KIGAS Vol. 11, No. 2, June, 2007
(Journal of the Korean Institute of Gas)

금속산화물 촉매에 의한 CH_3CHO의 분해반응 연구

김영은 · 최성우* · †이창섭
계명대학교 자연대 화학과, *에너지환경과학과
(2007년 3월 13일 접수, 2007년 5월 30일 채택)

Decomposition Study of Acetaldehyde by Metal-oxide Catalysts

Young Eun Kim · Sung Woo Choi* · †Chang Seop Lee
Department of Chemistry, Keimyung University
**Department of Energy Environmental Science, Keimyung University*
1000 Sindang-Dong, Dalseo-Gu, Daegu 704-701
(Received 13 March 2007, Accepted 30 May 2007)

요 약

아세트알데히드 분해반응을 위한 촉매에 대하여 연구하였다. 촉매는 지지체 γ-Al_2O_3와 전이 금속 Ni, Mo, Al을 이용하여 담지법으로 제조하였으며, 촉매의 물리 · 화학적 성질은 SEM-EDS, XRD, XPS, BET 및 TPR 기법으로 조사하였다. 촉매의 아세트알데히드 전환효율은 150~500°C 온도 범위에서 마이크로 반응시스템을 통하여 GC로 측정하였으며, 8 wt% Ni/γ-Al_2O_3가 단일금속 촉매에서 전환효율이 가장 큰 촉매로 나타났다. 1-3 wt% Ni-Al/γ-Al_2O_3는 다른 이금속 촉매보다 높은 전환효율을 가지는 것으로 측정되었다.

Abstract – The catalysts for decomposition reaction of acetaldehyde were investigated. The catalysts were prepared with transition metal Ni, Mo, Al on γ-Al_2O_3 support by impregnation method. Physio-chemical properties of catalysts were characterized by SEM-EDS, XRD, XPS, BET and TPR techniques. The conversion efficiency of catalysts for acetaldehyde was measured in the temperature range of 150~500°C by GC through the micro reactor system. The 8 wt% Ni/γ-Al_2O_3 was found to be the most active catalyst of mono-metal catalysts tested, and the 1-3 wt% Ni-Al/γ-Al_2O_3 showed higher conversion efficiency than other bimetallic catalysts.

Key words : Catalytic decomposition, CH_3CHO, Ni/γ-Al_2O_3

I. 서 론

현대사회는 산업화에 따라 많은 대기 오염물질들이 배출되고 있다. 인간의 기본 활동에서부터 연소, 산업활동을 통하여 많은 대기오염물질이 방출되며 자연 발생 되는 대기오염물질로는 탄화수소, 산화탄화수소, 질소산화물, 황산화물 등이 있다. 그 중 산업 공정에서 사용하는 유기 용제로부터 발생되는 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 인체에 직접적인 영향을 미치며 광화학 반응 물질로 사회적 관심이 증가하고 있다. VOCs는 유기화합물 중에서 0.02 psi 이상의 증기압과 100°C 미만의 끓는점을 갖는 탄소화합물을 총칭하는 단어로 상온 상압 조건에서 쉽게 휘발되는 특성을 가진다[1,2].

대부분의 산업시설과 소각시설, 세탁업, 자동차 정비시설 등에서 배출되는 VOCs는 각 물질의 독특한 성질과 특성으로 각각에 대한 구체적인 규제가 요구되고 있는 실정이다. 아세트알데히드, 벤젠, 휘발유 등 37개 종에 해당하는 VOCs는 유해 대기물질, 악취의 원인 물질로 분류되어 있으며[3,4], 보건학적 측면에서 유전독성 및 발암성을 내포하는 물질로 인체에 대한 유해성이 큰 것으로 알려져 있다. VOCs에 대한 인체의 중독증상은 VOCs의 구조, 노출농도와 기간, 다른 VOCs와의 복합노출, 그리고 개인의 감수성에 따라 다르게 나타나며, 백혈병, 아토피성 피부염, 폐암 등을 유발할 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 환경학적 측면으로 VOCs는 태양광선에 의해 대기 중의 질소 산화물 및 다른 화학 물질과 광화학 반응을 하여 인체 및 동 · 식물에 유

