

린탄 기반 페로프스카이트 촉매를 이용한 악취 유발 물질의 저온 산화 반응

방용주 · 서정길 · 이기춘* · 박찬정* · 김형태* · 송인규†

서울대학교 화학생물공학부 화학공정신기술연구소

151-744 서울특별시 관악구 관악로 599

*웅진코웨이 R&D 센터

151-919 서울특별시 관악구 낙성대동 산 4-1 서울대연구공원단지

(2010년 9월 13일 접수, 2010년 10월 11일 채택)

Low-temperature Oxidation of Odor Compounds over La-based Perovskite Catalyst

Yongju Bang, Jeong Gil Seo, Gichun Lee*, Chan Jung Park*, Hyung Tae Kim* and In Kyu Song†

School of Chemical and Biological Engineering, Institute of Chemical Processes, College of Engineering, Seoul National University, 599 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

*Woongjin Coway R & D center, Seoul National University Research Center, 4-1 Naksungdae-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-919, Korea

(Received 13 September 2010; accepted 11 October 2010)

요 약

La를 기반으로 하는 다양한 페로프스카이트 촉매를 페치니(Pechini)법에 따라 제조하고, 이 촉매를 음식물 처리 과정에서 발생하는 악취 성분의 저온 산화 반응에 적용하여 효과적인 탈취가 이루어지도록 하였다. 배출 가스의 정량 및 정성 분석을 통하여 음식물 처리 시간에 따른 주요 악취 성분의 양을 조사하였다. 그리고 주요 악취 성분들로 구성된 표준 악취 시료는 산화 반응기의 반응물로 도입하였다. 먼저, 다양한 전이 금속 M이 치환된 La 기반 페로프스카이트 촉매(LaMO₃; M=Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni)를 제조하고 전이 금속 M의 영향을 알아보기 위해 악취 성분의 산화 반응에 적용한 결과, 테스트한 촉매 중에서 LaNiO₃ 촉매가 가장 우수한 촉매 활성을 보였다. 또한 촉매 활성을 증진시키기 위하여 Pt가 치환된 페로프스카이트 촉매(LaNi_{1-x}Pt_xO₃; x=0, 0.03, 0.1 및 0.3)를 제조하였고, 이로부터 LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃ 촉매가 가장 효율적인 촉매인 것을 알 수 있었다. 끝으로 저온 산화 반응에서의 페로프스카이트 촉매의 활성을 극대화하기 위하여 담지된 페로프스카이트 촉매(XLaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃; X=페로프스카이트 함량(wt%), 0, 10, 20, 30, 40, 50 및 100)를 적용하였다. XLaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃ 촉매의 활성은 페로프스카이트 함량에 따라 화산형(Volcano-shaped) 곡선을 나타내었으며, 이 때 20LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃ 촉매가 180 °C의 반응 온도에서 88.7%의 가장 높은 전환율을 보였다.

Abstract – Various La-based perovskite catalysts were prepared by a Pechini method, and they were applied to the low-temperature oxidation of odor compounds exhausted from waste food treatment process for effective deodorization. Quantitative and qualitative analyses of exhausted gas were conducted to measure the amount of major odor compounds with respect to operation time. A standard odor sample composed of major odor compounds was then prepared for use as a feed for oxidation reaction system. Various transition metal(M)-substituted La-based perovskite catalysts (LaMO₃; M=Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) were prepared and applied to the oxidation of odor compounds in order to investigate the effect of transition metal M. Among the catalysts tested, LaNiO₃ catalyst showed the best catalytic performance. Pt-substituted perovskite catalysts (LaNi_{1-x}Pt_xO₃; x=0, 0.03, 0.1, and 0.3) were then prepared for enhancing the catalytic performance. It was found that LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃ catalyst served as the most efficient catalyst. Supported perovskite catalysts (XLaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃; X=perovskite content(wt%), 0, 10, 20, 30, 40, 50, and 100) were finally applied for the purpose of maximizing the catalytic performance of perovskite catalyst in the low-temperature oxidation reaction. Catalytic performance of XLaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃ catalysts showed a volcano-shaped curve with respect to perovskite content. Among the catalysts tested, 20LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃ catalyst exhibited the highest conversion of odor compounds of 88.7% at 180 °C.

Key words: Perovskite, Low-temperature Oxidation, Waste Food Treatment Process, Odor Compounds, Deodorization

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: inksong@snu.ac.kr

1. 서 론

최근 들어 음식물을 처리하는 방법에 대한 연구 및 제품 개발이 활발히 진행되고 있다. 현재 음식물 처리 과정에서는 분쇄-가열-건조-냉각-배출 등의 단계별 처리를 통하여 음식물을 처리하게 되는데, 이 과정에서 과량의 배기가스가 배출된다. 특히 건조 단계 후 발생하는 배기가스는 고온 다습하고 음식물 처리 과정에서 발생한 다양한 악취 성분들을 포함하고 있기 때문에 배출시 실내 공기를 오염시키게 된다. 따라서 이러한 악취 성분의 배출로 인한 오염 문제를 해결하기 위하여 활성탄 또는 제올라이트 기반의 필터를 도입하여 악취 성분을 흡착 및 제거하기 위한 방법들이 연구되어 왔으나[1,2], 악취 성분의 제거효율이 낮고 필터의 수명이 짧아 약 2 개월마다 필터를 교체해주어야 한다는 단점이 있다.

