

717
472.6
1
= 2

工學碩士 學位論文

담지 금속 촉매에 의한 벤젠 연소반응에
관한 연구

指導教授 洪 性 秀

이 論文을 爲한 學位 申請을 爲하여 提出함



2003年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

李 光 浩

李光浩의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 12月 日

主 審 工學博士 千 再 基



委 員 工學博士 任 俊 燦



委 員 工學博士 洪 性 秀



A Study on the Catalytic Combustion of Benzene over Supported Metal Oxide

Gwang-Ho, Lee

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Pukyong National University

Abstract

Volatile organic compounds(VOCs) include any organic compound in gaseous form in the emissions from stationary, mobile and diffuse sources. VOCs are major pollutants in the environment and are known to contribute to a number of environmental problems such as formation of ground-level ozone, formation of photochemical smog, offensive odors, and toxic air emissions. Catalytic combustion is one of the most important air pollution control technology for eliminating volatile organic compounds present at low concentration in effluent streams. Catalytic combustion of benzene over supported metal oxide has been investigated. The catalysts have been prepared by incipient wetness method and characterized by X-Ray Diffraction(XRD), ESR and FT Raman spectroscopy. The reaction characteristics were tested using

quartz tubular reactor. The light off curve shifted to lower temperature with increasing copper loading. Among supported metal oxides, CuO_x supported on TiO_2 is found to have the highest activity for benzene oxidation. In addition, among the catalysts of copper oxide supported on TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , titania-supported catalyst ($\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$) gives the highest catalytic activity. $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ (Cu loading 5.5 wt.%) shows the total oxidation of benzene at about 250°C . From the ESR and FT Raman results, the CuO dispersed on the TiO_2 surface acts as an active site of $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst on the oxidative decomposition of benzene. The catalytic activity gradually increases with an increase of Cu loading on TiO_2 . When Cu loading reaches 5.5 wt.%, the total conversion temperature is lowered to 300°C . However, the catalytic activity considerably decreases at 7 wt.% Cu loading. The catalytic activity increased with an increase of oxygen concentration but the concentration of benzene showed no difference in the benzene conversion. This result suggests that the rate determining step is the adsorption of oxygen. TPR indicates the formation of two types of dispersed species, which possibly are isolated and polymeric, respectively. The dispersed species have high catalytic activity for combustion. At higher copper oxide loading, bulk CuO is formed, contributing little to the activity.

List of Figures

Fig. 1. Schematic diagram of catalyst preparation by incipient wetness impregnation.	7
Fig. 2. Schematic diagram of catalyst preparation by sol-gel method.	9
Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus used in TPR.	14
Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus.	16
Fig. 5. XRD patterns of supported copper oxides.	20
Fig. 6. XRD patterns of CuO _x /TiO ₂ catalysts with different Cu loading.	21
Fig. 7. XRD patterns of the CuO _x /TiO ₂ catalysts calcined at different temperature.	22
Fig. 8. FT-Raman spectra for CuO _x /TiO ₂ catalysts with different Cu loading.	26
Fig. 9. FT-Raman spectra for CuO _x /TiO ₂ catalysts prepared by sol-gel method with different Cu loading.	27
Fig. 10. ESR spectra at 77K of CuO _x /TiO ₂ catalysts with different Cu loading ; a) 1 wt.% b) 5.5 wt.% C) 7 wt.%.	29
Fig. 11. ESR spectra at 77K of cupric oxide catalysts with different Cu loading ; a) 3 wt.% b) 5.5 wt.% c) 7 wt.%.	30
Fig. 12. Comparison of benzene conversion for different metal oxide	

supported on TiO ₂ catalyst ; benzene=1 vol.%, O ₂ =20 vol.% GHSV=30,000 h ⁻¹	33
Fig. 13. TPR profiles measured for different metal oxide supported on TiO ₂ catalysts ; heating rate=10 K/min, gas mixture= 7.5 vol.% H ₂ /N ₂	34
Fig. 14. Comparison of benzene conversion for CuO _x catalysts supported on TiO ₂ , Al ₂ O ₃ and SiO ₂ ; benzene=1 vol.%, O ₂ =20 vol.%, GHSV=30,000 h ⁻¹	36
Fig. 15. TPR profiles measured for CuO _x catalysts supported on TiO ₂ , Al ₂ O ₃ and SiO ₂ ; heating rate=10 K./min, gas mixture= 7.5 vol.% H ₂ /N ₂	37
Fig. 16. Comparison of benzene conversion for CuO _x /TiO ₂ catalysts with different Cu loading ; benzene=1 vol.%, O ₂ =20 vol.%, GHSV=30,000 h ⁻¹	39
Fig. 17. TPR profiles measured for CuO _x /TiO ₂ catalysts with different Cu loading ; heating rate=10 K/min gas mixture= 7.5 vol.% H ₂ /N ₂	40
Fig. 18. The effect of benzene concentration on the benzene conversion over 5.5 wt.% CuO _x /TiO ₂ catalyst ; O ₂ =20 vol.%, GHSV=30,000 h ⁻¹	42
Fig. 19. The effect of oxygen concentration on the benzene conversion over 5.5 wt.% CuO _x /TiO ₂ catalyst ; benzene=1 vol.%, GHSV=30,000 h ⁻¹	44

Fig. 20. The effect of calcination temperature on the benzene over Cupric oxide catalyst ; benzene=1 vol.%, O ₂ =20 vol.%, GHSV=30,000 h ⁻¹	46
Fig. 21. TPR profiles measured for cupric oxide catalyst calcined at various temperature ; heating rate=10 K/min, gas mixture =7.5 vol.% H ₂ /N ₂	47
Fig. 22. The effect of R-ratio on the benzene over cupric oxide catalysts calcined at 400°C for 3 h ; benzene=1 vol.%, O ₂ =20 vol.%, GHSV=30,000 h ⁻¹	49
Fig. 23. TPR profiles measured for different R-ratio cupric oxide catalyst calcined at 400°C for 3 h ; heating rate=10 K/min , gas mixture=7.5 vol.% H ₂ /N ₂	50
Fig. 24. The effect of Cu loading amount on the benzene conversion ; benzene =1 vol.%, O ₂ =20 vol.%, GHSV=30,000 h ⁻¹	52
Fig. 25. TPR profiles measured for various CuO _x /TiO ₂ calcined 400°C for 3 h ; heating rate=10 K/min, gas mixture=7.5 vol.% H ₂ /N ₂	53
Fig. 26. The effect of benzene concentration on the benzene conversion over 3 wt.% CuO _x /TiO ₂ catalyst ; O ₂ =20 vol.%, GHSV=30,000 h ⁻¹	55
Fig. 27. The effect of oxygen concentration on the benzene conversion over 3 wt.% CuO _x /TiO ₂ catalyst ; benzene=1 vol.%, GHSV=30,000 h ⁻¹	56

Fig. 28. The effect of H₂O addition on the benzene conversion
over 3 wt.% CuO_x/TiO₂ catalyst ; benzene=1 vol.%,
O₂=20 vol.%, GHSV=30,000 h⁻¹.58

List of Tables

Table 1. Operation condition for X-ray diffraction	11
Table 2. Operation condition of FT-Raman analysis	13
Table 3. GC(FID) operation condition	18
Table 4. Specific surface area of the different metal oxide catalysts	24
Table 5. Specific surface area of prepared CuO/TiO ₂ catalyst by sol-gel method	25

목 차

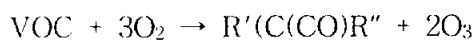
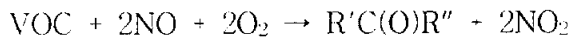
Abstract	i
List of Figures	iii
List of Tables	vii
목 차	viii
1. 서 론	1
2. 실험	6
2.1. 촉매의 제조	6
2.1.1. 금속담지촉매의 제조	6
2.1.2. 졸-겔법에 의해 제조된 CuO/TiO ₂	6
2.2. 촉매의 특성분석	10
2.2.1. X-선 회절분석	10
2.2.2. BET 측정에 의한 표면적 조사	10
2.2.3. FT-Raman 분석	10
2.2.4. 승온환원실험	12
2.2.5. FT-ESR 분석	15
2.3. 실험장치 및 실험방법	15
3. 결과 및 고찰	19
3.1. 촉매의 특성 분석 결과	19
3.1.1. X-ray diffraction	19
3.1.2. BET 분석결과	23
3.1.3. FT-Raman 분석	23

3.1.4. FT-ESR	28
3.2. 담지금속 촉매에 의한 벤젠의 연소반응	32
3.2.1. 금속산화물의 영향	32
3.2.2. 담체의 영향	35
3.2.3. 구리담지량의 영향	38
3.2.4. 반응물 농도의 영향	41
3.3. 졸-겔법으로 제조된 CuO/TiO ₂ 에 의한 벤젠의 연소반응	45
3.3.1. 소성온도의 영향	45
3.3.2. R비(H ₂ O/alkoxide)의 영향	48
3.3.3. 구리담지량의 영향	51
3.3.4. 반응물 농도와 물 첨가의 영향	54
4. 결 론	59
5. 참고문헌	61

1. 서 론

대기오염은 최근 야기된 문제가 아니고 인류가 화석연료를 사용하면서 발생되었으며, 산업발달 과정에서 대기오염에 의한 많은 대형재해가 발생하였다. 최근에는 대기오염이 국지적인 문제가 아니라 국가 간의 심각한 사회적 문제로 대두되면서 대기오염물질에 대한 법적 규제치는 급속도로 강화되고 있으며, 농도규제에서 총량규제로 전환되고 있는 과정에 있다.

휘발성유기화합물(volatile organic compounds, 이하 VOCs라 칭함)은 레이드 증기압이 10.3 kpa(1.5 psia)이상인 석유화학제품, 유기용제, 기타물질 등으로 정의되고 있다. 이러한 VOCs 물질은 가정생활이나 산업공정에서 널리 사용되고 있고 사용량도 나날이 증가하는 추세이다[1]. 이러한 결과로 수질, 대기, 토양 오염에 심각한 영향을 초래하고 있다[2]. 이들 중 많은 VOCs 물질은 심한 악취뿐만 아니라 생물체에 암을 유발하거나, 돌연변이를 일으키거나, 기형을 초래하는 등의 강한 독성을 가지고 있어 처리에 문제가 되고 있다. 이런 문제들보다 더 심각한 문제로 대두되고 있는 것은 이런 VOCs가 대기 중에 방출되어 NO_x 및 다른 화합물과 광화학반응을 일으켜 광화학 스모그의 원인이 되는 오존, PAN(peroxyacetyl nitrate) 같은 광화학 산화제를 생성시킨다는 것이다[3]. 일반적으로 VOCs의 대기중 광화학반응은 다음과 같다.



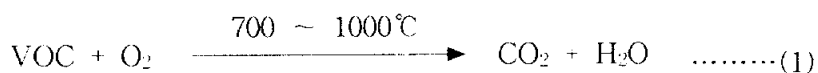
이렇게 생성된 산화물들은 사람에게 0.1 ppm 정도만으로도 눈에 자극을 주기 시작하며 2.0 ppm 정도에서는 심한 기침을 일으키는 등 사람의 눈, 코, 목에 심한 질병을 유발하는 물질로 작용한다. 또 식물의 경우에는 0.05ppm 정도의 낮은 농도에서 식물의 잎의 탈색과 세포조직을 파괴하는 등 큰 피해를 준다. 그리고 산성비, 성층권 내의 오존층 파괴, 지구 온난화 문제도 무시할 수 없는 문제점으로 야기되고 있다[4].

현재 미국 환경보호국 EPA(Environmental Protection Agency)에서는 이러한 VOCs가 주요 오염물질 목록의 우선 순위 50%정도를 차지하는 오염물질로 규정하고 있으며 1990년에 The Clean Air Act Amendments에 의하여 189종의 VOCs 물질이 규정의 대상이 되고 있다[5]. 우리나라에서도 최근 VOCs 물질에 의한 대기 오염이 심각한 사회적 문제로 대두되면서 대기환경보전법 시행령 제28조 1항에 아세트알데히드, 벤젠, 휘발유 등 31개 물질을 1998. 7. 16 환경부 장관이 지정고시하고 있으며 여천공단의 폐쇄론까지 확대되고 있어서 이들 물질을 배출하는 공장에서 점차 강화되는 환경법규에 대응하기 위한 대책수립에 고심하고 있는 실정이다.

이런 VOCs의 배출원은 발생형태에 따라 자연 배출원과 인위 배출원으로 구분할 수 있으며 자연 배출원은 토양과 습지 등의 혐기성 조건에서 미생물의 혐기성 발효결과로서 메탄류가 발생하고 초목에서는 이소프렌, 테르펜 유등이 배출되고 초지에서는 에탄, 프로판 등의 파라핀 계열의 탄화수소가 방출되고 있다. 해양에서는 활발한 생물활동에 의해 유기화합물이 생성분리되는 과정에서 분자량이 작은 올레핀 계열의 에탄과 프로판 등이 대기중으로 방출되고 있다. 일반적으로 자연 배출원에서 메탄류의 발생이 두드러진다. 이런 메탄류는 독성이 없으므로 환경적으로 유해하다고 할 수는 없다.

또한 광화학적 반응성이 낮기 때문에 오존 전구 물질이라고 분류하기도 힘들다. 그러나 이산화탄소와 함께 지구온난화에 기여하고 있으며 성층권 내의 오존층 파괴와도 무관하다고 할 수 없다. 인위 배출원은 인간 활동 및 산업 활동에 의해 발생하는 것으로 오염 발생원은 다양하며 크게 고정 오염원, 이동 오염원으로 구분할 수 있다. 이동 오염원은 차량, 선박, 항공기 등이 불완전 연소 등으로 미연소 연료를 대기 중에 배출하는 것이 주요 오염원이다. 그리고 고정 오염원으로 발생원에 따른 VOCs 물질의 종류는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 염화 탄화수소가 주류를 이루고 있다. 현재 널리 사용되고 있는 VOCs 물질 제거 기술로는 직접 연소법, 흡착법, 촉매 연소법 등이 있다.

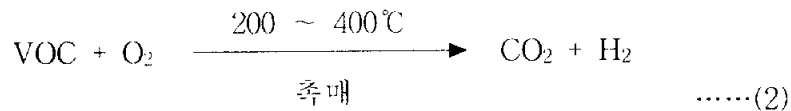
직접 연소법(thermal incineration)은 식(1)과 같이 VOCs 물질을 고온(700~1000℃)에서 직접 연소시켜 제거하는 방법으로 많은 양의 VOCs 물질을 처리할 수 있는 장점을 가지고 있으나, 부하변동이 심하거나 농도가 낮고 유량이 적을 경우에는 비경제적이며 장치설비가 비교적 대형이어서 설치면적이 많이 들게 되어 설비 확장이 어렵다는 단점이 있다. 또한 배가스 중에 난분해성 VOCs 물질이 존재할 경우에는 연소반응 온도가 높아져 연간 운전비가 비교적 많이 들게 되며 반응 조건에 따라 NO_x, Dioxin 등과 같은 2차 대기오염물질이 발생될 수도 있다는 단점이 있다.



그리고 흡착법에 의한 VOCs 물질의 제거기술은 활성탄과 같은 흡착제를 이용하여 VOCs 물질을 흡착, 회수 또는 제거하는 방법으로서 25% LEL (low explosive limit) 이상 농도를 가진 VOCs 물질을 제거할 수 있고, 활

성탄에 흡착된 VOCs 물질이 고가일 경우 회수에 의해 연간 운전비를 절감할 수 있다. 그러나 케톤, 알데히드, 에스테르류와 같은 VOCs 물질은 활성탄 표면에서 중합반응을 일으켜 활성탄의 미세공을 막아 흡착기능을 저하시키는 경향이 있으며 흡착을 통하여 발생된 폐기물의 처리 등이 문제점으로 대두되고 있다. 그 외에도 기존의 VOCs 물질 처리 방법에 비해 처리용량이 작기 때문에 유량이 큰 공정에는 부적합하다.

촉매연소법은 식(2)와 같이 고정원에서 발생하는 VOCs 물질을 촉매를 이용하여 연소시켜 이산화탄소와 물로 전환시키는 방법으로 가연성가스의 연소에서 NO_x의 발생을 최소화할 수 있고, 연소시 반응의 활성화 에너지를 낮추어 직접연소법에 비해 낮은 반응 온도에서 VOCs 물질을 효과적으로 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 반응온도가 낮기 때문에 연간 운전비가 적게 들어 경제적이며 장치가 소형이므로 설비 확장이 용이하다는 장점을 가지고 있다.



