

Pt와 Ir을 담지한 촉매에 의한 휘발성유기화합물들의 산화특성

김문찬 · 유명숙*

청주대학교 이공대학 환경학부
(2004. 9. 30. 접수, 2005. 3. 3. 승인)

Oxidation characterization of VOCs(volatile organic compounds) over pt and ir supported catalysts

Moon-Chan Kim* and Myong-Suk Yoo

Department of Environmental Engineering, Cheongju University,
Naedok-Dong, Sangdang-Ku, Cheongju, Chungbuk, 360-764, Korea

(Received Sep. 30, 2004, Accepted Mar. 3, 2005)

요 약 : VOCs (Volatile Organic Compounds)는 대기오염의 주원인으로서 인식되어왔다. 촉매산화는 저온에서 높은 효율을 나타내기 때문에 VOCs 제거를 위한 가장 중요한 처리기술중 하나이다. 이 연구에서는 TiO_2 담체에 Pt, Ir 그리고 Pt-Ir을 담지지켜 촉매를 제조하였다. 반응물로서 Xylene을 사용하였다. 단일 또는 두 가지 이상의 촉매들은 함침법에 의해 준비하였고 X-ray diffraction (XRD), X-ray photo electron spectroscopy (XPS), transmittence electron microscopy (TEM) 분석을 통하여 특성화하였다. 그 결과 Pt 촉매는 Ir 촉매에 비해 더 높은 전환율을 나타내었고, Pt-Ir 촉매는 가장 높은 전환율을 나타내었다. VOCs 산화에서, Pt-Ir 촉매는 다양한 활성점을 나타내었고 그것은 Pt의 metal 영역을 강화시켰다. 따라서 두 가지 금속으로 이루어진 촉매가 단일 금속으로 이루어진 촉매에 비해 VOCs 전환율이 더 높았다. 동역학적으로 VOCs 산화는 1차 반응이다. 이 연구에서 Pt에 Ir을 소량 첨가함으로써 VOCs 산화반응에 효과적이었다.

Abstract : Volatile organic compounds (VOCs) have been recognized as major contributor to air pollution. Catalytic oxidation in VOCs can give high efficiency at low temperature. In this study, monometallic Pt, Ir and bimetallic Pt-Ir were supported to TiO_2 . Xylene, toluene and methyl ethyl ketone (MEK) were used as reactants. The monometallic or bimetallic catalysts were prepared by the excess wetness impregnation method and characterized by XRD, XPS and TEM analysis. Result reveal that Pt catalyst has higher conversion than Ir catalyst and Pt-Ir bimetallic catalysts. The existence of multipoint actives in, Pt-Ir bimetallic catalysts gives improved performance for the Pt metalstate. Bimetallic catalysts have higher conversion for VOCs than monometallic ones. The addition, VOCs

* Corresponding author

Phone : +82+(0)43-229-8573 Fax : +82+(0)43-229-8569

E-mail : mckim@cju.ac.kr

oxidation follows first order kinetics. The addition of small amount of Ir to Pt promotes oxidation conversion of VOCs.

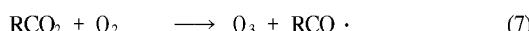
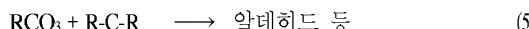
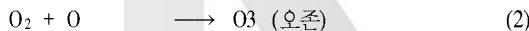
Key words : volatile organic compounds (VOCs), Pt-Ir, catalytic oxidation, bimetallic catalyst, low temperature

1. Introduction

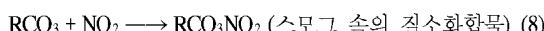
휘발성유기화합물 (VOCs)이라 함은 탄화수소류 중 레이드 증기압이 10.3 kPa 이상인 석유화학제품·유기 용제·기타 물질로 정의하고 있으며 현행 규제대상물질은 환경부고시 제2001-36호에 따라 유해성을 감안하여 37종을 선정, 관리하고 있다.¹

VOCs는 인체에 흡입될 경우 암을 유발하는 물질로 작용하며, 대기중으로 확산될 경우 질소산화물과 광화학반응을 일으켜, 광화학산화물인 오존 및 peroxyacetyl nitrate (PAN) 등을 생성한다. 이러한 VOCs의 연쇄 광화학반응 메커니즘은 다음과 같다.

