 wt% Ce/ γ - Al_2O_3	96.2093	97.9106

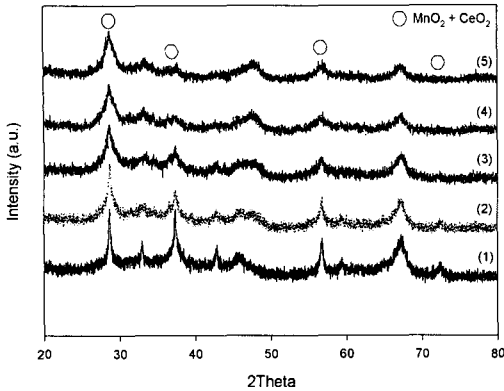


Fig. 5. XRD patterns of manganese+cerium oxide catalyst prepared from nitrate before reaction. (1) 18.2 wt% Mn+1.0 wt% Ce/v-Al₂O₃ (2) 18.2 wt% Mn+5.0 wt% Ce/v-Al₂O₃ (3) 18.2 wt% Mn+10.0 wt% Ce/v-Al₂O₃ (4) 18.2 wt% Mn+15.0 wt% Ce/v-Al₂O₃ (5) 18.2 wt% Mn+18.2 wt% Ce/v-Al₂O₃.

3.2.3. XPS 특성

Mn-Ce 복합 산화물 촉매에 대한 반응 전후의 XPS 특성을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. XPS spectra는 C1s 284.50 eV의 값으로 보정하였다. 반응 전후의 분석 결과 Mn 2p_{3/2} 영역(Fig. 6) maximum peak binding energy가 반응 전은 640.90 eV로 나타났으며, 반응 후는 642.10 eV로 binding energy가 증가함을 알 수 있었다. 또한 Ce 3d_{5/2} 영역(Fig. 7) 881.2eV에서 882.45eV로 binding energy가 증가하였다. 반응 전후의 XPS 결과, binding energy 증가는 결과적으로 적은 금속 상태의 망간 중은 좀 더 산화된 망간 종의 형성을 위해 촉매가 톨루엔 분해 과정을 거치는 동안 망간 산화물의 소결현상에 의해 나타나는 것으로 추정되어 진다. 일반적으로 cerium이 기본이 된 촉매는 표면 산소와의 상호 작

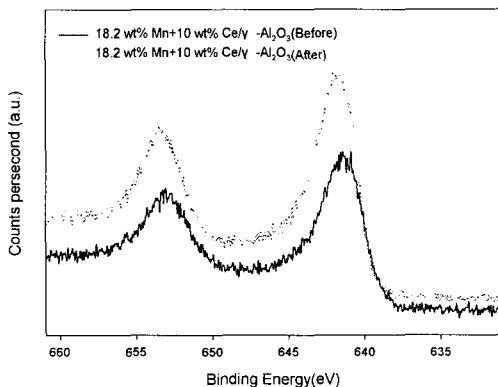


Fig. 6. XPS spectra of the 18.2 wt% Mn+10.0 wt% Ce/v-Al₂O₃ catalyst about Mn 2p_{3/2}.

용으로부터 산화된 금속 종으로 안정화 될 수 있다²¹⁾.

3.2.4. TPR/TPO 특성

cerium이 첨가된 망간 산화물 촉매의 산화 및 환원 특성을 알아보기 위하여 H₂-승온환원(TPR) 및 O₂-승온산화(TPO) 특성을 Fig. 8과 Fig. 9에 나타

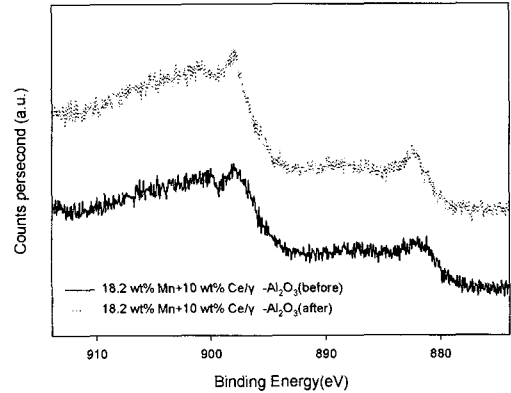


Fig. 7. XPS spectra of the 18.2 wt% Mn+10.0 wt% Ce/v-Al₂O₃ catalyst about Ce 3d_{5/2}.