†주저자:surfkm@kmu.ac.kr

해한 2차 오염물질인 광화학 산화물을 생성하는 전구물질로 작용한다. 또한 오존의 전구물질과 성층권의 오존층 파괴 및 지구 온난화 물질로 영향을 주며, 대기 중에 축적되어 장기 체류하는 등 실내외적으로 환경오염을 일으킨다.

본 연구에서는 VOCs 중 악취 및 오존 생성 물질로 분류되어 있으며, 근로자의 작업환경에 직접적인 영향을 끼치는 아세트알데히드(Acetaldehyde)[5-7]를 분해할 목적으로, 경제적 효율성이 뛰어나고 성능이 우수한 촉매를 개발하였다[8,9]. 따라서 아세트알데히드 분해에 가장 좋은 활성을 보이는 촉매물질과 최대 활성 반응을 보이는 반응 조건을 조사하는데 그 목적을 두고 있다.

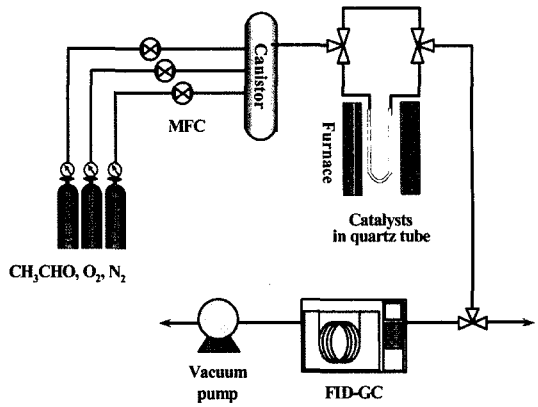

Fig. 1. Schematic diagram of catalytic reactor system.

II. 실 험

2.1. 촉매의 제조

금속의 분산성과 물리적 성질이 우수하며 기계적 안정성이 뛰어난 γ-Al_2O_3를 지지체로하고 전이 금속 Ni, Al, Mo[10-16]를 질산염 상태의 금속산화물 전구체를 이용하여, 과잉 용액 담지법(excess solution impregnation)으로 촉매를 제조[17]하였다.

금속 전구물질을 원하는 질량비로 증류수에 녹여, 지지체 γ-Al_2O_3를 금속 용액에 담지한 후, 회전 증발기로 70°C에서 2시간 동안 교반하여 수분을 제거하였다. 촉매 표면의 수분을 완전 제거하기 위하여 120°C 건조기에서 12시간 동안 건조한 후, 질산염 및 기타 불순물을 제거하고 금속을 담체에 고착하기 위하여 500°C의 공기 분위기에서 5시간 동안 소성하여 촉매를 제조하였다.

2.2. 촉매의 특성분석

지지체 γ-Al_2O_3에 금속 전구체가 담지된 촉매의 특성을 XRD (X-ray Diffraction, PW2004. Philips, USA), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Elctronics Quantum 2000 Scanning ESCA Probe)로 확인하였다.

제조한 촉매의 물리화학적 특성을 조사하기 위하여 BET로 촉매물질의 표면적을 측정하였으며, 촉매의 환원 특성 분석을 위하여 TPR(Temperature programed reduction, Micromeritics, AutoChem. 2910)을 수행하였다.

2.3. 촉매 활성 실험

직경 1/2 inch U-자형 quartz tube를 장착하여 자체 제작한 Micro quartz reactor로 촉매의 흡착과 활성 실험을 수행 하였으며, Fig. 1에 촉매 반응기의 구성도를 나타내었다. 제작한 catalytic reactor system은 가스 공급부와 촉매 반응부, 그리고 분석을 위한 GC로 구성되었다.