<VOC의 광화학반응 싸이클>



<VOCs와 질소화합물(NOx)과의 광화학반응 싸이클>



국내 휘발성유기화합물은 차량운행 증가 및 유기용제 사용 확대로 배출량이 크게 증가하고 있다. 이의 배출원별 배출량을 살펴보면 Fig. 1과 같이 도장시설이 54.5%로 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, 자동차 등의 교통수단이 그 뒤를 이어 약 28% 정도를 차지하고 있다.

따라서 국가적으로 시급히 해결해야 할 과제인 VOCs 배출량을 줄이기 위해서는 도장시설에서 배출되는 VOCs를 효과적으로 줄일 수 있는 배출방지시설 개발이 절실하다. 따라서 도장장치에서 배출되는 VOCs를

효과적으로 제거하기 위해서는 2차 오염의 문제를 근원적으로 해결하고, 배출부하의 변동에 능동적으로 대응할 수 있으며, 설비 및 운전비용을 줄일 수 있는 기술이 적합하다. VOCs 제거효율이 높으면서도, 반응온도가 비교적 낮은 촉매산화법이 가장 적당하다.²

VOC 배출량 현황 (%)



Fig. 1. The present condition of VOCs quantity.

본 연구에서는 에나멜 도장장치에서 배출되는 배출가스 중 methyl ethyl ketone (MEK), toluene, xylene을 반응물로 사용하여 촉매에 의한 산화특성에 대해서 알아보고자 하였다. 또한 반응속도론적인 고찰을 통하여, 반응차수와 활성화에너지를 구하였다. 활성화에너지가 작을수록 반응성이 좋다는 것을 의미하여, 제조된 촉매에 따른 반응물별 활성화에너지를 구하여 상호 비교하였다.

2. 실험

2.1. 촉매제조

본 연구에서는 VOCs의 산화반응을 위해서 TiO_2 에 Pt, Ir을 담지한 촉매를 제조하여 반응실험을 하였다. 촉매를 제조하기 위해서 사용한 원료는 hexachloroplatinic acid (H_2PtCl_6 , Aldrich), iridium chloride ($\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)를 사용하였다.

각각의 촉매는 TiO_2 를 담체로 사용하였으며, TiO_2 는 금속을 담지시키기 전에 150 °C에서 5 시간 건조시킨

후 사용하였다. 제조한 Pt/TiO₂, Ir/TiO₂ 측매는 Pt, Ir의 함량이 각각 2 wt%가 되도록 초기 함침하였고, 150 °C에서 5 시간 건조 후 400 °C에서 2 시간 소성하였다. Pt-Ir/TiO₂ 측매는 Pt 함량이 2 wt%, Ir의 함량이 0.5 wt%가 되도록 초기함침 하였고, 150 °C에서 5 시간 건조 후 400 °C에서 2 시간동안 소성하였다.

위에서 설명한 측매의 표기를 Table 1에 나타내었고 제조순서를 정리하여 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1. List of prepared catalysts and notations

Notation	Catalyst
2Pt/TiO ₂	2wt% Pt with TiO ₂
2Ir/TiO ₂	2wt% Ir with TiO ₂
2Pt0.5Ir/TiO ₂	2wt% Pt and 0.5wt% Ir with TiO ₂

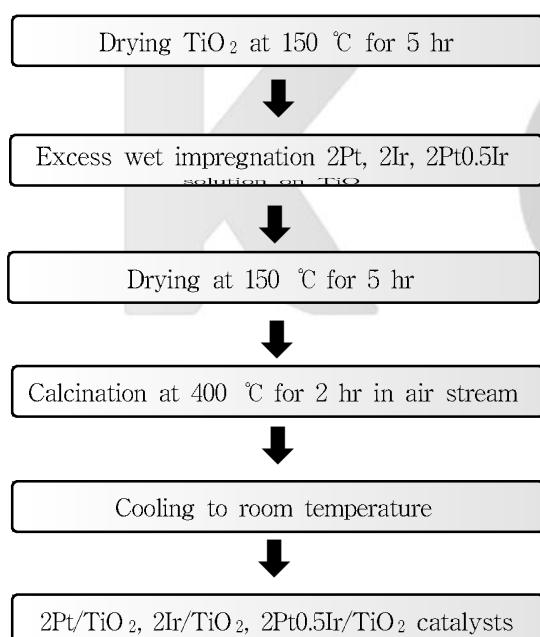


Fig. 2. Preparation of catalysts.

