

ORIGINAL ARTICLE

## 백금 담지 촉매상에서 에탄올의 저온연소

김문현\*

대구대학교 공과대학 환경공학과

## Low-Temperature Combustion of Ethanol over Supported Platinum Catalysts

Moon Hyeon Kim\*

Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea

### Abstract

Combustion of ethanol (EtOH) at low temperatures has been studied using titania- and silica-supported platinum nanocrystallites with different sizes in a wide range of 1~25 nm, to see if EtOH can be used as a clean, alternative fuel, i.e., one that does not emit sulfur oxides, fine particulates and nitrogen oxides, and if the combustion flue gas can be used for directly heating the interior of greenhouses. The results of H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O titration on the supported Pt catalysts with no calcination indicate a metal dispersion of 0.97±0.1, corresponding to ca. 1.2 nm, while the calcination of 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> at 600 and 900°C gives the respective sizes of 13.7 and 24.6 nm when using X-ray diffraction technique, as expected. A comparison of EtOH combustion using Pt/TiO<sub>2</sub> and Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts with the same metal content, dispersion and nanoparticle size discloses that the former is better at all temperatures up to 200°C, suggesting that some acid sites can play a role for the combustion. There is a noticeable difference in the combustion characteristics of EtOH at 80~200°C between samples of 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> consisting of different metal particle sizes; the catalyst with larger platinum nanoparticles shows higher intrinsic activity. Besides the formation of CO<sub>2</sub>, low-temperature combustion of EtOH can lead to many other pathways that generate undesired byproducts, such as formaldehyde, acetaldehyde, acetic acid, diethyl ether, and ethylene, depending strongly on the catalyst and reaction conditions. A 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst with a Pt crystallite size of 24.6 nm shows stable performances in EtOH combustion at 120°C even for 12 h, regardless of the space velocity allowed.

**Key words** : Catalytic combustion, Ethanol (EtOH), Supported platinum catalysts, Particle size effect, Side reactions, Aldehydes

### 1. 서론

에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)은 화석연료의 대체연료로서 사용될 수 있을 뿐만 아니라 자동차 등의 연료원인 휘발유

나 경우에 일정량을 첨가함으로써 황산화물(SO<sub>x</sub>=SO<sub>2</sub>+SO<sub>3</sub>), 입자상물질(Particulate Matter, PM), 질소산화물(NO<sub>x</sub>=NO+NO<sub>2</sub>) 등과 같은 대기오염물질들의 배출농도를 낮춤과 동시에 온실가스 배출량을 현저히

Received 27 October, 2016; Revised 5 December, 2016;

Accepted 6 December, 2016

\*Corresponding author: Moon Hyeon Kim, Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea  
Phone: +82-53-850-6693  
E-mail: moonkim@daegu.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.

저감할 수 있다(Goldemberg, 2007; Sims et al., 2010). 현재 난방연료로 화석연료계인 경유, 중유, 등유 등과 같은 유류들이 널리 사용되고 있으나 대기오염물질들과 이산화탄소 배출량이 상대적으로 높다는 단점이 있다. 최근 한 현황조사에 의하면 과채류, 화훼류 등을 재배하는 시설재배하우스에서 겨울철 난방용으로 경유가 차지하는 비중은 92% 이상이었고 가온방식은 연료연소로부터 발생하는 연소가스를 닥트로 통과시키면서 시설재배하우스 내부의 공기를 가온하는 간접가온형으로 파악되었다(Kim et al., 2010). 이런 가온방식을 적용하는 주된 이유는 연소가스를 시설재배하우스 내부로 직접 인입하여 가온하는 직접가온식을 선택할 경우 높은 농도의 대기오염물질들이 작물생육에 악영향을 미칠 수 있기 때문이다.

석유계 유류 대신에 에탄올을 가온연료로 사용하는 경우에, 상대적으로 고위 발열량이 낮다는 단점은 있으나(경유와 에탄올의 고위 발열량은 각각 44.8과 29.9 MJ/kg) SO<sub>x</sub>와 PM은 전혀 배출되지 않으므로 이들에 의한 영향은 배제할 수 있다. 따라서, 에탄올 연소공정에서 발생할 수 있는 NO<sub>x</sub>의 농도를 대기환경에 존재하는 배경농도 수준으로 억제할 수 있다면 에탄올 연소로부터 발생된 연소가스로 시설재배하우스 내부를 직접적으로 가온할 수도 있다. 에탄올에는 질소원이 없기 때문에 연료 NO<sub>x</sub>와 프롬프트 NO<sub>x</sub>는 생성될 수 없으므로, 에탄올 연소반응으로부터 생성될 수 있는 NO<sub>x</sub>는 열적 NO<sub>x</sub> 메카니즘만이 가능하다(Roy et al., 2009). 이런 NO<sub>x</sub>는 열역학적으로 1000℃ 이상에서 지배적으로 일어나기 때문에 연소온도를 가능한 한 낮게 유지한다면 이러한 NO<sub>x</sub> 생성을 억제할 수 있다. 직접가온식 연료원으로 에탄올을 기존의 점화식 화염연소법으로 연소시킬 경우, 400~850℃에서도 다량의 포름알데히드(HCHO), 아세트알데히드(CH<sub>3</sub>CHO) 등이 발생될 수 있다(Herrmann et al., 2014).

비교적 고온의 연소조건에서도 다량으로 나타나는 알데히드류의 생성을 억제하고 NO<sub>x</sub> 발생을 최소화할 수 있는 하나의 대안은 저온 촉매연소법을 적용하는 것이다. 촉매연소기술은 낮은 연소실과 높은 연료 사용효율에 더하여 에탄올과 같은 알코올의 연소가스 내에 존재하는 이산화탄소를 작물들의 성장촉진제로 직

접 이용할 수 있는 장점도 있다. 지금까지의 많은 에탄올 촉매연소 연구들은 주로 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC) 중의 하나로서 이의 효율적인 제거를 위해 수행되어왔고(O'Malley and Hodnett, 1999; Santos et al., 2010), 연료로서 에탄올의 촉매연소기술은 바이오에탄올이 부각된 이후에 주목받기 시작했다(Deng et al., 2015). β-제올라이트, 모더나이트(mordenite), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub>에 담지된 0.5~2.1% Pt 촉매상에서 에탄올, 톨루엔(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) 등 총 11종의 VOC 혼합물을 이용하여 각각의 산화활성을 연구한 바에 의하면(O'Malley and Hodnett, 1999), 에탄올은 126~165℃에서 완전산화될 수 있었다(촉매의 종류와 Pt 함량에 의존). TiO<sub>2</sub>에 담지된 1% 귀금속(Pt, Pd, Ir, Rh, Au) 촉매상에서 VOC(에탄올+톨루엔)의 제거성능을 조사하였을 때 이산화탄소로의 100% 전환율을 나타내는 온도(260~380℃)는 촉매 성분과 제조법에 따라 달라졌다(Santos et al., 2010). Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 에탄올의 연소성능은 산소농도에 따라 영향을 받았는데, 과잉산소 조건에서는 일산화탄소, 파라핀, 올레핀, 수소와 같은 부산물들은 관찰되지 않았다(Behrens et al., 2010).