모사가스로는 N_2 balance gas의 아세트알데히드(1000 ppm)와 21%의 O_2가 포함된 공기를 반응가스로 각각 50 ml/min의 유량으로 흘려보냈으며, 유량 조절은 MFC(Mass Flow Controller)로 하였다. 반응 모사가스는 canister에서 혼합하여, 전체 유량이 100 ml/min인 60,000 h^{-1}의 공간 속도로 촉매 반응부에 공급하여 실험하였다. 촉매 반응부는 온도 조정이 가능한 개폐형 전기로와 촉매 고정을 위해 quartz wool을 충진한 U-형의 석영관으로 구성되어 있으며, 0.1 g의 촉매를 충진 하여 실험하였다. 100°C에서 흡착 단계[18]를 거친 후, 150~500°C까지 25°C 간격으로 활성 반응을 실험하였다.

촉매반응 전후 아세트알데히드 농도를 GC-FID (Hewlett Packard model 6890 series, HP-5 capillary column)로 측정하였다. 반응로의 입구 대 출구에서 반응 가스의 농도비로 아세트알데히드의 제거된 정도를 계산하였으며, 다음 식에 의해 전환율(conversion efficiency)을 계산하였다.

$$Conversion(\%) = \frac{Inlet_{CH_3CHO} - Output_{CH_3CHO}}{Inlet_{CH_3CHO}} \times 100$$

III. 결과 및 고찰

3.1. BET

지지체 γ-Al_2O_3와 촉매 활성을 위해 금속 전구체를 담지한 촉매의 표면적을 BET 기법으로 측정하였다. 지지체 γ-Al_2O_3의 표면적은 128 m^2/g로 측정되었고, Ni이 8 wt.% 담지된 촉매의 비표면적은 105 m^2/g, 8 wt.% Al

Table 1. Surface areas of catalysts by BET.

	Surface area (m^2/g)
γ-Al_2O_3	128
8 wt.% Ni/γ-Al_2O_3	105
8 wt.% Al/γ-Al_2O_3	110
8 wt.% Mo/γ-Al_2O_3	117

은 110 m^2/g, 그리고 8 wt.% Mo이 담지된 촉매의 경우 표면적이 117 m^2/g로 나타났다.

3.2. XRD

XRD는 촉매 표면의 결정상을 조사함으로써 촉매 활성 물질인 금속의 분산 정도를 알 수 있는 기법이다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 지지체 γ-Al_2O_3의 결정학적 특성이 2θ= 37°, 39°, 45°, 67°에서 관찰되었는데, 이로써 γ-Al_2O_3의 결정임을 확인할 수 있다. Al, Ni, Mo의 금속 결정성을 나타내는 봉우리가 확인되지 않았으나 금속촉매는 담지량만큼 γ-Al_2O_3 위에 고루 분산된 것으로 판단된다. 일반적으로 담지된 금속이 5% 이하일 경우, 무정형 상태로 고루 분산된 것으로 보고되고 있으

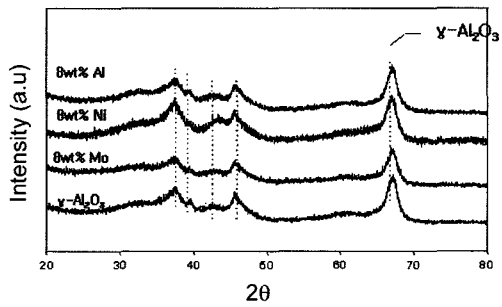

Fig. 2. XRD patterns of 8 wt.% Al, Ni, Mo/γ-Al_2O_3, and γ-Al_2O_3 support.