2.2. 측매의 특성

제조된 측매의 결정 구조 및 조성을 분석하기 위해서는 X-선 회절 (XRD) 분석을 행하였다. 본 실험에서는 Rigaku 사의 D/Max-2400 X-ray diffractometer를 사용하였고 X-ray source는 CuK α , filter는 Ni, voltage는 30kV, current는 40mA, scanning speed는 4°/min, scanning

range는 20~80°의 조건으로 실험하였다

본 연구에서는 제조된 Pt와 Ir의 bimetal 측매의 표면 조성 및 산화상태와 Ir 첨가에 따른 금속상의 전자밀도 변화, 반응 전후의 전자밀도 변화를 알아보기 위해서 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석을 행하였다. 분석에는 VG Scientifics사의 ESCALAB 250 XPS spectrometer를 사용하였고, C1s (284.6 eV)를 기준 퍼크로 하여 charging effect 및 work function에 의한 shift를 고려하여 측정 자료를 보정하였다.

반응전과 반응후의 측매상의 변화와 전자밀도를 관찰하기 위해서 transmission electron microscopy (TEM) 사용하였다. 기기는 Hitachi사의 H-7100 electron microscope를 사용하여 100 kV로 분석하였다.

2.3. 실험장치

반응실험을 하기 위해서 MFC (mass flow controller), 반응기, 히터, PID controller, GC 등을 설치하였다. 가스의 유량과 농도는 MFC로 조절하여 배출가스 조성을 모사하였다. MFC는 Bronkhorst사의 제품을 사용하였다.

실험을 위해 제작된 장치는 fixed bed type의 연속 흐름 반응장치로서 Fig. 3에 장치의 구성을 나타내었다. 반응기에는 glass wool과 stainless 망을 이용해서 입상의 측매를 충전하여 반응실험을 수행하였다.

Xylene, toluene, MEK 등의 VOCs 성분은 용액이송 펌프를 이용하여 액체상태로 주입하고 예열기를 통해 측매층에 도달하기 전에 완전히 기화되도록 하였다. 본 연구에 사용된 가스는 N₂와 O₂로 삼성산소(주)의 제품을 사용하였다. 반응실험에 있어서 각 반응물의 농도는 air balance 기준으로 2000 ppm 되도록 조절하였으며 반응기를 통과하는 가스의 총 유량은 2 L/min 으로 조절해서 측매의 공간속도를 25,000/h으로 하였다. PID controller를 이용하여 반응기의 온도는 120~300 °C 범위에서 승온 하면서 VOCs 물질의 전환율을 조사하였다.

각 장치들간의 가스 연결관은 모두 stainless 또는 teflon 재질을 사용하였다. 반응물 및 생성물의 정량분석은 Shimazu사의 17A gaschromatograph를 이용하였다. Carrier gas는 N₂ (Korea ind gas Co. 99.99%)를 사용하였다. 사용된 column은 capillary column을 사용하였고, injector, detector 그리고 오븐온도는 각각 120 °C, 120 °C, 80 °C였다. Detector로는 FID를 사용하였다.

