Pt/Al_2O_3 촉매의 제조 및 전처리 조건에 따른 VOC 제거 특성

김봉수, 이진구, 김두성
㈜코캣 기술연구소

Reactivity for VOCs Deep Oxidation over 1% Pt/Al_2O_3 Catalyst at Different Preparation and Pretreatment Conditions

Bong-Soo Kim, Jihn-Koo Lee, Du-Soung Kim
R&D Center, Kocat Inc.

서론

휘발성유기화합물 (volatile organic compounds, VOCs)이란 지방족/방향족 탄화수소 및 비균질계 탄화수소 중 Reid vapor pressure가 27.6 kPa 이상인 물질로 정의되고 있다. 이들 물질은 대기중의 질소화합물 및 다른 화학물질과 광화학 반응을 통하여 광학스모그의 원인이 되는 오존 및 광화학물 산화물을 발생시켜 인체 및 생태계에 지대한 영향을 미치는 것을 알려져 있다. 현재 세계적으로 VOCs의 농도 규제가 강화되고 있으며, 저감기술에 관한 많은 연구와 현장적용이 이루어지고 있다.

VOCs의 처리기술로는 촉매산화법, 직접연소법, 흡수, 흡착, 응축, 생물학적 처리 등이 있다. 이중 촉매산화법은 배가스 중에 함유된 VOCs를 200~400 ℃의 비교적 낮은 반응온도에서 무해, 무취한 CO_2와 H_2O로 전환시켜 제거하는 공정으로 직접연소법에 비하여 경제적이고, 설비확장이 용이하며, 강화되고 있는 환경규제에 유동적으로 대응할 수 있는 방법으로 알려져 있다. 현재 사용되는 VOCs 제거 촉매로는 Pd, Pt 등과 같은 귀금속 및 Cu, Cr, Mn 등과 같은 전이금속 산화물이 있으나, 열적 안정성, 내피독성, 운전조건 등을 고려하여 귀금속 (Pd, Pt) 촉매가 주로 적용되고 있다 [1,2].

본 연구의 목적은 Pt/Al_2O_3 촉매에 있어서 촉매 전구체 및 전처리 조건이 VOCs 물질 제거활성에 미치는 영향을 알아보고 [3-5], CeO_2와 같은 열적 안정제를 Pt/Al_2O_3 촉매에 첨가하여 CeO_2가 촉매의 열적 안정성 및 VOCs 물질 제거활성에 미치는 영향을 조사하여 상용화 촉매 제조에 있어서 지침으로 삼고자 한다 [6].

실험

실험실에서 VOCs 제거 성능을 분석하기 위하여 다음과 같은 방법으로 honeycomb 형태의 촉매를 제조하였다. 담체성분을 탈이온수와 혼합하여 slurry의 상태로 cordierite honeycomb 지지체 (200 cells/in^2, 3x3x5 cm)에 washcoating한 후, 건조 및 소성하였다. 그 후 활성성분을 함침시킨 후 건조 및 소성과정을 거쳐 촉매를 제조하였다.

촉매표면의 Pt 종을 규명하기 위하여 UV-Vis DRS (UV-3101PC scanning spectrophotometer, W, D2 lamp, Shimadzu)를 이용하여 220~700 nm의 범위에서 분석하였다. 보정은 Al_2O_3로 하였으며, reflectance %를 Cubelka-Munk transform하여 absorbance로 변환하였다.

반응실험은 SUS 304로 제작한 반응기에 honeycomb 촉매를 설치하였고, 세라믹 접착제로 밀봉하였다. 또한 관형전기로를 이용하여 반응온도를 조절하였다. 반응물질인 benzene과 MEK (methyl ethyl ketone)는 항온수조에 bubbling bottle을 설치한 후 MFC로 일정한 농도가 되도록 유량을 조절하였으며, 공간속도 (SV)는 25,000 h^{-1}가 되도록

조절하였다. 촉매층을 통과한 배기가스 중 일부를 20 cc/min의 유속으로 GC (DS6200, 도남, FID/PDD, BPX608)에 유입시켜 정량분석을 하였고, portable gas analyzer (MKII, Eurotron)를 이용하여 CO, CO_2, O_2의 변화량을 파악하였다.