일반적으로 귀금속 촉매(Pt, Pd)는 휘발성 유기화합물의 산화에 대하여 높은 활성을 보여준다. 그러나, 귀금속 촉매의 경우 고가이고, Cl, S와 같은 촉매독의 존재시 활성이 급격히 감소하기 때문에 귀금속 촉매와 유사한 활성을 가지면서 저렴한 촉매의 개발에 관심이 고조되었다[6]. zeolites, pillared clays, perovskites와 같은 다른 종류의 촉매에 의한 VOCs의 산화 분해에 대한 연구도 진행되어왔다[7, 8].

많은 다른 금속산화물, 즉 CuO, Co₃O₄, Cr₂O₃, NiO, Fe₂O₃ 그리고 MnO₂ 등

은 CO와 VOCs의 연소에 대하여 활성을 가지는 것으로 알려져 있다. 산화물은 분산도를 높이기 위하여 담체에 침지될 수 있고, 담체와 반응 또는 상호작용 때문에 활성이 증가될 수 있다. 담체로 널리 이용되고 있는 TiO₂는 활성상과 담체의 상호작용 때문에 활성을 강화시키는 것으로 알려져 있다.

간단한 방향족 화합물인 벤젠은 석유화학, 페인트, 도장시설, 철강제조와 같은 많은 화학공업에서 개시물질로서 광범위하게 사용되고 있으나, 발암성 물질로 알려져 있다. 또한 다른 VOCs와 비교하여 허용배출등급이 상당히 낮다. 문헌상에서도 몇몇 다른 촉매에 의한 벤젠의 연소반응에 대한 연구가 진행되었다[9-13].

본 연구에서는 TiO₂(P-25, Degussa), Al₂O₃, SiO₂에 금속산화물을 담지시킨 촉매와 실험실에서 직접 졸-겔법을 이용하여 제조한 TiO₂에 담지시킨 구리산화물 촉매를 사용하여 벤젠의 연소반응에 대한 실험을 진행하였다. 졸-겔법은 고효성 titania입자를 제조하는데 효과적이라 알려져 있다. 이 방법은 또한 저온에서 소성을 하여도 고순도의 금속산화물을 제조할 수 있는 장점을 가진다. 제조된 입자의 특성은 R-ratio(H₂O/alkoxide), pH, 용제 그리고 반응온도와 같은 많은 변수에 의존하는 것으로 알려져 있다. 제조된 촉매들은 copper species의 성질을 규명하기 위하여 FT-Raman, X-Ray Diffraction(XRD), Electron Spin Resonance(ESR)과 temperature program-med reduction(TPR)을 이용하여 분석하였다. 또한 산소의 존재하에서 벤젠의 연소에 대한 촉매 활성은 담체와 금속산화물의 형태, 그리고 구리의 담지량의 변화로 설명하였으며, 졸-겔법에 의해 제조된 촉매의 경우에는 소성온도, R비, 구리의 담지량과 같은 제조조건에 의해 설명하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

2.1.1. 금속 담지 촉매의 제조

일반적으로 금속담지 촉매는 적절한 담체에 금속을 담지하고 산화분위기에서 소성하여 제조된다. 본 실험에서는 여러가지 담체 P-25(TiO_2 Degussa surface area : $50 \text{ m}^2/\text{g}$), Al_2O_3 (Alfa, MORTON THIOKOL INC.), SiO_2 (M5 CAB-O-SIL, surface area : $200 \text{ m}^2/\text{g}$)에 단일금속산화물인 CuO , CoO_3 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 를 담지시키기 위하여 해당금속의 질산염인 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 Fig. 1과 같은 방법으로 담지시켰다. 먼저 해당 금속의 질산염 일정량을 증류수에 용해시킨 후, 해당 금속의 질산염 수용액을 담체(TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2)가 약간 젖을 만큼 붓 방울 떨어뜨린 후 물리적인 힘을 가하여 혼합한 다음 건조기에서 건조시킨다. 해당 금속의 질산염 수용액이 완전히 첨가될 때까지 이와같은 과정을 반복한다. 이렇게 제조된 분말을 80°C 에서 24시간 건조시키고, 막자사발에서 갈아 다시 500°C 의 공기 분위기에서 12시간 소성시켰다.

2.1.2. 졸-겔법에 의해 제조된 TiO_2 에 담지시킨 CuO 촉매의 제조

Titanium support는 졸-겔법으로 직접 제조하였으며, 그 제조방법을 Fig.2에 나타내었다. 전구체로써 Titanium isopropoxide(TTIP 97%, Aldrich

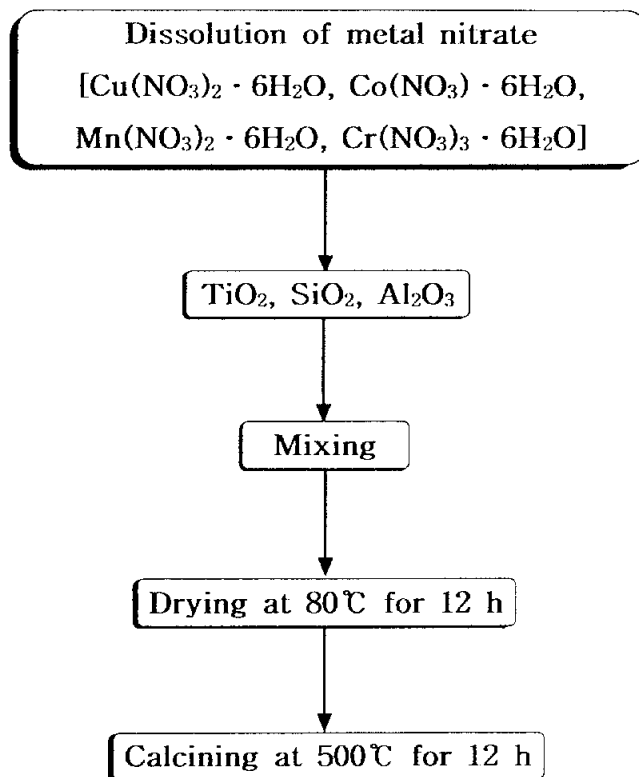


Fig. 1. Schematic diagram of catalyst preparation by incipient wetness impregnation.

Chem. Co. Inc., USA)가 사용되었고, 순수한 titania입자를 제조하기 위하여 ethylalcohol(EtOH 95.3%, HAYMAN, England)로 titanium isopropoxide를 희석(TTIP : EtOH = 1 : 5)하여 밀폐된 용기 내에서 고속 교반기로 6시간 이상 고속교반(1200 RPM)하면서 R비(H_2O : alkoxide)를 25~100으로 달리하여 증류수를 서서히 적가하여 침전물을 생성시킨다. 생성된 침전물을 여과시키고, 80℃에서 24시간 건조시킨 다음 300~700℃의 공기 분위기에서 3시간 동안 소성시킨 후 분쇄하여 제조하였다. 구리산화물 촉매는 TiO_2 담체에 copper nitrate 수용액을 적당량 가하여 함침시켜 제조하였다. 모든 담지된 촉매들은 400℃ 공기 분위기 하에서 3시간 동안 소성하여 제조하였다. 그리고 copper oxide는 공기 분위기 하에서 3시간 동안 400℃에서 copper nitrate의 소성으로 제조하였다.

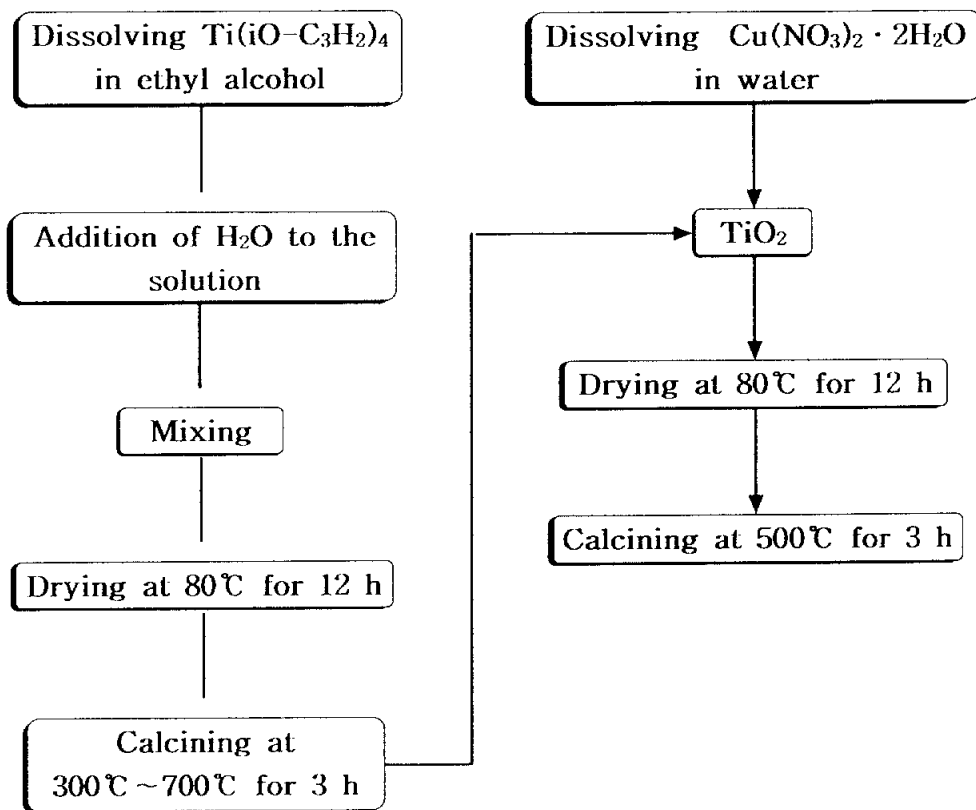


Fig. 2. Schematic diagram of catalyst preparation by sol gel method.

2.2. 촉매의 특성 분석

2.2.1. X-선 회절 분석

본 실험에서 제조된 모든 금속촉매의 결정구조는 Cu K α radiation이 장착된 분말 X-Ray Diffracton(XRD) (D/Max II C, RIGACU, Co.) 장치로 분석하였다. 분석 조건은 Table 1과 같고, 제조된 모든 촉매의 결정구조는 JCPDS data와 비교에 의하여 확인하였다.

2.2.2. BET 측정에 따른 표면적의 조사

함침법에 의하여 제조된 금속담지 촉매와 졸-겔법에 의하여 제조된 촉매의 표면적을 표면적 측정장치(Quantachrome Autosorb-1 analyzer)를 이용하여 측정하였다. 시료는 200℃에서 1시간 동안 전처리 하였고, 분석방법은 continuous flow system으로 헬륨을 희석제로 하여 흡착물 질소의 분압을 변화시켜 흡착량의 변화를 BET식에 의해 해석하여 기울기와 절편으로부터 표면적을 계산하였다.

2.2.3. FT-Raman 분석

라만분석은 Nd:YAG laser를 광원으로 하여 액체질소로 냉각된 고감도 게르마늄 다이오드 detector가 장치된 Bruker FRA-106/S(Germany)을 이용하여 수행하였다. 시료홀더로써 지름 5 mm의 quartz tube를 사용하였다. 담지된 촉매의 경우 담지된 금속 산화물의 신호의 감도가 매우 낮았으므로,

Table 1. Operation condition for X-ray diffraction

Cu target, Ni Filter	
Time constant	1 sec
Range	4000 cps
Angle	10~80°
Scanning Speed	4° /min
Slit	
DS	1°
RD	0.3 mm
SS	1°
30 kV, 15 mA	

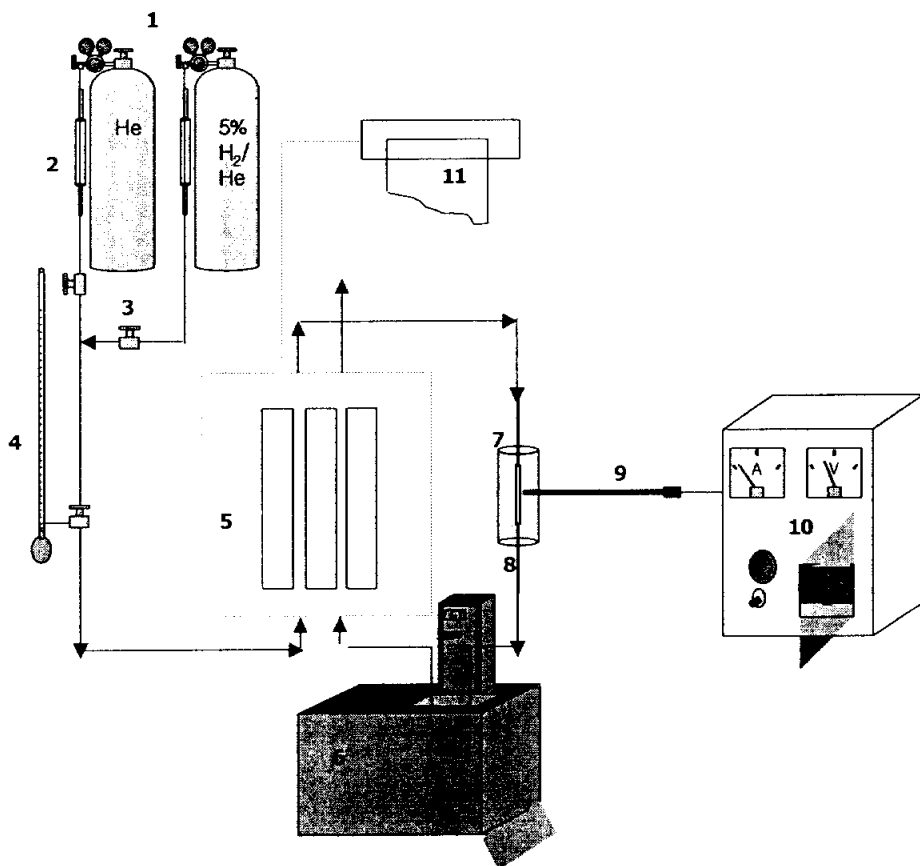
100 mg의 촉매를 8000 psig하에서 2분 동안 유지하여 펠릿으로 만들어 사용하였다. 라만 분석 조건을 Table 2에 나타내었다.

2.2.4. 승온환원실험

전이금속 산화물의 대부분은 기상산화반응 혹은 탈 수소 반응에 특별한 활성을 보인다[14, 15]. 이들 금속 산화물 상에서 촉매역할을 하는 중요한 화학종은 금속산화물 표면의 활성산소로서 기상의 산소($O_{2(g)}$)가 금속산화물의 표면에 흡착($O_{2(a)}$)하여 분해되어 가는 과정 중에 생성되며, O_2 , O , O^2 등의 표면활성종들이 보고되어 있다[16, 17]. 금속산화물 촉매상의 산화반응 및 탈수소 반응에 영향을 미치는 요소로서는 활성산소의 반응성, 재생능력, 그리고 반응물 자체의 활성을 들 수 있는데[18], 여기서 금속 산화물 자체와 관련되는 것은 활성산소의 반응성과 재생능력이다. 활성산소의 반응성은 금속 산화물 표면에서의 금속-산소 결합세기와 관련되며, 재생능력은 기상산소의 흡착 및 분해 능력과 관계된다. 즉, 금속산화물 표면 자체의 산화 및 환원 특성은 금속 산화물 상의 산화반응에 대한 촉매 특성을 이해하는데 가장 중요한 인자로 볼 수 있으며, temperature-programmed reduction(TPR) 및 temperature-programmed oxidation(TPO)실험이 이와 관련된 자료를 얻는데 효과적으로 활용된다. 따라서, 담지된 촉매의 산화 및 환원 상태를 알아보기 위해 승온환원실험(TPR)을 행하였고, 장치는 Fig. 3에 나타내었다. 반응기는 석영관을 사용하였고, 반응기의 중앙에 촉매를 충전하고 석영솜으로 일정량의 시료를 지탱하도록 하였다. 환원기체로는 질소로 희석된 5% 수소를 사용하였고, oxy-trap으로 미량의 산소를 제거하

Table 2. Operation condition of FT-Raman analysis

Laser	1064 nm, 500 mW
Resolution	1 cm ⁻¹
Integration time	5 sec
Scan range	200~1000 cm ⁻¹



- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| 1. Gas cylinder | 2. Gas trap |
| 3. Metering valve | 4. Bubble flow meter |
| 5. TCD cell | 6. Water bath |
| 7. Electrical furnace | 8. Quartz reactor |
| 9. Thermocouple | 10. Temperature controller |
| 11. Recorder | |

Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus used in TPR.

