

제올라이트 쉬트 담지 백금촉매의 제조 및 톨루엔 연소 특성

김진배[†] · 임나래 · 김홍수* · 유윤종*

호서대학교 화학공학과, *한국에너지기술연구원
(2011년 3월 30일 접수, 2011년 4월 8일 채택)

Preparation of Pt Catalyst Supported on Zeolite Sheet and Its Performance of Toluene Combustion

Jin-Bae Kim[†], Na Rae Im, Hong Soo Kim*, and Yoon Jong Yoo*

Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Asan, Choongnam 336-795, Korea

*Korea Institute of Energy Research, Yuseong, Daejeon 305-343, Korea

(Received March 30, 2011; Accepted April 8, 2011)

원통형으로 성형된 zeolite sheet (제올라이트를 함유하는 세라믹 종이)는 VOC 제거를 위한 효과적인 흡착로터로서 사용될 수 있다. 본 연구에서는 ZSM-5가 함유된 zeolite sheet 지지체에 Pt를 담지한 후 톨루엔 연소 촉매 성능을 γ -Al₂O₃ 및 cordierite honeycomb 지지체에 담지된 Pt 촉매와 비교하였다. Pt/zeolite sheet 촉매는 Pt/ γ -Al₂O₃ 또는 Pt/cordierite honeycomb 촉매에 비하여 톨루엔 연소반응에 높은 활성을 나타냈다. 한편, Pt/zeolite sheet 촉매를 상온에서 NH₃-H₂O 증기로 전처리하면 zeolite sheet에 담지된 Pt 입자의 분산도가 향상되었으며, 톨루엔 연소 촉매 활성이 크게 증가하였다.

A zeolite sheet (ceramic paper containing zeolite) made in a cylindrical configuration can be applied to a honeycomb rotor for the effective VOC removal. In this study, the zeolite sheet containing ZSM-5 was used as a support for Pt-loading, and its catalytic activity for the toluene combustion reaction was compared with those of the other Pt catalysts loaded on γ -Al₂O₃ and cordierite honeycomb. Pt/zeolite sheet catalyst showed a higher activity for toluene combustion reaction than that of Pt/ γ -Al₂O₃ or Pt/cordierite honeycomb. On the other hand, the dispersion of Pt particles loaded on the zeolite sheet was improved by the pretreatment with NH₃-H₂O vapor at room temperature. Consequently, the pretreatment of Pt/zeolite sheet by NH₃-H₂O vapor significantly enhanced the catalytic activation for toluene combustion reaction.

Keywords: zeolite sheet, honeycomb rotor, Pt catalyst, toluene combustion

1. 서 론

촉매연소에 의한 휘발성 유기화합물(VOC, volatile organic compounds)의 처리는 저농도의 VOC 배출원에 대하여 효과적인 방법으로 알려져 있다[1]. Pt, Pd 등의 귀금속 촉매는 비교적 저온에서도 VOC 연소 활성이 높아 많은 연구가 진행되고 있다[1-11]. 한편, 배기 가스의 유량이 높은 배출원의 경우에 적절한 공간속도를 유지하기 위해서는 촉매층의 부피가 커지므로, 흡착·농축 장치를 병행하여 촉매 연소 장치의 부담을 줄이는 방법이 적용될 수 있다[12,13].

제올라이트 또는 활성탄 등이 담지된 원통형 허니컴을 사용하는 회전식 흡착장치는 고정층 흡착장치에 비하여 압력강하가 매우 적고, 흡착로터가 회전하면서 흡착과 재생(농축)을 동시에 진행할 수 있다. 따라서 VOC의 농도가 낮고 유량이 높은 배출원의 경우 회전식 흡착로터를 적용하는 것이 경제적인 시스템의 구성에 유리하다[12,13]. 흡착로터의 성능을 높이기 위해서는 로터를 구성하는 허니컴에 흡착제

를 효과적으로 담지시켜야 한다. 이와 관련하여 제올라이트 Y 또는 ZSM-5를 담지시킨 세라믹 종이로 제조된 원통형 허니컴을 회전식 흡착로터로 사용하여 저농도의 VOC를 함유하는 고유량의 배기ガ스에서 효과적으로 VOC를 제거하고 농축할 수 있는 연구 결과가 보고되었다[12]. 농축된 후에는 유량이 줄어 촉매층의 부피를 줄일 수 있으며, 연소열을 이용하여 허니컴의 재생에 공급되는 공기의 온도를 유지할 수도 있다[13].

