

## 구리계 촉매를 이용한 VOCs(벤젠)의 산화반응특성

손현석, 김민석<sup>1</sup>, 김주평<sup>1</sup>, 박영성\*  
대전대학교 환경공학과, <sup>1</sup>나노케미칼(주)  
(yspark@dju.ac.kr\*)

### Oxidation Characteristics of VOC(benzene) Using Copper Base Catalyst

Hyun-Suk Son, Min-Seuk Kim<sup>1</sup>, Joo-Pyung Kim<sup>1</sup>, Yeong-Seong Park\*  
Department of Environment Engineering, Daejeon University,  
<sup>1</sup>Nano Chemical Inc  
(yspark@dju.ac.kr\*)

#### 1. 서론

최근 가장 대두되고 인체에 직접적인 영향을 미치는 것은 대기오염이다. 그 중에서 자동차 운행의 급증과 유류 및 유기용제의 과다사용으로 인해 발생하는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds : VOCs)에 대한 관심도는 전 세계적으로 매우 커지고 있다. 특히 합성세제원료 및 각종 첨가제나 용제로 사용되는 벤젠류는 발암물질로 규정되는 등 인체의 면역체계에 심각한 피해를 미친다는 사실이 밝혀져 있어 반드시 배출이전에 제어되어야 할 물질이다. VOCs의 제어방법 중 촉매산화는 에너지 사용관점과 경제적면에서 가장 유용한 공정으로 평가받고 있다.<sup>1)</sup> 본 연구에서는 VOC의 대표물질로 벤젠을 사용하였고, 촉매로는 공업적으로 많이 사용되며 금속의 분산성과 물리적, 기계적인 성질이 우수한  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 요즘 한창 주목받고 있는  $\text{TiO}_2$  광촉매, Zeolite등을 지지체(담체)로 하여 전이금속계열의 구리(Cu)를 함침하여 다양한 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 물리, 화학적 특성을 고찰하기 위하여 BET, SEM, 및 XRD등의 분석을 실시하였으며 VOC농도, 공간속도, 구리함침량등의 다양한 변수를 토대로 VOC의 촉매산화특성을 살펴보았다.