여 사용하였다. 각 기체는 30 ml/min의 유속으로 조절되어 열전도도 검출기의 reference로 먼저 도입된 다음, 반응기를 지나면서 생성된 물을 액체 질소 트랩에서 제거한 후, 다시 열전도도 검출기의 다른 한 쪽으로 통과시켰다. 사용된 촉매량은 20 mg이었으며, 승온 온도는 촉매 층에 과문힌 열전대에 의해 연결된 온도조절기(HY-P100)에 의해 분당 10℃의 승온 속도로 상온에서 500℃까지 선형적으로 증가하도록 하였다. 이렇게 온도를 승온하는 중에 동반되는 수소의 소모량을 적분기로 측정하여 TPR 곡선을 얻었다.

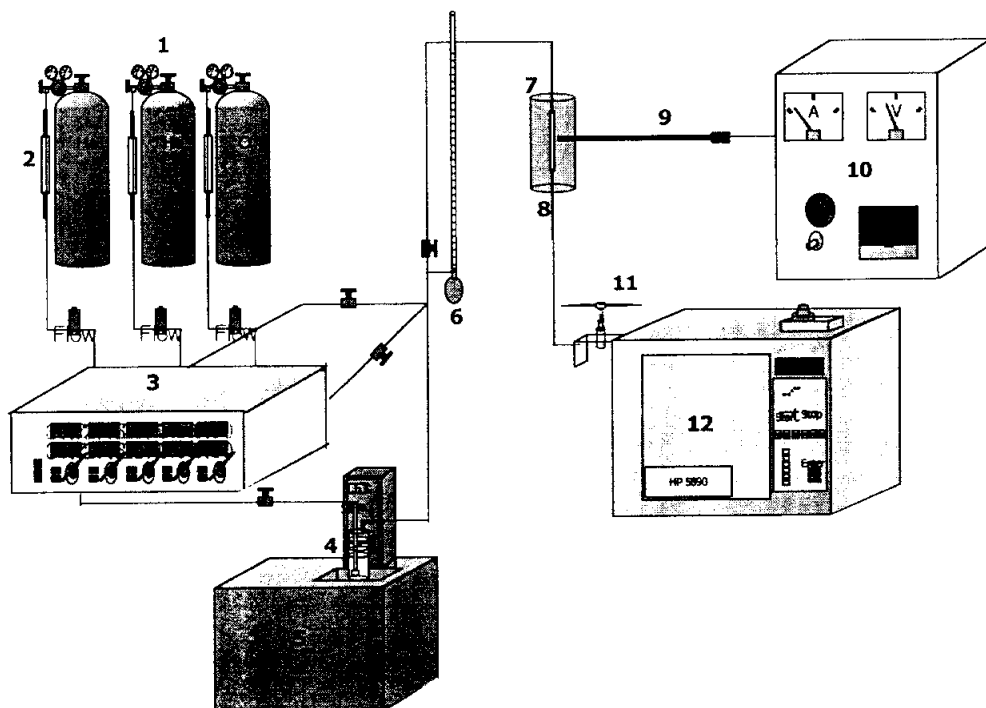
2.2.5. FT-ESR 분석

ESR 분석은 JEOL JEX-PX 2000-300(Japan)을 이용하여 분석하였다.

2.3. 실험장치 및 실험방법

벤젠의 산소에 의한 연소반응은 고상 촉매와 액체 상태의 벤젠을 일정온도에서 기화시켜 산소와의 반응으로 진행하였다. 산소는 수분트랩을 거쳐서, 헬륨은 99.999%의 고순도 가스를 산소트랩과 수분트랩을 거친 후 사용하였다. 각 가스의 유량은 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 조절하였다. 반응기는 석영관 고정층 상압반응장치를 사용하였고 반응 온도는 200℃~500℃에서 실험을 시행하였다.

반응물은 벤젠과 산소의 농도를 각각 1 vol.%, 20 vol.%로 고정하고 헬륨을 희석가스로 사용하여 전체 유량을 100 cc/min으로 조절하고 GHSV가



- | | |
|--------------------|----------------------------|
| 1. Gas cylinder | 2. Gas trap |
| 3. MFC | 4. Vaporization |
| 5. Water bath | 6. Bubble flow meter |
| 7. Furnace | 8. Reactor |
| 9. Thermocouple | 10. Temperature controller |
| 11. Sampling valve | 12. Gas chromatography |

Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus.

30,000 l/kg·cat/hr로 일정한 조건에서 반응 실험을 실시하였다. GHSV는 촉매의 단위부피 당 STP에서의 기체의 총 유속으로 정의된다. 촉매는 200 mg을 반응기에 충전시키고, 촉매층 중심부에 열전대를 설치하여 촉매 반응시 PID형 온도조절기를 사용하여 반응온도를 조절하였다. 벤젠의 분석조건은 Table 3에 나타내었으며, Fig. 4는 장치도를 나타낸 것이다. 전환율은 벤젠의 농도를 기초로 하여 계산되었다.

Table 3. GC(FID) operation condition

Column	Carbo Wax 20M(10m)
Oven temp	150 °C
Detector temp	200 °C
Injector temp	170 °C
GC	Hewlett Packard 5890

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성분석 결과

3.1.1. X-선회절분석 결과

Fig. 5는 500°C에서 소성된 구리산화물 촉매의 XRD결과를 나타낸 것이다. 알루미나와 실리카에 담지된 구리산화물 촉매의 경우에는 $2\theta = 35.5^\circ$ 에서 구리산화물의 회절각과 일치하는 피크가 관찰되었다. TiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매의 경우에는 제조된 입자의 주된 상이 TiO_2 의 anatase와 rutile이 관찰된 반면에 $2\theta = 35.5^\circ$ 에서의 구리산화물의 회절피크는 관찰되지 않았다. 이것은 구리의 일부가 구리산화물 클러스터로 존재한다면 이들이 XRD에 의해 검출될 만큼 크지 않다는 것을 의미한다[19]. 이것은 TiO_2 담체가 다른 담체와 비교하여 구리산화물의 회절피크가 작기 때문에 높게 분산된 상태로 구리산화물을 고정화시킨다는 것을 설명한다. Fig. 6은 담지량을 달리하였을 때의 XRD 결과를 나타낸 것인데, 담지량을 달리하더라도 XRD 회절피크의 변화는 거의 나타나지 않는다. Fig. 7은 소성온도를 달리하여 제조된 $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 제조된 모든 촉매의 주된 결정 상이 anatase인 반면에 700°C에서 소성된 촉매의 경우 rutile상이 존재하는 것으로 나타났다. Fig. 7에서도 구리산화물의 가장 강한 회절각 $2\theta = 35.5^\circ$ 에 부합하는 피크는 관찰되지 않았다. CuO/TiO_2 촉매의 구조에서 높은 규칙성은 X-선 회절피크를 폭이 좁고 날카롭게 하기 때문에 CuO/TiO_2 촉매의 결정의 성장은 결정성의 증가가 한 원인이 된다. 부합하는 피크는 관찰되지 않았다. CuO/TiO_2 촉매의 결정성은 소성온도가 증

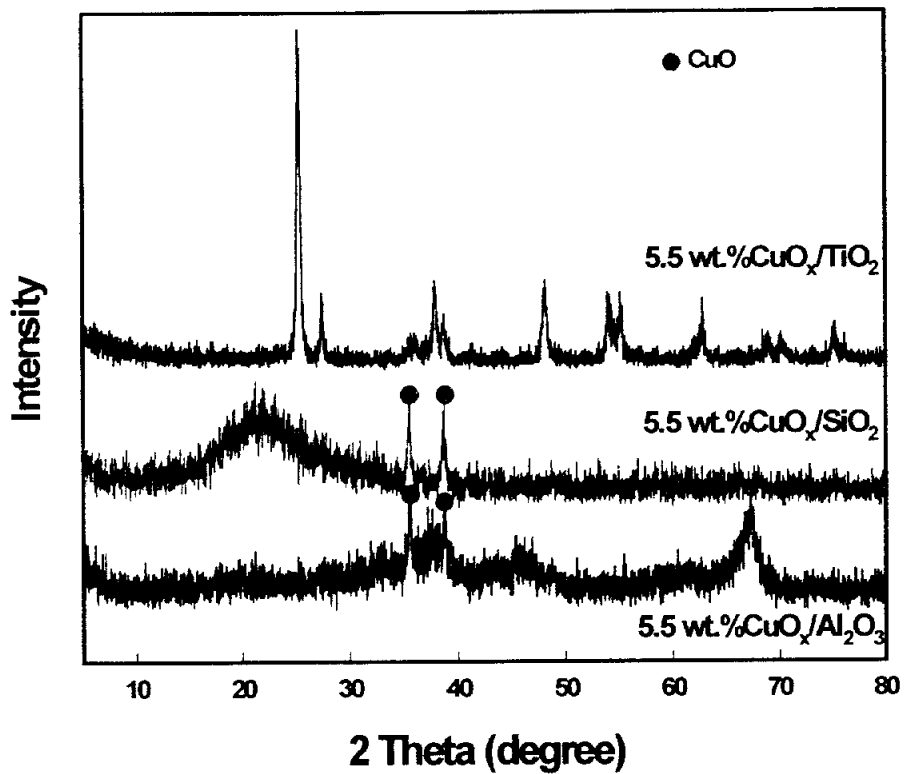


Fig. 5. XRD patterns of supported copper oxides.

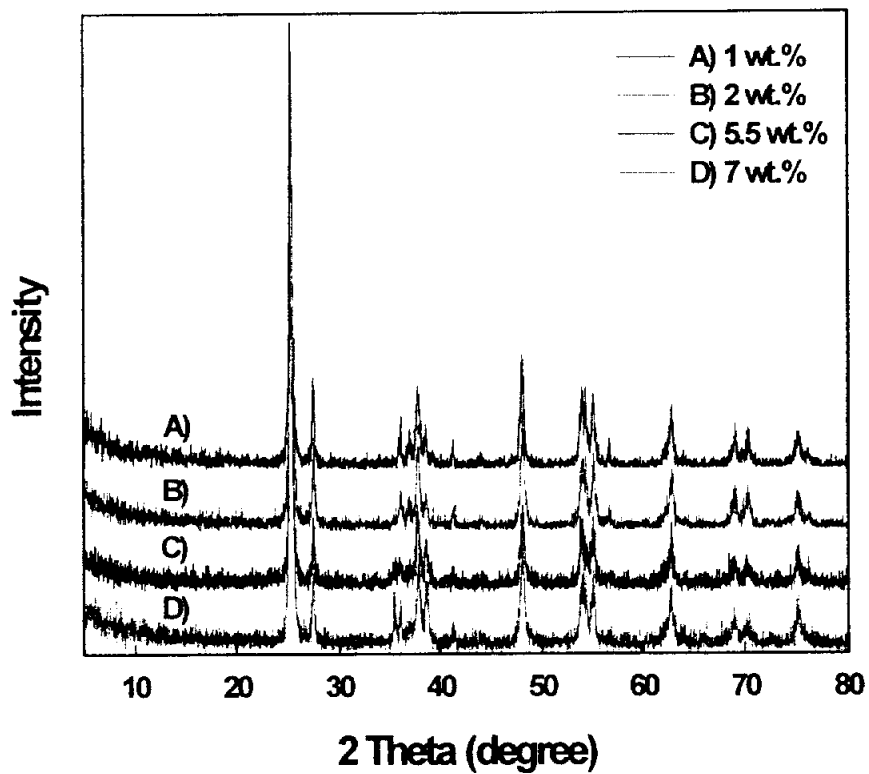


Fig. 6. XRD patterns of $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts with different Cu loading.

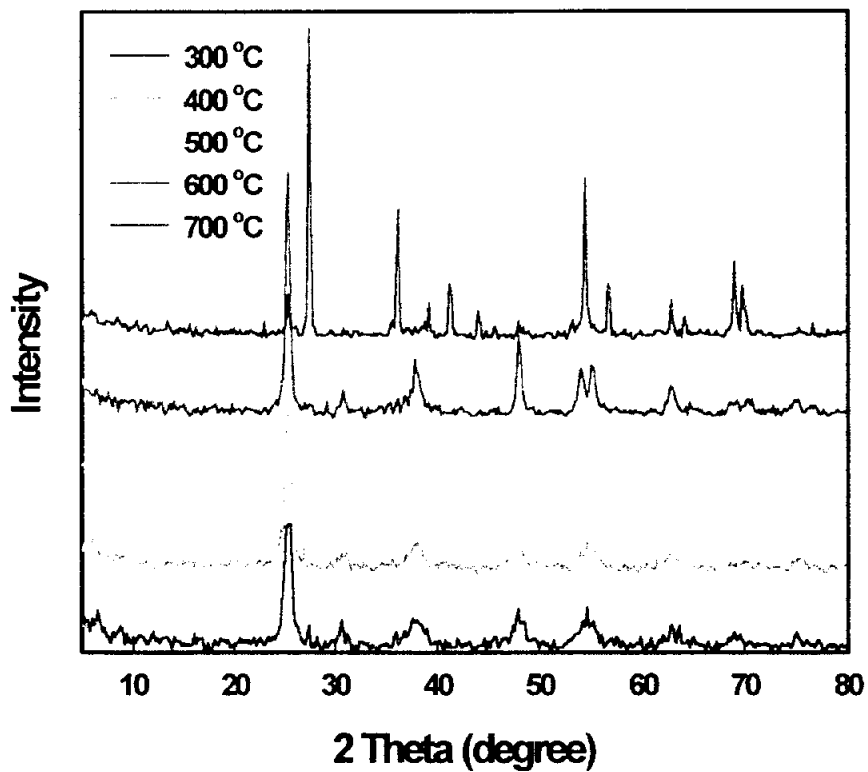


Fig. 7. XRD patterns of the CuO_x/TiO₂ catalysts calcined at different temperature.

가함에 따라 증가된다. XRD 결과는 소성온도가 증가함에 따라 결정크기가 증가한다는 것을 나타내고 있다.

3.1.2. BET 분석결과

Table 4, 5에 제조조건에 따른 각 촉매의 BET 분석결과를 나타내었다.

3.1.3. FT-Raman 분석결과

Fig. 8은 200~1000 cm^{-1} 의 영역에서 순수한 TiO_2 와 TiO_2 에 담지량을 달리하여 구리산화물을 담지시켰을 때, Raman spectra를 나타내고 있다. Fig. 8에서 나타난 것처럼 TiO_2 가 함유된 모든 촉매들은 150, 395, 516, 640 cm^{-1} 에서 TiO_2 anatase의 전형적인 4가지 형태[20]의 band가 관찰되었다. 또한, rutile은 142, 235, 446, 609 cm^{-1} 에서 강한 band를 가지는 것으로 알려졌는데, 446 cm^{-1} 의 band만이 관찰되었다. 그리고, 순수한 구리산화물은 296 cm^{-1} 에서 강한 band와 345와 641 cm^{-1} 에서 나타나는 두 개의 약한 band를 가지는 것으로 알려져 있다[21]. 그러나, 본 연구에서의 $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 경우에는 구리산화물에 대한 스펙트럼이 관찰되지 않았고, 오직 TiO_2 anatase와 rutile에서 나타나는 band만이 관찰되었다. 게다가 TiO_2 band의 intensity는 구리산화물의 담지량이 증가함에 따라 크게 감소한다. 이것은 Raman technique이 담체의 coverage에 민감함을 보여준다[22]. TiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매의 스펙트럼은 TiO_2 담체의 intensity의 10%보다 적게 남아 있고, 구리산화물의 band는 관찰되지 않았다. 이것은 또한 구리산화물이 담체의 표면에 잘 분산되어 있기 때문이라 생각된다.

Table 4. Specific surface area of the different metal oxide catalysts

Support	metal species	Loading(wt.%)	Surface area(m ² /g)
TiO ₂	Cu	1	53
		2	44
		5.5	43
		7	42
	Mn	5.5	47
	Cr	5.5	50
	Co	5.5	42
Al ₂ O ₃	Cu	5.5	82
SiO ₂	Cu	5.5	184

Table 5. Specific surface area of prepared CuO_x/TiO₂ catalysts by sol-gel method.