기존의 연구들에 기초할 때, 에탄올을 저온에서 완전산화시키기 위한 연소촉매로 Pt와 같은 귀금속 성분의 분산도와 입자크기, 담지체의 표면 산특성, 반응 부산물들의 생성과 그 수준 등을 고려할 필요성이 있다. 본 연구에서는 앞에서 기술하였듯이 에탄올 연소반응에서 NO<sub>x</sub> 발생을 최소화하고 연소가스를 직접가온 목적으로 사용할 수 있도록 가능한 한 저온 연소영역에서 알데히드류 등의 부산물 생성을 억제할 수 있는 촉매의 물리적 특성, 연소 조건 등에 초점을 두었다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. Pt 담지 촉매제조

각기 다른 비표면적(specific surface area, SA)을 갖는 TiO<sub>2</sub> (Millennium Chemicals, SA=250 m<sup>2</sup>/g)와 SiO<sub>2</sub> (Zeolyst International, SA=365 m<sup>2</sup>/g)에 Pt 전구물질을 분산시키는 방법으로는 이온교환법(ion exchange)을 적용하였다. 촉매제조에 앞서, 담지체들은 21% O<sub>2</sub>

(Praxair, 99.999%)과 79% N<sub>2</sub> (Praxair, 99.999%)로 이루어진 총유량 200 cm<sup>3</sup>/min의 흐름으로 500℃에서 4시간 동안 소성되었다. Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하기 위한 과정들을 살펴보면, 3차 증류수에 원하는 양의 TiO<sub>2</sub>를 넣고 충분히 교반한 후 NH<sub>4</sub>OH (Aldrich, 28.0~30.0%)를 소량씩 여러 번 첨가해 pH=10.3으로 조절한 다음 Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O (Aldrich, 99.995%)를 3차 증류수에 녹인 Pt 전구체 용액을 서서히 부가하였다. 충분한 시간 동안 교반한 후 여과과정을 거치고 110℃에서 12시간 정도 건조하였다. 담지체로 SiO<sub>2</sub>를 사용하는 경우에도 유사한 이온교환 절차에 따라 Pt 함량이 서로 다른 두 종류의 Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였고, 이때 pH는 9.8로 유지하였다. Pt 담지촉매를 제조하는 방법은 타 선행연구들에서 상세히 설명되어져 있다(Kim et al., 2001, 2002; Yang and Kim, 2006; Kim and Kim, 2013). 제조된 촉매들의 Pt 함량은 유도결합플라즈마법(inductively-coupled plasma)으로 결정되었는데, Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매 내에 존재한 Pt의 함량은 1.21%였으며, 두 종류의 Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매들이 갖는 Pt 함량은 각각 1.20과 0.65%였다.

입자크기가 서로 다른 Pt 촉매를 얻기 위하여, 제조된 촉매들 중에서 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매를 600과 900℃에서 각각 4시간씩 소성하였다. 이때 소성온도를 제외한 모든 조건들은 촉매제조를 위해 수행한 담지체 소성 시의 조건들과 동일하였다. 여기서, Pt/SiO<sub>2</sub>를 가지고 Pt의 입자크기 변화를 유도한 이유는 고온에서 소결을 통해 입자크기를 증가시킬 때 Pt/TiO<sub>2</sub>의 경우 TiO<sub>x</sub>에 의한 Pt의 덮힘현상이 일어나기 때문이다 (Tauster et al., 1981; Krishna and Bell, 1997; Benvenutti et al., 1999).

## 2.2. H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O titration에 의한 H<sub>2</sub> 등온흡착

Pt/TiO<sub>2</sub> 및 Pt/SiO<sub>2</sub>의 H<sub>2</sub> 흡착량은 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O titration 기법으로 결정하였다(Kim et al., 2001, 2002). 약 0.5 g의 촉매를 흡착셀에 넣고 200 cm<sup>3</sup>/min의 N<sub>2</sub> (Praxair, 99.999%) 흐름 내에서 5℃/min의 승온속도로 400℃에 도달해 1시간 동안 정치한 후 동일한 유량의 H<sub>2</sub> (Praxair, 99.999%) 흐름 내에서 1시간 동안 환원시켰다. 375℃로 내린 후 N<sub>2</sub> 흐름으로 변경하여 30분 동안 퍼지하고, 90℃에서 10% N<sub>2</sub>O (Scott Specialty

Gases, 99.999%)와 30분간 반응시켰다. 이와 같은 N<sub>2</sub>O 해리흡착 후에 90℃에서 N<sub>2</sub> 흐름으로 30분 동안 퍼지한 다음 25℃에서 H<sub>2</sub> titration을 수행하였다. 20~400 Torr H<sub>2</sub> 압력에서 얻어진 등온흡착곡선에서 선형성을 나타내는 영역에서 P=0로 외삽하여 촉매들의 H<sub>2</sub> 흡착량을 결정하였다(Benson and Boudart, 1965; Wilson and Hall, 1970). 사용된 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>는 수분 및 산소 트랩(Alltech Assoc.)을 통과시켜 H<sub>2</sub>O와 O<sub>2</sub>를 충분히 제거하였으며, N<sub>2</sub>O는 수분 트랩만을 사용하였다. 모든 기체들의 유량은 질량유량제어기(Mass Flow Controller, MFC, Brooks Model 5850E)로 제어되었다.

## 2.3. 엑스선회절(X-ray diffraction, XRD) 측정

비교적 Pt의 입자크기가 클 것으로 예상되는 고온 소성 Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매들의 입자크기는 XRD 측정을 통해 결정되었다. 각 촉매의 XRD 패턴은 엑스선회절기(Rigaku, Model D/MAX2500PC)을 이용하여 측정되었는데, 엑스선 복사원은 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å)를 사용하였고 엑스선 방출관에 가해진 전압과 전류는 각각 40 kV와 20 mA였다.

약 1.5 g의 촉매를 반응기에 넣은 후, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O titration을 위한 환원과정과 유사하게 전처리되었는데, 이때 차이점은 90℃에서의 N<sub>2</sub>O 해리흡착을 제외하고 실온까지 냉각시켜 passivation시킨 것이다. 이렇게 환원된 각 촉매를 석영셀에 넣고 0.2°/min의 스캔속도로 2 $\theta$ =10~80°에서 XRD 패턴을 수집하였다. 각 촉매에 대한 XRD 패턴에서 Pt (111) 결정면에 해당하는 2 $\theta$ =39.75°에서의 XRD 피크를 가지고 Scherrer-Warren 방정식을 이용하여 Pt의 입자크기를 결정하였다(Kim et al., 2002).

## 2.4. 촉매연소반응

Pt/TiO<sub>2</sub>와 Pt/SiO<sub>2</sub>의 에탄올 연소반응 활성을 시험하기에 앞서 전처리되었는데, 원하는 양의 촉매를 U자형 반응기에 넣고 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O titration을 위해 사용된 촉매 전처리 절차와 유사한 방법을 적용하였다. 다만, 전체 유량은 100 cm<sup>3</sup>/min를 사용하였고 375℃에서 퍼지한 후 원하는 반응온도로 냉각되었다.