연소촉매로서 효과적인 귀금속 촉매는 실리카, 알루미나, TiO₂ 등의 다양한 지지체에 담지되어 사용되는데, VOC의 흡착제로 사용되는 제올라이트는 귀금속 촉매의 지지체로서도 우수한 특성을 나타낸다[11]. 따라서 기존의 제올라이트 허니컴 로터에 귀금속 촉매를 담지하여 연소촉매의 특성을 부여하면 흡착·농축과 촉매연소 기능을 일체화시킨 흡착로터 시스템을 실현할 수 있을 것으로 사료된다. 본 연구에서는 허니컴 형태로 성형되기 전 단계의 제올라이트 함유 세라믹 종이(zeolite sheet)를 지지체로 사용한 Pt 촉매를 제조하여 톨루엔 연소촉매 활성을 검토하였으며, γ -Al₂O₃ 및 cordierite honeycomb을 지지체로 사용한 촉매를 제조하여 지지체에 따른 차이를 비교하였다.

† 교신저자 (e-mail: jbkim@hoseo.edu)

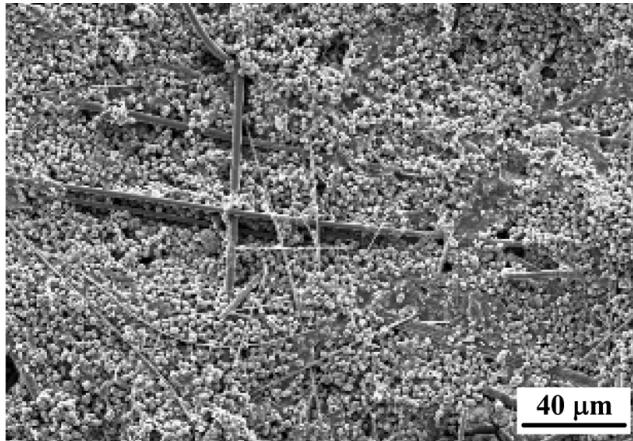


Figure 1. SEM image of surface morphology of zeolite sheet used as catalyst support.

한편 Pt 촉매의 분산도 및 내구성을 향상시키기 위하여 촉매 담지 과정에서 NH₃-H₂O (AW) 증기 처리[14,15]를 실시한 효과를 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매 제조

ZSM-5 (UOP, Hisiv-3000)를 중량비로 약 50 wt% 함유하는 zeolite sheet를 문헌[13]의 방법으로 제조하였으며, 허니컴 형태로 성형되기 전 단계의 zeolite sheet를 Pt 촉매 지지체로 사용하였다. 한편, 8~12 mesh 크기의 상용 γ -Al₂O₃ granules 및 셀 수 400 cpsi (cell per square inch)의 cordierite honeycomb을 지지체로 사용한 Pt 촉매를 제조하여 톨루엔 연소 특성을 zeolite sheet 지지체와 비교하였다. Zeolite Sheet는 평평한 종이 형태이기 때문에 반응기에 충진할 때 허니컴과 유사한 형태로 공극을 만들어 주기 위하여 3 × 3 mm 크기로 오려 가운데를 반으로 접어서 사용하였다. 본 연구에 사용된 zeolite sheet의 표면 형상을 관찰한 SEM 사진을 Figure 1에 나타냈다.

Pt 담지는 일반적인 함침법과 흡착법(Pt 수용액에 일정 시간 담근 후에 건져서 건조하는 방법)을 이용하였다. 함침법의 경우, 일정량의 지지체에 대하여 Pt의 담지량이 0.1~10.0 (wt%)의 비율이 되도록 1~2 mL의 중류수에 tetraammineplatinum (II) chloride를 녹인 수용액을 넣고 60 °C에서 용액을 증발시켜 Pt를 담지하였다. 흡착법의 경우, 0.01~0.3 M의 tetraammineplatinum (II) chloride 수용액 50 mL가 들어있는 비이커에 0.6~0.7 g의 zeolite sheet를 상온에서 30 min간 담근 후 꺼내어 공기 분위기에서 60 °C에서 건조하였다. 같은 조작을 1~7 회 반복하여 Pt 담지량을 조절하였다.