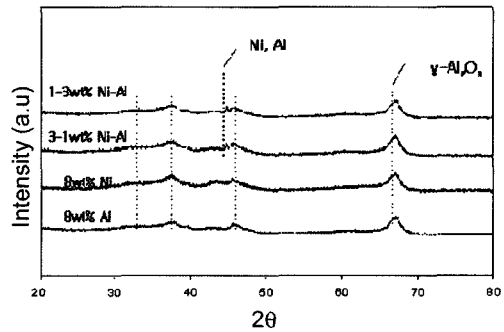

Fig. 3. XRD patterns of Al, Ni/γ-Al_2O_3, and Ni-Al/γ-Al_2O_3 catalysts.

며[19,20], 8%의 금속을 담지한 본 연구에서도 동일한 결과로 나타났다. Fig. 3은 Ni-Al 이금속 및 Ni, Al 단일 금속 촉매의 결정상을 비교해 본 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 알 수 있듯이, γ-Al_2O_3의 특성 봉우리가 관찰되었으며, 이금속 촉매의 경우 Ni와 Al의 결정이 관찰됨을 알 수 있었다. 이는 저농도임에도 불구하고 Ni와 Al의 결정상이 관측되는 것은 금속 상호간의 작용에 의해 Ni, Al의 결정이 생성된 것으로 추측된다.

3.3. XPS

금속산화물 촉매의 XPS spectra를 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4는 단일금속 촉매에 대한 XPS spectra를 비교한 결과로, 지지체 γ-Al_2O_3의 Al-2p, Al-2s, O-1s가 각각 80, 110, 530eV에서, Ni 촉매는 Ni-2p가 850eV, Mo 촉매는 Mo-3d가 250 eV에서 확인되었다. Fig. 5는 이금속 촉매에 대한 XPS spectra로서 3-1 wt.% Ni-Al와 3-1wt.% Ni-Mo 촉매에서 Ni의 농도비가 큰 물질에서만 Ni-2p가 850 eV에서 확인되었다. Al를 활성물질로 이용한 경우는 지지체 γ-Al_2O_3의 Al-2p, Al-2s외의 다른 Al의 상태는 확인할 수 없었다.

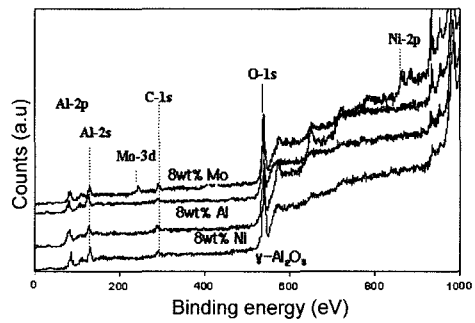

Fig. 4. XPS spectra of mono-metallic catalysts loaded with 8 wt.% Ni, Al, Mo.

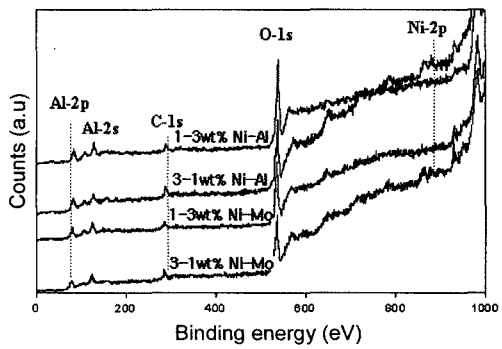

Fig. 5. XPS spectra of bi-metallic catalysts loaded with 1-3 wt% Ni-Al, 3-1 wt% Ni-Al, 1-3 wt% Ni-Mo and 3-1 wt% Ni-Mo, respectively.

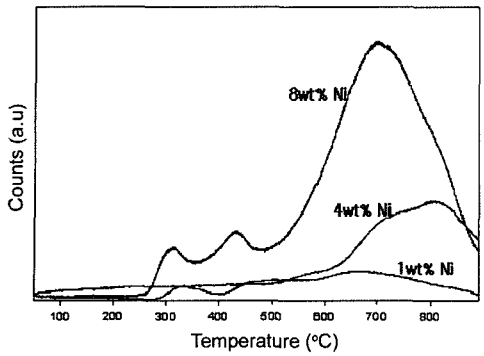

Fig. 6. TPR profile of Ni/γ-Al_2O_3 catalysts.

