

ORIGINAL ARTICLE

전이금속을 함침한 γ - Al_2O_3 촉매의 Toluene 분해

최성우* · 이철규

계명대학교 환경과학과

Decomposition of Toluene by γ - Al_2O_3 Catalysts Impregnated with Transition Metal

Sung-Woo Choi*, Chul-Kyu Lee

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

Abstract

Alumina-supported catalysts containing different transition metals such as Cu, Cr, Mn, Zn, Co, W were investigated for their activity in the selective oxidation of toluene. Catalytic oxidation of toluene was investigated at atmospheric pressure in a fixed bed flow reactor system over transition metals with Al_2O_3 catalyst. The result showed the order of catalytic activities for the complete oxidation of toluene was $\text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{W} > \text{Zn}$ for 5wt.% transition metals/ Al_2O_3 . Mn/ Al_2O_3 catalysts containing different amount of Mn were characterized by X-ray diffraction spectroscopy for decision of loading amount of metal to alumina. 5 wt.%Mn/ Al_2O_3 catalyst exhibits the highest catalytic activity, over which the toluene conversion was up to 90% at a temperature of 289 °C.

Key words : Catalytic oxidation, Toluene, Manganese oxide

1. 서론

휘발성유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)은 높은 증기압을 가지고 있어 대기압 상태에서 쉽게 기화되는 물질이다(Kim 등, 2007). VOCs는 알코올, 에테르, 에스테르 방향족화합물, 염소화 탄화수소 및 황을 포함한 악취화합물을 포함하고 있으며(Khan 등, 2000) 광화학스모그 및 오존의 전구물질로 알려져 있다(Tidahy 등, 2007). 현재 VOC처리기술은 열소각, 촉매산화, 흡착, 흡수법이 있으며 이 중 촉매산화법은 낮은 온도에서 VOC를 제거할 수 있기 때문에 연료비 절감 및 소형화, 단순화의 장점을 가지고 있

다. 촉매 산화법은 Pt, Pd, Rh 등을 촉매로 사용되는 귀금속촉매와 Cu, Cr, Fe, Co 등의 전이금속류를 활용하고 있다.

귀금속 촉매에 대하여 Pamear와 Rao(2009)는 낮은 온도에서 안정성과 높은 활성도를 가지는 장점이 있다 하였고, Scire 등(2003)은 가격이 비싸고 피독물질인 염소에 대한 내구성이 떨어지며 VOC 산화 시 발생하는 다중방향족화합물의 생성하는 단점이 있다고 보고하였다. 반면에 전이금속 산화물은 귀금속보다 저비용이며 독성에 강한 장점이 있으며 Liotta 등(2009)의 연구와 같이 Pt/ Al_2O_3 촉매 보다 높은 활성을 보여주는 사례도 확인되었다. 또한 전이금속 산화물은 금

Received 4 December, 2012; Revised 22 March, 2013;

Accepted 17 April, 2013

*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

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

속의 함량이 많아 높은 표면 활성점을 가질 수 있어 VOCs 제거에 경제적이고 효과적인 촉매로서 많은 연구가 진행되고 있다.

산업공정에서는 대용량의 가스를 처리하기 때문에 촉매산화법을 응용하기 위해서 촉매는 압력강하를 견딜 수 있는 구조가 필요하기 때문에 대부분의 연구는 세라믹, 금속으로 만들어진 모노리스를 지지체로 사용하고 있다(Avila 등, 2005). 또한, 모노리스를 사용할 경우 적은 양의 촉매를 모노리스 구조체에 코팅하여 사용하기 때문에 촉매 사용량을 효율적으로 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다(Zhou 등 2008). Wang 등(2010)과 Sanz 등(2009)은 금속모노리스 촉매의 경우 세라믹 촉매에 비해 좋은 열전도성과 기계적 강도가 우수한 장점을 지니며, 높은 기하학적 표면적으로 인하여 물질전달 속도에 비하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 가격이 싸고 안정적이며, 비표면적이 크기 때문에 높은 공간속도를 요하는 가스 촉매에 많이 사용된다(Doggali 등, 2012).