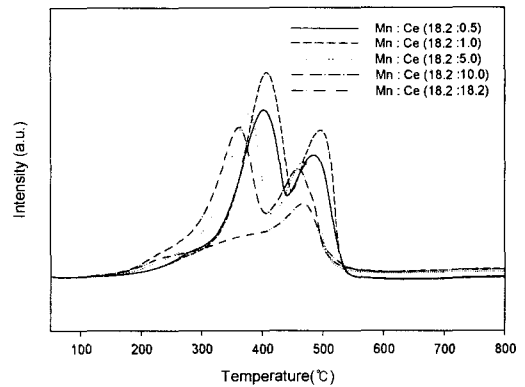


Fig. 8. Mn+Ce-TPR profile for various v-Al₂O₃ supported catalysts.

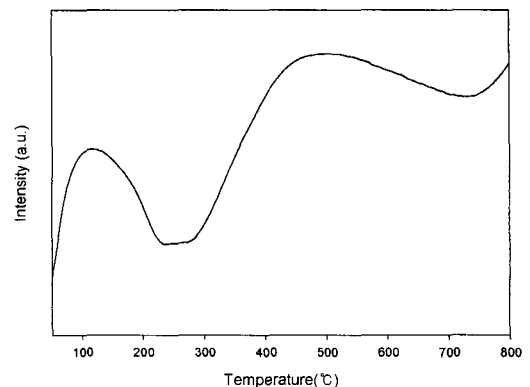


Fig. 9. Mn-TPO profile for 18.2 wt% Mn+10.0 wt% Ce/v-Al₂O₃ supported catalysts.

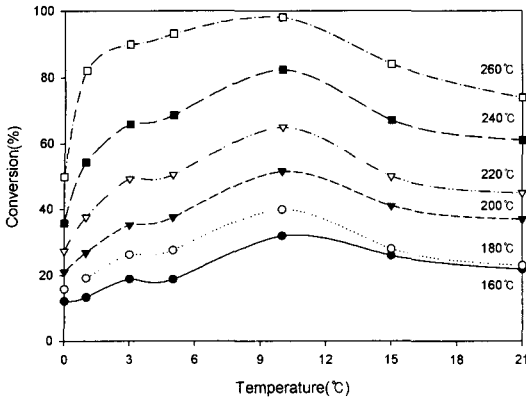


Fig. 10. Effect of Mn+Ce on toluene conversion with operating temperature.

내었다. 망간 산화물 촉매에 cerium을 담지한 경우 낮은 온도에서부터 환원이 일어남을 알 수 있었으며, cerium의 담지량이 증가 할수록 2개의 뚜렷한 피크가 관찰되었다. 특히 cerium이 10.0 wt% 담지된 망간산화물 촉매의 경우 산화 반응 활성에서와 같이 가장 먼저 환원이 일어남을 알 수 있으며 160°C의 온도부터 매우 강한 환원 피크를 나타내었다. 즉, 망간 산화물에 cerium이 고용되어 강한 상호작용으로 인해 망간 산화물의 저온 환원 특성이 크게 향상되므로 환원 온도가 저온 쪽으로 크게 이동하는 것으로 생각되어 진다.

3.2.5. cerium 첨가량에 따른 반응 온도별 톨루엔 산화 반응 활성

Fig. 10은 망간 산화물 촉매에 담지된 cerium의 첨가량에 따른 반응 온도별 톨루엔 산화 반응 활성을 나타내었다. cerium의 첨가량을 변화 시켜 가며 반응 온도별로 살펴 본 결과, 톨루엔 산화 반응 활성은 260°C 반응 온도에서 가장 우수함을 알 수 있었으며, cerium의 첨가량이 10.0 wt% 일 때 톨루엔 산화 반응 활성이 가장 우수하게 나타났다.

4. 결 론

- 1) 망간 산화물의 담지량이 18.2 wt%일 때 촉매 산화 반응 활성도가 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- 2) cerium의 담지량이 증가 할수록 산화 효율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 15.0 wt% Ce/ γ - Al_2O_3 인 경우만 400°C 영역에서 99%의 산화 효율을 나타냈다. 또한 cerium의 담지량이 15.0 wt% 보다 적거나 많을 경우 오히려 산화 효율이 감소하는 것을 알 수 있다.
- 3) Mn-Ce 복합 산화물 촉매에 대한 산화 반응 활성의 경우, cerium 산화물을 0.5 wt%에서

10.0 wt%로 증가 시킬수록 260°C 온도 영역에서 산화 반응 활성이 증가하였으며, 완전 산화되는 온도 영역 또한 60°C만큼 감소하였다. 그러나 cerium을 18.2 wt% 담지 한 경우 오히려 활성이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다.