결과 및 토론

Chloride 및 nitrate 계열의 Pt 전구체를 이용하여 각각 제작한 1 wt% Pt/Al_2O_3 촉매상에서의 MEK의 제거활성을 조사하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 결과에 의하면 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$를 전구체로 이용하여 제작한 촉매가 H_2PtCl_6를 전구체를 이용하여 제작한 촉매보다 훨씬 높은 MEK 제거활성을 나타내었다. 이러한 결과는 촉매 제조시 Al_2O_3 담체 표면에 형성되는 표면 Pt의 물리/화학적 물성이 전구체에 의하여 크게 영향을 받으며, 이러한 Pt의 표면물성의 변화가 촉매활성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

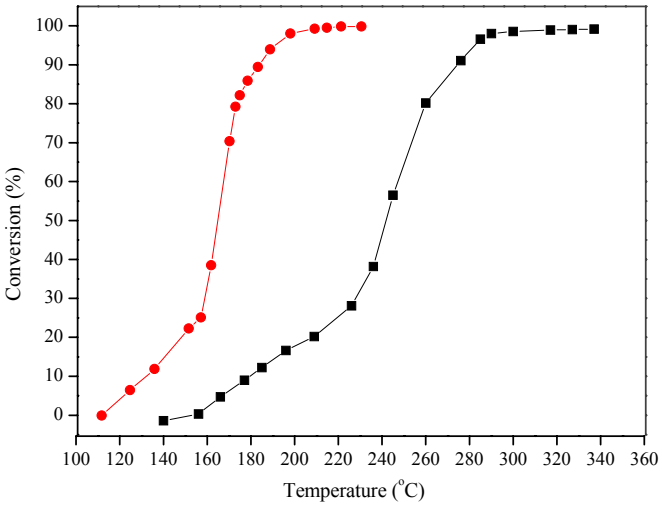

Fig. 1. Effect of Pt precursor on MEK deep oxidation.
1 wt% Pt/Al_2O_3 [■ H_2PtCl_6, ● $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$]
Reactant : MEK 700 ppm, SV=25,000 h^{-1}

Chloride 계열의 Pt 전구체를 이용하여 제조한 1 wt% Pt/Al_2O_3 촉매에 있어서 aging 전/후 상태에서의 benzene의 완전산화 활성을 조사하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 실험은 촉매를 benzen의 완전산화 온도까지 승온하면서 촉매활성을 측정한 다음, 촉매를 실온 부근까지 떨어뜨린 후 다시 온도를 승온하면서 촉매활성의 변화를 측정하였다. 결과에 의하면 benzene의 완전산화 활성은 반응 회수가 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 반응회수가 증가할수록 chloride 계열의 Pt 전구체를 이용하여 제조한 1 wt% Pt/Al_2O_3 촉매의 benzene의 완전산화 활성은 nitrate 계열의 Pt 전구체를 이용하여 제조한 촉매의 활성에 근접하는 것을 알 수 있었다. UV-Vis DRS 분석을 통하여 500 ℃에서 소성한 1 wt% Pt/Al_2O_3 촉매의 촉매의 경우 $Pt(OH)_aCl_b$ 및/혹은 $Pt(OH)_cCl_d$ 종이 Al_2O_3 담체상에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 반응회수가 증가할수록 촉매활성이 증가하는 것은 Al_2O_3 담체상에 존재하는 $Pt(OH)_aCl_b$ 및/혹은 PtO_cCl_d 종이 nitrate 계열의 Pt 전구체로 제조한 촉매의 표면 Pt 종과 유사한 종으로 변화하기 때문으로 생각된다. 한편, 촉매를 500 ℃에서 4시간 및 46시간 소성한 1 wt% Pt/Al_2O_3 촉매를 이용하여 UV-Vis DRS 분석을 행한 결과, 담체상에 존재하는 Pt의 종은 변화하지 않음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 촉매 반응시 모사가스에 존재하는 공기보다 VOCs 물질에 의하여 담체상에

존재하는 Pt 종이 변화하는 것을 의미하고 있다.

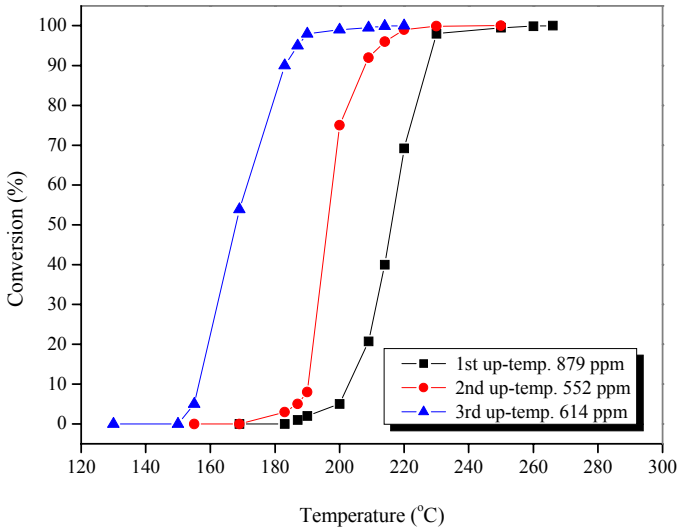

Fig. 2. Aging effect over 1 wt% Pt/Al_2O_3 catalyst.
Reactant : Benzene, SV=25,000 h^{-1}

VOCs 물질의 완전산화 반응은 발열반응을 동반하기 때문에 현장 운전 중, 고농도의 VOCs 물질이 일시적으로 촉매층에 유입될 경우, 촉매 반응기의 온도가 급격히 상승하여 촉매의 비활성화를 초래할 수 있다. 따라서, 고농도가 유입될 수 있는 현장의 경우에는 촉매의 고온 sintering을 방지하기 위하여 촉매에 열적 안정제를 첨가할 필요가 있다.