Pt 촉매의 분산도를 향상시키기 위한 NH₃-H₂O 증기 처리는 Pt 담지 후 60 °C에서 건조된 zeolite sheet를 암모니아수(25 wt% NH₃)가 담겨 있는 밀폐용기에 암모니아수와 직접 접촉하지 않도록 넣고 상온에서 30 min간 NH₃-H₂O 증기와 접촉시킨 후에 60 °C 공기 중에서 건조하였다.

Pt 담지 또는 NH₃-H₂O 증기 처리 후의 촉매는 공기 분위기에서 400 °C까지 5 °C/min으로 승온하고 400 °C에서 2 h 유지하는 조건으로 소성하였다. 소성 후의 촉매는 반응 전에 5 vol%의 H₂ (N₂ balance) 가스를 흘려보내면서 400 °C까지 5 °C/min으로 승온하고 400 °C에서 1 h 유지하여 환원 처리를 하였다.

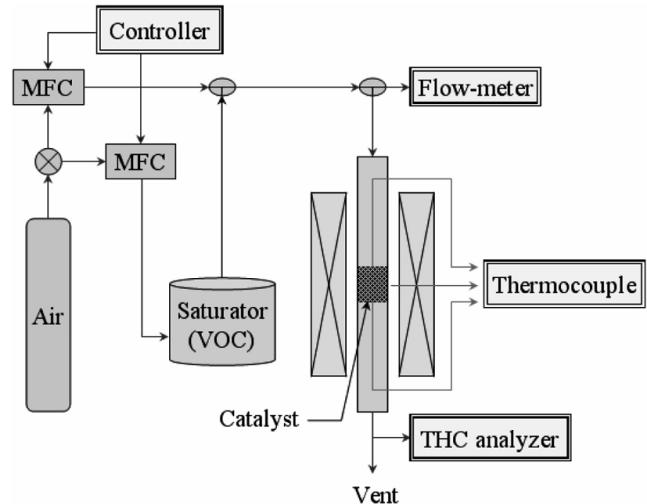


Figure 2. Schematic diagram of toluene combustion reaction apparatus.

2.2. 톨루엔 연소반응 및 분석

톨루엔 연소반응 실험에는 Figure 2에 나타낸 것과 같은 실험 장치를 사용하였다. 톨루엔을 얼음물에 담근 포화기에 주입하고 포화기를 통과하는 흐름과 bypass 흐름의 유량을 조절하여 톨루엔의 농도를 약 270 ppm (THC 농도로 약 1800~2000 ppm)으로 조절하였다. 촉매는 반응기 중심부에 1 mL를 충전하였으며, 총 공간유속(SV, space velocity)은 10000~100000 h⁻¹, 반응온도는 100~450 °C 범위에서 50 °C 단위로 승온하여 연소 반응 실험을 실시하였다. 승온 시에는 톨루엔의 공급을 멎추고 공기만을 공급하였다. 각 반응온도에서 반응ガ스 공급시작 후 충분히 정상상태에 도달한 후(약 10 min 이후)에 THC 분석기 (OkHwang Science, THC 550)에 의해 출구 THC 농도를 측정하여 입구 THC 농도와 출구 THC 농도의 차이를 입구 THC 농도로 나눈 값을 백분율로 하여 톨루엔의 전환율을 계산했다. 투과전자현미경(TEM; JEOL, JEM-2100F)을 사용하여 Pt 촉매 입자의 크기 및 형태를 관찰하였다. 지지체의 BET 표면적 측정에는 Micromeritics사의 ASAP 2020 모델을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지지체의 영향