Calcination temperature(℃)	Cu loading (wt.%)	R-ratio	Surface area (m ² /g)
300	3	75	83.28
400	0	75	105.16
	3	25	82.96
		50	84.99
		75	84.26
		100	80.44
		5.5	75
	7	75	61.96
500	3	75	81.26
600	3	75	80.48
700	3	75	2.04

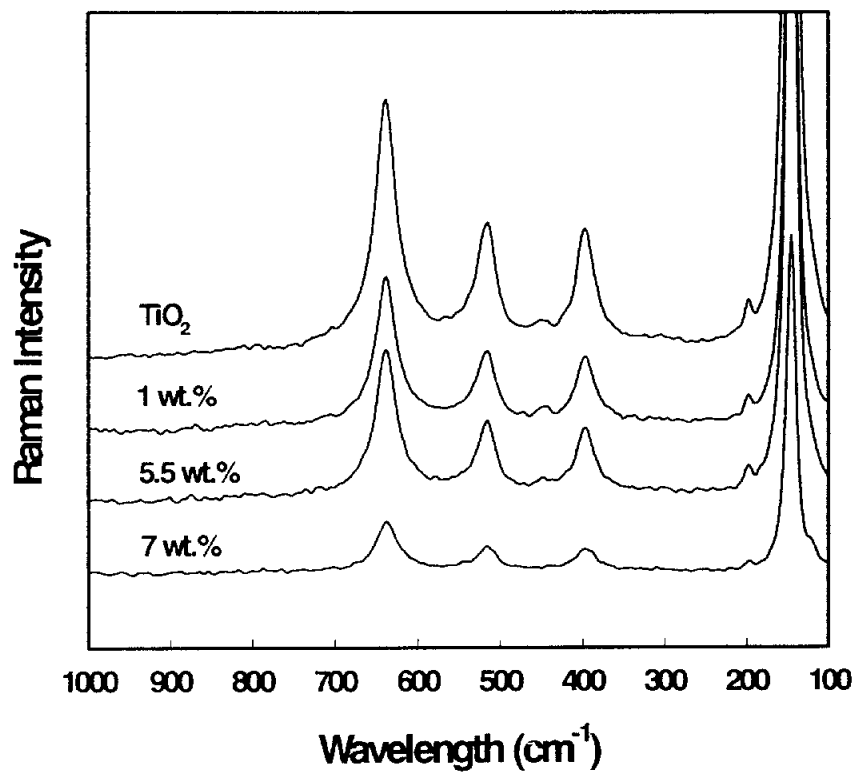


Fig. 8. Raman spectra for $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts with different Cu loading.

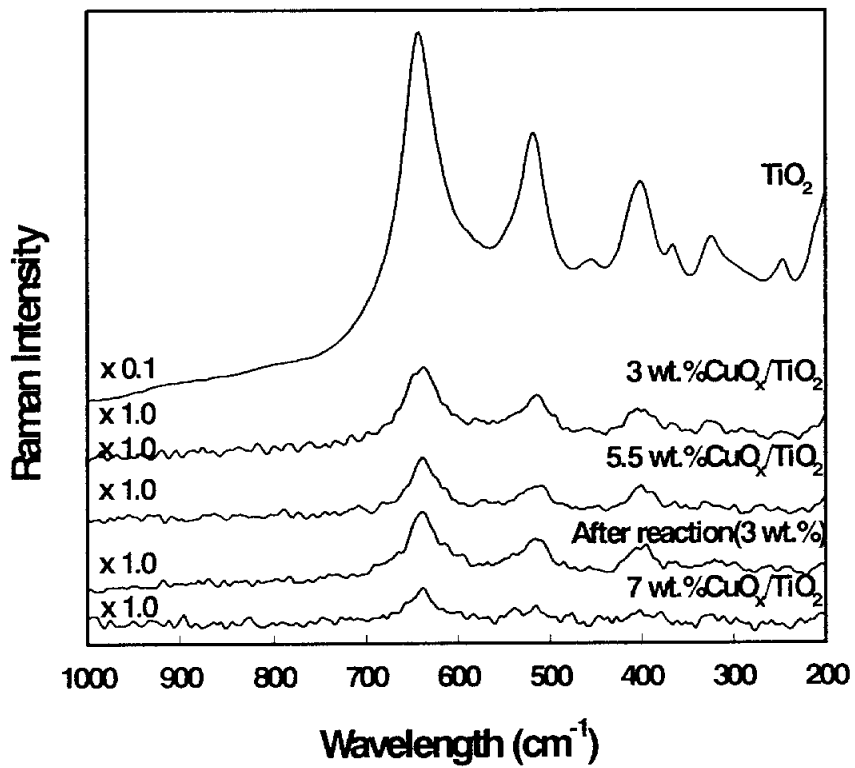


Fig. 9. Raman spectra for CuO/TiO₂ catalysts prepared by sol-gel method with different Cu loading.

Fig. 9는 200~1000 cm^{-1} 의 영역에서 순수한 CuO의 스펙트럼과 함께 졸-겔법으로 제조된 $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매들의 Raman 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 9에서는 순수한 TiO_2 는 anatase의 특성 스펙트럼인 150, 402, 517, 641 cm^{-1} 의 4개의 강한 band와 323 cm^{-1} 의 약한 band를 가진 것으로 나타났으며, rutile이 가지는 band는 관찰되지 않았다. 또한, 구리가 담지된 $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ 의 경우에는 Fig. 8과 같이 오직 anatase의 band만이 나타났으며, 구리산화물에서 나타나는 296 cm^{-1} 에서의 band는 나타나지 않았다. 촉매반응에 사용된 3 wt.% $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매와 신선한 촉매와의 Raman 스펙트라의 비교에서 별다른 차이가 없었다. 이러한 결과는 반응 후에도 촉매의 활성이 유지된다는 것을 보여준다.

3.1.4. FT-ESR 분석결과

Fig. 10과 Fig. 11은 $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 전형적인 ESR 스펙트라를 보여준다. 이러한 ESR spectral parameter는 distorted octahedrally coordinated Cu^{2+} 이온에서 오는 것으로 해석되어 왔다[23]. 구리의 담지량이 증가될 때, poorly resolved hyperfine 구조가 관찰되고, ESR 스펙트라의 신호세기 또한 상당히 감소한다. 이것은 near neighbor 구리 원자의 강한 상호작용에서 오는 dipolar coupling과 클러스터의 형성이 ESR에 의해 검출되지 않도록 하는 antiferromagnetic coupling을 이루기 때문이다[24]. 이러한 것은 또한 isolated Cu^{2+} 이온들의 상당부분이 spatial 구조를 가진 다층으로 된 결정에 파묻혀서 정상적인 구리산화물 격자의 스펙트라에 도달하는 것으로 추측된다.

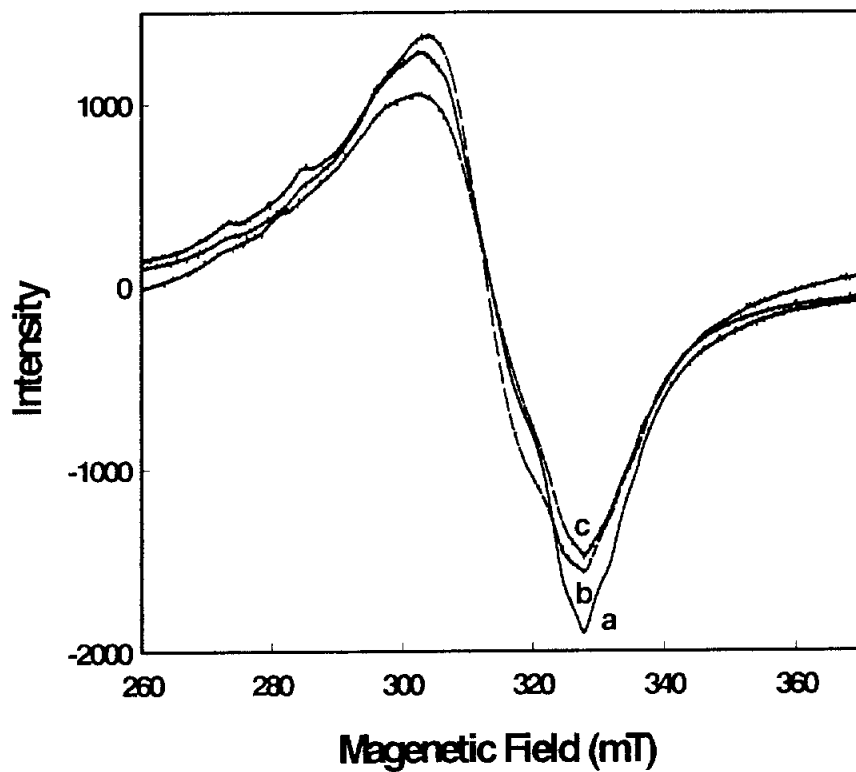


Fig. 10. ESR spectra at 77K of $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts with different Cu loading ; a) 1 wt.% b) 5.5 wt.% c) 7 wt.%.

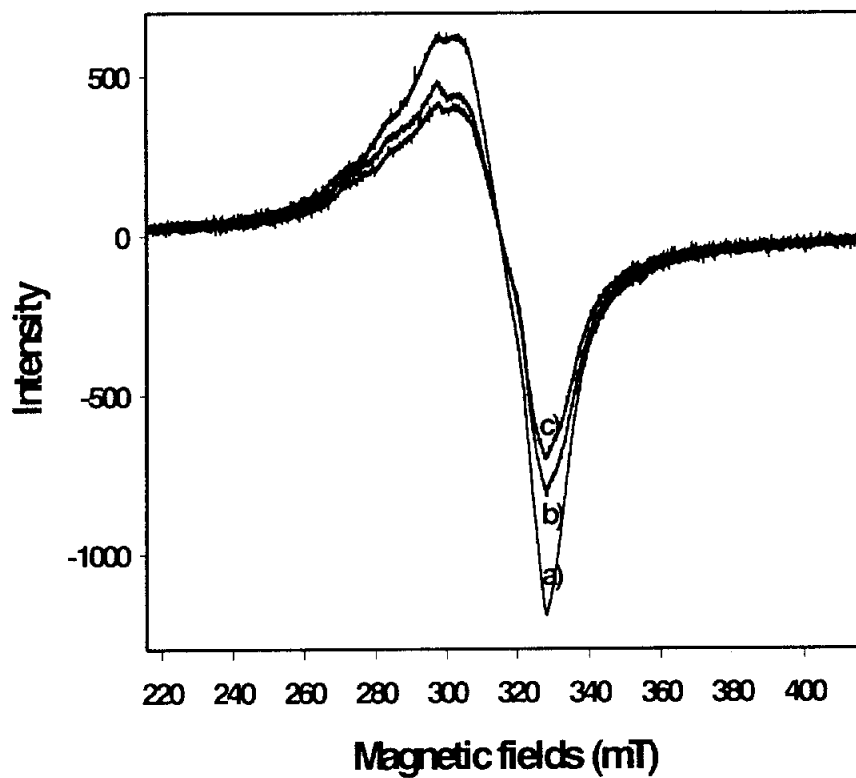


Fig. 11. ESR spectra at 77K of cupric oxide catalysts with different Cu loading ; a) 3 wt.%, b) 5.5 wt.%, c) 7 wt.%.

그럼에도 불구하고 7 wt.% CuO_x/TiO₂ 촉매의 ESR 촉매의 ESR 스펙트럼에서 hyperfine 구조가 여전히 관찰된다. CuO/TiO₂에 관하여 Cordoba[25] 등에 의해서도 유사한 결과가 발견되었다. TiO₂에 담지된 구리-산소는 몇 가지 형태로 분류될 수 있다. (a) isolated Cu²⁺ 이온들은 copper titanate를 형성하기 위하여 담체와 강한 상호작용을 할 수 있고, 그것들은 갈라져서 분리되고, 따라서 그것들은 spin-spin 상호작용을 가지지 않는다. 그것들은 ESR 스펙트럼에서 확실한 hyperfine 구조를 가질 수 있고, XRD 분석을 통해서 검출되지 않는다. (b) weak magnetic associate는 몇 개 또는 많은 Cu²⁺ 이온으로 구성되고, 이들 Cu²⁺ 이온들은 각기 다른 것과 가까이 접촉한다. 그러므로, 그것들은 강한 spin-spin 상호작용을 야기하는 dipolar coupling 때문에 ESR 스펙트럼에서 poorly resolved hyperfine splitting을 가지고, XRD에 의해 검출될 수 없다. (c) small-two and three dimensional cluster는 특정하고 규칙적인 격자배열을 가지고 있지 않는 느슨한 구조를 가진다. 그것들은 ESR 스펙트럼에서 hyperfine splitting을 일으킬 수 없지만, 약한 신호세기로 ESR 스펙트럼을 준다. 그것들의 작은 입자크기 때문에 여전히 XRD에 의하여 검출될 수 없다. (d) Large three-dimensional clusters and bulk CuO phase는 순수한 구리산화물 분말과 동일한 성질 및 특성을 가진다. 그러므로 그것들은 XRD에 의하여 검출될 수 있다. 그것들의 spin coupling은 너무 강해서 ESR 신호를 만들 수 없다. TPR과 ESR의 결과를 결합하면 구리의 담지량이 많을 경우 TPR결과에서 180°C에서 나타나는 환원피크의 면적은 커지고 얻어질 수 있는 ESR의 신호세기는 약해짐을 알 수 있다. 따라서 TPR에서 bulk 구리산화물로 생각되어지는 300°C에서의 환원피크는 (d)에 속하고 180°C에서 나타

나는 환원피크의 구리산화물은 ESR의 신호세기가 isolated Cu^{2+} 이온의 spin 농도의 분율이기 때문에 (a), (b), (c)의 형태로 구성된다.

3.2. 담지 금속 촉매에 의한 벤젠의 연소반응

3.2.1. 금속산화물의 영향

TiO_2 에 담지된 다양한 금속 산화물 촉매(금속담지량 : 5.5 wt.%)에 의한 벤젠의 전환율을 온도의 함수로써 Fig. 12에 나타내었다.

Fig. 12는 온도의 함수로써 전환율에 의존하는 전형적인 S자 모양을 나타낸다. 전환율의 급격한 상승은 많은 다른 산화반응[26, 27]에서 관찰된 것과 유사한 결과를 보여준다. blank 실험에서는 500°C 에서 벤젠의 전환율이 단지 2%에 불과하다. 본 연구에서 실험에 사용된 모든 촉매들은 CO_2 를 생성하고 그 외의 탄소함유 생성물은 검출되지 않음을 알았다.

Fig. 12에서 보여지는 것처럼 담지된 금속 산화물 중에서 TiO_2 에 담지된 구리 산화물이 벤젠의 산화반응에서 가장 높은 활성을 가지는 것을 알 수 있었다. TiO_2 에 담지된 구리산화물에 의한 벤젠의 전환율은 약 250°C 에서 100%에 도달하였다. 각 촉매의 반응활성은 $\text{CuO}_x > \text{MnO}_x > \text{CrO}_x > \text{CoO}_x$ 의 순으로 나타났고, 담지 되지 않은 순수한 TiO_2 의 벤젠의 산화에 대한 반응활성은 매우 낮았다. 순수한 TiO_2 의 경우에는 구리산화물이 담지된 촉매의 경우보다 250°C 가 높은 거의 500°C 에서 벤젠의 전환율이 90%로 나타났다. 이러한 결과는 TiO_2 에 담지된 금속산화물이 중요한 역할을 하고 벤젠 산화반응에서 촉매 활성에 영향을 준다는 것을 나타낸다.

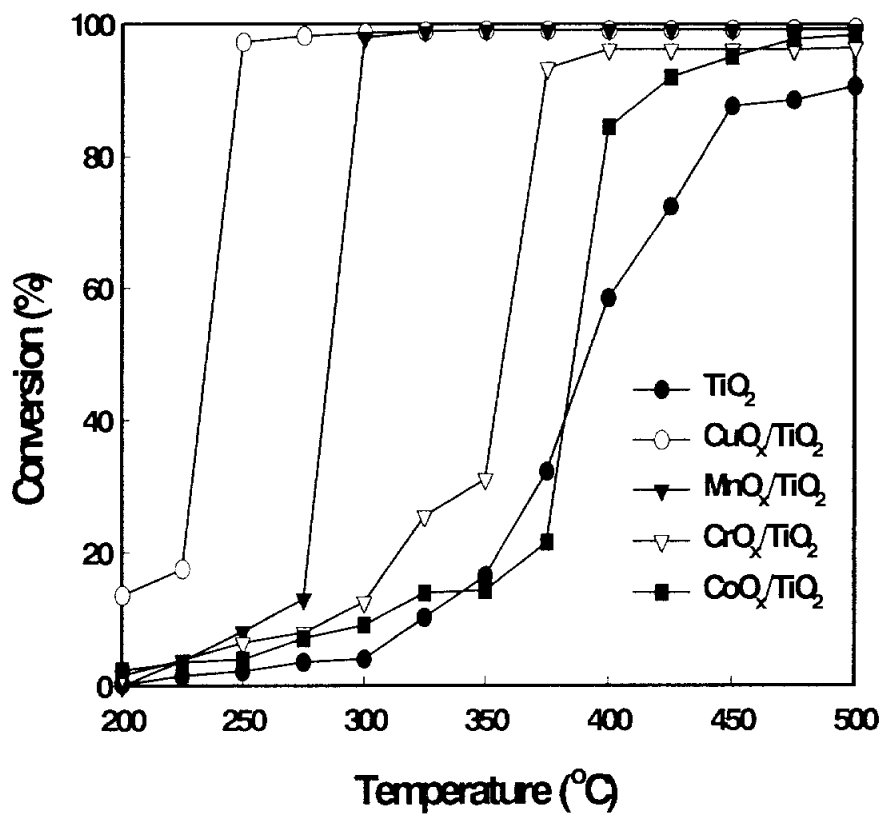


Fig. 12. Comparison of benzene conversion for different metal oxide supported on TiO₂ catalysts ; benzene=1 vol.%, O₂=20 vol.%, GHSV=30,000 h⁻¹.