- 4) Mn-Ce 복합 산화물 촉매에 대한 XRD 특성 결과, MnO_2 의 특성 피크만 보이고, Ce 산화물 피크는 나타나지 않음을 알 수 있었다. 또한 cerium의 담지량이 증가할수록 MnO_2 의 피크 세기가 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다.
- 5) 반응 전후의 XPS 특성 결과, Mn $2p_{3/2}$ 영역 maximum peak binding energy가 반응 전은 640.90 eV로 나타났으며, 반응 후는 642.10 eV로 binding energy가 증가함을 알 수 있었다. 또한 Ce $3d_{5/2}$ 영역 881.2eV에서 882.45eV로 binding energy가 역시 증가함을 알 수 있었다.
- 6) 승온환원실험의 경우, 저온에서 환원이 시작되는 것을 알 수 있었으며, cerium의 담지량이 증가 할수록 2개의 뚜렷한 피크가 관찰되었다. 특히 cerium이 10.0 wt% 담지된 망간산화물 촉매의 경우 산화 반응 활성에서와 같이 가장 먼저 환원이 일어남을 알 수 있으며 160°C의 온도부터 매우 강한 환원 피크를 나타내었다.
- 7) 망간 산화물 촉매에 담지된 cerium의 첨가량에 따른 Mn-Ce 복합 산화물 촉매의 반응 온도별 톨루엔 산화 반응 활성을 살펴본 결과, 톨루엔 산화 반응 활성은 260°C 반응 온도에서 가장 우수함을 알 수 있었다. 또한 ceria가 촉매의 산소 저장 능력을 증진시키는 물질이므로 적절한 비율로 나타난 10.0 wt%의 cerium에서 톨루엔 산화 반응 활성이 가장 우수하게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 시행한 지역전략산업 석·박사 연구 인력 양성사업비에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국산업 기술재단에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Janbey, A., W. C. E. Noordally, S. Grimes and S. Tahir, 2003, Noble metal catalysts for methane removal, *Chemosphere*, 52, 1041-1046.
- 2) Burgos, N., M. Paulis, M. Mirari Antxustegi and M. Montes, 2002, Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al_2O_3/Al monoliths, *Appl. Catal. B: Environ.*, 38(4), 251-

- 258.
- 3) Spivey, J. J., 1987, Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2165-2180.
 - 4) 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, 2-119pp.
 - 5) Yim, S. D. and I. S. Nam, 2004, Characteristics of chromium oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃ for the decomposition of perchloroethylene, *J. Catal.*, 221, 606-607.
 - 6) 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.
 - 7) 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.
 - 8) Lichtenberger, J. and M. D. Amiridis, 2004, Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V₂O₅/TiO₂ catalysts, *J. Catal.*, 223, 296.
 - 9) Einaga, H. and S. Futamura, 2004, Catalytic oxidation benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides, *J. Catal.*, 227, 304- 305.
 - 10) Gongshin, Q., R. T. Yang and R. Chang, 2004, MnOx-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures, *Appl. Catal. B : Environ.*, 51, 93-94.
 - 11) Chang, Y. F. and J. G. McCarty, 1996, Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles, *Catal. Today*, 30, 163-164.
 - 12) Stobbe, E. R., B. A. deBoer and J. W. Geus, 1999, The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, *Catal. Today*, 47, 161-162.
 - 13) 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.
 - 14) 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.
 - 15) Gongshin, Q. and R. T. Yang, 2003, Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH₃ over MnOx-CeO₂ catalyst, *J. Catal.*, 217 434.
 - 16) 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. Catal. B: Environ.*, 51, 83-91.
 - 17) Luo, M. F., Y. J. Zhong, X. X. Yuan and X. M. Zheng, 1997, TPR and TPD Studies of CuO/ CeO₂ Catalysts for Low Temperature CO Oxidation, *Appl. Catal. A: Gen.*, 162, 121-131.
 - 18) Ertl, G., H. Knozinger and J. Weitkamp, 1999, *Environmental Catalysis*, WILEY-VCH, 39-54pp.
 - 19) 윤종문, 1997, 방향족 탄화수소의 촉매 산화 제거, 포항공과대학교 석사학위논문, 66-73pp.
 - 20) Centeno, M. A., M. Paulis, M. Montes and J. A. Orizola, 2002, Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, 234, 77-79.
 - 21) Xiaodong, W., X. Luhua and W. Duan, 2004, The Thermal Stability and Catalytic Performance of Ce-Zr Promoted Rh-Pd/V-Al₂O₃ Automotive Catalysts, *Appl. Sur. Sci.*, 221, 375-383.