Zeolite sheet, 8~12 mesh 크기의 γ -Al₂O₃ granules 및 셀 수 400 cpsi (cell per square inch)의 cordierite honeycomb을 지지체로 사용하여 함침법으로 0.5 wt%의 Pt를 담지한 촉매의 톨루엔 연소반응 결과를 Figure 3에 나타냈다. 같은 중량비로 Pt를 담지한 세 종류의 촉매가 모두 유사한 결과를 나타냈다. 그러나 본 연구에서는 촉매의 충진 부피를 1 mL로 일정하게 설정하고 있으며 지지체의 중량에 큰 차이가 있기 때문에 실제로 담지된 Pt의 양에도 차이가 있다. 충진 부피 1.0 mL의 평균 질량은 zeolite sheet 0.11 g, cordierite honeycomb 0.61 g, γ -Al₂O₃ 1.95 g로 cordierite honeycomb과 γ -Al₂O₃는 각각 zeolite sheet의 약 5.5배와 18배 정도 더 무겁기 때문에 촉매의 충진 부피를 기준으로 하면 실제 Pt의 사용량은 지지체의 질량비와 동일한 차이가 있다. 따라서 부피비로 Pt의 담지량이 동일할 경우에는 zeolite sheet가 지지체로서 우수한 성능을 가지고 있는 것으로 추측할 수 있다. 이를 증명하기 위하여 1.0 wt% Pt/zeolite sheet 촉매 1.0 mL와 동일한 Pt

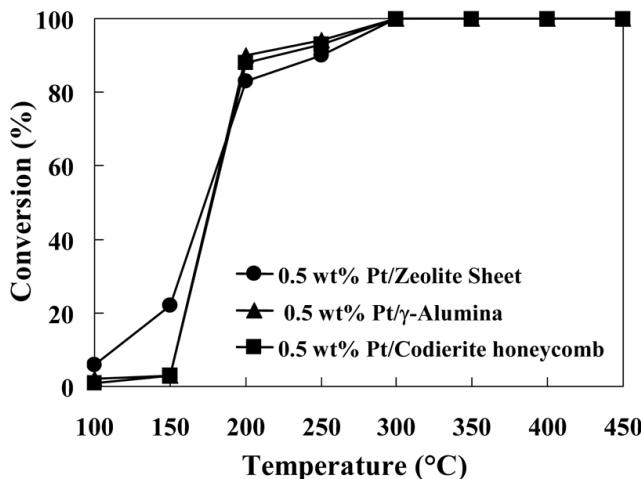


Figure 3. Toluene combustion performances of 0.5 wt% Pt catalysts loaded on various supports (reaction conditions : SV = 50000 h⁻¹, toluene concentration = 270 ppm).

담지량을 가지는 0.18 wt% Pt/cordierite honeycomb, 0.056 wt% Pt/γ-Al₂O₃ 촉매를 제조하여 툴루엔 연소반응 특성을 비교한 결과를 Figure 4에 나타냈다. Cordierite honeycomb과 γ-Al₂O₃를 지지체로 사용한 경우에는 거의 유사한 결과를 나타냈지만, zeolite sheet를 지지체로 사용한 경우에는 50 °C 이상 낮은 온도인 250 °C에서 툴루엔 연소반응 전환율을 100%의 결과를 나타냈다. 본 연구에 사용된 지지체의 BET 표면적은 zeolite sheet 165 m²/g, cordierite honeycomb 15 m²/g, γ-Al₂O₃ 135 m²/g로 BET 표면적이 매우 작은 cordierite honeycomb의 경우에도 γ-Al₂O₃의 경우와 유사한 툴루엔 연소반응 활성을 나타내는 것으로 보아 BET 표면적과 툴루엔 연소반응 활성의 연관성은 높지 않은 것으로 사료된다. Cordierite honeycomb이나 γ-Al₂O₃의 경우 성형체의 강도를 유지하기 위하여 밀도가 높고 표면이 비교적 매끄럽게 성형되어 있기 때문에 지지체의 무게에 비하여 외부에 노출된 표면적이 매우 작다. 이와 같은 지지체의 경우 함침법에 의하여 담지되는 Pt 입자는 대부분 외부 표면에 담지되므로 균일하게 분산되기 어려운 점이 있지만, zeolite sheet의 경우에는 상대적으로 외부 표면적이 크고 Figure 1에 나타낸 바와 같이 제올라이트 입자 사이의 공간 등이 많기 때문에 Pt 입자의 분산성을 높이는 데에 유리한 것으로 사료된다.

