

## Pd-Cu/USY 제올라이트상에서 톨루엔 연소반응 연구

이혜영 · 김태환 · 황영규 · 장종산 · 황진수<sup>†</sup> · 이창국\* · 백 신\* · 나도영\*

한국화학연구원 그린화학촉매연구센터  
305-600 대전시 유성구 장동 100  
\*KT&G 중앙연구원 담배과학연구소  
305-345 대전시 유성구 신성동 302  
(2006년 7월 4일 접수, 2006년 7월 18일 채택)

## The Study of Toluene Combustion over Palladium-copper/USY Zeolite Catalyst

Hye Young Lee, Taihuan Jin, Young Kyu Hwang, Jong-San Chang, Jin-Soo Hwang<sup>†</sup>, Chang-Gook Lee\*,  
Shin Baek\* and Do-Young Ra\*

Catalyst Center for Green Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea  
\*Tobacco Research Group, KT&G Central Research Institute, 302, Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea  
(Received 4 July 2006; accepted 18 July 2006)

### 요 약

USY 제올라이트에 이원계의 Pd-Cu 복합촉매를 담지하여 FT-IR 분석기로 밀폐계에서 촉매의 표면반응특성을 조사하였다. 700 ppm의 톨루엔 연소반응은 고정반응기를 이용하여 80~220 °C에서 수행하였으며 톨루엔을 GC로 분석하였다. 촉매활성은 Pd-Cu/USY > Pd/USY > PdO-CuO/USY > PdO/USY > PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순서임을 알 수 있었다. 저온연소반응에서 수분이 촉매의 활성화에 미치는 영향을 관찰하였고 공기의 공급변화를 통하여 촉매표면에 있는 결정격자의 산소가 반응에 참여 여부를 조사하였다. 환원된 촉매들은 톨루엔의 연소활성에너지로 인해 산화된 촉매에 비해 활성이 높았다.

**Abstract** – The catalytic combustion of toluene over Pd-Cu/USY zeolite has been examined by using FT-IR spectroscopy in a closed system under dry and humid conditions. The catalytic combustion of toluene (700 ppmv) in the temperature range of 80–220 °C has been investigated by using a fixed bed reactor. The Pd-Cu/USY catalyst showed the highest catalytic performance with respects to the PdO-CuO/USY and Pd/USY. Comparing to PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, the slight improvement in conversion was observed over PdO/USY catalysts under humid condition since USY zeolite is hydrophobic substrate and water give an additional oxygen source to zeolite surface like oxygen. The reduced catalysts showed more enhanced catalytic activity due to the reduced activation energy of combustion of toluene than oxidized catalysts such as PdO/USY and PdO-CuO/USY.

Key words: Toluene, Palladium, Copper, Catalytic Combustion, USY Zeolite, FT-IR

### 1. 서 론

담배연기 중에는 4,800 여종의 화합물이 존재하는 것으로 알려져 있으며 이중 일부 특정물질은 전 세계적으로 점차 규제가 강화되고 있는 추세이다[1]. 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOC)도 중요한 제거 대상물질로 분류되고 있다. 톨루엔은 담배 1개비에 5~90 µg이 함유되어 있으며 아직은 담배의 규제대상 물질은 아니지만 유해성의 VOC 물질에 대한 촉매 및 촉매담체의 상대적인 활성을 비교하여 연구하기 위한 기준물질로서 많이 사용되고 있다[2-4].

촉매 연소법은 저 농도, 낮은 유량의 VOC 가스를 처리하기에 적합한 방법으로 널리 알려져 있으며 저온에서 운전이 가능하므로 에너지 효율이 높은 VOC 제어 기술로 관심을 끌고 있다[5-7]. VOC 연소 촉매는 활성이 우수한 Pt, Pd 등의 귀금속계 촉매와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 전이금속계 촉매를 넓은 면적에 균일하게 분산시키기 위하여 알루미나, 실리카, 티타니아 등의 고표면적의 지지체 위에 담지하여 사용하고 있다[2-8]. 특히 귀금속계 촉매는 낮은 반응온도에서 높은 촉매활성을 나타낼 뿐만 아니라 VOC 가스에 포함된 황 및 염소계 화합물 등 촉매 피독물질에 대한 내구성이 높기 때문에 상업용으로 많이 사용되고 있다[9, 10]. 그러나 이러한 귀금속계 촉매는 촉매 제조비용이 고가이기 때문에 최근에는 자가이면서 촉매 활성이 우수한 전이금속계 촉매의 개발에 대한 관심이