열적 안정제인 CeO_2를 첨가한 촉매와 첨가하지 않은 촉매를 각각 500 ℃에서 소성하여 제조한 다음, 각 반응온도에 있어서 MEK의 완전산화 반응을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. MEK의 완전산화 반응은 CeO_2를 첨가한 촉매가 CeO_2를 첨가하지 않은 촉매보다 약간 낮은 촉매활성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 한편, 500~800 ℃에서 소성한 1 wt% Pt-10 wt% CeO_2/Al_2O_3 촉매를 이용하여 소성온도가 MEK의 완전산화 활성에 미치는 영향을 조사하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 1 wt% Pt-10 wt% CeO_2/Al_2O_3 촉매의 경우, 소성온도가 증가함에 따라 MEK의 완전산화 반응은 감소하였으나, 촉매활성 저하 현상은 완만한 것으로 나타났다. 또한, 800 ℃에서 소성한 촉매의 경우, CeO_2를 첨가하지 않은 촉매는 MEK의 완전산화 활성이 급격히 저하되는 반면, CeO_2를 첨가한 촉매는 상대적으로 높은 촉매활성을 유지하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 CeO_2가 촉매의 열적 sintering을 방지하여 주는 중요한 역할을 하는 것으로 나타내어 주고 있다.

참고문헌

1. P. Papaefthmiou, T. Ionnides and X.E. Verykios, Appl. Catal. B, 13 (1997) 175.
2. M. Ferrandon, B. Ferrand, E. Björnbom, F. Klingstedt, A.K. Neyestanaki, H. Karhu and I.J. Väyrynen, J. Catal., 202 (2001) 354.
3. E. Marceau, H. Lauron-Pernot and M Che, J. Catal., 197 (2001) 394.
4. F.J. Garcia, J.T. Miller, A.J. Kropf and E.E. Wolf, J. Catal., 209 (2002) 341.
5. M.K. Oudenhuijzen, P.J. Kooyman, B. Tappel, J.A. van Bokhoven and D.C. Koningsberger, J. Catal., 205 (2002) 135.
6. A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez and X. Bokhimi, J. Mol. Catal. A, 167 (2001) 91.

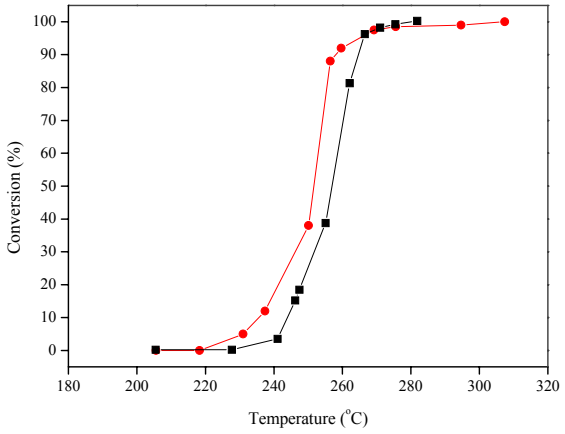

Fig. 3. Effect of CeO_2 on MEK deep oxidation.
■ 1 wt% Pt/Al_2O_3
● 1 wt% Pt-10 wt% CeO_2/Al_2O_3
SV=25,000 h^{-1}

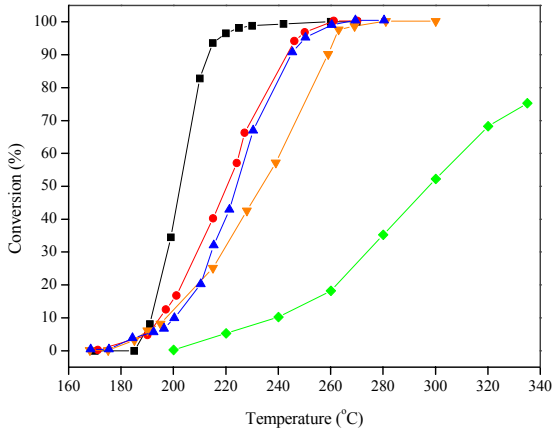

Fig. 4. Effect of calcinations temp. on MEK deep oxidation (1% Pt-10 wt% CeO_2/Al_2O_3) ■ 500 ℃, ● 600 ℃, ▲ 700 ℃, ▼ 800 ℃, □ 800 ℃ ($1\ wt\%\ Pt/Al_2O_3$), SV=25,000 h^{-1}