20 cm<sup>3</sup>의 에탄올(Aldrich,  $\geq 99.5\%$ )을 30 $\pm$ 0.1℃로

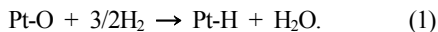
유지되는 saturator에서 bubbling한 다음 mixing chamber에서 N<sub>2</sub> 및 12% O<sub>2</sub>와 혼합되어 3% 에탄올을 함유하는 반응물(총유량=300~1,400 cm<sup>3</sup>/min)이 촉매 반응기를 통과하도록 하였다. 사용된 촉매량은 0.05~0.25 g이었으며, 공간속도로는 32,000~864,000 h<sup>-1</sup>에 해당한다. 각 기체의 유량은 MFC를 이용하여 독립적으로 제어되었다. 반응 전·후 에탄올 연소율과 반응 부산물들의 생성과 농도는 불꽃이온화검출기와 AT-1 (Alltech Assoc.) 칼럼이 장착된 가스크로마토그래피(Agilent 6890N)를 사용하여 온라인으로 분석되었다(Kim and Choo, 2007). 연소반응 동안에 반응 부산물들의 종류를 파악하기 위하여 HPR-20 QIC (Hiden Analytical Ltd.) 사극자질량분석기를 반응기 후단에 연결하여 연속적으로 모니터링하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Pt의 입자크기 결정

TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>에 이온교환법으로 담지된 Pt의 입자크기를 결정하기 위하여 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O titration 기법을 적용하였는데, Fig. 1은 400 °C에서 1시간 동안 환원된 1.21% Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서의 H<sub>2</sub> 등온흡착선을 보여주고 있다. 90 °C에서 N<sub>2</sub>O 직접분해반응을 수행한 후 실온에서 원하는 평형압력까지 H<sub>2</sub> 흡착을 실시하여 얻어진 총흡착량(total uptake)은 91.2 μmol/g이었다. 1차 등온흡착선("total"로 표기)을 진공수준이 10-8 Torr에 도달할 때까지 진공탈기한 다음 다시 H<sub>2</sub> 흡착을 수행하여 얻어진 2차 흡착곡선("reversible"로 표기)에서는 22 μmol/g 정도의 흡착량을 나타냈다. 이러한 결과는 1.21% Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매상에 H<sub>2</sub> 흡착은 높은 가역성을 가지고 있다는 것을 말해주고 있다.

Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O titration 반응을 수행하였을 때, 환원된 Pt 표면에서 일어나는 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Kim et al., 2001):



1차 흡착곡선에서 측정된 H<sub>2</sub> 흡착량과 반응 (1)에 기초하여 계산된 Pt의 분산도(dispersion, *D*)와 입자크기(*d<sub>p</sub>*) 간의 관계(*d<sub>p</sub>*=1.13/*D*)로부터(Vannice et al.,

1985; Kim et al., 2001), 1.21% Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매에 존재하는 Pt의 입자크기를 계산하였을 때 1.15 nm였고, 이는 Table 1에 수록되어 있다. 유사한 방법으로 400 °C에서 환원된 1.20% Pt/SiO<sub>2</sub> 및 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매상에서 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O titration를 각각 수행하여 1차와 2차 H<sub>2</sub> 등온흡착선을 얻은 후 전자로부터 결정된 총흡착량(각각 89.9와 49.3 μmol/g)을 가지고 동일한 방법으로 Pt의 입자크기들을 결정하였고 이 값들 또한 Table 1에 나타내었다.

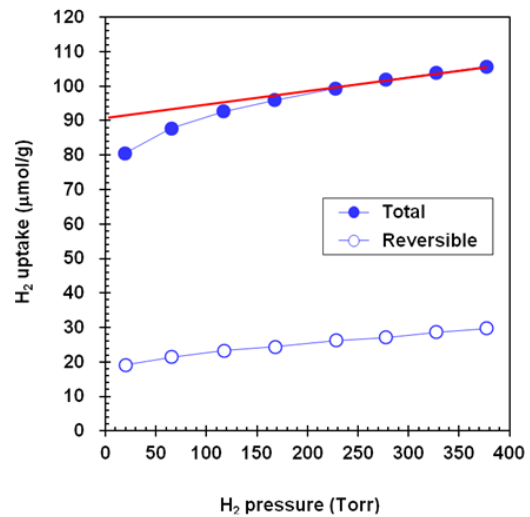


Fig. 1. H<sub>2</sub> adsorption isotherms on 1.21% Pt/TiO<sub>2</sub> after dissociative N<sub>2</sub>O adsorption at 90 °C.

600와 900 °C에서 소성한 후 환원된 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매의 경우, Pt의 입자크기는 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O titration과 XRD 측정 모두로부터 결정할 수 있으나 입자크기가 클 것으로 예상되기 때문에 XRD 측정을 통해 Pt의 입자크기를 계산할 수 있는데 이를 위해 얻어진 XRD 패턴은 Fig. 2에서 보여주고 있다. 고온소성 없이 400 °C에서 1시간 동안 환원된 경우에는 Pt (111) 결정면에 해당하는 XRD 피크(2θ=39.83°)가 관찰되지 않고 있는데(Fig. 2(a)), 이러한 결과는 XRD 기법으로 검출하기에는 SiO<sub>2</sub> 표면에 존재하는 Pt의 입자크기가 너무 작기 때문이고 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O titration 결과와 잘 일치한다(Kim et al., 2001).

**Table 1.** H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O titration at 25°C on Pt/TiO<sub>2</sub> and Pt/SiO<sub>2</sub> reduced at 400°C, and their dispersions and nanocrystallite sizes

Catalyst	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O uptake (μmol/g)	Dispersion <sup>a</sup>	Crystallite size, <i>d<sub>p</sub></i> (nm)	
			H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O titr. <sup>b</sup>	XRD
1.21% Pt/TiO <sub>2</sub>	91.2	0.983	1.15	-
1.20% Pt/SiO <sub>2</sub>	89.9	0.974	1.16	-
0.65% Pt/SiO <sub>2</sub>	49.3	0.991	1.14	nd
0.65% Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	-	0.082	-	13.7
0.65% Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	-	0.046	-	24.6

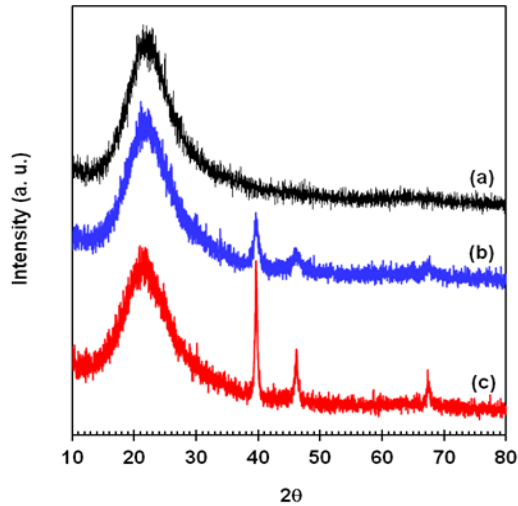
Note. "-" = no data; nd = not detected

<sup>a</sup> Assuming  $H_{\text{titr.}}/\text{Pt} = 1$

<sup>b</sup> Calculated using  $d_p$  (nm) =  $1.13/D$ , where  $D$  is  $H_{\text{titr.}}/\text{Pt}$

<sup>c</sup> Calcined at 600°C for 4 h in flowing air, prior to reducing it

<sup>d</sup> Calcined at 900°C for 4 h in flowing air, prior to reducing it



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns for 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> reduced at 400°C after: (a) no calcination; (b) and (c) the respective calcinations at 600 and 900°C for 4 h.