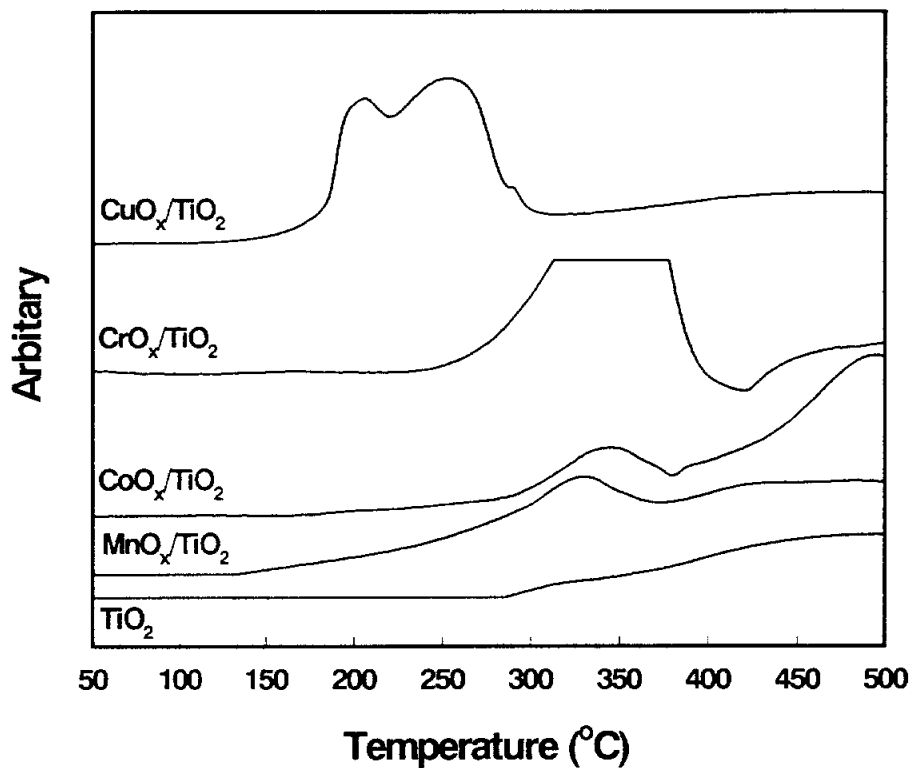


Fig. 13. TPR profiles measured for different metal oxide supported on TiO₂ catalysts ; heating rate=10 K/min, gas mixture=7.5 vol.% H₂/N₂.

Fig. 13은 이들 촉매의 환원 거동을 보여주고 있다. TiO_2 에 담지된 구리산화물에 대하여 환원피크가 190°C 와 270°C 에서 나타나고, 이 환원피크는 모든 촉매들 중에서 가장 낮은 온도에서 나타난다. 게다가 환원피크가 나타나는 온도가 낮아짐에 따라 촉매의 활성은 증가한다. 그러므로, TiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매의 경우 더 많은 산소가 redox cycle에 이용될 수 있다. 이것은 TiO_2 에 구리산화물이 높게 분산되었기 때문인 것 같다[28]. 그러나, TiO_2 에 담지된 코발트 산화물이 높은 온도에서 환원피크가 나타나는 것은 아마도 TiO_2 에 코발트 산화물이 낮은 분산도 때문이라 생각된다. 이러한 결과는 TiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매가 벤젠의 촉매 연소에 대하여 높은 활성을 가지는 이유중의 하나임에 틀림없는 가장 redox한 특성을 가지고 있음을 설명해 준다.

3.2.2. 담체의 영향

Fig. 14는 TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매(5.5 wt.% Cu loading)에 의한 벤젠 산화의 전환율을 온도의 함수로써 나타내었다. Fig. 15에서 나타나는 것처럼 Al_2O_3 , SiO_2 그리고 TiO_2 담체 중에서 TiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매가 벤젠의 산화반응에서 가장 높은 활성을 가지는 것을 알았다. 250°C 에서 벤젠의 산화반응의 전환율이 거의 100%에 도달하였다. 이 온도에서 Al_2O_3 에 담지된 구리산화물 촉매의 경우 약 25% 그리고 SiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매의 경우 약 10%의 전환율을 나타내었다. Al_2O_3 에 담지된 구리산화물 촉매의 경우 TiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매에 의한 완전 산화 온도보다 150°C 정도 높은 약 400°C 에서 벤젠의 완전산화가

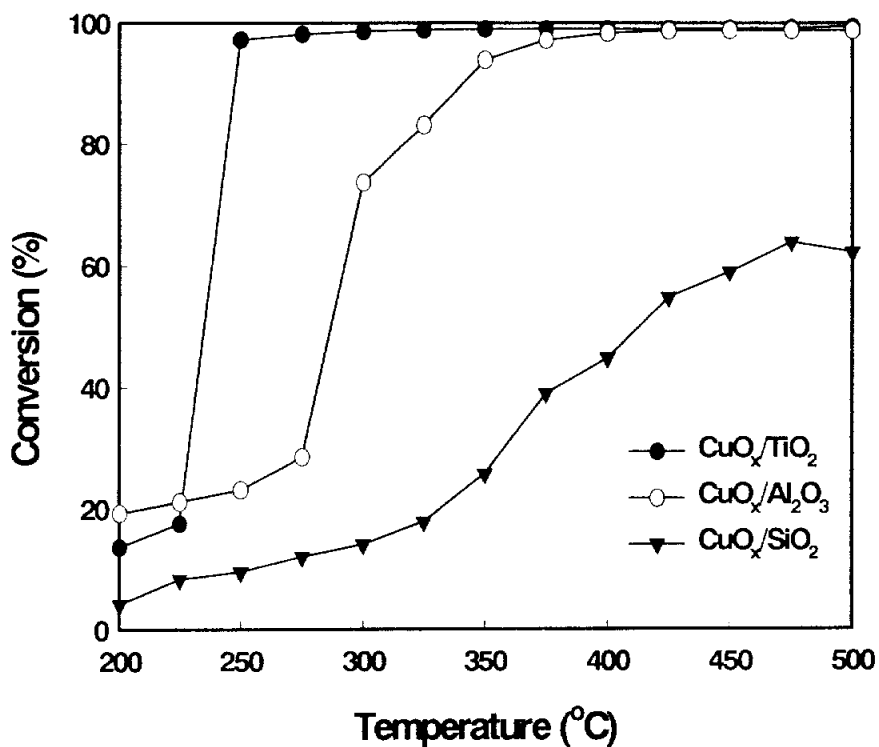


Fig. 14. Comparison of benzene conversion for CuO_x catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and SiO₂ ; benzene=1 vol.%, O₂=20 vol.%, GHSV=30,000 h⁻¹.

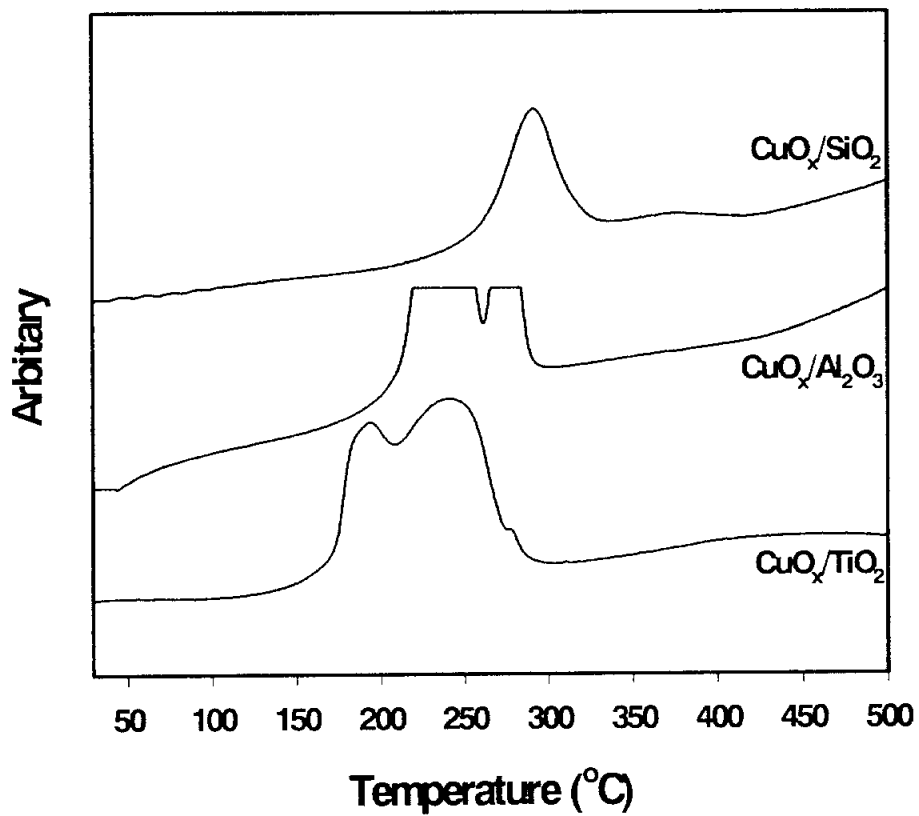


Fig. 15. TPR profiles measured for CuO_x catalysts supported on TiO_2 , Al_2O_3 and SiO_2 ; heating rate=10 K/min, gas mixture=7.5 vol.% H_2/N_2 .

이루어졌다. Fig. 15는 이들 촉매의 TPR 곡선을 보여주고 있다. TiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매의 경우, 190°C 와 270°C 에서 환원피크가 나타나고 있다. Al_2O_3 에 담지된 구리산화물 촉매는 250°C 와 300°C 에서 환원피크가 나타나고, SiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매의 경우 310°C 에서 환원피크가 나타났다. 구리산화물이 TiO_2 와 Al_2O_3 에 담지되었을 때, 두 개의 환원피크가 관찰되었다. 낮은 온도에서 나타나는 피크는 높게 분산된 구리산화물의 환원에 의한 것이라 생각되어지고, 높은 온도에서 나타나는 피크는 뭉쳐진 구리산화물의 환원에 의한 것이라 생각되어진다. 이러한 결과는 Fig. 18에 나타나는 것처럼 구리산화물의 담지량이 증가함에 따라 환원피크가 고온으로 이동하는 현상에 의해 확인되었다. 그러므로, SiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매의 경우 고온에서 환원피크가 나타나는 것은 SiO_2 에 구리산화물이 낮게 분산되었기 때문이라 생각된다. 그러므로, TiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매가 가장 redox한 특성을 가지고, 벤젠의 촉매 산화 반응에서 가장 높은 활성을 나타낸다.

3.2.3. 구리 담지량의 영향

더 나아간 연구를 위하여, 구리의 담지량을 달리하여 TiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매를 제조하였다. 그들의 촉매 활성을 반응온도에 대한 함수로써 Fig. 16에 나타내었다. 담지 되지 않은 순수한 TiO_2 촉매의 경우 TiO_2 에 담지된 구리산화물 촉매와 비교하여 촉매 활성이 매우 낮은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 구리산화물이 벤젠의 연소반응에서 활성 점으로 작용한다는 것을 설명해 준다. 게다가 TiO_2 에 구리의 담지량이 증가함에 따라 촉매의

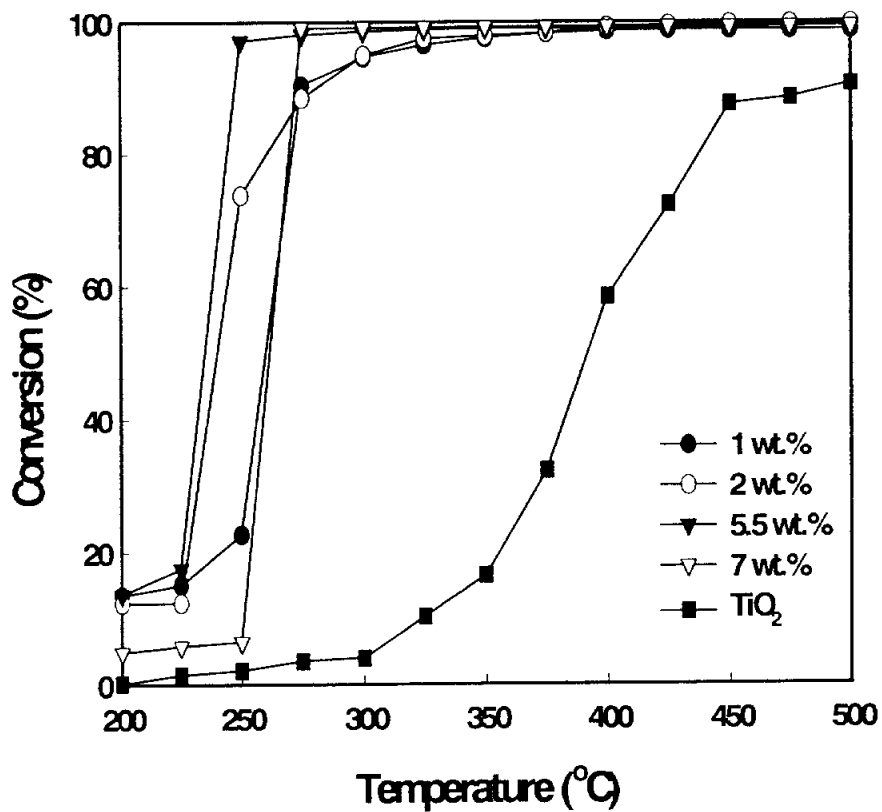


Fig. 16. Comparison of benzene conversion for CuO_x/TiO₂ catalysts with different Cu loading ; benzene=1 vol.%, O₂=20 vol.%, GHSV=30,000 h⁻¹.

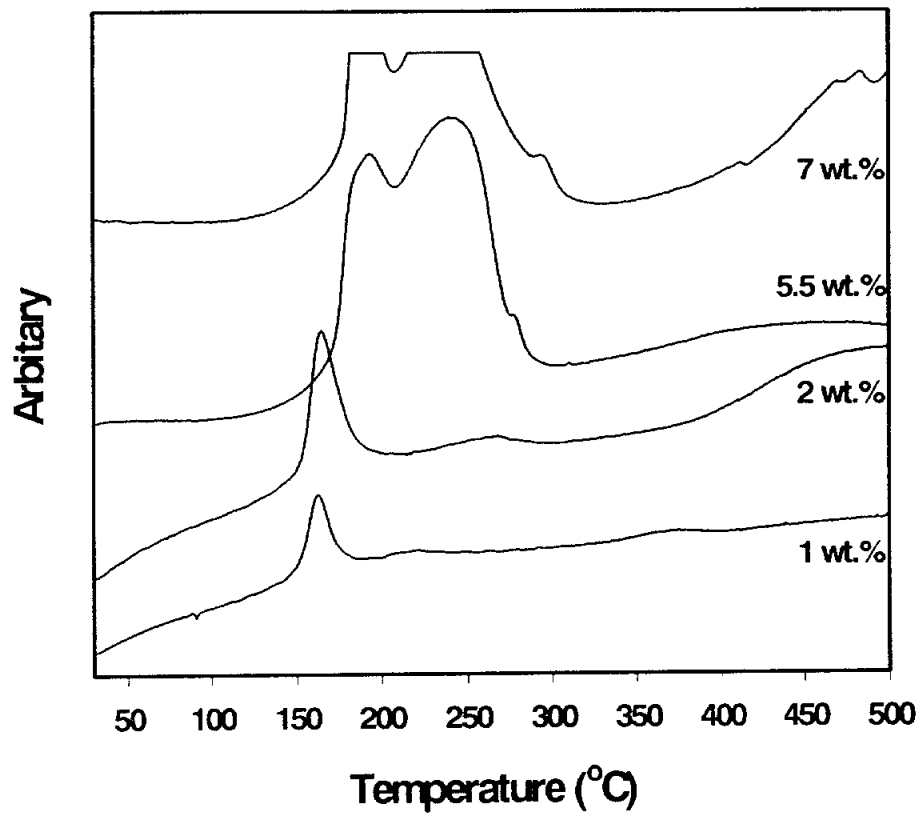


Fig. 17. TPR profiles measured for CuO_x/TiO₂ catalysts with different Cu loading ; heating rate=10 K/min, gas mixture=7.5 vol.% H₂/N₂.