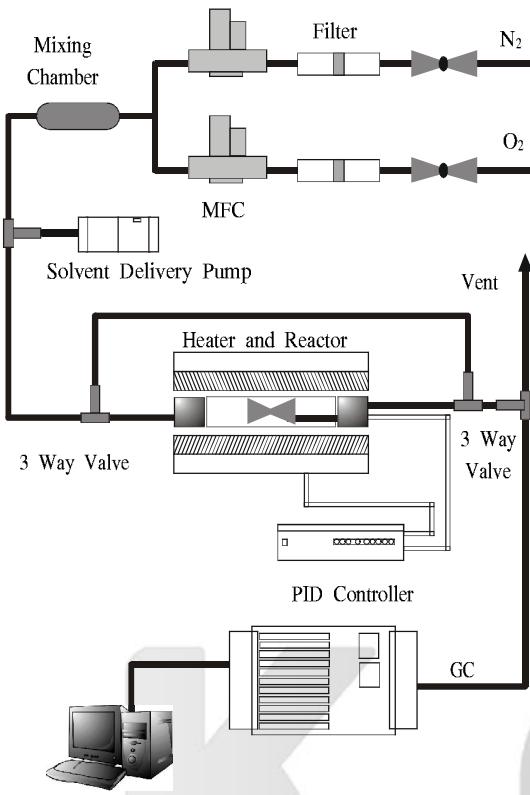


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

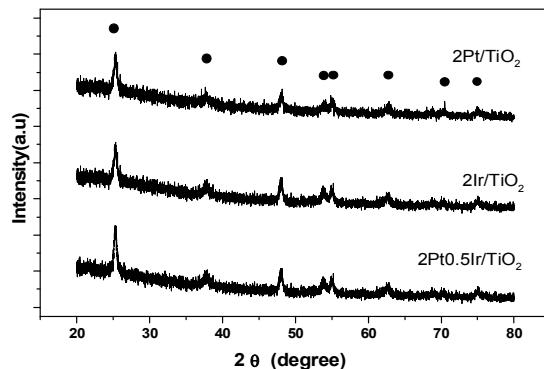
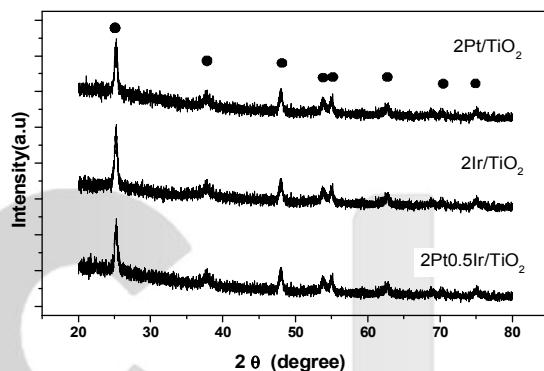
3.1. 촉매의 물성분석

3.1.1. XRD 분석

본 연구에서는 Pt 촉매, Ir 촉매, Pt-Ir 촉매에 대하여 결정구조의 특성을 각각 XRD 분석을 통해서 알아보았다.

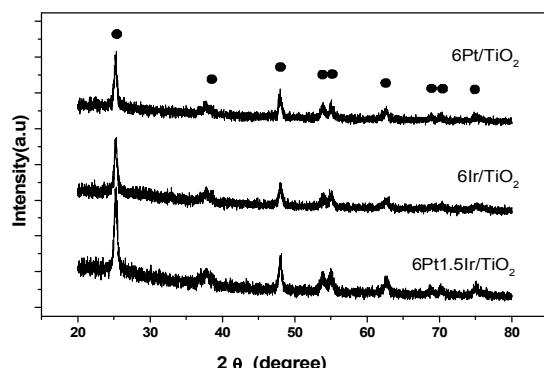
Fig. 4~5에서 나타나듯이 XRD 기준촉매로 사용한 2 wt% 촉매의 경우에는 합량이 적어서 금속성분의 peak가 관찰되지 않았다. 그러므로 비교대상을 2 wt% 대신에 6 wt%를 기준으로 비교하였다.

Fig. 6~7에는 반응실험 전후의 XRD spectra를 나타내었다. Fig. 6은 반응전의 촉매에 대한 XRD graph를 나타낸 것으로 전형적인 TiO_2 peak가 나타났다. Fig. 7은 반응후 촉매의 변화를 본 것인데 백금의 metallic 상태가 이리듐이 첨가되었을 때 더 잘 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 4. XRD spectra of the fresh catalysts. ● = TiO_2 .Fig. 5. XRD spectra of the aged catalysts. ● = TiO_2 .

3.1.2. XPS 분석

본 연구에서는 TiO_2 표면에서의 Pt, Ir 산화상태를 파악하는 것이 중요하므로 이를 위해서 XPS 분석을 행하였으며, 이를 바탕으로 반응의 conversion 및 촉매의 stability 등을 연관시켜 규명하려 하였다. Fig. 8~9에

Fig. 6. XRD spectra of the fresh 6Pt catalysts. ● = TiO_2 .

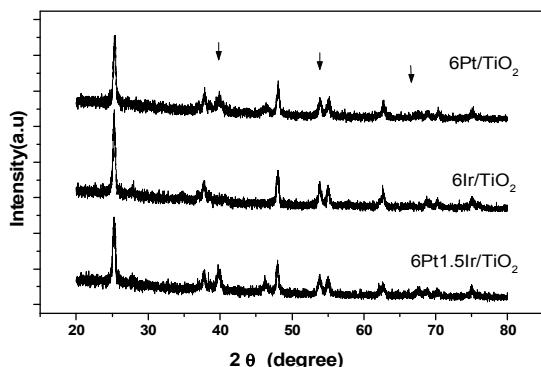


Fig. 7. XRD spectra of the aged 6Pt catalysts. ↓ = Pt metal.