따라서 본 연구에서는 휘발성 유기화합물 중 톨루엔을 대상으로 저온에서 산화반응에 활성이 높으며, 귀금속 촉매와 유사한 성능을 나타내는 촉매개발을 위해 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 지지체로 다양한 전이금속 촉매를 제조하였으며, 촉매물질의 특성 및 촉매 활성을 조사하였다.

2. 연구재료 및 방법

2.1. 연구재료

본 연구에서는 합침법을 이용하여 촉매를 제조하였다. 지지체는 표면적이 $155\text{ cm}^2/\text{g}$ 인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aldrich)를 사용하였고 전이금속으로 Cu, Cr, Mn, Zn, Co, W를 사용하였다. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 일정량의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 취하여 증류수에 녹인 후 약 70°C 로 유지된 진공 회전 증발기에서 수분을 제거한 후 120°C 의 건조기에서 24시간 완전 건조시켰다. 건조된 촉매는 전기로를 이용하여 500°C 의 공기하에서 4시간 소성하여 촉매를 제조하였다. Fig. 1은 전체적인 촉매 제조 공정을 간략히 나타내었다.

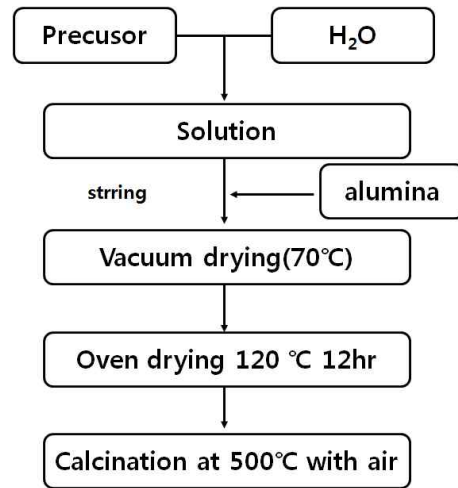


Fig. 1. Preparation Schematic of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.2. 연구방법

톨루엔 촉매 분해 반응은 U-type의 고정층 반응기에서 수행하였으며, 실험장치의 개략도는 Fig. 2와 같다. 모사가스의 농도를 설정하기 위하여 N_2 로 balance한 초고순도 Air(O_2 21%)와 톨루엔(200 ppm)을 사용하였고 MFC(Mass Flow Controller, BROOKS 5850E SERIES)로 유량을 조절하였다. 촉매층을 통과하는 가스는 혼합기를 거친 후 톨루엔 농도 100 ppm, 유량 100 ml/min의 조건으로 실험을 실시하였다. 온도는 160°C 에서 완전 분해되는 온도까지 20°C 간격으로 상승시켰으며 안정화시간을 고려하여 반응온도에 도달 후 30분이상의 안정화 단계를 거친 후 분석하였다. 톨루엔의 제거효율은 GC-FID(HP 6890A GC, Agilent)를 이용하였고, 길이 30 m, 직경이 0.25 mm, 두께 $0.25\ \mu\text{m}$ 인 컬럼을(DB-1, Agilent)을 사용하였다. 분석조건으로 오븐온도는 $70\sim 110^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며 50°C injector 온도와 280°C 의 detector 온도를 설정하였다. 촉매의 활성화를 평가하기 위해 Toluene 분해제거율은 식(1)과 같이 정의하였고, 이때 X_i 는 유입되는 톨루엔의 농도, X_{out} 은 반응기를 통과한 톨루엔의 농도를 의미한다.

$$\text{Removal rate (\%)} = \frac{X_i - X_{out}}{X_i} \times 100 (\%) \quad (1)$$

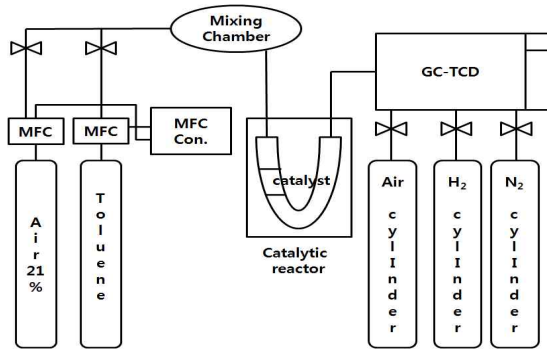


Fig. 2. Diagram of the experimental setup.