이에 악취 성분을 보다 효율적으로 제거할 수 있고 내구성이 뛰어난 탈취 방법이 활발히 연구되어 왔고, 그 중 오존 산화법, 생물 탈취법, 광촉매 탈취법, 촉매 연소법 등이 주로 연구되었다. 특히 촉매 연소법의 경우에는 촉매를 사용하지 않는 경우보다 더 낮은 온도에서 연소 반응이 진행되기 때문에 경제성 측면에서 우수한 것으로 알려져 있다[3,4].

현재까지 알려진 촉매 연소법에 사용되는 촉매는 백금이나 팔라듐 등의 산화적 활성이 뛰어난 귀금속 촉매계와 니켈이나 코발트 등의 비귀금속 촉매계가 있으며[5], 이 중에서 귀금속 촉매계는 가격면에서는 불리하지만 안정성이 높고 촉매의 활성이 우수하기 때문에 활발히 연구되어 왔다. 또한 비귀금속 촉매계는 귀금속 촉매계에 비해 값이 저렴하기 때문에 상용화되기에는 보다 적합하나 그 자체의 활성은 귀금속에 비해 떨어지고 안정적이지 못하다는 단점이 있다. 따라서 이러한 귀금속과 비귀금속 촉매계의 단점을 보완하기 위해서는 귀금속이 소량 치환된 복합 금속 산화 촉매를 개발하는 것이 시급하다.

대표적인 복합 금속 산화 촉매로서 알려진 페롭스카이트(Perovskite) 촉매는 기본적으로 ABO_3 의 구조식을 가지며, 여기서 A는 12 개의 격자 산소에 의해 둘러싸인 격자 중심의 이온 반경이 큰 양이온이고, B는 6 개의 격자 산소에 의해 둘러싸인 격자 중심의 이온 반경이 작은 전이금속 양이온이다[6]. 그리고 A 양이온은 촉매의 안정성 및 구조에 영향을 미치며, B 양이온은 촉매의 산화적 특성에 직접적으로 영향을 미친다. 이 A와 B 위치에 배위하는 금속 양이온이 어떤 원소인지에 따라서 촉매의 산화적 활성은 크게 차이가 날 수 있으며[7,8], 이를 통해 특정 반응에 적합한 촉매를 설계할 수 있다는 것이 페롭스카이트 촉매의 장점이다. 이러한 산화적 특성으로 인하여 페롭스카이트 촉매는 휘발성 유기 화합물(VOCs: Volatile Organic Compounds) 및 탄화수소(Hydrocarbon)류의 산화 반응에 효율적인 촉매로 알려져 왔다[9-12].

페롭스카이트 촉매는 구연산법[13], 구연산법과 유사한 페치니(Pechini)법[14], 고온 소성법, 중합 복합체법, 냉동건조법[15], 공침법 및 졸-겔법(Sol-Gel)[16] 등의 다양한 방법을 통하여 제조될 수 있다. 이 중에서 구연산을 이용하여 겔(Gel) 상태의 비정형 금속 복합체를 만들고 이를 소성하여 촉매를 얻는 구연산법이 활발히 연구되었으며, 특히 여기에 에틸렌글리콜을 넣어 구연산과의 중합 반응을 유도하여 보다 금속 전구체의 복합화가 용이하게 되는 페치니(Pechini)법이 유리한 것으로 알려져 있다. 이 때 구연산과 에틸렌글리콜의 양이 약 1:4일 때 촉매 제조가 가장 유리하다는 것 또한 밝혀

져 있다[17].

하지만 페롭스카이트 촉매는 그 비표면적이 수 내지 수십 m^2/g 정도로 매우 낮아 그 활성이 저해될 수 있다는 단점이 있다. 이는 제조 과정 중 고온에 의한 금속 전구체들의 소결현상이 일어나기 때문에 발생하는 문제점으로서 개선하기 어려운 부분이다[18]. 이에 최근에는 표면적이 넓은 페롭스카이트 담지 촉매를 만들고자 하는 연구가 진행되면서 보다 높은 촉매 활성을 기대할 수 있게 되었다[19].