는 Pt, Ir 층매의 반응 전후의 XPS peak deconvolution 결과를 나타낸 것이다.

Pt에 대한 XPS peak에서 Pt 4 f_{7/2}와 Pt 4 f_{5/2} band는 70.7 eV와 74.0 eV에서 나타나며 Pt²⁺ (4 f_{7/2})와 Pt⁴⁺ (4 f_{5/2})는 73.3 eV와 75.5 eV로 나타난다고 보고 되었다. Pt의 산화상태가 높아질수록 peak의 위치가 결합에너지가 높은 쪽으로 이동한다.^{3,4}

반응실험결과 monometal 형태 층매보다는 Pt-Ir의 bimetal 층매가 활성이 좋았다. 특히 XPS에서 Ir을 첨가함으로써 Pt 4 f의 peak가 뚜렷하게 나타났다.

Peak의 negative shift는 material의 metal 영역이 강화되었다는 것인데 실험결과에서 monometal 형태의 층매보다 Pt-Ir 형태의 bimetal 층매의 활성이 우수했다. XPS 분석 결과와 비교해 볼 때 Pt monometal 형태의 층매보다는 Pt-Ir 형태의 bimetal 층매가 Pt metal이 잘 유지되어 좋은 결과를 가져온다고 할 수 있다.

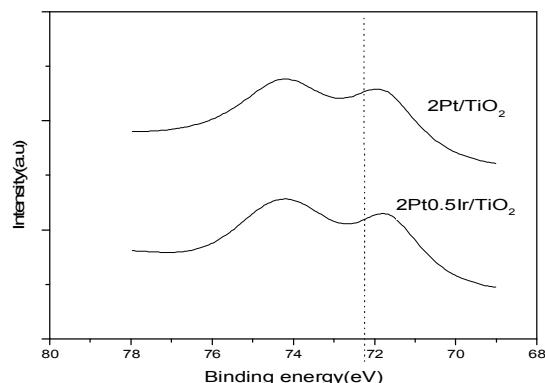


Fig. 8. XPS spectra of Pt 4f from the fresh catalysts.

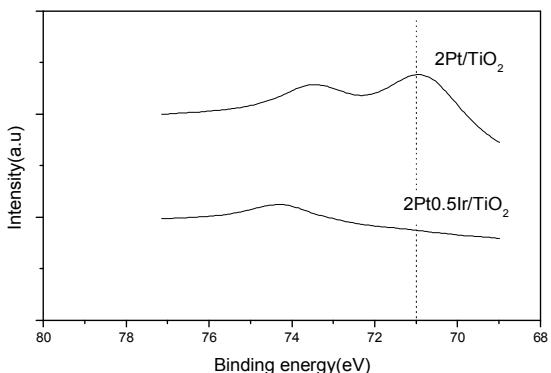


Fig. 9. XPS spectra of Pt 4f from the aged catalysts.

3.1.3. TEM 분석

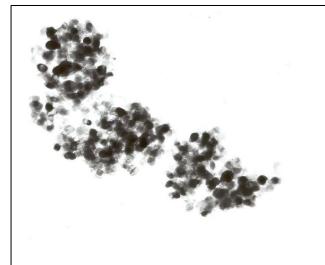
본 연구에서는 TEM을 이용하여 Pt에 Ir을 첨가시에



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. TEM image of fresh (a) 2Pt/TiO₂, (b) 2Ir/TiO₂, (c) 2Pt0.5Ir/TiO₂.

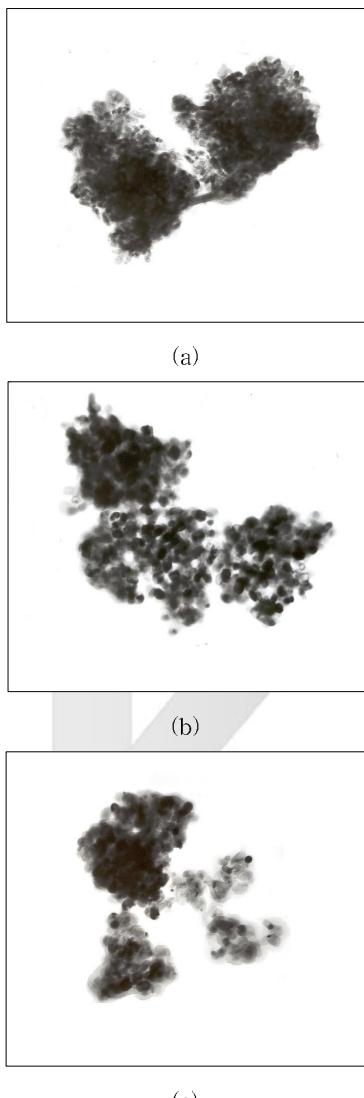


Fig. 11. TEM image of aged (a) $2\text{Pt}/\text{TiO}_2$, (b) $2\text{Ir}/\text{TiO}_2$, (c) $2\text{Pt}0.5\text{Ir}/\text{TiO}_2$.