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jshwang@kriict.re.kr

높아지고 있다. 한편, 전이금속 촉매계 중에서는  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  등의 복합금속산화물계 촉매로 이루어진 비귀금속계 촉매가 공지되어 있지만, 이러한 촉매들은 제조 가격면에서는 비교적 경제성이 있으나 귀금속계 촉매에 비하여 저온촉매활성이 낮기 때문에 운전에너지 소모가 증가하고, 수증기 공존 하에서는 역시 효능이 격감하고 높은 온도에서 완전산화가 이루어지는 단점이 있다 [11, 12]. Carnö 등[13]은 귀금속계와 비귀금속계 촉매를 혼합하여 귀금속의 사용량을 줄이면서도 촉매의 저온활성과 안정성에서 시너지효과를 보이는 것을 보고하였다. 최근에 Álvarez-Galván 등[14]도 귀금속계의 Pd와 비귀금속계의 Mn 촉매로 구성된 이성분계의 촉매를 알루미늄 지지체 위에 담지하여 귀금속의 사용량을 줄이면서도 formaldehyde/methanol에 대한 촉매의 연소온도를 50-80 °C의 범위에서 유지하는 결과를 보고하였다.

알루미늄 지지체는 고농도 수증기의 공존 하에서 수증기가 없을 때보다 더욱 높은 반응온도가 필요한 단점을 갖고 있다[15]. Becker와 Forster[16]는 Y 제올라이트를 지지체로 하고 Pd와 Cu를 각각 이온교환하여 제조한 촉매들을 이용하여 벤젠 및 톨루엔의 연소를 연구하였는데 260 °C에서 수분을 첨가하면 전환율이 낮아지는 것을 관찰하였다.

본 연구에서는 과량 수분의 존재하에서도 촉매의 저온 연소 활성을 유지하고자 하는 목적으로 소수성의 USY(ultra stable Y-type) 제올라이트를 VOC 제거촉매의 담체로 사용하였으며 알루미늄 지지체를 사용하는 경우와 비교하여 연구를 수행하였다. 촉매는 귀금속계의 1% Pd와 함께 비귀금속계의 0.4%의 Cu 촉매를 공침시켜 제조하였으며 1% Pd에 함침된 0.4% Cu에 기인된 시너지효과를 FT-IR 분석과 VOC 연소실험을 수행하여 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

USY 제올라이트에 담지된 1%Pd-0.4%Cu 촉매는 USY 제올라이트(Zeolyst CBV 760,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$ ) 담체에  $\text{PdCl}_2$ (Aldrich, 99.99%),  $\text{CuCl}_2$ (Aldrich, 99.99%)와  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%) 전구체를 공침(coprecipitation)시켜 제조하였다. 먼저 증류수에 이들 전구물질을 1%Pd-0.4%Cu 용해시켜 USY 제올라이트에 담지시켰으며,  $\text{CuCl}_2$ 가 0.08% Cu와  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 0.32% Cu를 형성하도록 조성을 조절하였다. 지지체에 담지된 촉매는 진공회전 증발기에서 표면의 수분을 제거한 후 120 °C 건조기에서 12시간 건조하고, 공기분위기에서 550 °C의 온도로 6시간 소성하였다. 본 논문에서는 이 촉매를 편의상 PdO-CuO/USY로 표기하였다. 비교실험을 위한 USY 제올라이트에 담지된 1%Pd 촉매와  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aldrich, 155  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 담체에 담지된 1%Pd 촉매는 상기의 촉매제조방법에서 Cu 전구체를 제외하고는 같은 방법으로 제조하였으며 편의상 각각 PdO/USY와 PdO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 표기하였다. 상기의 촉매들을 300 °C의 온도로 5% 수소분위기에서 2시간 환원한 것은 편의상 Pd-Cu/USY, Pd/USY와 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 표기하였다.

### 2-2. 촉매의 표면 반응 특성연구

밀폐계에서 촉매 상에서의 톨루엔 분해과정을 FT-IR로 관찰함으로써 촉매의 표면특성 및 수분 존재하의 지지체의 특성에 근거한 촉매의 활성을 잘 설명할 수 있었다. Optical path length가 10 cm,

cell volume이 25.4  $\text{cm}^3$ 으로 제조된 FT-IR cell에 10 mg의 촉매를 두께 0.2 mm, 지름 13 mm 크기의 펠렛으로 만들어 투입하였으며 cell의 온도측정은 CA thermocouple 을 사용하였다. FT-IR은 4  $\text{cm}^{-1}$ 의 분해능에 MCT(mercury-cadmium-telluride) 검출기를 갖춘 Nicolet 제품을 사용하였다. 반응 cell은 프로그램이 가능한 Omega Series Version 5.4를 이용하여 조절하였다. 이산화탄소를 제거하기 위하여 hopcalite trap(80%  $\text{MnO}_2$ +20%CuO) 통과시킨 후 물을 제거하기 위하여 분자체 트랩(3Å, Davison grade 54)을 통과시켰다. 이때 유량은 MFC(Tylan Model FC-280)를 이용하여 조절하였다. 만들어진 펠렛을 cell에 고정된 후 300 °C까지 1 °C/min씩 승온한 후 300 °C에서 3시간 유지하여 수분을  $1.0 \times 10^{-3}$  torr 정도까지 제거하였다. FT-IR cell을 상온으로 cooling 한 후 톨루엔 5.0 torr를 흡착하였다. 수분효과를 보는 실험에서는 상온에서 수분을 먼저 흡착한 다음 톨루엔을 흡착하였다. 30분 동안 5.0 torr를 유지하였다가  $1.0 \times 10^{-2}$  torr가 될 때까지 탈착하였다. 진공펌프를 닫고 수분제거된 air를 340 torr 되게 천천히 주입하였다. 이 상태에서 FT-IR cell의 온도를 상온과 220 °C에서 톨루엔의 촉매활성을 관찰하였다.