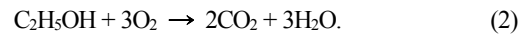
0.65% Pt/SiO<sub>2</sub>를 600°C에서 소성한 후 환원시킨 경우(Fig. 2(b)),  $2\theta=39.83^\circ$ 에서 Pt (111)에 해당하는 특성피크와 함께 (200)과 (220) 결정면에 의한  $46.16^\circ$ 와  $67.38^\circ$ 에서의 피크를 관찰할 수 있고(Umeda et al., 2010), 소성온도를 900°C로 증가시킴으로써 이들의 피크 세기도 증가함을 보여주고 있다(Fig. 2(c)). 이와 같은 현상은 소성온도의 증가에 따라 Pt의 입자크기가 증가하였음을 의미하고, 본 연구에서 의도하는 바와 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등과 같

은 담지체에 비해 상대적으로 비활성적 특성을 갖는 SiO<sub>2</sub> 표면에서 Pt의 입자크기를 달리하는 0.65% Pt 촉매를 성공적으로 얻을 수 있음을 잘 보여준다. Pt (111)에 의한 특성피크에 line broadening 기법이 반영된 Scherrer 방정식을 적용하여 이들의 Pt 입자크기를 결정하였는데, 600°C에서 소성된 경우에는 13.7 nm, 이보다 높은 900°C에서 소성되었을 때는 약 24.6 nm로 나타났다(Table 1). 이러한 결과들을 바탕으로 아래에서는 에탄올 연소반응에서 있어서 Pt의 입자크기에 따른 영향을 살펴보고자 한다.

### 3.2. 담지 Pt 촉매상에서 에탄올 연소반응

#### 3.2.1. Pt의 담지체 및 입자크기의 영향

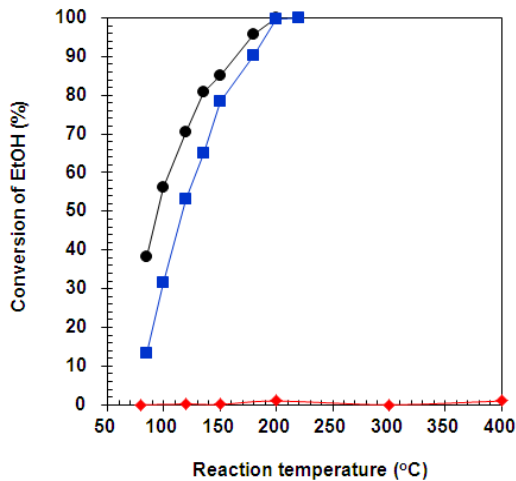
본 연구에서 목적반응으로 삼고 있는 에탄올의 완전연소는 아래의 반응으로 나타낼 수 있다:



공기를 운반기체와 연소반응에 요구되는 산소원으로 사용할 경우, 반응 (2)에 따라 에탄올의 완전연소에 요구되는 O<sub>2</sub>를 공급하기 위해서는 부피 기준으로 14.3의 이론 공연비(air-to-fuel ratio, AFR)를 충족시켜야 한다. 이와 같은 AFR에 상응하는 이론 에탄올 농도는 6.54%를 넘지 못한다. 본 연구에서는 이론 에탄올 농도의 1/2 정도에 해당하는 3%를 적용하였다.

Fig. 3은 동일한 Pt 함량과 입자크기를 갖는

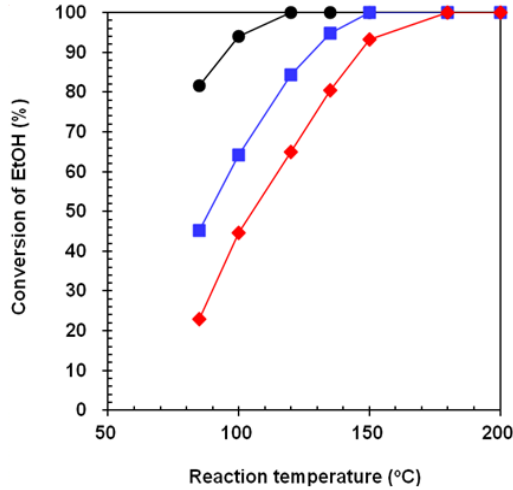
1.21% Pt/TiO<sub>2</sub>와 1.20% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매의 에탄올 연소 반응에 대한 활성을 보여주고 있다. 300 cm<sup>3</sup>/min의 유량에서 400°C까지 수행된 무촉매 에탄올 연소반응 결과에서 알 수 있듯이 촉매가 존재하지 않을 때 이 연소반응은 일어나지 않았다. 그러나, 80°C와 같은 저온이라고 할지라도 두 촉매 모두 매우 우수한 에탄올 연소활성을 나타낸다. TiO<sub>2</sub>에 담지된 Pt 촉매의 경우, 80°C에서도 38%의 에탄올 전환율을 보였으며, 반응온도의 증가와 함께 촉매활성은 증가하여 180°C에서 95% 이상의 전환율을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 높은 에탄올 산화활성을 갖는 것으로 보고된 MnO<sub>x</sub> (Peluso et al., 2008), MnO<sub>x</sub>-CuO<sub>x</sub> (Morales et al., 2006, 2009), CuO<sub>x</sub>-CoMgAl (Perez et al., 2011), Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Avgouropoulos et al., 2006) 계열 등의 촉매들에 비해 훨씬 더 우수한 연소효율을 달성할 수 있었다. 1.21% Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매에 비해, 1.20% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매상에서는 200°C 미만의 반응온도에서 5~25% 정도 더 낮은 반응활성이 관찰되었다. 이런 결과들은 담지체의 종류에 따라 에탄올 연소활성이 달라질 수 있음을 보여주고 있다.



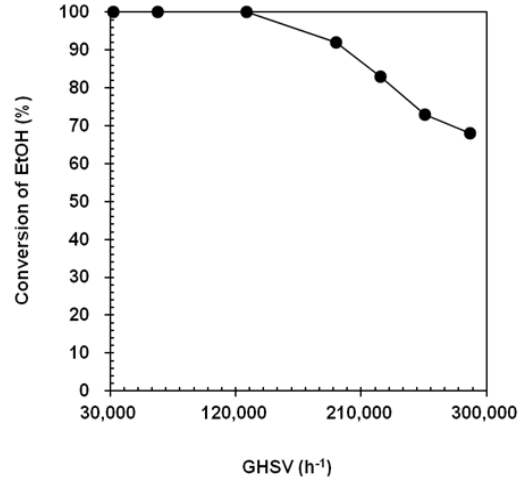
**Fig. 3.** Catalytic combustion of EtOH over (●) 1.21% Pt/TiO<sub>2</sub> and (■) 1.20% Pt/SiO<sub>2</sub> with the same Pt crystallite size near 1.15 nm, and with (◆) no catalyst. A high GHSV of 864,000 h<sup>-1</sup> was used for all experiments, except for the non-catalytic combustion at a total flow rate of 300 cm<sup>3</sup>/min.