제조한 촉매의 물성조사는 XRD(X-ray diffraction, Philips, PRO-MPD), FE-SEM(Hitachi Co, S-4200), BET(Micromeritics Co, ASAP2400)을 사용하여 금속산화물의 촉매의 결정구조 및 금속산화물의 분산 정도와 비표면적을 측정하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전이금속별 톨루엔 분해반응

다양한 전이금속 산화물 촉매를 γ -Al₂O₃ 지지체에 5 wt.%가 되도록 함침법에 의해 촉매를 제조하여 분해반응 효율을 조사하였다. Fig. 3은 전이금속 산화물 촉매의 분해반응 효율을 반응온도별로 나타내었다. 톨루엔 산화반응은 반응온도에 따라 급격히 증가하였으며, 전형적인 S자형 그래프로 나타났었다. Duprat(2002)는 톨루엔 산화효율은 온도에 비례하여 증가하였으며, 이를 light-off curve로 설명하였다. light-off curve의 특성은 50%의 산화효율을 나타내는 온도인 T₅₀ 과 90%의 산화효율을 나타내는 온도인 T₉₀ 두 개의 변수로 나타낼 수 있다.

T₅₀은 기체상 반응물질에 의한 촉매활성도를 비교하여 촉매의 등급을 평가하는 지표이며, T₉₀은 촉매의 크기나 형상 및 기체반응물의 기체으로부터 촉매표면까지 물질 전달속도에 영향을 받는 인자이다. 특히 반응온도가 고온일 경우에는 온도증가에 비해 산화효율이 증대되지 않아서 light-off curve는 S자형의 곡선으로 나타나게 된다. Table 2에 T₅₀과 T₉₀값을 나타내었다. Fig. 3과 Table2에서 촉매활성도는 5 wt.% Mn > 5 wt.% Cu > 5 wt.% Cr > 5 wt.% Co > 5 wt.% W > 5

wt.% Zn 순으로 확인되었다. 5 wt.% Mn, 5 wt.% Cu, 5 wt.% Cr촉매는 300℃에서 90%이상의 산화 활성을 보여 활성이 우수한 촉매군으로 나타났다. 중간정도의 활성을 보이는 5 wt.% Co는 340℃에서 약 50%의 산화효율을 보였으며, 가장 낮은 활성을 보인 5 wt.% W, 5 wt.% Zn은 400℃에서 20%이하의 효율을 확인할 수 있었다. 특히 Mn의 경우 다른 전이금속촉매와 비교하였을 때 T₅₀은 239℃, T₉₀은 287℃로 300℃이하의 저온에서 90%이상의 효율을 보임으로써 톨루엔 산화반응에 가장 적합한 촉매로 사료되었다.

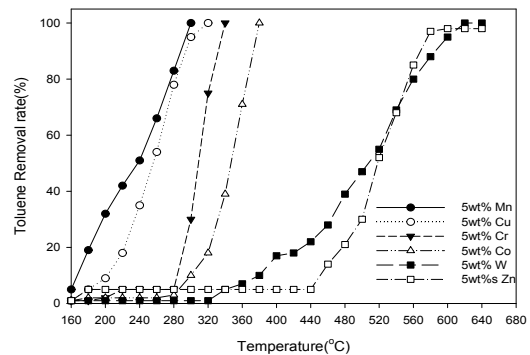


Fig. 3. Toluene removal rate as a function of temperature at the different loaded transition metals over γ -Al₂O₃.

Table 1. Light-off characteristics for the oxidation of toluene over transition metal oxide catalysts

Catalysts	T ₅₀ °C	T ₉₀ °C
Mn	239	287
Cu	267	308
Cr	309	331
Co	347	372
W	507	568
Zn	517	587

3.2. Mn-Al₂O₃의 톨루엔 분해반응

톨루엔 분해반응에 대하여 가장 우수한 활성을 보인 Mn산화물에 대하여 함침량을 각기 달리하여 활성의 변화를 살펴보았다. 지지체인 γ -Al₂O₃의 질량을 기준으로 5 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.% 세 가지 함량으로 하여 제조하였다. Fig. 4는 함침량에 따른 Mn/Al₂O₃의 톨루엔 분해결과를 나타내었다.