3.2. 함침법으로 제조된 Pt/zeolite Sheet 촉매의 툴루엔 연소 특성

Cordierite honeycomb이나 γ-Al₂O₃ 지지체의 경우에는 0.5 wt% 이상의 Pt를 담지하여도 툴루엔 연소 성능 향상에 효과가 없거나 오히려 활성이 저하되는 결과를 나타냈다. 그러나 Figure 5에 나타낸 바와 같이 zeolite sheet의 경우에는 Pt 담지량을 5.0 wt%까지 늘리면 150 °C에서 99% 이상의 전환율을 나타낼 정도로 촉매 활성이 높아졌다. Figure 5에는 나타내지는 않았지만, 10 wt%에서는 5.0 wt%의 경우보다 오히려 활성이 약간 저하되는 결과를 나타냈다.

본 연구에서 고려하고 있는 흡착로터의 경우 전체 부피의 약 1/10에 해당되는 재생 구역에 유입되는 공기의 온도를 약 250~300 °C로 유지하는 시스템이 고려되고 있다[13]. 따라서 Pt 담지량은 250 °C에서 100% 연소가 이루어지는 1.0 wt%가 적절한 수준이 될 것으로 사료된다. 한편, 흡착로터의 재생과 촉매연소를 연결하여 수행하는 시스템을 고려할 경우 재생공기의 유량에 따라 촉매 층의 부피를 최소화 할 필요가 있다. Figure 6에는 1.0 wt% Pt/zeolite sheet 촉매에서 툴루

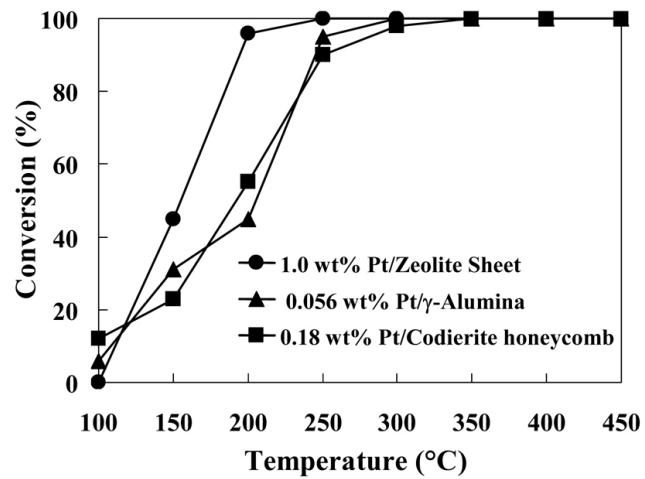


Figure 4. Toluene combustion reaction over Pt catalysts with same amount of Pt-loaded (1.1 mg/mL) on various supports by volumetric basis (reaction conditions : SV = 50000 h⁻¹, toluene concentration = 270 ppm).

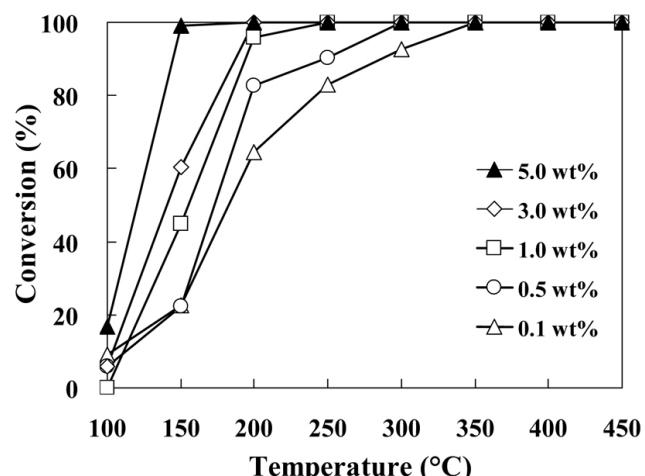


Figure 5. Effect of Pt-loaded amount on toluene combustion performance of Pt/zeolite sheet catalysts prepared by impregnation method (reaction conditions : SV = 50000 h⁻¹, toluene concentration = 270 ppm).