앞서 논의되었듯이, Pt/TiO<sub>2</sub>와 Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매는 거의 동일한 Pt 함량을 가질 뿐만 아니라 Pt 입자크기와 분산도 또한 거의 같은 데도 불구하고(Table 1), 산화활성에 있어서 차이점을 보이는 것은 TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 표면특성에 따른 영향이 존재한다는 것을 시사하고 있고, 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 YSZ (Yttrium-Stabilized Zirconia)에 담지된 MnO<sub>x</sub> 촉매상에서 에탄올 연소반응(Trawczynski et al., 2005), SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 CeO<sub>2</sub>에 담지된 Pt 촉매상에서 아세트알데히드 연소반응(Mitsui et al., 2008), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 SnO<sub>2</sub>에 담지된 Pd 촉매상에서 메탄(CH<sub>4</sub>) 연소반응(Takeguchi et al., 2003) 등에서 보고된 바와 잘 일치한다. 본 연구에서 사용된 TiO<sub>2</sub>는 SiO<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 더 강한 산점(Lewis acid site)을 더 많이 보유하고 있으므로(Marczewski et al., 2004; Hensen et al., 2012), 이들이 연소반응에 기여한 것으로 보여진다. 담지체 표면의 산특성 차이로 인해 나타날 수 있는 가장 흔한 현상은 그 표면 위에 담지된 금속 및 이의 산화물의 분산도가 달라질 수 있다는 것인데, 본 연구에서 사용된 두 촉매 모두 동일한 Pt 함량 및 입자크기를 가지므로 이러한 가능성은 낮은 것으로 생각된다.

Fig. 4에서는 서로 다른 Pt 입자크기를 갖는 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub>의 에탄올 연소반응에 대한 촉매활성을 반응온도의 함수로 보여주고 있다. Pt의 입자크기가 1.14 nm일 때, 288,000 h<sup>-1</sup>의 공간속도와 85°C의 반응온도에서 82%의 에탄올 전환율을 나타냈으며, 120°C에서 100%에 도달하였다. 반면에, 이보다 Pt의 입자크기가 상대적으로 훨씬 큰 13.7과 24.6 nm로 이루어진 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매상에서 에탄올 연소활성은 저온영역에서 낮게 관찰되었고, 동일한 반응온도를 기준으로 할 때 이들 간에도 현저한 활성 차이를 보였다. 즉, Pt의 입자크기가 13.7 nm일 때, 85°C의 반응온도에서 45% 정도의 연소효율을 얻을 수 있었고, 100%의 연소성능을 위해서는 150°C의 반응온도가 요구되었다. 24.6 nm의 Pt 입자크기를 갖는 경우 100%의 에탄올 전환율은 180°C에 이르러서야 도달되었다. 이러한 결과들은 에탄올 연소반응이 Pt의 입자크기에 현저한 영향을 받는다는 것을 의미하며, 85°C에서 얻어진 연소



**Fig. 4.** Combustion of EtOH over 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> with different Pt crystallite sizes. Symbol: (●)  $d_p = 1.14$ , (■)  $d_p = 13.7$ , and (◆)  $d_p = 24.6$  nm. All these data were obtained at GHSV = 288,000 h<sup>-1</sup>.



**Fig. 5.** Combustion of EtOH over 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> with a  $d_p = 24.6$  nm as a function of GHSV. All these data were collected at 120°C.

활성, 반응조건, 분산도로부터 계산된 전환빈도 (turnover frequency, TOF)를 비교해 보면 24.6 nm의 Pt 입자크기를 갖는 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매의 TOF가 1.14 nm Pt로 이루어진 것보다 약 8배 정도 더 높았다. 이와 같은 의존성과 경향성은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 등에 담지된 Pt 촉매상에서 프로필렌(propylene), 톨루엔 등의 산화반응에서 보고된 결과와 잘 일치한다 (Denton et al., 2000; Radic et al., 2004; Liotta, 2010).

Pt 입자크기가 클수록 TOF 값은 훨씬 크지만 Fig. 4에서 보듯이 100%의 연소효율을 달성하기 위해서는 상대적으로 보다 고온이 요구되고 있다는 점이다. 본 연구에서는 연소가스를 직접 가온용으로 사용하고자 하는 데에 관심이 있으므로, 일반 산업현장에서 배출되는 VOC 제거를 목적으로 하는 촉매연소와는 달리 100% 미만의 연소효율은 의미가 없다. 또한 원하는 연소효율(100%)을 달성하면서도 해당 연소반응으로부터 생성될 수 있는 질소산화물의 농도를 연간 대기환경기준 이하(0.03 ppm)로 유지할 수 있어야 하므로 Pt 입자크기에 따른 연소활성의 변화에도 불구하고 가능한 한 저온에서 100%의 연소성능을 얻기 위해서는 Pt의 입자

크기가 작을수록 더 바람직할 수 있다.

### 3.2.2. 공간속도의 영향

120°C의 반응온도에서 24.6 nm의 Pt 입자크기를 갖는 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매의 에탄올 산화활성을 공간속도의 함수로 살펴보면, Fig. 5는 그 결과를 보여주고 있다. 이때, 에탄올 연소반응으로부터 생성되는 H<sub>2</sub>O는 SiO<sub>2</sub> 세공으로부터 원활하게 탈착될 수 있을 것이다. 32,000~128,000 h<sup>-1</sup>까지의 공간속도에서 100%의 에탄올 전환율을 얻을 수 있었고, 이보다 높은 공간속도(288,000 h<sup>-1</sup>)에서도 약 70% 정도의 에탄올 연소활성을 나타냈다. 100%의 연소성능을 담보할 수 있어야 하고, Fig. 1에 주어진 바와 같은 고함량의 Pt가 아닌 상대적으로 낮은 Pt 함량의 저비용 촉매를 에탄올 연소촉매로 고려할 경우 공간속도는 약 190,000 h<sup>-1</sup> 미만이 적합한 것으로 생각된다.

### 3.2.3. 반응 부산물의 종류와 생성수준

저온 촉매연소에서 발생한 연소가스를 직접 가온용으로 이용하려면 연소반응에서 생성되는 반응 부산물의 종류와 생성정도는 매우 중요한 고려



사항이다. 즉, 120°C와 같은 낮은 온도와 128,000 h<sup>-1</sup>와 같은 높은 공간속도에서 100%의 에탄올 연소성을 나타냈다고 할지라도 이러한 연소조건에서 높은 수준의 주요 연소 부산물들이 발생될 경우 이들을 함유하는 연소가스를 직접 가온용으로 이용하기는 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 연소조건과 촉매의 종류를 달리한 연소반응에서 부산물들의 종류와 발생수준을 조사하였다.

400°C까지 수행된 무촉매 연소반응(Fig. 3)에서는 어떠한 부산물들도 관찰되지 않았고, 이는 에탄올 연소반응이 일어나지 않았던 결과와도 잘 일치하였다. Fig. 5에 주어진 120°C와 128,000 h<sup>-1</sup>에서 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매를 사용하였을 때 에탄올 연소반응 동안에 나타나는 반응 부산물들의 종류와 이들의 농도 수준을 살펴본 결과, 포름알데히드와 아세트알데히드가 주요 부산물로 관찰되었고 아세트산(CH<sub>3</sub>COOH), 디에틸에테르(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)과 같은 타 부산물들이 미량으로 검출되었는데, 이는 기존의 연구결과들과도 일치한다(Avgouropoulos et al., 2006; Morales et al., 2006; Peluso et al., 2008; Perez et al., 2011). 반면에, 1.21% Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 공간속도가 32,000 h<sup>-1</sup>일 때 80~150°C의 전 온도범위에서 에탄올 전환율은 100%였으나, 이처럼 고함량의 Pt를 갖고 매우 낮은 공간속도임에도 불구하고 포름알데히드와 아세트알데히드는 여전히 부산물로 관찰되었고 이들의 생성농도는 반응온도의 영향을 받았다(Fig. 6).