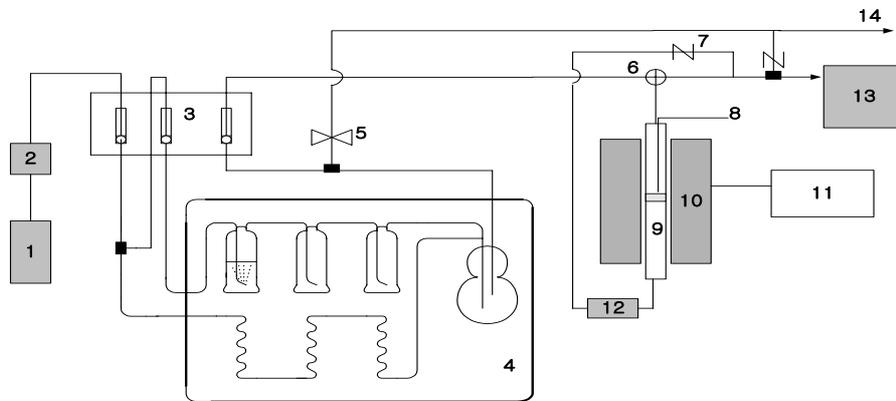
#### 2. 실험

##### 2.1 촉매제조

본 실험에 사용된 촉매는 초기습식함침법 으로 제조하였으며, 구리계 촉매의 지지체로서  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Zeolite등의 물질을 각각 혹은 혼합하여 적당한 배합비로 적용하고, 구리금속의 중량비(wt%)에 따라 구리함침량을 달리 적용하여 구리계 촉매를 제조하였다. 촉매제조용 금속의 전구체는  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 시약을 사용하였다. 지지체인  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 Alfa Aesar 사의 순도 99.997%인 제품을 사용하였다.  $\text{TiO}_2$ 광촉매는 나노케미칼(주)의 생산 제품을 사용하였고, Zeolite는 공업용제품을 사용하였다. Cu전구체 시약을 초순수에 녹인 후 지지체에 함침시키며 이때는 전구체 시약용액이 지지체에 전체적으로 젖을 만큼 천천히 뷰렛으로 가한다. 1시간동안 magnetic stirrer를 이용하여 충분히 교반시키고 상온에서 5시간, 110°C에서 15시간 이상 건조시킨다. 마지막으로 500°C에서 5시간 동안 air condition 하에서 소성시켜 제조하였다.

## 2.2 실험장치 및 방법

### 1) 실험장치



**Fig. 1** Schematic diagrams of VOC catalytic oxidation reaction system

①air compressor ②dryer ③flow meter ④water bath ⑤middle valve ⑥3way valve  
⑦check valve ⑧thermocouple ⑨reactor ⑩furnace ⑪temperature controller ⑫water trap  
⑬gas chromatograph ⑭vent

### 2) 실험방법

Gas Chromatograph(FID, DS6200)를 이용해 촉매산화 전후의 벤젠의 농도를 측정하여 전환율을 구하여 촉매의 활성 및 산화특성을 파악하였다. 벤젠의 전환율은 다음의 식과 같이 정의하였고, 실험에 적용된 조건은 Table. 1과 같다.

$$\text{VOCs의 전환율(\%)} = \frac{\text{유입된 VOCs농도(ppm)} - \text{반응후 배출 VOCs농도(ppm)}}{\text{유입된 VOCs농도(ppm)}} \times 100$$

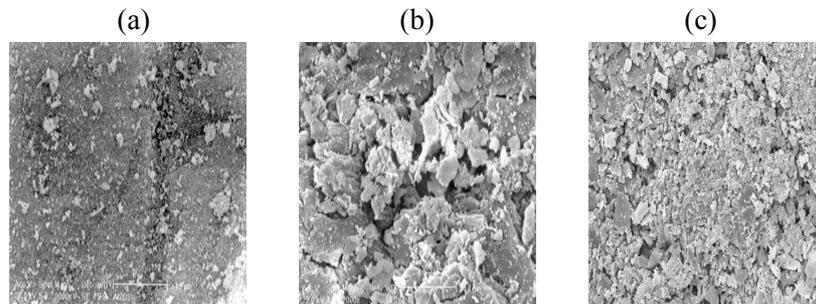
**Table. 1** Experimental condition of VOC oxidation reaction

Parameter	Experimental condition
Catalyst packing weight(g)	0.6
Cu impregnation ratio(wt%)	5 ~ 20
Flow rate( $\ell$ /min)	0.1 ~ 1
Space velocity ( $\text{hr}^{-1}$ )	5000 ~ 20000
Reactant concentration(ppm)	1000 ~ 2000
Bed temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	200 ~ 500

## 3. 결과 및 검토

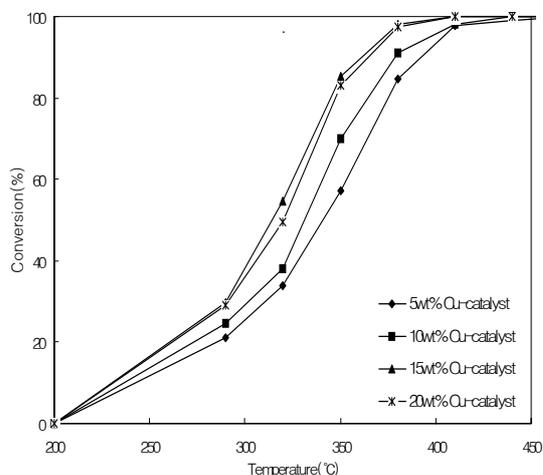
Fig. 2는 전자주사현미경(SEM)으로 제조된 촉매의 표면분산도와 형태를 조사한 것이다. 순수한  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 Cu의 함침량이 높아질수록 촉매표면에서 넓게 분산된 더 많은 양의 Cu를 관찰할 수 있으나, 15wt%에 이르러서는 상당수의 Cu가 촉매표면에서 bulk상태로 구성되어 있는 것이 관찰되었고, 그 이상으로 함침량이 증가된 경우 Cu의 bulk화