### 2-3. 촉매의 저온 연소반응실험

본 연구에서 사용한 실험 장치는 상압 고정층 반응기로서 직경 1 cm의 석영관에 촉매 0.5 g을 실리카로 지지하여 반응기를 구성하였다. 촉매를 반응기에 넣고 air(100 cc/min)를 흘리면서 약 5 °C/min의 속도로 300 °C까지 올려 1시간 동안 산화시키고, 이어서 5%  $\text{H}_2$  (100 cc/min)를 흘리면서 약 2.3 °C/min의 속도로 300 °C까지 올리고 2시간 동안 환원시켰다. 톨루엔 연소반응 실험을 수행하기 전 촉매의 초기 흡착에 의한 톨루엔 전환율에 미치는 영향을 막기 위하여 air(500 cc/min)를 MFC(BROOKS 5850 SERIES)로 상온에서 80 °C까지 6 °C/min 간격으로 올리고 3시간 동안 톨루엔을 포화시킨 후 톨루엔 연소반응을 조사하였다. 이때 톨루엔 공급라인의 온도는 130 °C로 유지하였다. 연소반응시 반응기의 온도는 80-250 °C 범위에서 1 °C/min 간격으로 올리면서 측정하였다. 톨루엔은 Micro syringe(Hamilton 100-Series Gastight, 25 ml)를 사용하여 0.1 ml/h (700 ppmv)의 속도로 주입시켰다.  $\text{H}_2\text{O}$ 도 Micro syringe를 사용하여 0.1 ml/h(4000 ppmv)의 속도로 주입시켰다. 반응가스 및 반응 후 가스분석은 FID 검출기와 공 칼럼을 사용하여 기체 크로마토그래프(Donam(주) DS-6200)로 수행하였다.

## 3. 결 과

### 3-1. 촉매의 표면 반응 특성연구

PdO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매상에서 톨루엔의 흡착에 수분이 미치는 영향을 관찰한 결과는 Fig. 1A와 같다. 10mg의 PdO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 두께 0.2 mm, 지름 13 mm 크기의 펠렛으로 만들어 FT-IR cell에 넣고 상온에서 5 torr의 톨루엔을 10분간 흡착한 후  $1.0 \times 10^{-2}$  torr까지 진공으로 처리한 결과는 Fig. 1A(a)에서 보는 바와 같이 3,069, 3,032  $\text{cm}^{-1}$ 에서 벤젠고리의 C-H에 기인한 특징적인 피크를 보여주고 있으며 2,937와 2,844  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 메틸기의 asymmetric stretching과 symmetric stretching에 기인한 특징적인 피크를 보여주고 있다. 촉매 펠렛이 장착된 FT-IR cell에 상온에서 수분 5 torr를 먼저 주입한 후 5 torr의 톨루엔을 10분간 흡착한 후  $1.0 \times 10^{-2}$  torr까지 진공으로 처리한 결과는 Fig. 1A(c)에서 보는 바와 같이 5 torr의 톨루엔만 흡착한 결과