Fig. 6에서 알 수 있듯이, 에탄올 연소반응 동안에 나타나는 아세트알데히드의 경우 80°C와 같은 저온에서 0.57 ppm 정도 발생되었고, 동일한 반응 온도일 때 포름알데히드의 생성 수준(약 1.53 ppm)은 더 높게 관찰되었다. 여기서 보여진 결과들 중에 매우 중요한 점은 150°C의 연소온도에서도 포름알데히드(0.56 ppm)는 부산물로서 나타난다는 것이므로 이처럼 매우 낮은 공간속도이고 Pt의 함량이 높은 촉매라고 할지라도 부산물의 발생수준을 반드시 고려하여야만 한다는 사실이다. 특히, 포름알데히드는 발암물질로 널리 알려져 있을 뿐만 아니라 식물의 생육장애 등을 유발하는 것으로 보고되었으므로(Rychter et al., 1979; Cape, 2003), 에

탄올 연소가스를 시설재배하우스 직접가온 목적으로 사용하기 위해서는 이들의 생성수준은 대기의 배경농도를 넘지 않아야 한다.

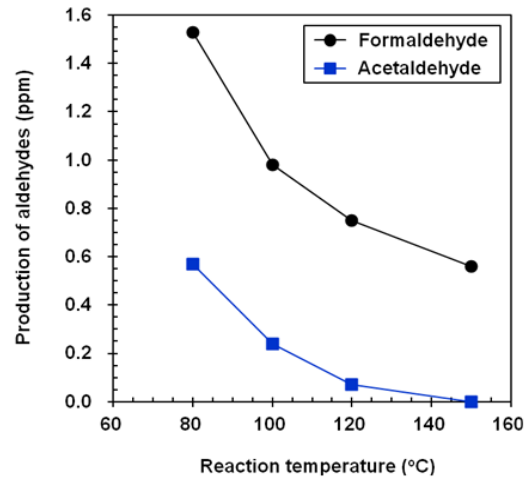
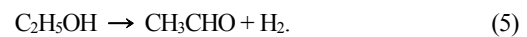
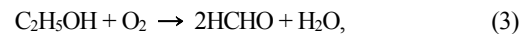


Fig. 6. Production of aldehydes in the combustion of EtOH over 1.21% Pt/TiO<sub>2</sub> at a relatively low GHSV value of 32,000 h<sup>-1</sup>.

에탄올의 저온 촉매연소에서 발생되는 반응 부산물들로 인한 문제점들을 극복할 수 있는 방안을 강구하기 위해서는 이들의 생성 메커니즘을 살펴볼 필요성이 있다. 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 및 1.21% Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 에탄올 연소반응 동안에 공통으로 나타난 포름알데히드 및 아세트알데히드의 생성은 다음과 같은 부반응들로 설명되어질 수 있다(Avgouropoulos et al., 2006; Peluso et al., 2008; Santos et al., 2010):

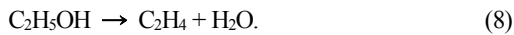
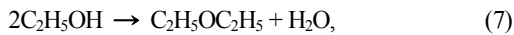
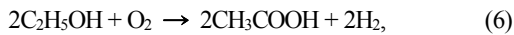


반응 (3)과 (4)에 의한 알데히드류의 생성은 주로 에탄올의 부분산화반응이 활발할 때 관찰된다(Peluso et al., 2008). 0.3% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매(D=0.80으로 보고되었고, 본 연구에서 적용된 D와 d<sub>p</sub> 간의 관계식에 의하면 d<sub>p</sub>=1.41 nm에 해당)상에서 500 ppm



에탄올 산화반응에 대해 보고되었듯이(Avgouropoulos et al., 2006), 반응 (4)에 의한 아세트알데히드 생성은 저온영역(200°C까지)에서 높은 농도를 보이지만 이보다 높은 반응온도에서는 거의 발생되지 않았다. 이는 본 연구에 관찰된 연소온도에 대한 의존성과도 잘 일치한다. 반응 (5)로 주어졌듯이, 아세트알데히드는 에탄올의 탈수소화반응에 의해서도 생성될 수 있는데, 이러한 부반응은 여러 종류의 금속 및 이의 산화물 촉매상에서 일어나는 것으로 알려져 있다(Davis and Barteau, 1990; Idriss and Seebauer, 2000; Santos et al., 2010).

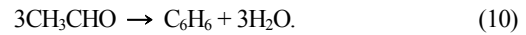
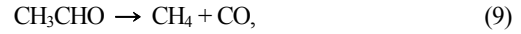
0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매상에서 에탄올 연소반응 동안에 알데히드류에 더하여 추가적으로 관찰된 아세트산, 디에틸에테르 및 에틸렌은 다음과 같은 부반응들로 발생될 수 있다(Davis and Barteau, 1990; Kim and Barteau, 1990; Avgouropoulos et al., 2006):



반응 (6)은 산화탈수소화반응의 일종이고, 디에틸에테르를 부산물로 발생시키는 반응 (7)은 담지체 표면에 존재하는 산점의 역할에 기인하는 것으로 알려져 있으며(Avgouropoulos et al., 2006), 이는 이와 같은 부산물이 관찰된 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 표면에서 Pt에 의해 점유되지 않은 수산화기도 에탄올 연소반응에 참여하였다는 것을 의미한다. 반응 (8)과 같은 에탄올 탈수반응에 따라 에틸렌이 부산물로 생성될 수 있는데, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 0.3% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 500 ppm 에탄올 산화반응 시에 250°C 이상에서 전자에서만 나타났기 때문에 이 반응은 주로 담지체 표면의 산점에서 일어난다(Avgouropoulos et al., 2006). 그러나, 본 연구에서는 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub>에서도 미량의 에틸렌이 부산물로 관찰되었는데, 이의 주된 원인은 상대적으로 매우 고농도인 에탄올의 일부가 촉매 표면에서 탈수되어지기 때문으로 생각된다.

반응 (6)~(8)에 더하여, 부산물로 생성된 아세트알데히드는 반응 (9)와 (10)에 의해 메탄이나 벤젠

(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)으로 전환될 수도 있는 것으로 보고되었다(Davis and Barteau, 1989; Yee et al., 2000):



그러나, 기존의 연구들과는 달리 본 연구에서 수행된 에탄올 연소반응 조건에서는 Pt 촉매의 종류와 이의 입자크기에 관계없이 이러한 부산물들은 관찰되지 않았다. 따라서, 촉매 표면에 생성된 아세트알데히드는 기상으로 쉽게 탈착되는 것으로 보여진다.