가 가속된 상태임을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 최등의 분석 자료에서도 함침법으로 제조된 촉매에 있어서 입자들의 뭉침 현상이 나타남을 보고한 바 있다.<sup>2)</sup>

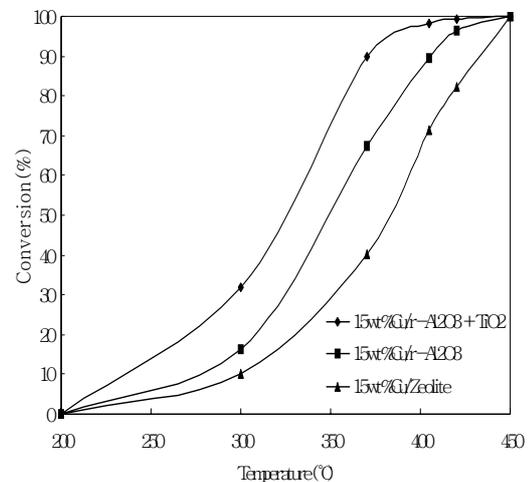


**Fig. 2** SEM analysis of various copper base catalysts (magnification:  $\times 2,000$ )  
(a) Pure  $r\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder (b) 15wt% Cu/ $r\text{-Al}_2\text{O}_3$  (c) 15wt% Cu/ $r\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$

Fig. 3에서는 구리의 함침량에 따른 촉매의 활성도를 보여주는데, 5wt%의 촉매는 단위면적당 활성점의 수가 적어 전환율이 낮은 것이고, 20wt%일때는 오히려 비표면적의 감소로 인하여 전환율이 상대적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 함침량의 변화에 의한 촉매의 활성은 활성점의 수와 비표면적간에 상관관계가 있음을 나타낸다. 그리고 Fig. 4은 지지체를 달리하여 제조한 촉매들의 벤젠산화특성을 비교분석한 것이다.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$ , Zeolite 3종류에 있어서 전형적인 S자형의 그래프로 나타냈으며, 실험결과 동일한 조건에  $\text{TiO}_2$ 를 첨가한 촉매가 가장 높은 전환율을 보였다. 이것은 40나노메타 크기의  $\text{TiO}_2$ 입자를 지지체로 사용할 경우 구리금속표면에 더 고르게 분산되기 때문으로 추정된다.