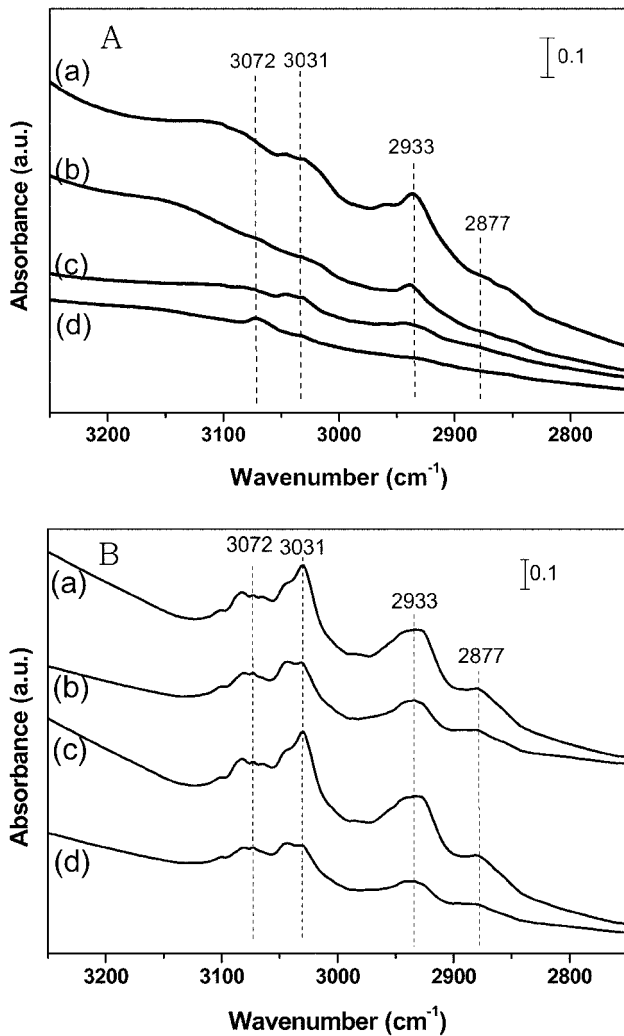


Fig. 1. FT-IR spectra during toluene oxidation over (A) PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (B) PdO/USY zeolite according to reaction conditions: (a) dry condition at 220 °C, (b) dry condition at 20 °C, (c) humid condition at 220 °C, (d) humid condition at 20 °C.

와 같은 피크위치를 보여주고 있으나 피크의 세기가 상대적으로 크게 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 지지체인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면에 수분이 우선적으로 흡착되면 톨루엔의 흡착을 방해하기 때문인 것으로 사려된다. 흡착된 톨루엔은 340 torr의 공기를 주입하고 220 °C로 승온하면 Fig. 1A(b)와 Fig. 1A(d)에서 보는 바와 같이 톨루엔에 기인된 피크는 거의 사라지는 것을 관찰할 수 있었다.

PdO/USY 촉매상에서 톨루엔의 흡착에 수분이 미치는 영향을 관찰한 결과는 Fig. 1B와 같다. 상기의 PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 동일한 방법과 조건으로 톨루엔을 흡착하고 진공으로 처리한 결과는 Fig. 1B(a)에서 보는 바와 같이 PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상의 흡착 결과에 비하여 벤젠고리의 C-H와 메틸기에 기인한 특징적인 피크가 크고 선명하게 나타나고 있다. PdO/USY 촉매상에 수분 5 torr를 먼저 주입한 후 5 torr의 톨루엔을 흡착하고 진공으로 처리한 결과는 Fig. 1B(c)에서 보는 바와 같이 5 torr의 톨루엔만 흡착한 결과와 동일한 피크 위치와 동일한 피크세기를 관찰할 수 있었다. 이는 지지체인 USY가 소수성을 갖고 있으므로 과량의 수분이 존재하여도 톨루엔의 흡착을 거의

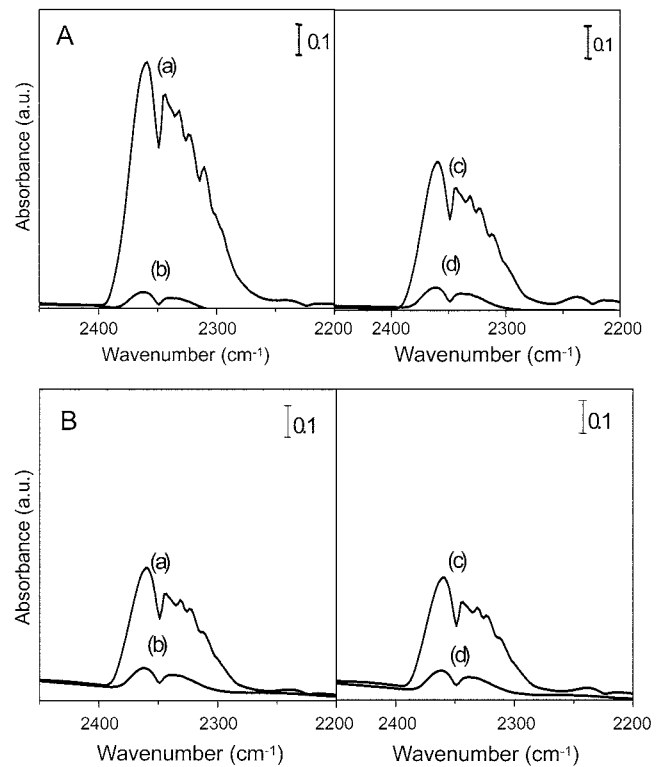


Fig. 2. FT-IR spectra during toluene oxidation in the range of CO<sub>2</sub> band over (A) PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (B) PdO/USY zeolite according to reaction conditions: (a) dry condition at 220 °C, (b) dry condition at 20 °C, (c) humid condition at 220 °C, (d) humid condition at 20 °C.