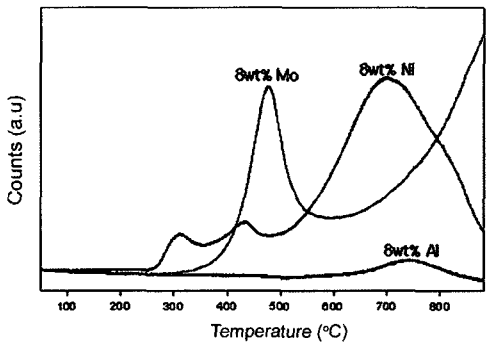

Fig. 7. TPR profile of mono-metallic catalysts loaded with 8 wt% Mo, Ni and Al.

3.4. TPR 결과

아세트알데히드의 촉매활성 반응에 중요한 역할을 하는 산화 · 환원 특성의 조사를 위해 제조한 촉매를 500°C에서 O_2로 전처리한 후, 촉매의 환원특성을 조사하였다.

먼저 Fig. 6에서 농도별 Ni 촉매의 TPR 결과를 보면, 담지된 Ni의 양이 많아질수록 환원봉우리의 강도가 커지고 저온으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 8 wt% Ni 촉매의 환원특성이 저온영역에서 우수함을 확인할 수 있었는데, 300°C에서 나타난 봉우리는 Ni_2O_3 →NiO, 450°C는 NiO→Ni_2O, 700°C에서 Ni_2O→Ni로 환원이 진행됨을 의미한다. Fig. 7에는 8 wt.% Mo, Ni, Al 단일금속 촉매에 대한 비교를 나타내었는데, Ni 촉매가 250~400°C에서 아세트알데히드를 가장 쉽게 산화분해하는 촉매임을 확인할 수 있었으며, 540~800°C 구간에서도 Ni 촉매가 가장 우수한 환원특성을 갖고 있는 것으로 나타났다.

3.5. 촉매 활성 실험 결과

Fig. 8은 Ni 촉매의 아세트알데히드에 대한 반응성

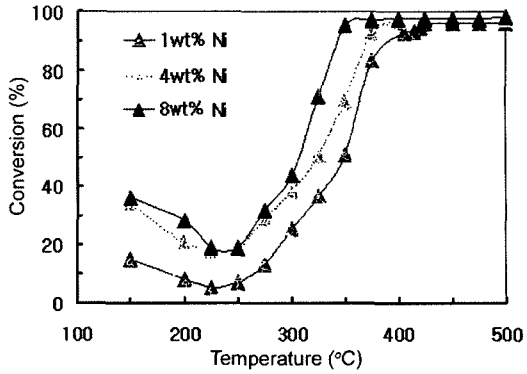

Fig. 8. Conversion test results of CH_3CHO by Ni/γ-Al_2O_3 catalysts.

측정 결과를 나타낸 것으로서 225°C 이하에서 아세트알데히드의 전환율이 다소 높게 측정되었다. 이러한 현상은 촉매에 흡착이 진행되는 과정으로 생각되며, 8 wt.% Ni 촉매에의 흡착이 더욱 많이 이루어짐을 알 수 있었다. 230°C 전후부터는 활성반응만 진행되는 것으로 생각되며, 담지된 Ni 금속의 양과 아세트알데히드 분해반응이 비례하는 것으로 관찰되었다. 제조한 촉매 중 8 wt.% Ni 촉매가 가장 좋은 촉매활성을 보였으며 300~350°C 온도 구간에서 촉매 활성반응이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 350°C 온도 구간에서 아세트알데히드의 전환율이 98% 이상으로 좋은 촉매 성능을 가지는 것으로 나타났다. 촉매의 활성 그래프는 반응 온도의 증가 및 담지된 니켈의 양에 따라 증가하는 전형적인 S 자 형태를 나타내었다. 이는 반응 온도에 따른 촉매의 영향이 온도 증가에 따른 제거효율의 증가로 보여진 Light-off curve[12]로 설명된다.