### 3.3. 저온 에탄올 연소반응에 대한 촉매의 안정성

다양한 종류의 VOC 중에 하나로서 저농도(ppm 수준) 에탄올 등의 알콜 산화반응을 다룬 기존 연구들과는 달리, 본 연구에서는 상대적으로 높은 에탄올 농도(% 수준)에서 촉매연소반응을 수행하였기 때문에 촉매의 열적 안정성을 살펴볼 필요성이 있다. 이를 위해 120°C의 연소온도에서 서로 다른 공간속도(128,000과 256,000 h<sup>-1</sup>)일 때 에탄올 연소반응 동안에 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> (d<sub>p</sub>=24.6 nm) 촉매의 연소성능을 시간의 함수로 조사하였는데, Fig. 7은

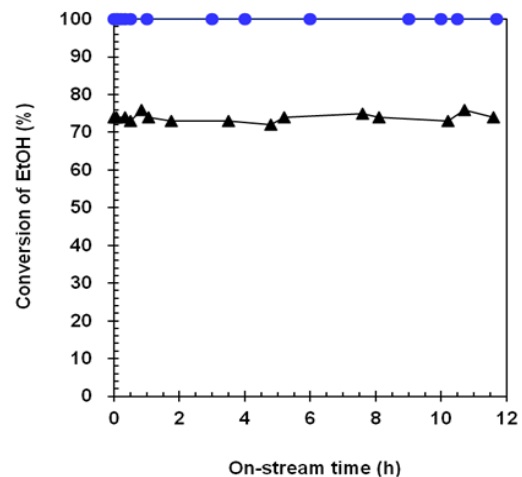


Fig. 7. A short-term stability of a 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst with a Pt crystallite size of 24.6 nm in EtOH combustion at 120°C. These reactions were conducted at GHSV values of: (●) 128,000 and (▲) 256,000 h<sup>-1</sup>.

그 결과를 보여주고 있다. 상대적으로 높은 공간 속도인  $256,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 에탄올 연소반응을 수행하였을 때 반응개시와 함께 74%의 연소활성이 나타났고 이는 동일한 반응온도와 공간속도에서 얻어진 Fig. 5의 결과와도 잘 일치하였다. 이와 같은 초기 연소활성은 약 12시간 동안 그대로 유지됨을 확인할 수 있었다. 이보다 낮은 공간속도( $128,000 \text{ h}^{-1}$ )에서 100%의 에탄올 전화율이 관찰되었고 이 연소 효율 또한 약 12시간 동안 유지되었다(Fig. 7).

0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매의 열적 안정성 시험으로부터 알 수 있는 것은 허락된 반응시간 동안에 Pt의 소결 등에 의한 성능변화는 일어나지 않는다는 것이다. 반응물인 에탄올을 연속적으로 공급할 수 있는 포화기의 설계용량으로 인해 본 연구에서는 12시간이라는 비교적 단시간 동안만 촉매 안정성 시험을 수행하였으나, 공간속도  $256,000 \text{ h}^{-1}$ 에서의 활성 유지에서 보듯이 고농도의 에탄올 연소반응에서 Pt 촉매의 초기 안정성을 확인하는 데에 큰 부족함은 없을 것으로 생각된다. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 촉매상에서 에탄올 산화반응은 약 75시간 동안 비활성화 없이 유지될 수 있었다는 보고들과 잘 일치한다(Avgouropoulos et al., 2006; Peluso et al., 2008). 이러한 사실에 더하여, 12시간 동안 촉매의 활성변화가 없는 것으로 보아 촉매표면에 탄소물질과 같은 비활성화 유발물질의 침적도 심하지 않은 것으로 보여진다. 부가적으로, 1.21% Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 120°C의 연소온도에서 6시간 동안 연속반응을 수행하였을 때도 연소효율의 변화는 일어나지 않았으므로 촉매의 열안정성 약화나 탄소물질 침적에 의한 활성저하현상은 유발되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 0.3% Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매 ( $D=0.6$ )상에서 에틸아세테이트 및 이와 헥산의 혼합물에 대한 산화활성은 시간의 경과에 따라 초기 85%에서 15시간 후 약 20%로 감소하였는데 (Lahousse et al., 1998), 본 연구에서 수행된 에탄올 산화반응에서 이와 같은 현상은 나타나지 않았다. 이러한 결과들은 촉매의 종류에 더하여 사용된 반응물의 종류에 따라 연소반응의 비활성화는 달라질 수 있다는 것을 말해주고 있다.

#### 4. 결론

Pt 담지촉매상에서 저온 에탄올 연소반응은 담지체의 종류뿐만 아니라 Pt의 입자크기에 영향을 받는 것으로 나타났다. TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>에 담지된 Pt의 함량, 분산도 및 입자크기 모두 거의 차이가 없으나, 200°C까지의 전 반응온도에서 전자의 에탄올 연소활성이 더 높게 관찰되었다. 이러한 결과는 이들 표면에 존재하는 산점의 수와 세기의 차이에 따른 영향으로 생각된다. 서로 다른 입자크기를 갖는 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> 촉매상에서 에탄올 연소반응을 수행하였을 때 반응온도에 관계없이 Pt의 입자크기가 클수록 더 높은 연소성능(전환빈도)을 보였고, 이때문에 에탄올 연소반응은 구조민감반응임을 알 수 있었다. 담지 Pt 촉매상에서 에탄올은 대부분 이산화탄소로 전환될 수 있었지만, 포름알데히드, 아세트알데히드, 아세트산 등과 같은 연소 부산물들이 생성되었고 이들의 종류와 배출수준은 촉매의 종류와 연소조건에 크게 영향을 받았다. 120°C에서 12시간 동안 에탄올 연소반응을 수행한 결과, 적용된 공간속도에 관계없이 0.65% Pt/SiO<sub>2</sub> ( $d_p=24.6 \text{ nm}$ ) 촉매의 비활성화는 일어나지 않았다.

#### REFERENCES

- Avgouropoulos, G., Oikonomopoulos, E., Kanistras, D., Ioannides, T., 2006, Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal. B*, 65(1~2), 62-69.
- Behrens, D. A., Lee, I. C., Waits, C. M., 2010, Catalytic combustion of alcohols for microburner applications, *J. Power Sources*, 195(7), 2008-2013.
- Benson, J. E., Boudart, M., 1965, Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported platinum surface area, *J. Catal.*, 4(6), 704-710.
- Benvenuti, E. V., Franken, L., Moro, C. C., Davanzo, C. U., 1999, FTIR study of hydrogen and carbon monoxide adsorption on Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>, and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Langmuir*, 15(23), 8140-8146.
- Cape, J. N., 2003, Effects of airborne volatile organic compounds on plants, *Environ. Pollut.*, 122(1), 145-157.