방해를 받지 않기 때문인 것으로 사려된다. 흡착된 톨루엔은 340 torr의 공기를 주입하고 220 °C로 승온하면 Fig. 1B(b)와 Fig. 1B(d)에서 보는 바와 같이 톨루엔에 기인된 피크가 일부 남아있는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 USY 세공 내에 존재하는 미반응의 톨루엔이 그대로 남아있는 것으로 사려된다.

PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 흡착된 톨루엔의 연소반응에 수분이 미치는 영향을 관찰한 결과는 Fig. 2A와 같다. 10 mg의 PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 펠렛상으로 FT-IR cell에 넣고 상온에서 5 torr의 톨루엔을 10 분간 흡착하고  $1.0 \times 10^{-2}$  torr까지 진공으로 처리한 후에 340 torr의 공기를 주입하면 Fig. 2A(b)에서 보는 바와 같이 대기에 존재하는 CO<sub>2</sub>에 기인한 IR 피크가 2,359와 2,331 cm<sup>-1</sup>에서 약하게 관찰된다. 이어서 FT-IR cell의 온도를 220 °C로 올려서 6분간 반응하면 Fig. 2A(a)에서 보는 바와 같이 톨루엔의 산화에 의해 생성된 CO<sub>2</sub>에 기인한 IR 피크가 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 수분이 존재하면 FT-IR cell의 온도를 220 °C로 올려서 6분간 반응하여도 Fig. 2A(c)에서 보는 바와 같이 톨루엔의 산화에 의해 생성된 CO<sub>2</sub>에 기인한 IR 피크의 세기가 수분이 존재하지 않을 때에 비하여 반으로 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며 이는 실험 Fig. 1A의 결과와도 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 이상의 실험결과는 Marecot 등[15]이 알루미늄 지지체에 담지된 귀금속이 프로판의 산화반응시 물에 의해 영향을 받는 연구 결과와 잘 일치하였으며 한 걸음 더 나아가서 본 연구에서는 물이 존재할 때에 왜 반응성이 떨어지는지 그 이유를 IR 실험으로 잘 설명할 수 있었다.

PdO/USY 촉매상에서 흡착된 톨루엔의 연소반응에 수분이 미치는 영향을 관찰한 결과는 Fig. 2B와 같다. 상기의 PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 동일한 방법과 조건으로 실험한 결과는 Fig. 2B(a)와 Fig. 2B(c)에서 비교하여 보는 바와 같이 PdO/USY 촉매는 연소반응시 수분에 의해 전혀 영향을 받지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Fig. 1B에서도 관찰한 바와 같이 지지체인 USY가 소수성을 갖고 있으므로 과량의 수분이 존재하여도 톨루엔의 흡착 및 촉매반응시에 거의 방해받지 않기 때문인 것으로 사려된다. Fig. 2B(a)에서 PdO/USY 촉매상에서 톨루엔의 연소반응에 의해 생성된 CO<sub>2</sub>의 양은 Fig. 2A(a)의 PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비하여 적게 형성되는데 이는 USY 세공 내에 존재하는 톨루엔이 반응에 참여하지 않았기 때문인 것으로 사려된다.

PdO/USY 촉매상과 Pd/USY 촉매상에서 흡착된 톨루엔의 연소반응을 관찰한 결과는 Fig. 3과 같다. 환원상태인 Pd/USY 촉매상에서 톨루엔의 연소반응성이 월등히 좋은 것으로 관찰되고 있으며 이 실험결과는 Becker와 Forster[16]의 연구 결과와 잘 일치하고 있다. Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 PdO/USY 촉매상에서 반응시에 공기를 넣지 않고 반응하면 CO<sub>2</sub>가 생성되지 않는 것으로부터 220 °C의 저온에서는 결정격자에 존재하는 산소가 반응에 거의 참여하지 않는 것을 알 수 있었다.

PdO-CuO/USY 촉매상과 Pd-Cu/USY 촉매상에서 흡착된 톨루엔의 연소반응을 관찰한 결과는 Fig. 4와 같다. 여기서도 Fig. 3에서와 같

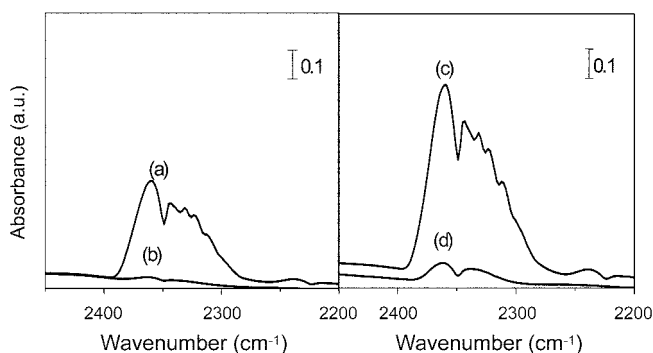


Fig. 3. FT-IR spectra during toluene oxidation in the range of CO<sub>2</sub> band over (a) PdO/USY zeolite at 220 °C, (b) PdO/USY zeolite without air at 20 °C, (c) Pd/USY zeolite at 220 °C and (d) Pd/USY zeolite at 20 °C.