엔의 연소반응에 대한 SV의 영향을 나타냈다. SV가 증가할수록 툴루엔의 전환율이 저하되었지만 SV 100000 h⁻¹의 조건에서도 250 °C에서 약 97%의 전환율을 나타냈다.

3.3. 흡착법으로 제조된 Pt/zeolite Sheet 촉매의 툴루엔 연소 특성

본 연구에서는 허니컴으로 성형되기 전의 zeolite sheet를 지지체로 사용했지만, 실제 공정에서는 허니컴 형태로 성형된 후에 Pt 담지 공정이 수행된다. 일반적인 함침법의 경우 담지시키려는 촉매성분의 양에 맞추어 용액을 제조하여 용액 전체를 서서히 건조시키지만, 대형 허니컴에 균일하게 함침하고 건조시키는 경우에는 촉매 제조 공정에 많은 불편이 예상된다. 본 연구에서는 일정 농도의 Pt 수용액에 일정 량의 허니컴을 일정 시간 동안 담근 후에 꺼내서 건조하는 방법으로 균일한 촉매를 제조하고자 하였다. Pt 담지 후에 남은 수용액은 농도를 조절하여 쉽게 재사용할 수 있으므로 대형 허니컴에 촉매성분을 담지시키는 데에 효율적인 방법으로 사료된다. 이 방법은 일반적인

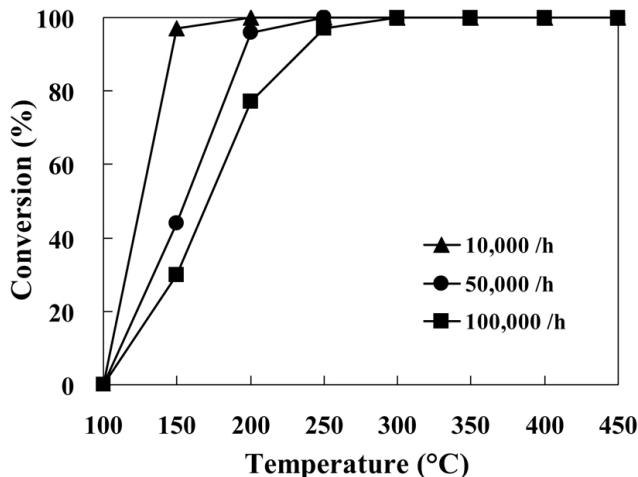


Figure 6. Effect of SV on toluene combustion reaction over 1.0 wt% Pt/zeolite sheet catalyst (toluene concentration = 270 ppm).

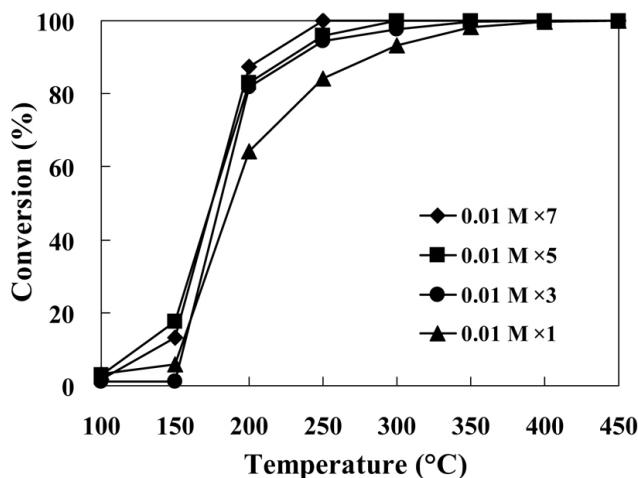


Figure 7. Toluene combustion performances of Pt/zeolite sheet catalysts prepared by adsorption method using 0.01 M Pt solution (reaction conditions : SV = 50000 h⁻¹, toluene concentration = 270 ppm).