- Davis, J. L., Barteau, M. A., 1989, Polymerization and decarbonylation reactions of aldehydes on the Pd (111) surface, *J. Am. Chem. Soc.*, 111(5), 1782-1792.
- Davis, J. L., Barteau, M. A., 1990, Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde, and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111), *Surf. Sci.*, 235(2~3), 235-248.
- Deng, C., Yang, W., Zhou, J., Liu, Z., Wang, Y., Cen, K., 2015, Catalytic combustion of methane, methanol, and ethanol in microscale combustors with Pt/ZSM-5 packed beds, *Fuel*, 150, 339-346.
- Denton, P., Giroir-Fendler, A., Praliaud, H., Primet, M., 2000, Role of the nature of the support (alumina or silica), of the support porosity, and of the Pt dispersion in the selective reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> under lean-burn conditions, *J. Catal.*, 189(2), 410-420.
- Goldemberg, J., 2007, Ethanol for a sustainable energy future, *Science*, 315(5813), 808-810.
- Hensen, E. J. M., Poduval, D. G., Degirmenci, V., Ligthart, D. A. J. M., Chen, W., Mauge, F., Rigutto, M. S., van Veen, J. A. R., 2012, Acidity characterization of amorphous silica-alumina, *J. Phys. Chem. C*, 116(40), 21416-21429.
- Herrmann, F., Jochim, B., Oßwald, P., Cai, L., Pitsch, H., Kohse-Hoinghaus, K., 2014, Experimental and numerical low-temperature oxidation study of ethanol and dimethyl ether, *Combust. Flame*, 161(2), 384-397.
- Idriss, H., Seebauer, E. G., 2000, Reactions of ethanol over metal oxides, *J. Mol. Catal. A*, 152(1~2), 201-212.
- Kim, K. S., Barteau, M. A., 1990, Structure and composition requirements for deoxygenation, dehydration, and ketonization reactions of carboxylic acids on TiO<sub>2</sub> (001) single-crystal surfaces, *J. Catal.*, 125(2), 353-375.
- Kim, M. H., Choo, K. H., 2007, Low-temperature continuous wet oxidation of trichloroethylene over CoOx/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Commun.*, 8(3), 462-466.
- Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M., Vannice, M. A., 2001, Dissociative N<sub>2</sub>O adsorption on supported Pt, *J. Catal.*, 204(2), 348-357.
- Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M., Vannice, M. A., 2002, Determination of metal dispersion and surface composition in supported Cu-Pt catalysts, *J. Catal.*, 208(2), 381-392.
- Kim, M. H., Kim, D. H., 2013, Low-temperature reduction of N<sub>2</sub>O by H<sub>2</sub> over Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts, *J. Environ. Sci. Int.*, 22(1), 73-81.
- Kim, Y. J., Park, K. H., Kang, C. Y., Kim, Y. H., Jeong, E. M., Lee, W. Y., Park, H. T., Park, M. J., 2010, Prospect of demand and supply of energy in the agricultural sector and strategies for introducing clean energy farming system, Report No. R614, Korea Rural Economics Institute, Naju.
- Krishna, K. R., Bell, A. T., 1997, An Isotopic tracer study of the deactivation of Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts during Fischer-Tropsch synthesis, *J. Catal.*, 130(2), 597-610.
- Lahousse, C., Bernier, A., Grange, P., Delmon, B., Papaefthimiou, P., Ioannides, T., Verykios, X., 1998, Evaluation of γ-MnO<sub>2</sub> as a VOC removal catalyst: Comparison with a noble metal catalyst, *J. Catal.*, 178(1), 214-225.
- Liotta, L. F., 2010, Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals, *Appl. Catal. B*, 100(3~4), 403-412.
- Marczewski, M., Jakubiak, A., Marczewska, H., Frydrych, A., Gontarz, M., Sniegula, A., 2004, Acidity of sulfated oxides: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. Application of test reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(9), 2513-2522.
- Mitsui, T., Tsutsui, K., Matsui, T., Kikuchi, R., Eguchi, K., 2008, Catalytic abatement of acetaldehyde over oxide-supported precious metal catalysts, *Appl. Catal. B*, 78(1~2), 158-165.
- Morales, M. R., Barbero, B. P., Cadus, L. E., 2006, Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. B*, 67(3~4), 229-236.
- Morales, M. R., Barbero, B. P., Lopez, T., Moreno, A., Cadus, L. E., 2009, Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts supported on TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> for ethanol total oxidation, *Fuel*, 88(11), 2122-2129.
- O'Malley, A., Hodnett, B. K., 1999, The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation, *Catal. Today*, 54(1), 31-38.

- Peluso, M. A., Pronsato, E., Sambeth, J. E., Thomas, H. J., Busca, G., 2008, Catalytic combustion of ethanol on pure and alumina supported K-Mn oxides: An IR and flow reactor study, *Appl. Catal. B*, 78(1~2), 73-79.
- Perez, A., Montes, M., Molina, R., Moreno, S., 2011, Cooperative effect of Ce and Pr in the catalytic combustion of ethanol in mixed Cu/CoMgAl oxides obtained from hydrotalcites, *Appl. Catal. A*, 408(1~2), 96-104.
- Radic, N., Grbic, B., Terlecki-Baricevic, A., 2004, Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Platinum crystallite size effect, *Appl. Catal. B*, 50(3), 153-159.
- Roy, S., Hegde, M. S., Madras, G., 2009, Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement, *Appl. Energy*, 86(11), 2283-2297.
- Rychter, A., Janes, H. W., Chin, C. K., Frenkel, C., 1979, Effect of ethanol, acetaldehyde, acetic acid, and ethylene on changes in respiration and respiratory metabolites in potato tubers, *Plant Physiol.*, 64(1), 108-111.
- Santos, V. P., Carabineiro, S. A. C., Tavares, P. B., Pereira, M. F. R., Orfao, J. J. M., Figueiredo, J. L., 2010, Oxidation of CO, ethanol and toluene over TiO<sub>2</sub> supported noble metal catalysts, *Appl. Catal. B*, 99(1~2), 198-205.
- Sims, R. E. H., Mabee, W., Saddler, J. N., Taylor, M., 2010, An Overview of second generation biofuel technologies, *Bioresour. Technol.*, 101(6), 1570-1580.
- Takeguchi, T., Okanishi, T., Aoyama, S., Ueda, J., Kikuchi, R., Eguchi, K., 2003, Strong chemical interaction between PdO and SnO<sub>2</sub> and the influence on catalytic combustion of methane, *Appl. Catal. A*, 252(1), 205-214.
- Tauster, S. J., Fung, S. C., Baker, T. K., Horsley, J. A., 1981, Strong interactions in supported-metal catalysts, *Science*, 211(4487), 1121-1125.
- Trawczynski, J., Bielak, B., Mista, W., 2005, Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts-effect of the carrier, *Appl. Catal. B*, 55(4), 277-285.
- Umeda, M., Nagai, K., Shibamine, M., Inoue, M., 2010, Methanol oxidation enhanced by the presence of O<sub>2</sub> at novel Pt-C co-sputtered electrode, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(26), 7041-7049.
- Vannice, M. A., Hasselbring, L. C., Sen, B., 1985, Direct measurements of heats of adsorption on platinum catalysts: I. H<sub>2</sub> on Pt dispersed on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, 95(1), 57-70.
- Wilson, G. R., Hall, W. K., 1970, Studies of the hydrogen held by solids: XVIII. Hydrogen and oxygen chemisorption on alumina- and zeolite-supported platinum, *J. Catal.*, 17(2), 190-206.
- Yang, W. H., Kim, M. H., 2006, Catalytic reduction of N<sub>2</sub>O by H<sub>2</sub> over well-characterized Pt surfaces, *Korean J. Chem. Eng.*, 23(6), 908-918.
- Yee, A., Morrison, S. J., Idriss, H., 2000, A Study of ethanol reactions over Pt/CeO<sub>2</sub> by temperature-programmed desorption and in situ FT-IR spectroscopy: Evidence of benzene formation, *J. Catal.*, 191(1), 30-45.