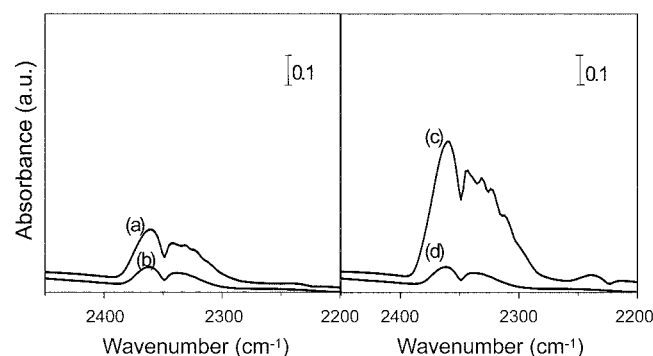


Fig. 4. Effects of pretreatment on toluene oxidation over IR spectra of CO<sub>2</sub> concentration: (a) PdO-CuO/USY zeolite and (c) Pd-Cu/USY zeolite at 220 °C, (b) PdO-CuO/USY zeolite and (d) Pd-Cu/USY zeolite at 20 °C.

Table 1. Catalytic oxidation of toluene over Pd-Cu supported on catalysts

Catalyst	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>100</sub> (°C)
PdO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (oxidized)	190	220
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)	170	220
PdO/USY (oxidized)	160	200
Pd/USY (H <sub>2</sub> O)	135	200
PdO-CuO/USY (oxidized)	140	190
Pd-Cu/USY (reduced)	130	150

이 환원상태인 Pd-Cu/USY 촉매상에서 톨루엔의 연소반응성이 월등히 좋은 것으로 관찰되고 있다. 그러나 PdO-CuO/USY 촉매상에서 흡착된 톨루엔의 연소반응을 관찰한 결과는 Fig. 4(a)와 같으며 이는 Fig. 3(a)의 PdO/USY 촉매상의 반응과 비교하여 상대적으로 반응성이 낮은 것으로 관찰되었다. 이러한 결과로부터 산화상태에서는 담지한 Cu가 Pd의 활성점들을 일부 가리지만 이를 환원시키면 금속의 Pd가 표면으로 노출되면서 Fig. 4(c)에서 보는 바와 같이 Pd-Cu/USY 촉매의 반응활성이 크게 증가하는 것을 알 수 있었다.

### 3-2. 촉매의 반응활성 측정

본 연구에서 사용한 각각의 촉매에 대하여 톨루엔을 750 ppm의 농도로 하여 1 slm의 속도로 흘리면서 연소반응 결과를 GC로 분석하여 50%와 100%의 톨루엔 전환율을 나타내는 온도를 T<sub>50</sub> 및 T<sub>100</sub>으로 각각 표시하여 Table 1에 수록하였다. 각각의 촉매활성은 Pd-Cu/USY > Pd/USY > PdO-CuO/USY > PdO/USY > PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순서임을 알 수 있었다. PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 톨루엔의 연소반응에서 수분이 미치는 영향을 관찰한 결과는 Fig. 5A와 같이 220 °C 이상의 고온 영역에서는 수분의 영향을 받지 않으나, 120~220 °C의 저온 영역에서 수분이 첨가된 조건에서는 톨루엔 전환율이 약간 감소함을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과는 Marecot 등[15]의 연구 결과와 잘 일치하고 있으며 전술한 IR 실험과도 결과가 잘 일치하고 있다. 한편, PdO/USY 촉매상에서는 Fig. 5B에서 보는 바와 같이 톨루엔의 연소반응에 수분이 전혀 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 오히려 수분첨가 시에도 USY 제올라이트의 T<sub>50</sub>은 135 °C로 상당히 저온 영역에서 산화반응이 진행됨을 알 수 있었다.