함침법과 큰 차이는 없지만 용액을 완전히 증발시키지 않고 수용액 중에 녹아 있는 Pt 이온이 지지체에 흡착되어 담지되는 점을 구분하기 위하여 흡착법이라고 명명하였다. Figure 7에 0.01 M의 Pt 수용액을 사용하여 촉매를 제조한 경우, 촉매 담지 횟수가 툴루엔 연소반응 활성에 미치는 영향을 나타냈다. 촉매 담지를 약 7회의 실시한 경우에 함침법으로 제조된 1.0 wt% Pt/zeolite sheet 촉매와 유사한 결과를 나타냈다. 이와 같이 담지 횟수가 너무 많은 경우에는 공정상의 번거로움 외에 허나컴 구조의 강도 저하 등의 문제도 있으므로 담지횟수를 줄일 필요가 있다. Pt 수용액의 농도를 0.1 M로 10배 증가시킨 경우의 결과를 Figure 8에 나타냈다. 이 경우에는 약 3회 담지시킨 결과 250 °C에서 100%의 전환율로 함침법으로 제조된 1.0 wt% Pt/zeolite sheet 촉매와 동등한 결과를 나타냈다. 이 촉매의 실제 Pt 담지량을 ICP (Varian, Vista)로 분석한 결과 약 1.2 wt%의 Pt가 담지되어 있었다.

3.4. NH₃-H₂O (AW) 증기 처리의 영향

NH₃-H₂O 증기 처리[14,15] 또는 H₂O-H₂ 전처리[9]에 의하여 금속 촉매의 분산도 및 안정성이 향상된다는 연구 결과가 보고되었다. 본

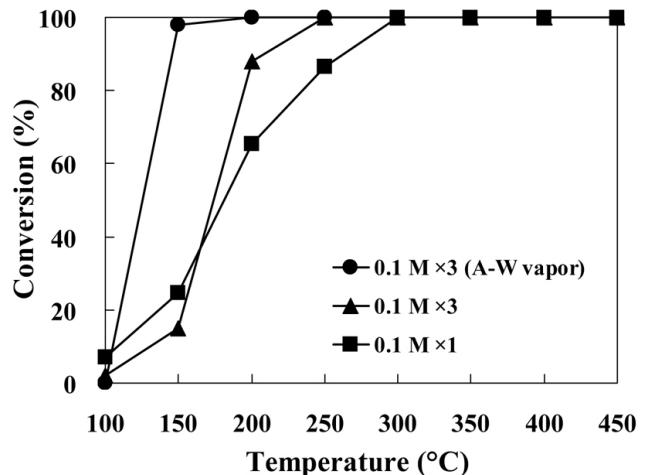
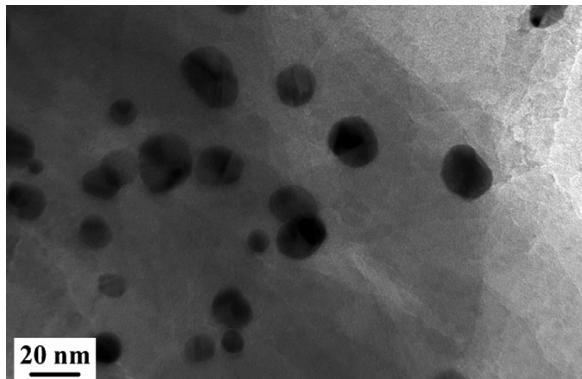
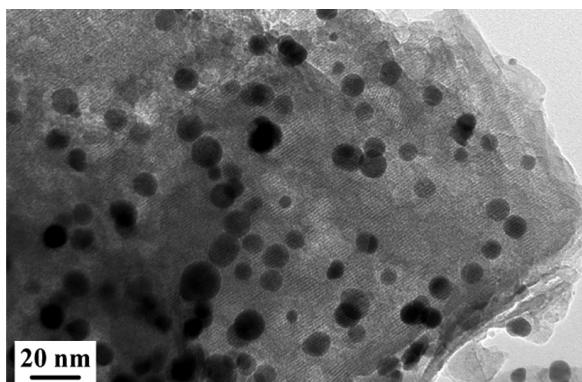


Figure 8. NH₃-H₂O (A-W) vapor treatment effect and toluene combustion performances of Pt/zeolite sheet catalysts prepared by adsorption method using 0.1 M Pt solution (reaction conditions : SV = 50000 h⁻¹, toluene concentration = 270 ppm).