50%의 제거효율을 나타내는 온도인 T_{50}(light-off temperature)은 다양한 기체상의 반응 물질에 대한 촉매반응의 활성도를 비교하고 촉매의 등급을 평가할 수 있는 지표를 제공한다. 반면 100%의 제거 효율을 나타내는 온도인 T_{100}은 촉매의 크기나 형상과 같은 촉매의 물리적 인자에 의해 영향을 받으며, 반응물이 기체상에서 촉매 표면까지 전달되는 속도에 영향을 받는 인자이다. 따라서 고온에서 촉매 반응이 물질 전달 저항에 의해 지배됨으로써 온도 증가에 비해 제거 효율이 크게 증가되지 않게 되므로 Light-off curve는 온도 증가에 대해 S자형 곡선으로 나타난다. Fig. 9는 8 wt.% 단일금속 촉매 물질에 대한 활성 실험 결과로 촉매반응은 Al 촉매의 경우 저온 250~300°C에서 촉매 활성이 우수한 것으로 보이나, 350°C 온도에서 Ni 촉매가 98%

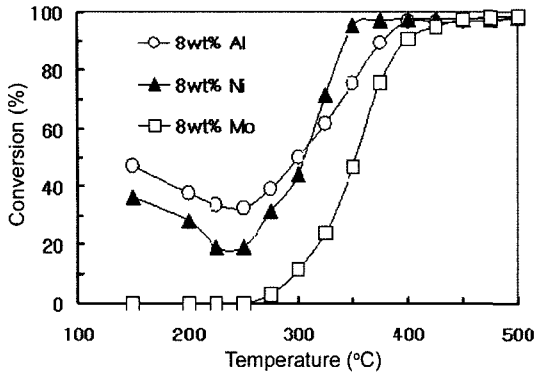

Fig. 9. Conversion test results of CH_3CHO by 8 wt.% mono-metallic catalysts.

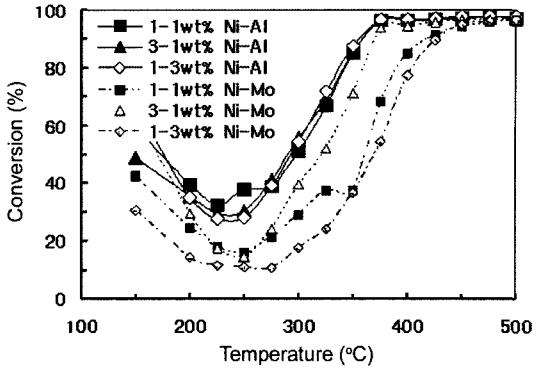

Fig. 11. Conversion test results of CH_3CHO by bi-metallic catalysts with different loading.

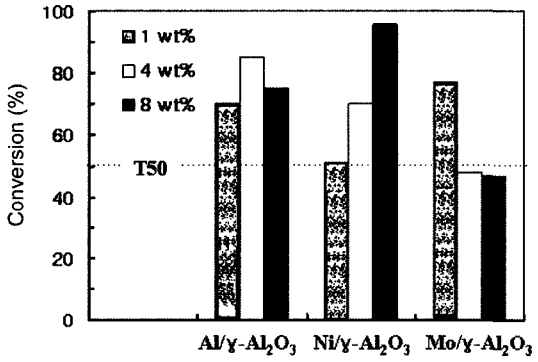

Fig. 10. Conversion test results of CH_3CHO by mono-metallic catalysts with different loading.