활성이 점차적으로 증가하는 것으로 나타났다. 구리의 담지량이 5.5 wt.%에 도달할 때, 벤젠의 완전 산화 온도는 300°C보다 낮았지만, 구리의 담지량이 7 wt.%일 때 촉매의 활성이 상당히 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 구리의 담지량이 5.5 wt.%보다 낮을 경우에 Cu의 분산도가 높아질 수 있다는 것을 보여주고 있다.

TiO₂에 구리산화물이 1 wt.%~7 wt.%로 담지된 촉매에 대한 TPR 곡선을 Fig. 17에 나타내었다. 구리의 담지량이 낮은 경우, 단지 170°C에서 환원 피크가 나타났다. 구리의 담지량이 증가함에 따라 300°C에서 나타나는 bulk 구리산화물의 환원피크와 유사한 또 하나의 환원피크가 270°C에서 나타났다. 앞에서도 언급한 것처럼 고온(~270°C)에서의 환원피크는 구리산화물의 bulk phase의 환원 때문이라 생각되어지고, 낮은 온도(~170°C)에서의 환원 피크는 높게 분산된 구리산화물의 환원에 속하는 것이라 생각되어진다. 구리의 담지량이 7 wt.%에 도달할 때, 270°C에서의 환원피크는 더 커지게 되는데, 이는 구리산화물 입자가 더 응집되기 때문이라 생각된다. 이러한 결과들은 다른 연구자들의 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다[26].

촉매의 활성 결과와 관련된 Fig. 16에 보여지는 것처럼, 구리의 담지량이 5.5 wt.%보다 높거나 같을 때, 촉매의 활성이 더 이상 증가하지 않음이 명백하게 나타났고, 벤젠의 산화에서 촉매 활성이 주로 높게 분산된 구리산화물 때문이라고 결론지을 수 있다.

3.2.4. 반응물 농도의 영향

촉매 활성에 대한 벤젠 농도의 영향을 연구하였고, 그 결과를 Fig. 18에

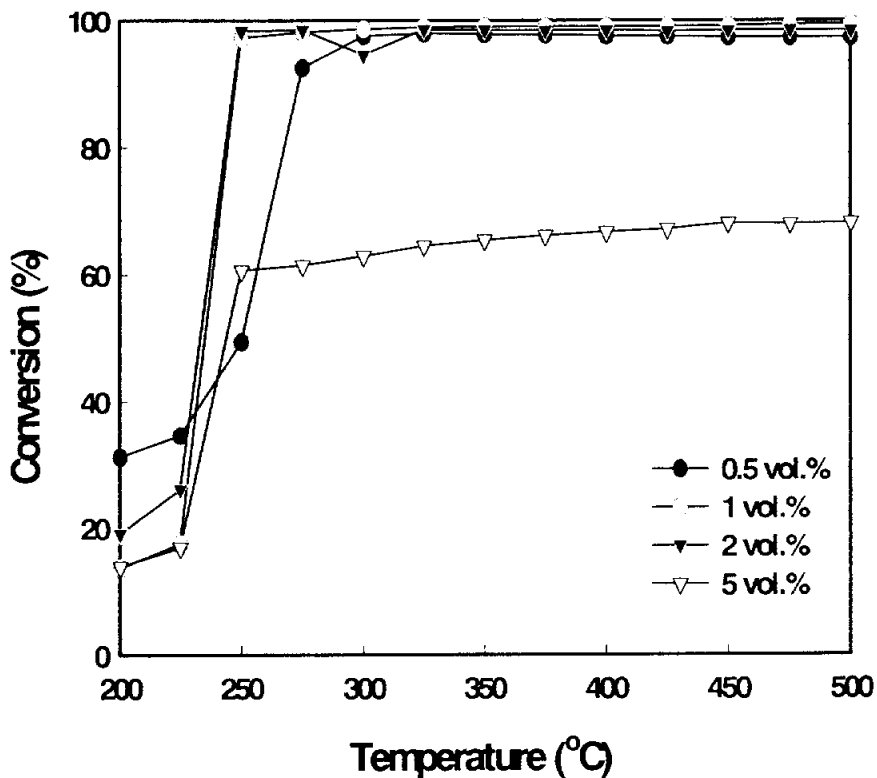


Fig. 18. The effect of benzene concentration on the benzene conversion over 5.5 wt.% CuO_x/TiO₂ catalyst ; O₂=20 vol.%, GHSV=30,000 h⁻¹.

나타내었다. 벤젠의 농도는 벤젠의 전환율에 있어서 그다지 큰 차이를 나타내지 않았다. 벤젠의 농도가 0.5 vol.%~2.0 vol.%의 범위에서 벤젠의 완전 산화온도는 비교적 일정하였다(270℃). 실질적인 조업조건 하에서 오염물질의 농도는 종종 변화할 수 있기 때문에 이 결과는 이들 촉매가 공업적으로 이용될 수 있음을 보여준다.

Fig. 19는 촉매 활성화에 대한 산소 농도의 영향을 나타낸다. 산소의 농도가 증가함에 따라 벤젠의 전환율은 증가한다. 산소 농도가 20 vol.%인 경우에 250℃에서 벤젠의 완전 산화가 이루어진다.

이러한 결과들로부터 벤젠의 산화반응에서 촉매 활성화는 산소의 농도가 증가함에 따라 증가하지만, 벤젠의 농도는 벤젠의 전환율에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

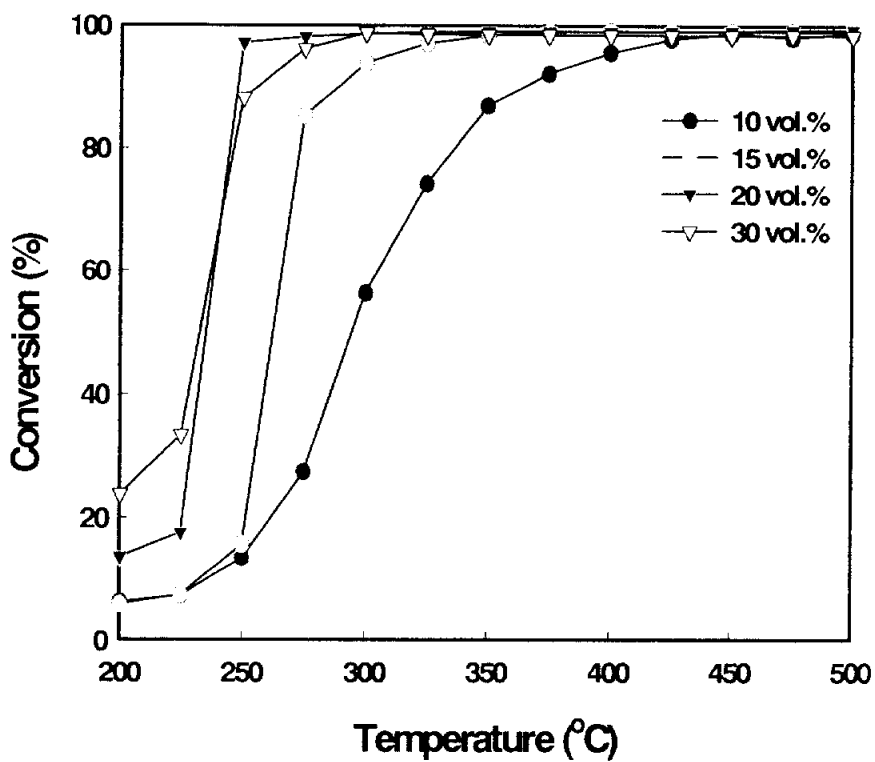


Fig. 19. The effect of oxygen concentration on the benzene conversion over 5.5 wt.% $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst ; benzene=1 vol.%, GHSV=30,000 h^{-1} .

3.3. 졸-겔법으로 제조된 TiO₂에 담지된 Cupric oxide촉매에 의한 벤젠의 산화반응

3.3.1. 소성온도의 영향

담체의 표면적이 미치는 영향을 알아보기 위하여 소성온도를 달리하여 제조된 CuO_x/TiO₂촉매(구리담지량 ; 3 wt.%)에 의한 벤젠의 연소반응의 전환율을 온도의 함수로써 Fig. 20에 나타내었다. Fig. 20은 촉매반응의 전형적인 현상인 light off곡선을 보여주고 있다. 400°C에서 소성된 촉매가 225°C에서 90%이상의 전환율을 보이고, 300°C에서 전환율이 거의 100%에 도달하였다. 반응실험의 결과는 400°C>600°C>500°C>300°C>700°C의 순으로 나타났다. 이는 XRD분석결과(Fig. 7)에서 나타나듯이 TiO₂의 경우 400°C 부근에서 anatase상이 형성되기 시작하고 700°C이상으로 되면 anatase에서 rutile로 상전이가 일어나게 되는데 이때 각 촉매의 비표면적을 살펴보면 400°C에서 소성된 촉매는 84 m²/g을 나타내고 700°C에서 소성된 촉매의 경우 고온에서 소성과정을 거쳤기 때문에 표면의 금속 입자들이 녹아서 서로 덩어리지면서 큰 입자로 되어버리고 이것은 결국 금속의 표면적을 감소시키게 되는 촉매의 소결현상에 의해서 2 m²/g의 표면적을 가지는 것으로 나타났다. 나머지 촉매들의 경우에도 61 m²/g~84 m²/g의 범위의 표면적을 가지는 것으로 나타났다. 따라서 400°C에서 소성된 촉매가 가장 활성이 우수하며, 700°C에서 소성된 촉매의 경우에는 활성이 가장 낮게 나타났다. 그러므로 비 표면적이 벤젠의 산화반응에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. Fig. 21은 이러한 촉매들의 환원 거동을 보여주고 있는데, 400°C에서 소

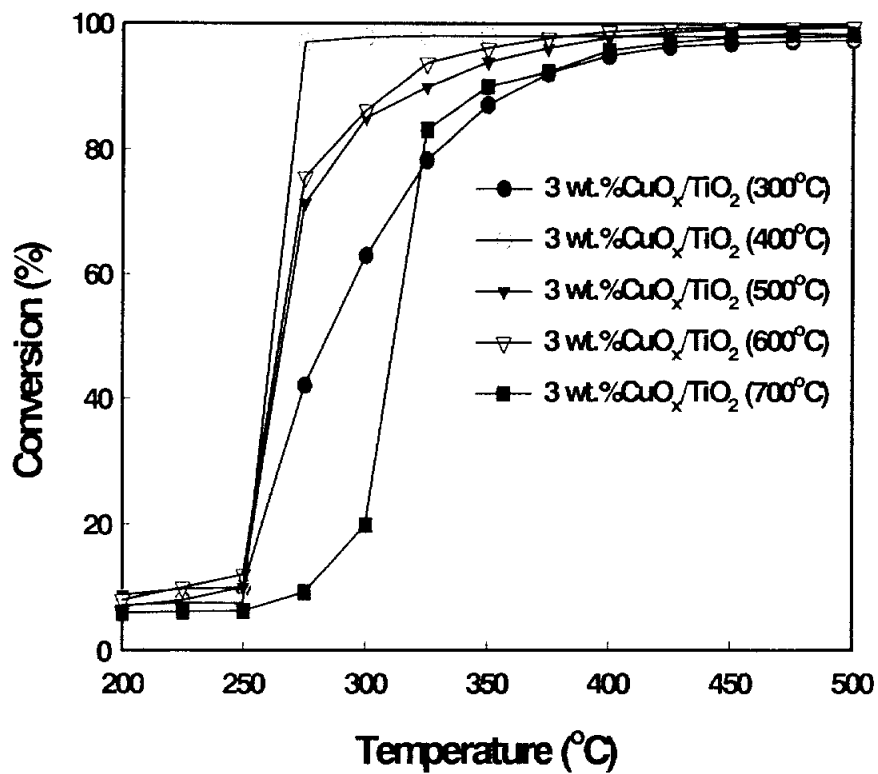


Fig. 20. The effect of calcination temperature on the benzene over cupric oxide catalyst ; benzene=1 vol.%, O₂=20 vol.%, GHSV=30,000 h⁻¹.

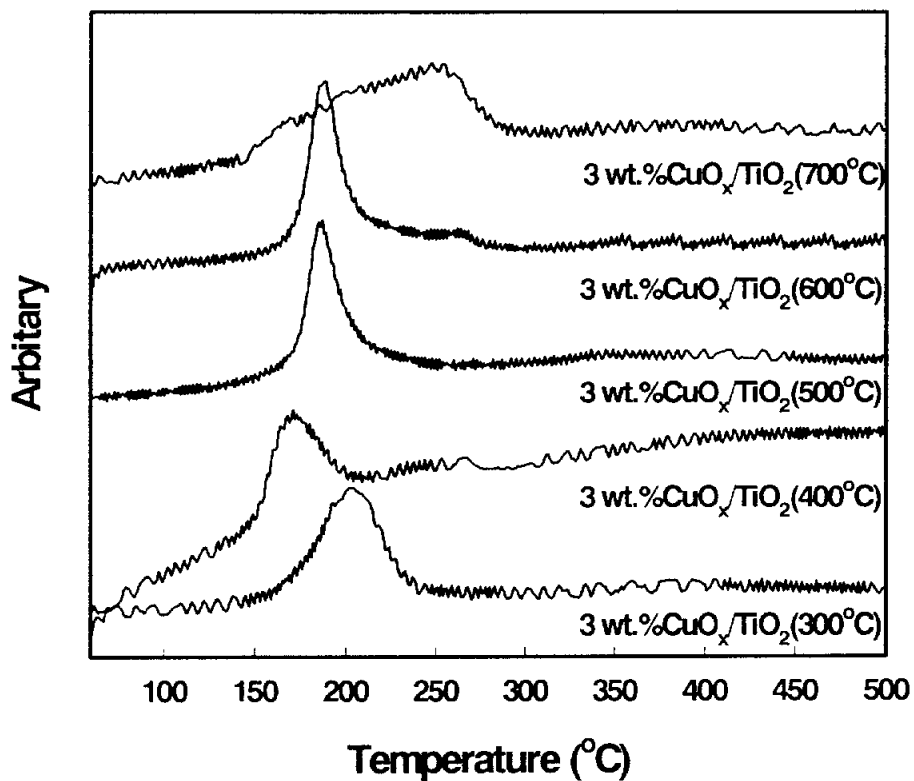


Fig. 21. TPR profiles measured for cupric oxide catalyst calcined¹ at various temperature ; heating rate=10 K/min, gas mixture=7.5 vol.% H₂/N₂.

성된 촉매의 환원피크가 180°C에서 나타나고, 500°C, 600°C에서 소성된 촉매의 경우 이보다 약 10°C정도 낮은 190°C에서 환원피크가 나타났으며, 300°C에서 소성된 촉매의 경우 200°C에서 그리고 700°C에서 소성된 촉매의 경우 그 보다 훨씬 낮은 270°C에서 환원피크가 나타났다. 이는 제조된 금속 산화물 촉매의 금속-산소의 결합세기와 활성산소의 재생능력에만 관계될 경우, 벤젠의 산화반응의 활성은 이들 금속 산화물의 TPR특성과 일치될 것으로 기대할 수 있다. 실제로 400°C에서 소성된 촉매가 비교적 낮은 반응 온도(225°C)에서 전환율이 높게 나타났는데, 이들의 환원피크도 비교적 낮은 온도에서 나타나고 있다.