Fig. 4의 결과를 살펴보면, 함침량이 증가할수록 분해효율은 감소하였으며, 5 wt.% Mn/Al₂O₃와 10 wt.% Mn/Al₂O₃는 약 300°C에서, 15 wt.% Mn/Al₂O₃는 320°C에서 완전분해되었다. 또한 5 wt.% Mn/Al₂O₃의 T₅₀과 T₉₀은 235°C, 287°C이며 10 wt.% Mn/Al₂O₃는 260°C, 292°C로 반응온도와 톨루엔의 분해효율을 고려할 때 5 wt.% Mn/Al₂O₃이 가장 좋은 분해효율을 보여주었다. Lee 등(2012)의 연구에서는 활성알루미나에 팔라듐을 함침하여 톨루엔 분해실험을 실시하였고 그 결과 300°C에서 90%이상의 분해율을 확인하였다. 본 연구에서는 Lee 등(2012)의 연구결과 보다 촉매활성도는 낮았으나 톨루엔의 완전분해온도는 300°C로 유사한 결과를 보여주었다.

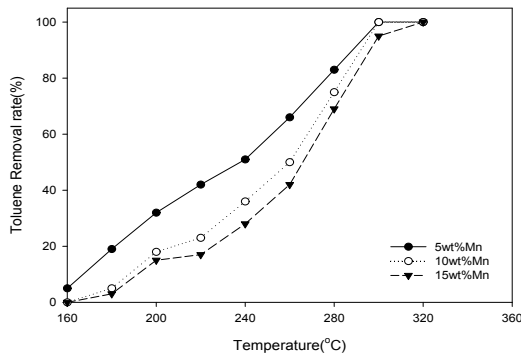


Fig. 4. Effect of manganese loading on activity of toluene oxidation with Mn- γ -Al₂O₃.

3.3. Mn-Al₂O₃의 TPR분석

촉매의 환원특성을 측정하기 위하여 H₂-TPR 실험을 수행하였다. 5 wt.% Mn/Al₂O₃의 경우 첫 번째 피크는 390°C에서 두 번째 피크는 470°C에서 관찰되었으며 10 wt.% Mn/Al₂O₃ 촉매는 420°C, 490°C에서 15 wt.% Mn/Al₂O₃ 촉매는 400°C와 510°C에서 각각 첫 번째 및 두 번째 환원피크가 나타났다. Panagiotis (2006) 등은 여러 담체에 망간산화물을 20% 담지하여 H₂-TPR 실험을 수행한 결과 300~375°C, 약 440°C에서 2개의 피크를 관찰하였고 온도에 따라 미치는 망간의 산화상태가 다르다고 보고하였다. 또한 저온의 환원피크의 경우 망간산화물에 의한 영향이 크며 고온의 피크는 고온의 환원피크는 망간산화물의 bulk

종의 영향이 크다고 하였다. 본 연구에서도 유사한 결과를 확인할 수 있었으며, Mn의 함량이 증가함에 따라 환원온도가 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 톨루엔 산화 반응 활성실험에서 우수한 산화율을 나타낸 5 wt.% Mn/Al₂O₃ 촉매가 먼저 환원되는 것을 관찰할 수 있었다.

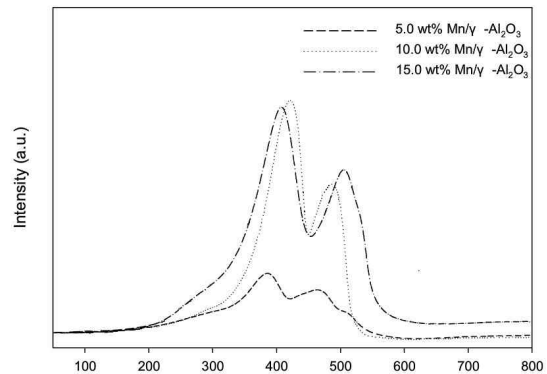


Fig 5. Mn-TPR profile for various γ -Al₂O₃ supported catalysts.