(a) 0.1 M × 3 times



(b) 0.1 M × 3 times (A-W vapor)

Figure 9. TEM images of Pt/zeolite sheet catalysts prepared by (a) 3 times immersion in 0.1 M Pt solution and (b) NH₃-H₂O (A-W) vapor treatment.

연구에서는 Pt 담지 후에 상온에서 NH₃-H₂O 증기 처리를 수행하여 소성 및 환원 처리 과정에서 일어나는 Pt 성분의 응집을 억제하고자 하였다. 0.1 M Pt 수용액으로 3회 담지한 촉매에 대하여 NH₃-H₂O 증기 처리를 한 경우의 결과를 Figure 8에 나타냈다. NH₃-H₂O 증기 처

리에 의하여 툴루엔 연소 반응 활성이 크게 증가하여 150 °C에서 98%의 전환율을 타나냈다. 이것은 Figure 5의 함침법에 의해 제조된 촉매와 비교하면 거의 5.0 wt%의 Pt가 담지된 촉매에 가까운 높은 활성을 나타낸 것이다. 이와 같은 성능 향상은 Pt 분산도의 향상에 의한 것으로 사료된다. 실제로 Figure 9에 나타낸 바와 같이 NH₃-H₂O 증기 처리 후의 촉매는 Pt 입자가 10 nm 이하의 크기로 작고 고르게 분산되어 있는 것이 확인되었다.

4. 결 론

VOC의 흡착·농축 장치에 사용되는 허니컴 로터에 연소 촉매 특성을 부여하기 위하여 Pt 촉매를 담지시킨 zeolite sheet 촉매를 제조하였다. Zeolite sheet 지지체에 담지된 Pt 촉매는 cordierite honeycomb이나 γ -Al₂O₃ 지지체에 비하여 높은 촉매 활성을 나타냈다. 함침법에 의하여 1.0 wt%의 Pt가 담지된 zeolite sheet 촉매는 250 °C에서 툴루엔 전환율 100%를 나타냈다. 흡착법으로 1.2 wt%의 Pt가 담지된 zeolite sheet 촉매의 경우 NH₃-H₂O 증기 처리에 의하여 Pt 입자의 분산도가 향상되었고 툴루엔 연소 반응 활성이 크게 증가하여 4배 이상의 Pt가 담지된 촉매와 비슷한 높은 활성을 나타냈다.

감 사

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(2008EID02P040000)입니다.

참 고 문 헌

- J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2165 (1987).
- R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young, and R. G. Lee, *J. Catal.*, **122**, 280 (1990).
- F. H. Riberio, M. Chow, and R. A. Dalla Betta, *J. Catal.*, **146**, 277 (1994).
- T. Maillet, C. Solleau, J. Barbier, and D. Duprez, *Appl. Catal. B*, **14**, 85 (1997).
- P. Gélin and M. Primet, *Appl. Catal. B*, **39**, 1 (2002).
- M.-W. Ryoo, S.-G. Chung, J.-H. Kim, Y. S. Song, and G. Seo, *Catal. Today*, **83**, 131 (2003).
- M. N. Padilla-Serrano, F. J. Maldonado-Hódar, and C. Moreno-Castilla, *Appl. Catal. B*, **61**, 253 (2005).
- H. S. Kim, T. W. Kim, H. L. Koh, S. H. Lee, and B. R. Min, *Appl. Catal. A*, **280**, 125 (2005).
- M.-C. Kim and S.-H. Ko, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 552 (2007).
- H. L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, R. Cousin, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, J.-M. Giraudon, and G. Leclercq, *Appl. Catal. B*, **70**, 377 (2007).
- J. M. Padilla, G. Del Angel, and J. Navarrete, *Catal. Today*, **133-135**, 541 (2008).
- T. Kuma, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**, 248 (1998).
- Y. J. Yoo, C. H. Cho, H. S. Kim, Y. S. Ahn, and G. E. Jang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 852 (2003).
- T. Inui, M. Suehiro, Y. Saita, T. Miyake, and Y. Takegami, *Appl. Catal.*, **2**, 389 (1982).
- T. Inui, K. Saigo, Y. Fujii, and K. Fujioka, *Catal. Today*, **26**, 295 (1995).