3.3.2. R(H₂O/alkoxide)비의 영향

졸-겔법에 의한 TiO₂의 제조시 H₂O는 핵 형성과 입자성장을 결정하는데 중요한 요인으로 작용되며 균일한 핵 형성은 R비가 10이상의 조건에서 발생한다. H₂O는 축합반응의 부산물로 R비가 2이상이면 가수분해와 축합반응을 완결하기에 충분하다. 일반적으로 R비가 커질수록 핵 형성이 입자형성보다 우세한 경향을 지니며 보다 작은 입자크기를 갖는 것으로 알려져 있다. 또한 어느 정도 R비가 증가한 이후에는 앞서와는 정반대의 결과를 보인다고 한다. 즉 핵 형성보다는 입자성장이 보다 우세해 지거나 입자간의 응집 때문에 그러한 경향을 보인다. 따라서 본 실험에서는 R비에 따라서 변화되는 표면적과 결정구조가 벤젠의 연소반응에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 22에서 나타난 R비에 따른 벤젠의 분해능력은 R비가 증가함에 따라 벤젠의 분해능력이 증가하였으나, R비가 75이상이면 벤젠의 분해활

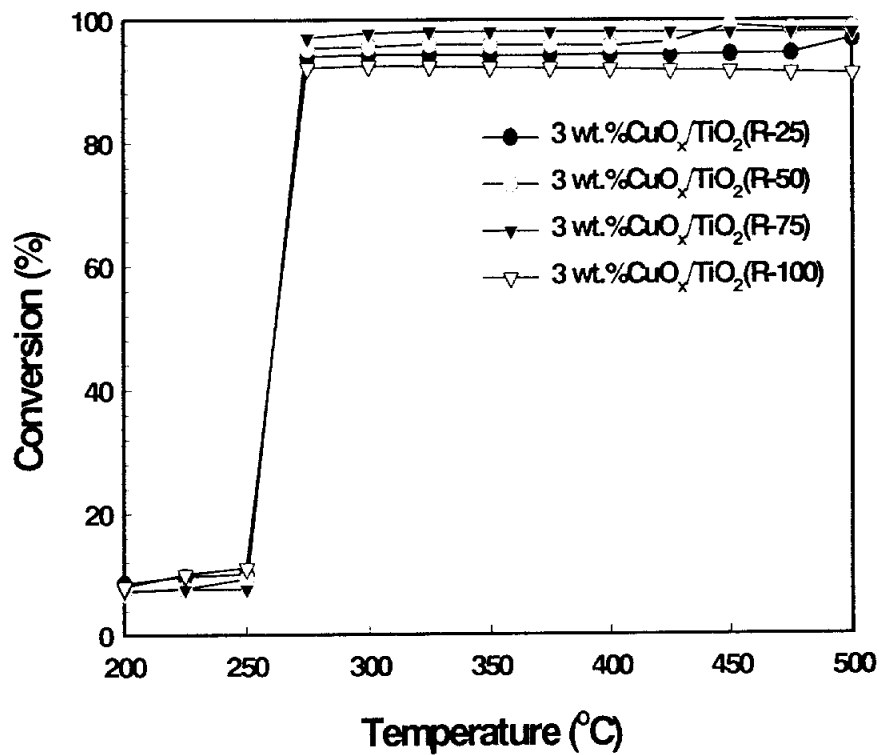


Fig. 22. The effect of R-ratio on the benzene over cupric oxide catalysts ; benzene=1 vol.%, O₂=20 vol.%, GHSV=30,000 h⁻¹.

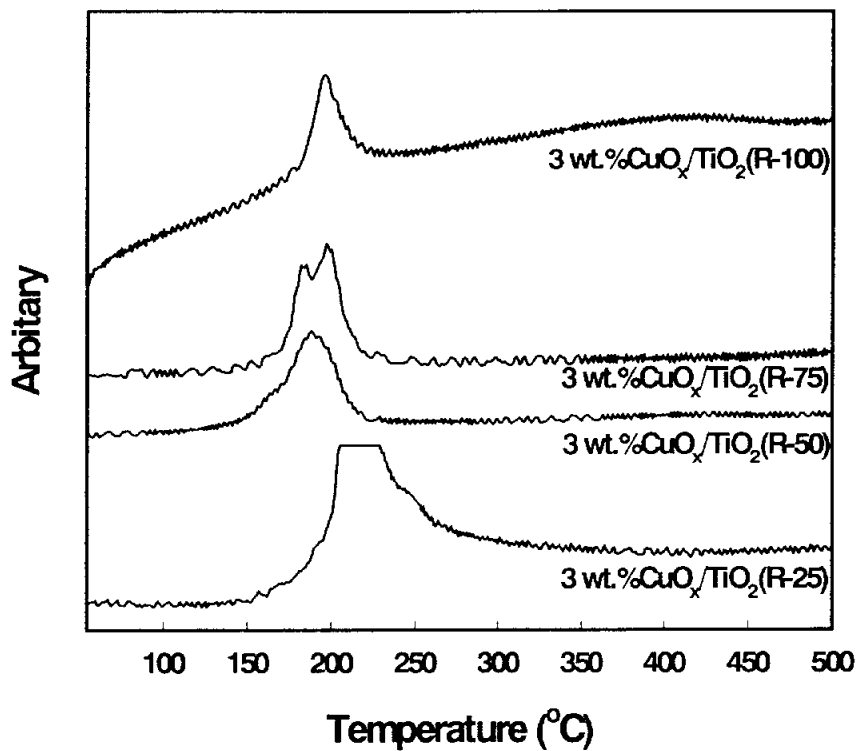


Fig. 23. TPR profiles measured for different R-ratio cupric oxide catalysts calcined at 400°C for 3h ; heating rate=10 K/min, gas mixture=7.5 vol.% H₂/N₂.

성이 떨어지는 것으로 나타났다. Table 5에 나타난 비 표면적을 살펴보면 R비가 증가할수록 비 표면적도 약간 증가함을 알 수 있다. 또한 R비가 100일 경우에는 오히려 비 표면적이 다소 감소함을 알 수 있었다. 따라서 제조된 촉매의 비 표면적과 관련하여 R비가 75일 때의 촉매가 가장 활성이 우수한 것으로 나타났지만, R비가 다른 촉매들의 경우에도 벤젠의 산화반응에서 활성은 현저하게 차이가 나지 않았다. 이는 Fig. 23의 TPR 곡선에서도 확인이 가능하였는데 R비가 달라지더라도 환원피크가 나타나는 온도가 거의 유사한 것으로 나타났다. 이는 R비를 달리하여 제조된 촉매들이 벤젠의 연소반응에서 활성을 거의 미치지 않는 것으로 생각된다.

3.3.3. 구리 담지량의 영향

Fig. 24에서는 Cu의 담지량을 달리하여 제조된 촉매들의 반응활성을 비교하여 나타내었다. Cu의 담지량을 3 wt.%~7 wt.%로 증가하였을 때, 벤젠의 산화반응에서 반응활성이 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 25는 $\text{TiO}_2(\text{R-75})$ 에 Cu의 담지량을 달리하여 제조된 촉매의 TPR 곡선을 나타내고 있다. 모든 촉매의 경우 $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 경우 2개의 환원 피크(180°C , 200°C)가 나타나는데, 문헌상에서도 titania에 담지된 구리산화물에 대한 몇몇 TPR 결과들이 보고되었다.[25] 본 실험과 유사한 소성온도에서 Wöllner와 공동연구자들[26]의 보고에 따르면 anatase형태에 대한 구리산화물의 환원피크가 190°C , 205°C , 270°C 그리고 420°C 에서 나타난다고 하였고, Bond와 공동연구자들[27]은 Eurotitania(anatase)에 대한 구리산화물의 환원피크가 모든 온도범위에서 이보다 40°C 정도 낮은 140°C , 16

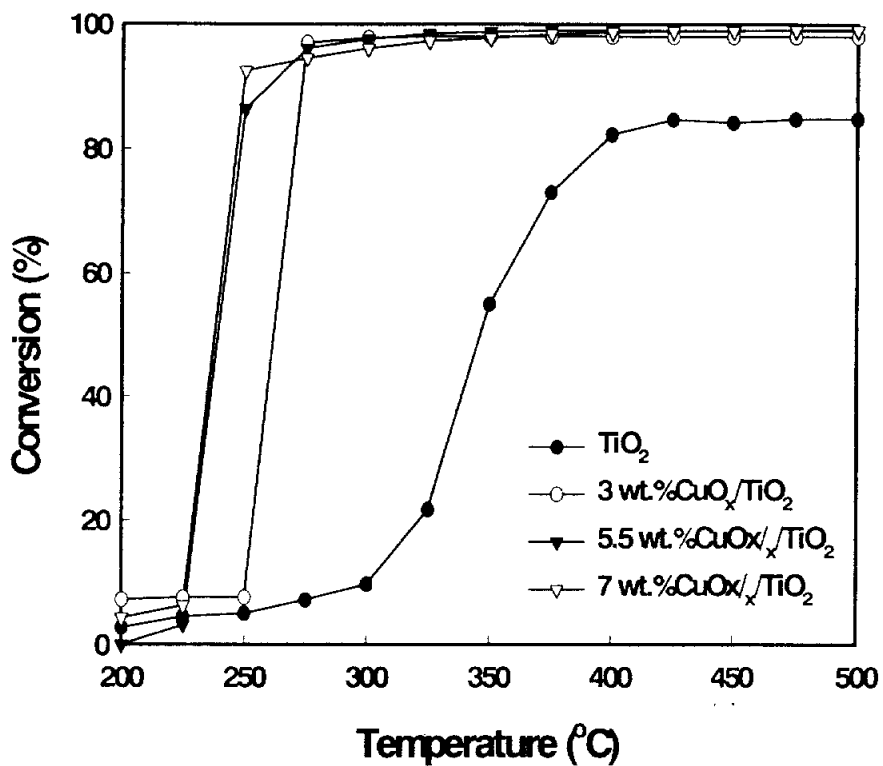


Fig. 24. The effect of Cu loading amount on the benzene conversion ; benzene = 1 vol.%, O₂=20 vol.%, GHSV=30,000 h⁻¹.

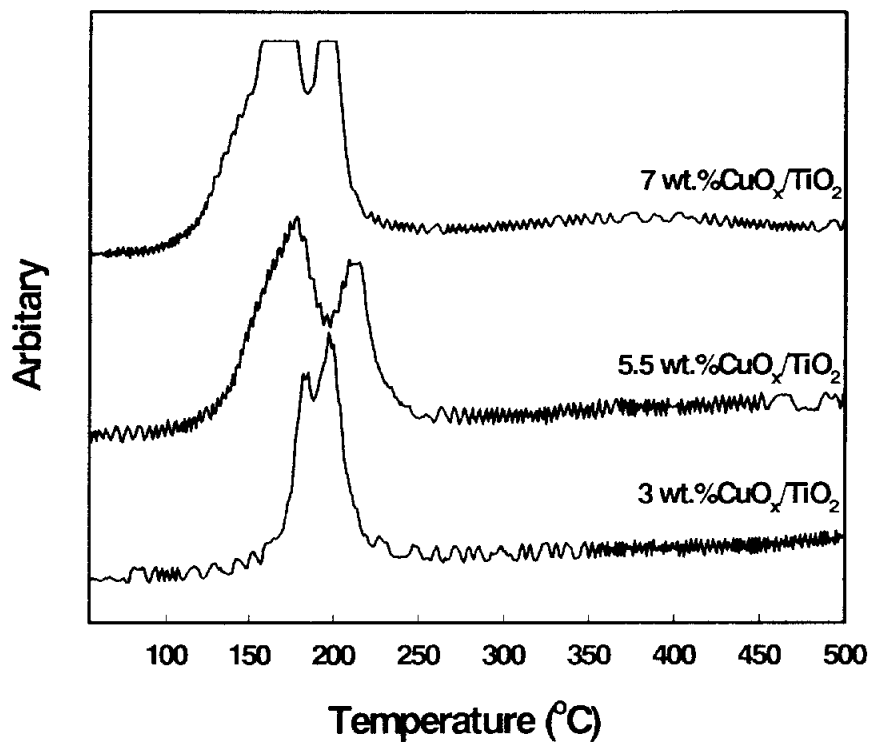


Fig. 25. TPR profiles measured for various $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ calcined 400°C for 3h ; heating rate=10 K/min, gas mixture=7.5 vol.% H_2/N_2 .

0°C 그리고 200°C에서 나타난다고 보고하였다. 또한 Larsson과 공동연구자들[28]은 TiO₂에 대한 구리산화물의 환원피크가 180°C, 200°C, 250°C 그리고 400°C에서 나타난다고 보고하였다. 본 실험에서는 앞서와 같은 180°C와 200°C에서 환원피크가 나타났고, 250°C와 400°C에서의 환원피크는 나타나지 않았다. 이러한 온도차이는 촉매의 제조방법과 실험적 요인에 의한 것이라 생각된다. 위의 내용들을 요약 정리하여 보면, 180°C에서의 환원피크는 titania 표면과 상호 작용하는 polymeric copper 종이라 생각되고, 200°C에서 나타나는 환원피크는 titania와 상호작용하는 monomeric copper 종이라 생각되어 진다. Larsson[28]의 연구에서와는 달리 support와 상호작용을 하지 않는 bulk CuO의 환원에 의한 peak(230°C ~ 280°C)는 나타나지 않았는데 이는 구리산화물이 TiO₂표면에 골고루 잘 분산되었기 때문이라 생각되어진다. 또한 Larsson의 연구에서 400°C에서 나타났던 TiO₂ 자체의 환원피크는 촉매의 활성 결과를 나타내는 Fig. 25에서 보여지는 것처럼 Cu의 담지량이 5.5 wt.%보다 높거나 동일한 경우 촉매의 활성은 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있다. 이는 표면에 높게 분산된 구리산화물의 양이 더 이상 증가하지 않기 때문에 거의 변화하지 않는 것으로 생각된다.

3.3.4. 반응물 농도와 물의 영향

벤젠과 산소의 농도가 촉매의 활성에 미치는 영향에 대해서도 알아보았으며, 그 때의 반응활성 결과를 Fig. 26과 Fig. 27에 나타내었다. 벤젠의 초기 농도가 0.5 vol.%~2 vol.% 범위에서 벤젠의 완전 산화온도(275°C)는 비교적 일정하였다. 따라서 벤젠의 초기 농도를 달리하더라도 촉매의 활성에는

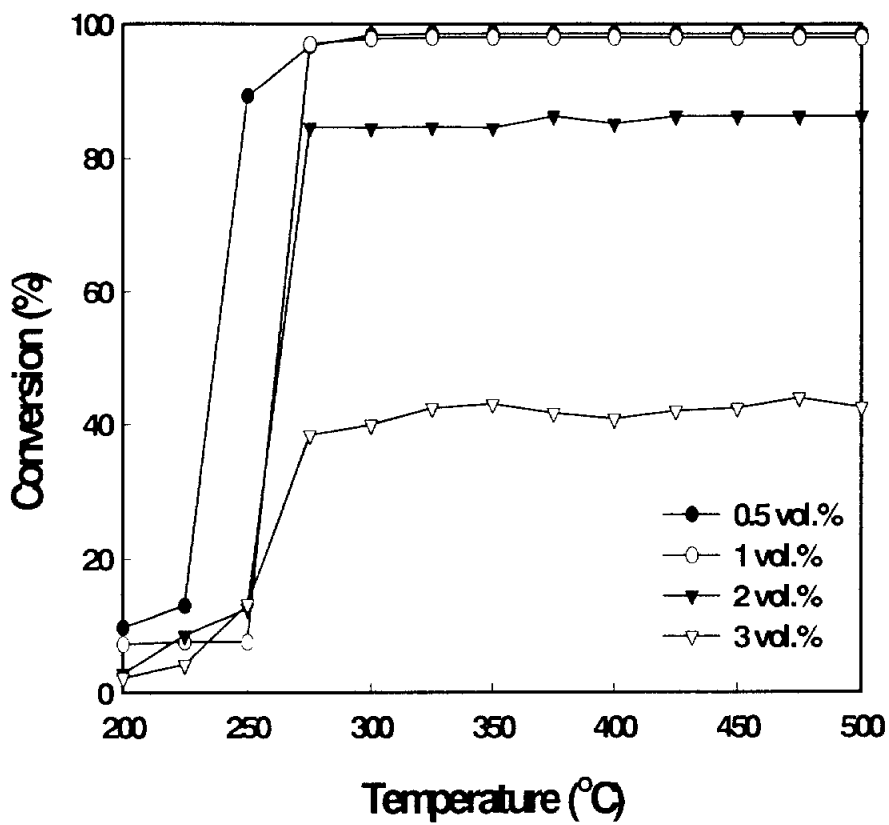


Fig. 26. The effect of benzene concentration on the benzene conversion over 3 wt.% CuO_x/TiO₂ catalyst ; O₂=20 vol.%, GHSV=30,000 h⁻¹.