3.4. 표면분석결과

Table 2에는 제조된 Mn/Al₂O₃의 비표면적을 나타내었다. 측정결과를 보면 순수한 γ -Al₂O₃의 비표면적은 155.9 m²/g으로 Mn을 함침하기 전보다 높았으며, Mn의 함침량이 많아질수록 비표면적이 점차 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 함침 및 소성과정 중 γ -Al₂O₃의 세공이 채워지거나 막힘으로 인해 비표면적이 감소되었기 때문이다. Gulin Selda Pozan(2012)는 γ -Al₂O₃에 MnO₂를 함침하였으며 함침 결과 본 연구와 유사한 결과를 보여주었다. 함침량의 증가는 비표면적과 활성점의 변화를 주어 톨루엔 분해반응에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

Table 2. BET surface area of γ -Al₂O₃ catalysts with different Mn loading

Sample name	Specific surface area
γ -Al ₂ O ₃	155.9
5 wt.%Mn/Al ₂ O ₃	136.2
10 wt.%Mn/Al ₂ O ₃	127.2
15 wt.%Mn/Al ₂ O ₃	120.0

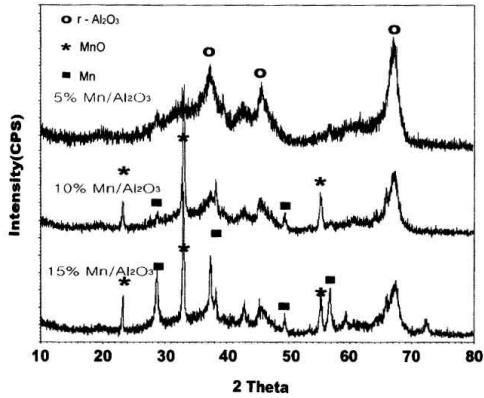


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 5 wt%, 10 wt%, 15wt%, Mn/Al₂O₃.

Mn의 함침량에 따른 촉매의 표면 결정구조를 알아보기 위해 XRD 분석을 수행하였으며, 결과를 Fig. 6

에 나타내었다. 10 wt.% Mn와 15 wt.% Mn의 경우 MnO와 Mn 결정피크가 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있다. MnO는 $2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 56^\circ$ 에서 회절피크가 확인되었고 $2\theta = 28^\circ, 37^\circ, 49^\circ, 58^\circ$ 에서는 Mn 회절 피크가 나타남을 확인할 수 있었다. 5 wt.% Mn의 경우 Mn입자가 고르게 분산되어 MnO의 피크가 Al₂O₃의 피크에 묻혀 뚜렷하게 나타나지 않은 것으로 사료된다. Centeno(2002)는 금속입자가 고르게 분포되었을 경우 금속의 피크가 뚜렷이 나타나지 않고 지지체의 피크에 묻혀버린다고 하였다. XRD 결과 Mn함량이 5 wt.% Mn의 경우 γ -Al₂O₃ 표면에 Mn입자가 가장 고르게 분산되어 있을 것으로 사료된다.

Fig. 7은 γ -Al₂O₃와 5 wt.%Mn/Al₂O₃, 10 wt.% Mn/Al₂O₃, 15 wt.%Mn/Al₂O₃촉매에 대한 표면의 변화를 FE-SEM을 통해 관찰한 결과이다. Fig. 7(a)는 γ