어떠한 변화가 있는지, 구조적인 변화에 대해서 알아보기로 하였다. 배율은 10만 배로 고정하여 관찰하였다.

Fig. 10에 반응 전의 구조를 나타내었다. 명확한 결정구조를 나타내지는 못했지만 Pt에 Ir을 첨가함에 따라 입자크기가 균일하게 분포되는 현상을 관찰할 수 있었다. Fig. 11은 반응 후 측매의 구조를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 Ir의 첨가로 인해서 활성이 증가하는 것은 입자의 입자크기가 균일하게 분포 되는 결과로

볼 수 있었다.

3.2. 반응실험 결과

3.2.1. 반응온도에 따른 영향

Fig. 12는 측매의 온도에 따른 전환율을 나타내었는데 xylene의 경우 $2\text{Pt}0.5\text{Ir}/\text{TiO}_2$ 측매가 완전산화반응에 대하여 가장 높은 측매 활성을 나타내었으며, 270°C 에서 약 99% 정도의 측매활성을 나타내었다. Toluene의 경우 저온영역에서는 $2\text{Pt}0.5\text{Ir}/\text{TiO}_2$ 측매의 활성이 가장 높으며 고온영역에서는 $2\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 측매의 활성이 비슷하게 나타났다. MEK에서는 $2\text{Pt}0.5\text{Ir}/\text{TiO}_2$ 측매가 활성이 가장 높게 나타났다.

대체적으로 monometal 형태의 Pt, Ir 측매보다는 Pt-Ir을 첨가한 bimetal 형태의 측매가 각각의 전환율이 증가됨을 알 수 있었다. 이러한 실험결과를 볼 때 Pt과 Ir의 metal complex의 형성이 새로운 활성점으로 작용되는 것으로 사료된다.

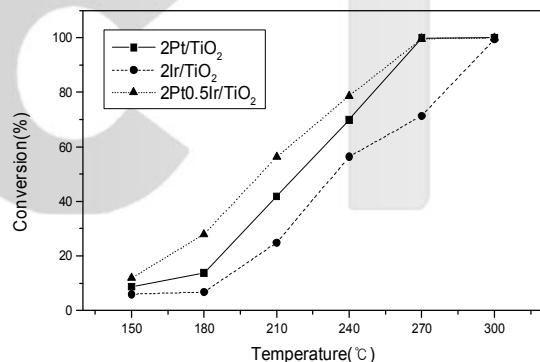


Fig. 12. Effect of temperature on conversion of xylene.

3.3. 반응속도론적 고찰

3.3.1. 반응차수

반응속도식의 형태는 실험 결과로부터 유추되고 검증될 수 있지만 반응에 적합하다고 여겨지는 형태를 선정하여 시행착오 (trial and error) 방법으로 결정하기도 한다. 반응속도식 측정에는 크게 나누어 두 종류의 반응기가 사용된다. 하나는 회분 반응기이고 다른 하나는 흐름형 반응기이다.

반응속도를 측정하는 데 가장 큰 차이는 회분 반응기에서는 전화율을 반응시간의 함수로 나타내는 데 비

해, 흐름형 반응기에서는 반응기 부피를 유량으로 나눈 혹은 촉매량을 반응물의 양으로 나눈 접촉시간(t)이 반응시간을 뜻한다는 것이다.

본 연구에서 사용된 반응기의 형태는 고정층 흐름형 반응기이므로 접촉시간을 $t(W/F)$ 에 따른 전환율을 가지고 적분법으로 시행착오법에 의해 속도상수를 구하고 속도식을 산출하였다. W 는 촉매양, F 는 feed rate를 나타낸다.