PdO/USY 촉매를 환원 처리하여 톨루엔의 연소반응을 측정한 결과는 Fig. 6A와 같으며 135~200 °C 사이에서 환원상태의 Pd/USY 촉매의 활성(Fig. 6Ab)이 더 우수한 것을 알 수 있었으며 이러한 실험 결과는 Becker와 Forster[16]의 연구 결과와 잘 일치하고 있으며 전술한 IR 실험과도 결과가 잘 일치하고 있다. PdO-CuO/USY 촉매를 환원 처리하여 연속적인 톨루엔의 연소반응을 시킨 결과는 Fig. 6B와 같으며 100~200 °C 사이에서 환원상태의 Pd-Cu/USY 촉매의 활성(Fig. 6Bb)이 더 우수한 것을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과는 톨루엔 연소반응에서 Pd 촉매에 Cu를 첨가하면 특별히 환원상태에서 Cu가 Pd의 촉매활성을 증진시키는 역할을 통하여 톨루엔 분해를 촉진하는 역할을 하였다.

## 4. 결 론

Pd-Cu/USY 촉매의 톨루엔 연소반응을 Pd/USY, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 비교하여 FT-IR과 GC로 연구하였으며 촉매활성은 Pd-Cu/USY >

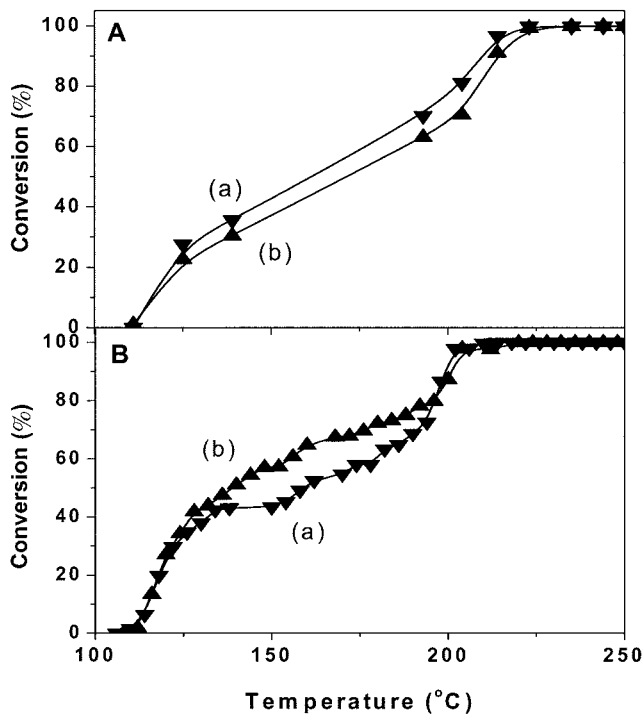


Fig. 5. Effects of humidity on toluene conversion over (A) PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (B) PdO/USY without water (a) and (c), with water (b) and (d), respectively (Toluene: 700 ppm, GHSV: 500 hr<sup>-1</sup>, dry air balance, catalyst: 0.5 g).

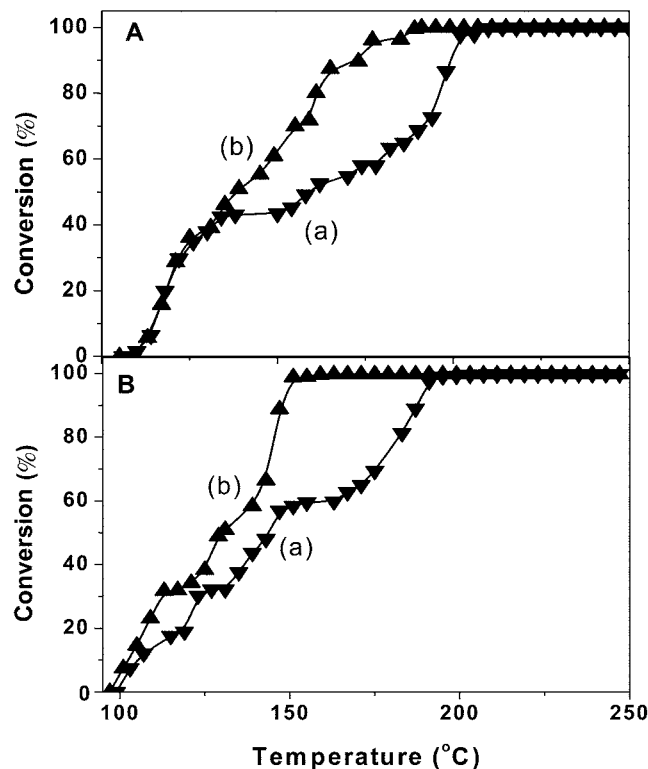


Fig. 6. Influence of oxidation state of Pd on the activity of toluene combustion reaction over (A) PdO/USY and (B) PdO-CuO/USY before reduction (a) and (c), (b) and (d) after reduction, respectively. (Toluene: 700ppm, GHSV: 500hr<sup>-1</sup>, dry air balance, catalyst: 0.5 g).

Pd/USY > PdO-CuO/USY > PdO/USY > PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순서임을 알 수 있었다.

(1) 폐쇄계로 구성된 FT-IR cell을 이용하여 촉매의 표면반응특성 연구를 수행하여 톨루엔의 연소실험을 잘 설명할 수 있었다.