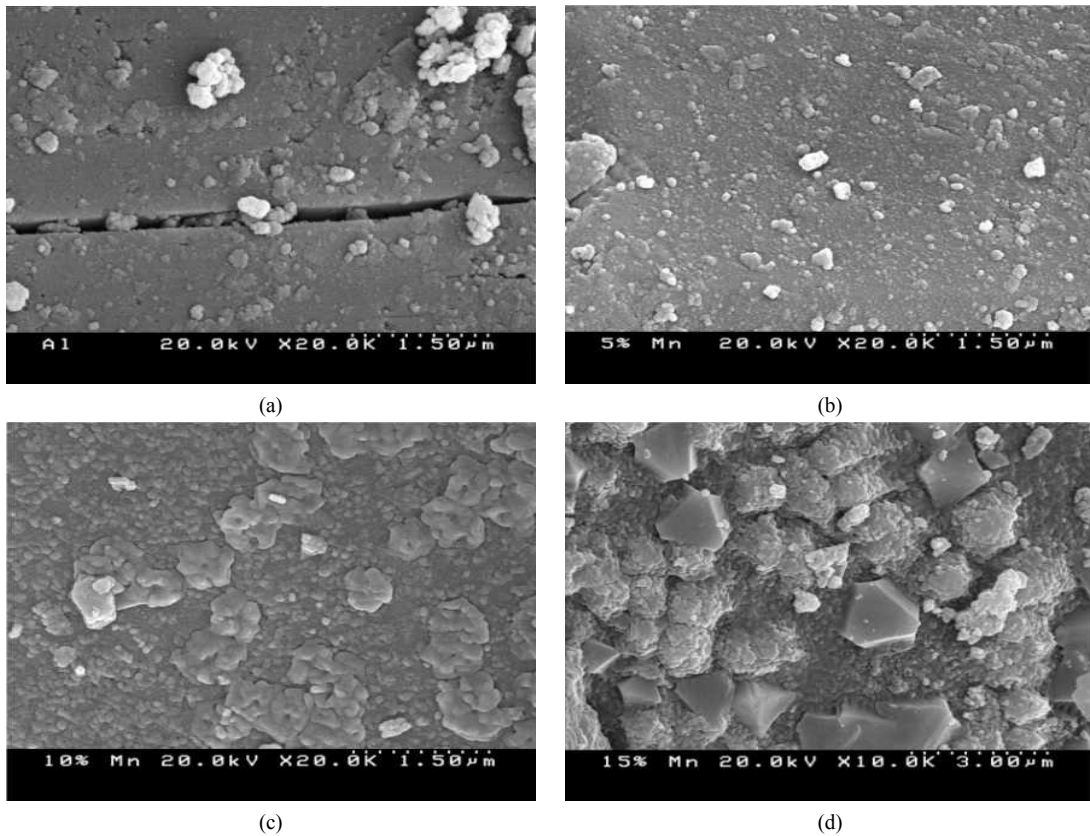


Fig. 7. FE-SEM photograph of transition metal catalysts (a) γ -Al₂O₃; (b) 5.0 wt.% Mn; (c) 10.0 wt.% Mn; (d) 15.0 wt.% Mn.

-Al₂O₃이며, 표면이 비교적 깨끗하고 미세한 공극을 확인할 수 있었다. Fig. 7(b)는 5 wt.%Mn/Al₂O₃으로 γ -Al₂O₃의 표면에 고르게 분포하고 있는 것으로 나타났다. Fig. 6(c)와 6(d)의 경우 5 wt.%Mn/Al₂O₃ 촉매에 비하여 망간이 큰 입자로 뭉쳐있는 것을 관측할 수 있었다. Fig. 7(c)는 10 wt.%Mn/Al₂O₃으로 망간입자의 뭉침현상인 cluster를 관측할 수 있었고 Fig. 7(d) 15 wt.%Mn/Al₂O₃에서는 island라 불리는 여러 개의 Mn결정을 확인할 수 있었다. Chon과 S대(2002)는 cluster와 island의 경우처럼 입자의 크기가 커지는 경우 촉매의 활성 저하를 가져오는 원인으로 보고하고 있다.

4. 결론

본 연구는 Mn, Cu, Cr, Co, W, Zn의 전이금속을 γ -Al₂O₃에 함침하여 최적의 활성도를 갖는 전이금속 산화물 촉매를 선정하고 톨루엔 분해효율을 평가하였으며, BET, XRD, FE-SEM 등의 표면분석을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

6가지의 전이금속을 5 wt.%로 촉매를 제조한 결과 Mn, Cu, Cr 촉매는 300 °C에서 90%이상의 분해효율을 보여 주었으며 촉매의 활성도는 Mn > Cu > Cr > Co > W > Zn 순으로 나타났다. Mn 함량에 따른 활성도 실험결과 5 wt.%Mn이 활성도가 가장 높았으며, 함침량에 상관없이 320 °C에서 완전분해를 확인할 수 있었다. BET 결과 함침량의 증가함에 따라 비표면적은 감소하였으며 XRD를 분석한 결과 함침량이 5 wt.%Mn인 경우 표면에 고르게 분포하였으며, 5 wt.%Mn 이상에서는 MnO, Mn의 결정이 뚜렷히 관측되었다. 또한 SEM 분석결과에서도 5 wt.%를 넘는 경우 금속의 뭉침현상 및 금속결정 덩어리를 확인할 수 있었다. 이와 같은 뭉침현상 및 금속결정 덩어리로 인한 활성점 감소로 전체의 활성을 저하시키는 것으로 사료된다.