적분법은 어느 정도 진행된 촉매반응 결과를 해석하여 속도식을 산출하거나 속도상수를 구하는 방법으로 적분법을 사용하여 반응속도식을 결정하려면 반응속도식을 적분하여 얻어진 결과를 실험 결과와 대비하여 일치 여부를 확인하여야 한다. 실험결과를 토대로 반응물에 대해 활성이 우수한 2 Pt0.5Ir/TiO₂ 촉매에 대한 반응속도식을 구하였다.

반응속도는 다음의 식으로 표현할 수 있다. 여기서 C_A 는 A성분의 농도, C_{A_0} 는 A성분의 초기농도, X 는 전환율, r_A 는 A성분의 반응속도, k 는 속도상수를 나타낸다.

$$C_A = C_{A_0}(1 - X) \quad (9)$$

$$-\dot{V}_A = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A_0} \frac{dX}{dt} \quad (10)$$

반응차수를 1차 반응으로 가정하면

$$-\dot{V}_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (11)$$

$$-\ln(C_A/C_{A_0}) = kt \quad (12)$$

$$C_{A_0} \frac{dX}{dt} = kC_{A_0}(1 - X) \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = kt \quad (14)$$

위 식에서 t 는 체류시간을 의미하는데 반응차수를 1차로 가정하고 $\ln(1/(1-X))$ 과 $t(W/F)$ 의 관계를 도시하여 직선관계가 성립되면 가정한 반응차수가 합당함을 알 수 있다.⁵ Fig. 13에 xylene에 대한 접촉시간과 전환율과의 관계를 나타내었는데, 이것으로부터 접촉시간

(W/F)과 $\ln(1/(1-X))$ 의 관계를 Fig. 14에 도시한 결과

직선관계가 성립하는 것으로 나타났다. 따라서 외관상 1차 반응임을 확인하였고 외관상 속도상수는 직선의 기울기로부터 구할 수 있었다. Toluene과 MEK에 대해서도 같은 방법으로 외관상 1차 반응임을 확인하였다

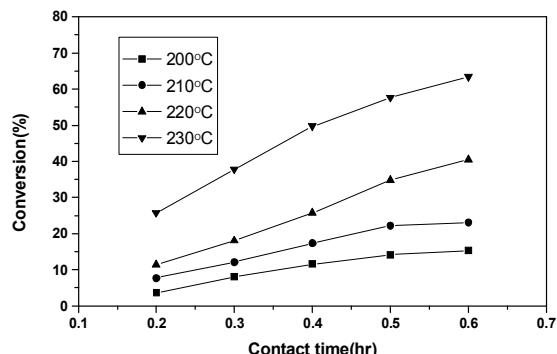


Fig. 13. Effect of temperature and contact time on conversion of xylene over 2Pt0.5Ir/TiO₂.

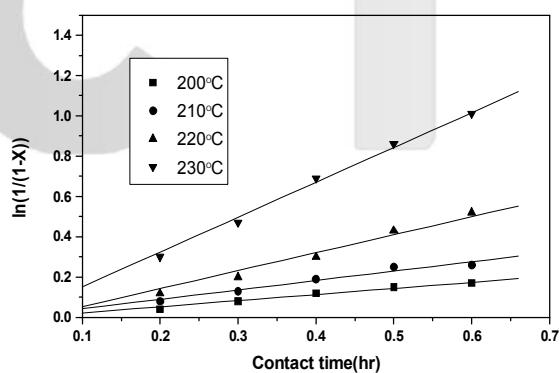


Fig. 14. Test of first order kinetics of xylene over 2Pt0.5Ir/TiO₂.

3.3.2. 활성화 에너지

여러 온도에서 얻어진 실험 결과를 해석하여 반응속도식이 결정되면 반응속도 상수와 흡착평형상수를 계산할 수 있다. 여러 온도에서 결정된 속도상수로부터 반응속도의 온도 의존성을 나타내는 활성화 에너지를 결정할 수 있었다. 여기서, E 는 반응활성화에너지를 나타내며, R 은 기체정수, T 는 절대온도, k 는 반응 속도상수

를 나타낸다.

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (15)$$

위 식을 자연대수를 취하여 미분하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\frac{d(\ln k)}{d(1/T)} = -\frac{E}{R} \quad (16)$$

위에서 $\ln k$ 를 세로축으로, $1/T$ 를 가로축으로 하여 그래프를 그려 직선이 얻어지면 기울기로부터 E 를 구할 수 있다. 앞에서 구한 속도상수 값을 온도에 대하여 Arrhenius plot하여 활성화 에너지 값을 구하였다 이것을 xylene에 대하여 Fig. 15에 나타내었다. Toluene과 MEK도 같은 방법으로 활성화에너지를 구하였다.