이상의 최대 분해효율을 먼저 보이므로 Ni 촉매의 최대 전환율 온도가 가장 낮은 것으로 나타났다. Ni 촉매가 350°C, Al 촉매는 370°C, Mo 촉매는 450°C의 온도에서 98% 이상의 전환율을 보이므로, 단일금속 촉매에서는 8 wt.% Ni/γ-Al_2O_3 촉매가 아세트알데히드 제거에 가장 효과적인 촉매인 것으로 나타났다. Fig. 10은 350°C에서 농도별 단일금속 촉매의 아세트알데히드 분해효율을 나타낸 그래프이다. 8 wt.% Ni 촉매가 가장 좋은 활성을 보였으며, Al 촉매는 8 wt.% Ni 촉매보다 전환율이 떨어지나 각 농도에 따른 활성 반응이 전체적으로 좋은 것으로 나타났다.

Fig. 11은 단일금속 촉매 중에서 가장 좋은 촉매활성을 보인 Ni 촉매에 Al과 Mo를 첨가한 이금속 촉매에 대한 활성 실험을 수행한 결과이다.

Fig. 11에서 알 수 있듯이, 가장 좋은 촉매 활성을 보인 Ni 촉매에 전체적 반응성이 좋은 Al 금속이 첨가된 이금속 촉매상에서 아세트알데히드의 제거효율이 좋은 것으로 나타났으며, 1-3 wt.%의 Ni-Al 금속 비를 가진 촉매가 가장 좋은 전환 효율을 보였다.

Ni-Al 촉매의 촉매활성이 370°C 온도 부근에서 98% 이상의 전환 효율을 보였으며, 각 함량별로 비슷한 전환효율을 보였으나, 약간의 차이로 1-3 wt% Ni-Al 촉매가 가장 좋은 전환 효율을 나타내었다. 3-1 wt.% Ni-Mo 촉매는 400°C, 1-1 wt.% Al-Mo 촉매는 450°C에서 최대 전환효율을 보여 단일금속촉매에서 가장 효율이 좋았던 Ni과 Al의 조합인 1-3 wt% Ni-Al/γ-Al_2O_3 촉매가 아세트알데히드 제거 반응에 가장 효과적임을 확인하였다.

IV. 결 론

아세트알데히드의 효과적인 분해·전환을 위해 제조된 촉매의 특성 및 활성 실험으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BET 기법의 촉매 표면적 분석에서는 촉매 물질의 표면적이 지지체 γ-Al_2O_3에 비해 감소되었으나, 촉매물질들이 비슷한 표면적 값을 나타내어 표면적과 촉매 활성과의 관련성은 없는 것으로 생각된다.

2. XRD 분석 결과, 지지체 γ-Al_2O_3 표면에 담지된 금속이 고르게 분산되어 있음을 알 수 있었다.

3. 승온환원 실험은, Ni 촉매가 다른 촉매보다 저온에서 좋은 환원 특성을 보였으며, 담지된 Ni의 양이 증가할수록, 저온 환원특성이 우수하게 나타났다.

4. 아세트알데히드의 전환율 측정에 의한 촉매 활성 실험은 단일금속 촉매에서 8 wt.% Ni > 4 wt.% Al > 1 wt.% Mo 순으로 나타났다. 이금속 촉매의 경우는 1-3 wt.% Ni-Al > 3-1 wt.% Ni-Mo > 1-1 wt.% Al-Mo 촉매 순으로 아세트알데히드 분해 효율을 보여 1-3 wt.% Ni-Al/γ-Al_2O_3가 가장 좋은 촉매로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 시행한 지역 전략산업 석·박사 연구 인력 양성사업비에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국산업기술재단에 감사를 드립니다.