**Fig. 3** Effect of wt% of Cu catalyst on conversion

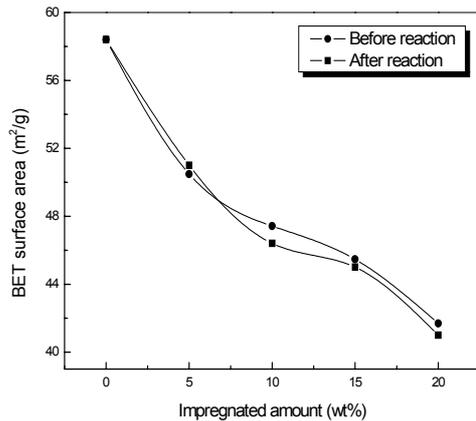


**Fig. 4** Effect of catalyst type on VOC conversion

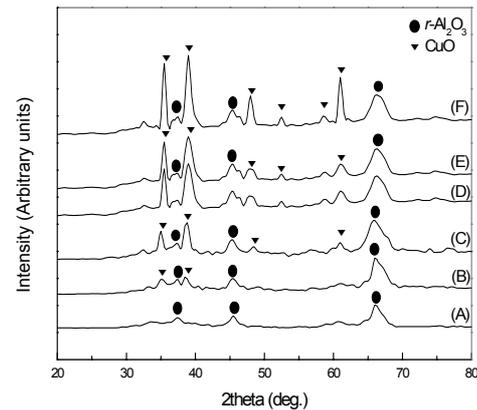
Fig. 5은 BET분석 결과를 나타낸 것이다. 제조된 촉매의 함침량이 증가할수록 촉매의 비표면적은 감소되는 것을 알 수 있으며, 반응전후의 경향은 거의 일정한 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Cu 함침량의 증가는 촉매의 미세기공을 막거나 촉매상에 bulk 상태의  $\text{CuO}$ 로 남아있기 때문이다. 구리촉매의 XRD pattern은 Fig. 6에 나타냈다.  $\text{CuO}$ 의 peak intensity는 Cu의 담지량이 높아질수록 커졌으며, 고온에서 주로 관찰되는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  등의 특성피크는 관찰되지 않았다. XRD 패턴분석을 통해 촉매가 벤젠산화반응에 참여하여도  $\text{CuO}$ 와  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 상변이 및 결정성에 영향을 미치지 않는

것으로 나타났다.

Fig. 7과 Fig. 8은 벤젠의 농도변화와 공간속도의 변화가 촉매의 전환율에 미치는 영향을 나타낸다. 본 실험에 사용된 Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>촉매의 전환율에 있어 벤젠의 농도변화는 크게 영향을 미치지 않았던 반면 공간속도는 전환율과 반비례관계가 있음을 알 수 있었다. 이는 공간속도가 증가할수록 반응물의 반응기내 체류시간이 짧아지면서 그만큼 충분한 반응이 이뤄지지 못한 상태에서 반응물의 유출이 이뤄지기 때문이다.



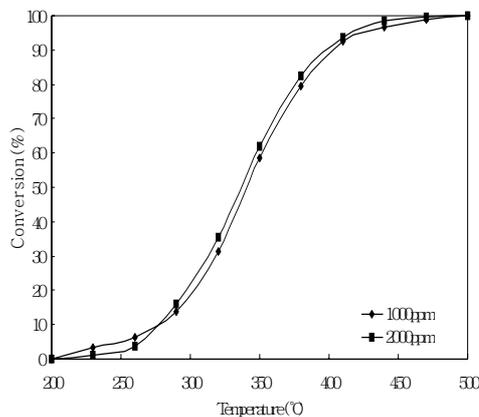
**Fig. 5** Variation of BET as a function of impregnated amount



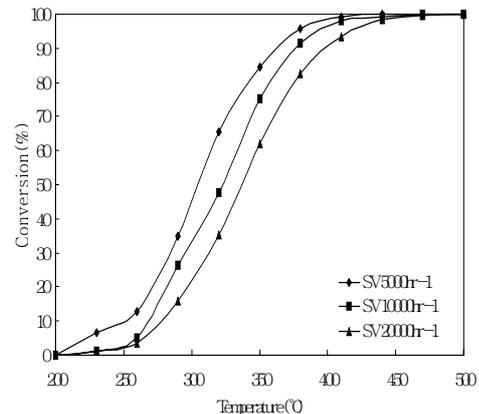
**Fig. 6** XRD analysis of

various Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

- (A) pure  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B) 5wt% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (C) 10wt% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D) 15wt% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (E) after reaction of 15wt% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (F) 20wt% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Fig. 7** The effect of VOC concentration on the conversion



**Fig. 8** Effect of space velocity on VOC conversion

#### 4. 참고문헌

1. Ruddy, E. N. and Carroll, L. A. *Chem. Eng. Prog.*, July, 28(1993).
2. 최성우, 이창섭, 김혜진, □□톨루엔 분해를 위한 구리-망간 산화물 촉매의 제조방법에 따른 활성 비교, □□대한환경공학회지, pp. 249~256(2006).