Arrhenius plot으로부터 2 Pt0.5Ir/TiO₂의 활성화에너지는 xylene의 경우 27.9 kcal/mol이고, toluene은 33.1 kcal/mol, MEK는 36.1 kcal/mol로 나타났다 즉, 활성화 에너지가 낮은 xylene>toluene>MEK 순서로 반응속도가 빠르다는 것을 보여주고 있다.

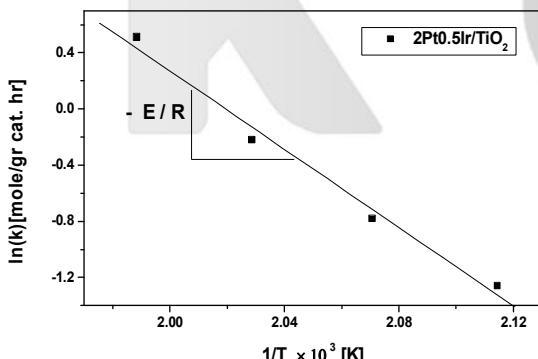


Fig. 15. Arrhenius plot of xylene.

4. 결 론

인체 및 환경에 위해를 가져올 수 있는 휘발성유기화합물 중 xylene, toluene, MEK를 반응물로 사용하여 monometal 형태의 Pt, Ir과 bimetal 형태의 Pt-Ir을 담체 TiO₂에 담지시킨 촉매를 가지고 산화반응을 비교 실험하였으며, 반응실험을 하기 전과 후의 촉매에 대하여 XRD, XPS, TEM 실험을 하였다. 또한 반응속도식을 구

하고 활성화에너지를 산출하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

- 각각의 반응물에 대해서 반응실험을 한 결과 Pt/TiO₂ 촉매가 Ir/TiO₂ 촉매보다 활성이 좋았으며 bimetal 형태의 Pt-Ir/TiO₂ 촉매가 가장 높은 전환율을 나타냈다.
- Pt-Ir/TiO₂ 촉매상에서 xylene과 toluene의 경우에 270 °C에서 약 99% 정도의 촉매활성을 나타내었다. MEK에서는 240 °C에 완전 산화되었다.
- 제조한 촉매에 대한 반응 전후의 물성실험 결과와 반응실험 결과를 분석해 보면 Pt가 metal 상태를 잘 유지하였을 때 높은 전환율을 나타내었고, Pt에 Ir이 침가됨으로써 입자크기를 균일하게 분포시키는 것을 확인할 수 있었다.
- Xylene, toluene, MEK의 산화반응은 외관상 1차 반응으로 나타났으며 2 Pt0.5Ir/TiO₂의 활성화 에너지는 xylene의 경우에는 27.9 kcal/mol, toluene은 33.1 kcal/mol, MEK는 36.1 kcal/mol로 각각 나타났다.

이러한 결과들은 종합해 보면 monometal 형태의 Pt, Ir 촉매에 비해 Pt-Ir bimetal 형태의 촉매가 활성이 우수하며 백금이 고가의 귀금속임을 고려할 때 소량의 이리듐을 백금과 함께 사용하면 VOCs 산화 반응에 효과적인 방법으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지역혁신 인력양성 사업인 “나노 금속산화물 촉매제조에 의한 저온 산화성 우수한 촉매 개발”의 연구비에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국산업기술재단에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- 환경부, “악취물질 발생원관리방안 개선을 위한 조사연구,” 208-210(2001).
- K. D. Schierbaum, S. Fischer, M. C. Torquemada, J. L. de Segovia, E. Roman, J. A. Martin-Gago, “The interaction of Pt with TiO₂ (110)

- surface: a comparative XPS, UPS, ISS, and ESD study", *Surf. Science*, **345**, 261-273(1996).
3. J. C. Yang, Y. C. Kim, Y .G. Shul, C. H. Shin, T. K. Lee, "Characterization of photoreduced Pt/TiO₂ and decomposition of dichloroacetic acid over photoreduced Pt/TiO₂ catalysts", *App. Surface. Science*, **121/122** , 525-529(1997).
4. J. C. S. Wu, Z. A. Lin, F. M. Tsai, J. W. Pan, "Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts", *Cat. Today*, **63**, 419-426(2000).
5. 조영일, "반응공학", 협성출판사, 61-68(1982).