참고문헌

[1] Wark, K. and C.F. Warner, Air Pollution: Its Origin and Control., Haper Collins 3th, New York (1981)

[2] Barnes, I., Hydrocarbons in the Atmosphere. In Environmental Analysis and Remediation, R.A. Meyers ed. John Wiley & Sons, New York (1998)

[3] Cooper, D. and F.C. Alley, Air Pollution Control: A Design Approach, Waveland press Inc., (2002)

[4] Keith, L.H. and M.M. Walker, Handbook of Air Toxic: Sampling, Analysis and Properties. Lewis Publishers (1995)

[5] 한국과학기술원, 휘발성유기물 제거를 위한 환경촉매 설계 기술. 과학기술부, 서울 (2002)

[6] Hamilton, C.A., S.D. Jackson, and G.J. Kelly, "Solid base Catalysts and Combined Solid base Hydrogenation Catalysts for the Aldol Condensation of Branched and Linear Aldehydes", *Applied Cataysis A*, **263**(1), 63-70, (2004)

[7] Chen, M. and X.M. Zheng, "The Effect of K and Al over $NiCo_2O_4$ Catalyst on Its Character and Catalytic Oxidation of VOCs", *Journal of Molecular Catalysis A*, **221**(1-2), 77-80, (2004)

[8] Noordally, E., J.R. Richmond, and S.F. Tabir, "Destruction of VOCs by Catalytic Oxidation", *Catalysis Today*, **17**(1-2), 359-366, (1993)

[9] 김영철, 김종호, 김진환, 박남국, 서곤, 선우창신, 송요순, 신재순, 유의연, 촉매첫걸음. 전남대학교 출판부, 광주, (2003)

[10] Borowiecki, T., W. Gac, A. Denis, and R. Dziembai, "Oxidation-reduction of Ni/Al_2O_3 Steam Reforming Catalysts Promoted with Mo", *Applied Catalysis A*, **274**(1-2), 259-267, (2004)

[11] Quincoces, C.E., S.P. Vargas, P. Grange, M.G. Gonzalez, "Role of Mo in CO_2 Reforming of CH_4 over Mo Promoted Ni/Al_2O_3 Catalysts", *Materials Letters*, **56**(5), 698-704, (2002)

[12] Borowiecki, T., A. Denis, W. Gac, R. Dziembaj, Z. Piwowarska, and M. Drozdek, "Oxidation-reduction of Ni/Al_2O_3 Steam Reforming Catalysts Promoted with Mo", *Applied Catalysis A*, **274**(1-2), 259-267, (2004)

[13] Salerno, P., S. Mendioroz, and A.L. Agudo, "Al-pillared Montmorillonite-based NiMo Catalysts for HDS and HDN of Gas Oil: Influence of the Method and Order of Mo and Ni Impregnation", *Applied Catalysis A*, **259**(1), 17-28, (2004)

[14] Guo, J., H. Lou, H. Zhao, D. Chai, and X. Zheng, "Dry Reforming of Methane Over Nickel Catalysts Supported on Magnesium Aluminate Spinels", *Applied Catalysis. A,* **273**(1-2), 75-82, (2004)

[15] Choudary, B.M., M.L. Kantam, A. Rahman, and C.R.V. Reddy, "Selective Reduction of Aldehyde to Alcohols by Calcined Ni/Al Hydrotalcite", *Journal of Moecular Catalysis A*, **206**(1-2), 145-151, (2003)

[16] W. Grzegorczyk, A. Denis, and T. Borowiecki, "Studies of the Molybdenum Migration from Ni-Mo Catalysts in the Presence of Steam", *Catalysis Communications*, **3**(7), 293-297, (2002)

[17] 전학제, 서곤, 촉매개론 제4판, 한림원, 서울 (2002)

[18] Wang, X., G. Liu, J. Yu, and A.E. Rodrigues, "Preparation, Characterization and Deactivation Studies of $Co\text{-}Mo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ Deoxidizing Catalyst", *Applied Catalysis A*, **270**(1-2), 143-149, (2004)

[19] Wang, C.H., "Al_2O_3-supported Transition-metal Oxide Catalysts for Catalytic Incineration of Toluene", *Chemosphere,* **55**, 11-17, (2004)

[20] Kim, S.C., "The Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Metal Oxide", *Journal of Hazardous Materials,* **B91**, 285-299, (2002)