본 연구는 전이금속별 톨루엔 분해특성평가를 통하여 Mn이 최적의 전이금속으로 선정되었고 함량별 실험을 실시하였다. 향후 Mn 산화물을 전이금속 및 귀금속과 혼합 제조한 촉매를 이용하여 톨루엔 분해를 위한 추가연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

참고 문헌

- Avila, P., Montes, M., Miro, E., 2005, Monolithic reactors for environmental applications: a review on preparation technologies, *Chem. Eng. J.* 10, 11-36.
- Centeno, M. A., Paulisb, M., Montes, M., Odriozola, J. A., 2002, Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.*, 234, 65-78.
- Chon H. Z., Seo, G., 2002, seoul, hanrimwon
- Doggali, P., Teraoka, Y., Mungse, P., Irfan K., Shah, S., Rayalu, Labhsetwar, N., 2012, Combustion of volatile organic compounds over Cu-Mn based mixed oxide type catalysts supported on mesoporous Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 358, 23-30.
- Gulin S. P., 2012, Effect of support on the catalytic activity of manganese oxide catalyts for toluene combustion, *Hazard. Mater.*, 221-222. 124-130.
- Khan, F. I., Ghoshal, A. K., 2000, Removal of volatile organic compounds from polluted air, *J. Loss Prevent. Proc.*, 13(6), 527-545.
- Kim, H. H., Ogata, A., Futamura, S., 2007, Complete oxidation of volatile organic compounds(VOCs) using plasma-driven catalysis and oxygen plasma, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* 1, 46-51.
- Lee, J. Y., Song, H. J., Lee, S. D., Kim, M. H., Jo Y. M., 2012, Catalytic Oxidation of Toluene over Pd-Activated Alumina Catalysts at Low Temperature, *J. of Korean Oil Chemist's Soc.*, 29(2), 339~347.
- Liotta, L. F., Ousmane, M., Carlo, G. D., Pantaleo, G., Deganello, G., Boreave, A., Giroir-Fendler, A., 2009, Combined effect of noble metals (Pd, Au) and support properties on HDS activity of Co/SiO₂ catalysts, *Chem. Phys.*, 114, 604-611.
- P. G. Smirniotics, P. M. Sreekanth, D. A. Pena, and R. G. Jenkins, 2006, Manganese oxide catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and SiO₂: a comparison for low temperature SCR of No with NH₃. *ind. eng. chme. res.* 45, 6436
- Parmar, G. R., Rao, N. N., 2009, Emerging control technologies for volatile organic compounds, *Rev. Environ. Sci. Technol.*(39), 41-78.
- Sanz, O., Martinez T, L. M., Echave, F. J., Dominguez, M. I., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Montes M.,

- 2009, Aluminium anodisation for Au-CeO₂/ Al₂O₃-Al monoliths preparation, Chem. Eng J., 151, 324-332.
- Scire S., Minico S., Crisafulli C., 2003, Pt catalysts supported on H-type zeolites for the catalytic combustion of chlorobenzene, Appl. Catal. B- Environ., Volume 45(2), 117-125.
- Tidahy, H. L., Siffert, S., Wyrwalski, F., Lamonier, J. F., Aboukais, A., 2007, catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation, Catal. Today., 119, 317-320.
- Wang, C., Wang, T., Maa, L., Gao, Y., Wu, C., 2010, Steam reforming of biomass raw fuel gas over NiO - MgO solid solution cordierite monolith catalyst, Energ. Convers. Manage., 51, 446-451.
- Zhou, L., Guo, Y., Zhang, Q., Yagi, M., Hatakeyama, J., Li, H., Chen, J., Sakurai, M., Kameyama, H., 2008, A novel catalyst with plate-type anodic alumina supports, Ni/NiAl₂O₄/ γ -Al₂O₃/alloy, for steam reforming of methane, Appl. Catal. A-Gen., 347, 200-207.