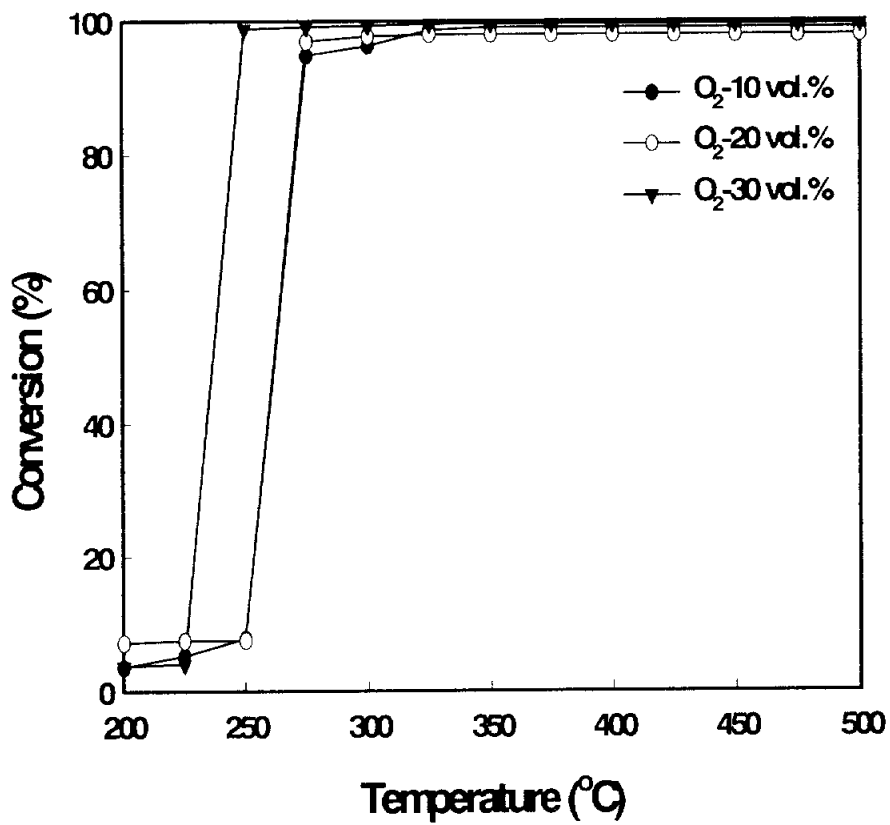


Fig. 27. The effect of oxygen concentration on the benzene conversion over 3 wt.% CuO_x/TiO₂ catalyst ; benzene =1 vol.%, GHSV=30,000 h⁻¹.

그 다지 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 실질적인 조업조건 하에서 오염물질의 농도는 종종 변하기 때문에 이러한 결과는 촉매의 산업적 이용에서 매우 중요할 것이다. 또한 산소의 농도를 10 vol.%~30 vol.%로 달리 하였을 때 촉매의 활성에 미치는 영향은 산소의 농도가 증가할수록 벤젠의 연소에 대한 활성이 증가하는 것으로 나타났다.

한편 공정과정에서 배출되는 가스에는 다량의 수증기가 함유되어 가스와 함께 배출되어진다. 그러므로 물의 영향에 대하여 함께 조사되어야 한다. 배출되는 VOC가스와 함께 물을 공급하였을 때 Fig. 28과 같은 결과를 얻었다. 물이 첨가되었을 때가 그렇지 않을 때 보다 활성이 감소하였다. 따라서 물에 대한 저항성은 떨어지는 것을 알 수 있었다.

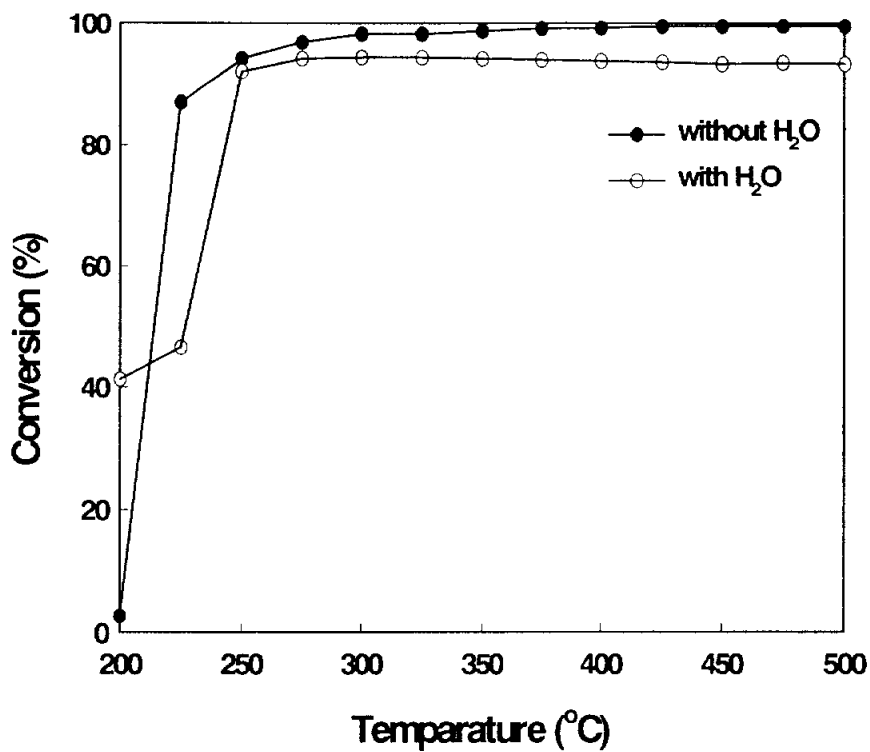


Fig. 28. The effect of H₂O addition on the benzene conversion over 3 wt.% CuO_x/TiO₂ catalyst ; benzene=1 vol.%, O₂=20 vol.%, GHSV=30,000 h⁻¹.

5. 결론

함침법에 의해 제조된 금속 담지 촉매와 졸-겔법으로 제조된 TiO_2 에 담지된 cupric oxide 촉매에 의한 벤젠의 연소반응에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 담지된 금속산화물 중에서 TiO_2 에 담지된 CuO_x 가 벤젠의 산화반응에 대하여 가장 높은 활성을 가지는 것을 알았다. 게다가 Al_2O_3 , SiO_2 그리고 TiO_2 에 담지시킨 구리산화물 촉매들 중에서 TiO_2 에 담지된 $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매가 가장 높은 활성을 보였다. 또한 $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ (구리담지량 5.5 wt.%) 촉매가 약 250°C 에서 벤젠의 완전산화가 이루어졌다.
2. 소성온도를 달리하여 제조된 촉매들 중에서 400°C 에서 소성된 촉매가 가장 높은 활성을 나타냈으며, 전환율은 270°C 에서 거의 100%에 도달하였다. 이러한 결과는 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 에서 소성된 촉매가 벤젠의 촉매 연소에 대하여 가장 높은 활성을 나타내는 이유중의 하나임에 틀림없는 redox한 특성을 가진다고 생각된다. 또한 벤젠의 연소반응에서 R비에 따른 촉매 활성의 영향은 없는 것으로 나타났다.
3. TiO_2 에 대하여 구리의 담지량이 증가함에 따라 촉매의 활성이 점차적으로 증가하였으나, 구리의 담지량이 7 wt.%일 경우에는 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 이는 활성표면적을 감소시키는 bulk CuO가 형성되기 때문으로 생각된다.
4. 벤젠의 초기 농도에 따른 반응활성은 차이가 없었으나, 산소 농도에 따른 촉매활성은 초기농도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

게다가 반응물에 첨가된 물은 벤젠의 산화반응에서 촉매활성을 저하시키는 것으로 나타났다.

5. 제조된 모든 입자의 주된 상은 anatase인 반면에 700°C 이상에서 소성된 촉매의 경우 rutile 상이 관찰되었으며, CuO의 강한 회절각과 일치하는 $2\theta = 35.5^\circ$ 에서의 회절피크는 관찰되지 않았다.
6. TPR 곡선은 담체와 상호 작용하는 분산된 구리산화물의 2가지 형태, monomeric copper oxide와 polymeric copper oxide의 존재를 보여주었다.
7. ESR과 FT-Raman의 분석결과로부터 TiO₂ 표면에 분산된 CuO가 벤젠의 산화 반응에 대하여 CuO_x/TiO₂촉매의 활성 점으로 작용한다고 생각된다.

6. 참고 문헌

1. K. Wolf, A. Yazdani and P. Yates, "***Chlorinated solvents: Will the alternatives be safer?***" J. Air Waste Manage. Assoc., 41, 1055 (1991).
2. J. J. Shah and H. B. Singh, "***Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air: a national VOCs data base***", Environ. Sci. Technol., 22, 1381(1988).
3. S. M. Japer, T. J. Wallington, S. J. Rudy, T. Y. Chang, "***Ozone-forming potential of a series of oxygenated organic compounds***", Environ. Sci. Technol., 25, 415(1991)
4. A. D. Cortese, "***Clearing the air***", Environ. Sci. Technol., 24, 221(1990)
5. J. N. Armor, "***Environmental catalysis***", Appl. Catal., B: Environ., 1, 221(1992)
6. J. J. Spivey, "***Complete catalytic oxidation of volatile organics***". Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2165(1987)
7. L. Becker and H. Foster, "***Oxidative Decomposition of Chlorobenzene Catalyzed by Palladium-Containing Zeolite Y***", J. Catal., 170, 200(1997)
8. L. Jin , M. A. Abraham, "***Low-temperature catalytic oxidation of 1,4-dichlorobenzene***", Ind. Eng. Chem. Res., 30, 89(1991)
9. D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev, M.

- V. Abrashev, "**Nanosize gold catalysts promoted by vanadium oxide supported on titania and zirconia for complete benzene oxidation**", Appl. Catal. A: General 209 291-300(2001)
10. T. F. Garetto, C. R. Apesteguia, "**Structure sensitivity and in situ activation of benzene combustion on Pt/Al₂O₃ catalysts**", Appl. Catal. B: Environ. 32, 83-94(2001)
11. R. S. G. Ferreira, P. G. P. de Oliveira, F. B. Noronha, "**The effect of the nature of vanadium species on benzene total oxidation**", Appl. Catal. B: Environ., 29, 275-283(2001)
12. Panagiotis Papaefthimiou, Theophilos Ioannides, Xenophon E. Verykios, "**Performance of doped Pt/TiO₂(W⁶⁺) catalysts for combustion of volatile organic compounds (VOCs)**", Appl. Catal. B: Environ., 15, 75-92(1998)
13. S. K. Gangwal, M. E. Mullins, J. J. Spivey and P. R. Caffrey, "**Kinetics and Selectivity of Deep Catalytic Oxidation of n-Hexane and Benzene**", Appl. Catal., 36, 231-247(1988)
14. H. H. Kung, "**Transition Metal Oxides**", Elsevier, Amsterdam(1989).
15. R. K. Grasselli and J. F. Brazdil, "**Solid State Chemistry in Catalysis**", American Chemical Society, Washington, D. C.(1985).
16. J. Nowotny and L. C. Dufour, "**Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials**", Elsevier, Amsterdam(1988).
17. M. Che, "**Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces**", eds. M.

- Che and G. C. Bond, 11, Elsevier, Amsterdam (1985).
18. M. Ai, "***New Horizons in Catalysis***", eds. T. Seiyama and K. Tanabe, 1060, Elsevier, Tokyo (1980).
 19. Coq, B., Tachon, D., Figueras, F., Mabilon, G. and Prigent, M., "***Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by decane on copper-exchanged mordenites***", Appl. Catal., B, 6, 271(1995)
 20. Larsson, P. and Andersson, A., "***Complete Oxidation of CO, Ethanol, and Ethyl Acetate over Copper Oxide Supported on Titania and Ceria Modified Titania***", J. Catal., 179, 72(1998)
 21. Reimann, K. and Syassen, K., "***Pressure dependence of Raman modes in CuO***", Solid State Commun., 76, 137(1990)
 22. Sanati, M. Andersson, A., Wallenberg, L. R. and Rebenstorf, B., "***Zirconia-supported vanadium oxide catalysts for ammoxidation and oxidation of toluene: A characterization and activity study***", Appl. Catal., A, 106, 51(1993)
 23. Dow, W., Wang, Y. and Huang, T., "***Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction***", J. Catal., 160, 155(1996)
 24. Berger, J. and Roth, J. F., "***Copper oxide supported on alumina II. Electron spin resonance studies of highly dispersed phases***", J. Phys. Chem., 71, 4307(1967)
 25. Cordobam G., Viniegra, M., Fierro, J. L. G., Padolla, J. and Arroyo, R., "***TPR, ESR, and XPS Study of Cu²⁺ Ions in Sol-Gel-Derived***

- TiO₂*", J. Solid State Chem., 138, 1(1998)
26. Larsson, P., Andersson, A., Wallenberg, L. R. and Svensson, B.,
"Combustion of CO and Toluene; Characterisation of Copper
Oxide Supported on Titania and Activity Comparisons with
Supported Cobalt, Iron, and Manganese Oxide", J. Catal., 163,
279(1996)
27. Liu, Y., Luo, M., Wei, Z., Xin, Q., Ying, P. and Li. C., "*Catalytic
oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide
catalysts*", Appl. Catal. B, 29, 61(1999).
28. Gallardo-Amores, J. M., Armaroli, T., Ramis, G., Finocchio, E. and
Busca, G., "*A study of anatase-supported Mn oxide as catalysts
for 2-propanol oxidation*", Appl. Catal. B, 22, 249(1999).

감사의 글

막연한 기대로 시작한 대학원 생활이 벌써 마무리지을 때가 된 것 같습니다. 돌이켜보면 아쉬움이 많이 남지만, 짧은 2년간의 실험실 생활은 제 인생에 있어서 또 다른 길을 열어준 그러한 기회였던 것 같습니다.

게으르고 모자란 제자 때문에 늘 속을 끓이셨던 은사 홍성수 교수님께 진심으로 감사드립니다. 홍성수 교수님과의 만남은 제 인생에 있어서 커다란 행운이라고 생각합니다. 말씀은 그리 많지 않으셨지만, 가끔씩 던지시는 말한 마디가 따스함으로 다가오곤 하였습니다. 언제나 친자식처럼 말없이 보살펴 주시고 가르쳐 주신 그 마음 잊지 않고 앞으로 좀더 나은 제자가 되도록 노력하겠습니다. 그리고 바쁘신 와중에도 미흡한 논문을 심사하여 다듬어 주신 천재기 교수님, 임준혁 교수님께도 머리숙여 감사드립니다. 또한 어려운 학문의 길을 갈 수 있는 기초를 닦아 주신 화학공학과와 여러 은사님들께도 깊은 감사를 드리며, 항상 따뜻한 말씀으로 격려를 해 주신 공업화학과 이근대 교수님께도 다시 한번 감사드립니다.

처음 아무것도 모르는 대학원 생활을 이끌어주시고 흔들릴 때마다 옆에서 챙겨주셨던 이만식 선배님께 깊이 감사드리며, 바쁘신 와중에도 후배들을 신경써 주신 김준호 선배님께도 감사드립니다. 그리고 먼 곳에 있으면서도 모자란 후배를 챙겨주신 양진섭 선배님께도 감사드리며, 촉매공학연구실의 군기반장(?) 임창규 선배님께도 감사의 마음을 전합니다. 또한 같이 생활은 하지 못했지만, 항상 촉매공학연구실에 애정을 가지고 신경써 주신 송병호, 권범준, 이용두, 선창봉 선배님께도 감사드립니다. 부족한 선배를 따라 고생한 서병수, 박이슬, 류영복 후배 모두에게 감사드립니다. 또한 대학원 과정

동안 어려울 때나 힘들 때 힘이 되어주시고 마음 편하게 대해 주신 이정훈
선배님과 이재춘 선배님, 친구 문성우 그리고 공업화학과 정순기, 정연주
후배에게도 감사드립니다. 많은 시간을 같이 보내진 못했지만, 앞으로 대학
원 생활을 하게될 오창욱, 이용화, 김진호, 도윤정 후배들에게도 감사드립니다.
다. 항상 바쁘다는 핑계로 신경 쓰지 못했던 보스1011 모임의 장성운, 윤상
호, 이재영, 김태호, 조중래에게도 감사의 말을 전하며, 동생 재호에게도 고
마움을 전합니다. 마지막으로 항상 자나깨나 못한 자식을 걱정하시는 어머
님과 말없이 뒤에서 묵묵히 지켜봐 주신 아버님께 감사드립니다. 그 외에도
주변에서 도와주신 많은 분들께 다시 한번 감사드리며, 그 신세는 살아가면
서 차근차근 갚아나가도록 하겠습니다.

2003년 1월 5일

이 광 호