(2) 톨루엔 연소반응에 수분을 첨가하면 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 120~220 °C의 저온 영역에서 반응성이 저하되나 소수성 USY 제올라이트를 지지체로 사용한 Pd/USY 촉매는 저온 영역에서 촉매의 활성이 오히려 증가하는 것을 알 수 있었다.

(3) Pd/USY 촉매에 대하여 산소를 공급하지 않고 톨루엔 연소반응을 실시한 결과로부터 촉매표면에 있는 결정격자의 산소가 반응에 참여하는 것이 아니라 공급된 산소에 의해서만 반응이 일어남을 알 수 있었다.

(4) Pd 촉매에 Cu를 첨가하면 산화상태에서는 Cu가 Pd의 활성점들을 일부 가리지만 이를 환원시키면 금속의 Pd가 표면으로 노출되면서 반응성이 좋아지는 것을 알 수 있었다.

(5) 톨루엔의 연소반응에서는 Pd 촉매에 Cu를 첨가하면 환원상태에서 촉매활성을 증진시키는 역할을 통하여 톨루엔 분해를 촉진하는 역할을 하였다.

## 감 사

본 연구는 (주)KT&G에서 의뢰한 수탁연구과제에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해 준 (주)KT&G 중앙연구소에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- Hoffmann, D., Hoffmann, I. and El-Bayoumy, K., "The Less Harmful Cigarette: A Controversial Issue. A Tribute to Ernst L. Wynder," *Chem. Res. Toxicol.*, **14**(7), 767-790(2001).
- Okumura, K., Kobayashi, T., Tanaka, H. and Niwa, M., "Toluene Combustion over Palladium Supported on Various Metal Oxide Supports," *Appl. Catal. B*, **44**(4), 325-331(2003).
- Irusta, S., Pina, M. P., Menéndez, M. and Santamaría, J., "Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds over La-Based Perovskites," *J. Catal.*, **179**(2), 400-412(1998).
- Paulis, M., Peyrard, H. and Montes, M., "Influence of Chlorine on the Activity and Stability of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in the Complete Oxidation of Toluene," *J. Catal.*, **199**(1), 30-40(2001).
- Spivey, J. J., "Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(11), 2165-2180(1987).
- Copper, C. D., Alley, F. C., *Air Pollution Control*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley Press, 337(1994).
- Spivey, J. J., in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis: A Specialist Periodical Report*, vol. 8, The Royal Chemical Society, 157(1989).
- Lahousse, C., Bernier, A., Grange, P., Delmon, B., Papaefthimiou, P., Ioannides, T. and Verykios, X., "Evaluation of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst," *J. Catal.*, **178**(1), 214-225(1998).
- Ihm, S. K., Jun, Y. D., Kim, D. C. and Jeong, K. E., "Low-temperature Deactivation and Oxidation State of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Total Oxidation of n-hexane," *Catal. Today*, **93**(95), 149-

- 154(2004).
10. Centeno, M. A., Paulis, M., Montes, M. and Odriozola, J. A., "Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds on Au/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *Appl. Catal. A.*, **234**, 65-78(2002).
11. Mazzocchia, C. and Kaddouri, A., "On the Activity of Copper Chromite Catalysts in Ethyl Acetate Combustion in the Presence and Absence of Oxygen," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **204**(2005), 647-654(2003).
12. Terribile, D., Trovarelli, A., Leitenburg, C. D., Primavera, A. and Dolcetti, G., "Catalytic Combustion of Hydrocarbons with Mn and Cu-doped Ceria-zirconia Solid Solutions," *Catal. Today*, **47**, 133-140(1999).
13. Carnö, J., Ferrandon, M., Björnbo, E. and Järås, S., "Mixed Manganese Oxide/platinum Catalysts for Total Oxidation of Model Gas from Wood Boilers," *Appl. Catal. A.*, **155**(2), 265-281(1997).
14. Álvarez-Galván, M. C., Pawelec, B., Peña O'Shea, V. A., Fierro J. L. G. and Arias, P. L., "Formaldehyde/methanol Combustion on Alumina-supported Manganese-palladium Oxide Catalyst," *Appl. Catal. B.*, **51**(2), 83-91(2004).
15. Marecot, P., Fakche, A., Kellali, B., Mabilon, G., Prigent, M. and Barbier, J., "Propane and Propene Oxidation over Platinum and Palladium on Alumina: Effects of Chloride and Water," *Appl. Catal. B.*, **3**(4), 283-294(1994).
16. Becker, L. and Forster, H., "Oxidative Decomposition of Benzene and its Methyl Derivatives Catalyzed by Copper and Palladium ion-exchanged Y-type Zeolites," *Appl. Catal. B.*, **17**(1-2), 43-49(1998).