본 연구에서는 악취 성분의 산화 반응용 촉매로서 상기 기술한 바와 같이 산화적 특성이 우수하다고 알려진 페롭스카이트 구조를 기반으로 하는 촉매를 제조하고 이를 악취 물질의 산화 반응에 적용하였다. 또한 저온에서의 산화 특성을 증진시키기 위해 귀금속인 Pt가 치환된 페롭스카이트 촉매를 제조하였으며, 추가적으로 낮은 비표면적을 극복하기 위한 페롭스카이트 담지 촉매를 제조하여 그 활성을 조사하였다. 그리고 이러한 촉매 제조에 앞서 음식물 처리 과정 중 발생하는 기체를 정량 및 정성 분석하여 이를 촉매 반응의 기반 자료로 활용하였다.

2. 실 험

2-1. 음식물 처리 과정에서 발생하는 악취 성분 분석 및 표준 시료 설정

먼저 음식물 처리 과정에서 발생하는 배기가스에 포함된 악취 성분의 처리 시간별 배출 농도를 파악하기 위하여 음식물 500 g을 처리하여 배기가스를 포집하였다. Fig. 1과 같이 배기가스를 포집하기 위한 장치를 설치하고 가열부 후단 부분에서 테들라 백(Tedlar Bag)을 이용하여 배기가스를 15 분 간격으로 포집하였으며, 이 배기가스를 FID(Flame Ionization Detector), TCD(Thermal Conductivity Detector) 및 MSD(Mass Selective Detector)가 장비된 GC(Gas Chromatograph)에 주입하여 분석함으로써 시간에 따른 배출 농도를 확인하였다.

또한 악취 성분의 농도 범위를 살펴보기 위해 10 종의 음식물을 처리하여 악취 성분의 배출 농도가 가장 높은 시간 영역에서 배기가스를 포집하였다. 상기 분석 장비를 통하여 포집된 배기가스에 포함된 악취 성분을 정량 및 정성 분석하고, 이 결과를 토대로 성분 별 농도 분포를 파악하였다. 그리고 악취 성분의 산화 반응 시스템에 쓰일 반응물로서 표준 악취 성분 시료를 제조하기 위해 배출 농도가 큰 악취 성분을 선정하였다.

2-2. 페롭스카이트 촉매 제조

악취 물질의 산화 반응을 위한 페롭스카이트 촉매는 페치니

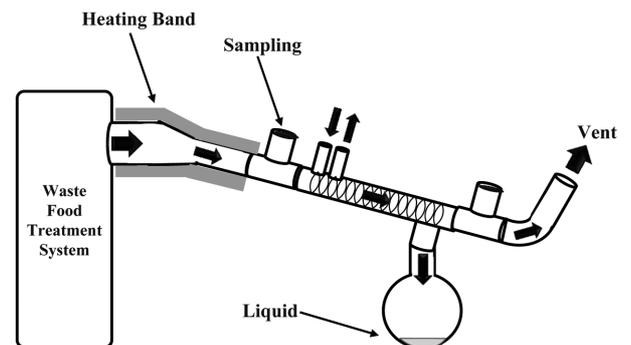


Fig. 1. Schematic diagram of exhausted gas collecting apparatus.

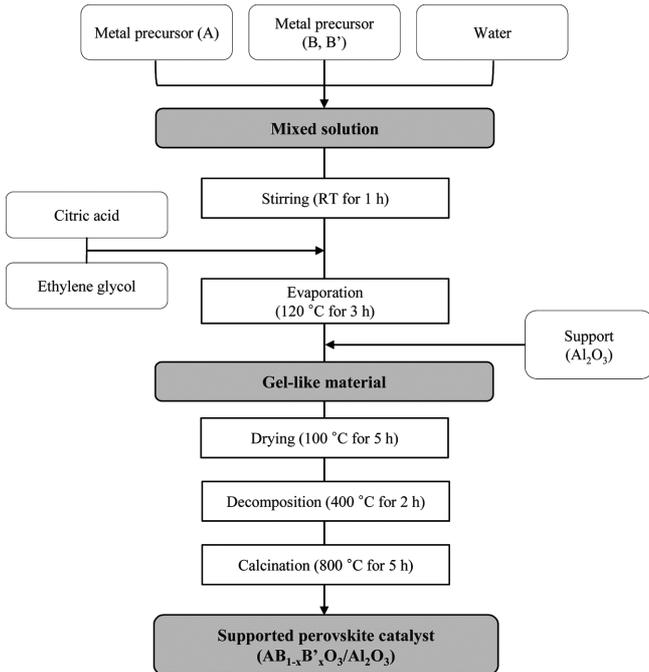


Fig. 2. Procedure for preparation of perovskite catalyst by Pechini method.

(Pechini)법을 통하여 제조하였으며, 그 제조단계는 Fig. 2와 같다. 먼저 증류수 25 ml에 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Kanto), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Junsei), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Fluka), $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (97%, Aldrich)를 La과 B-Site의 전이 금속의 몰수비가 1:1이 되도록 용해시켰다. 또 다른 증류수 15 ml에 구연산(Citric Acid, Samchun)과 La의 몰수비가 3:1, 구연산과 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol, Samchun)의 몰수비가 1:4가 되는 양만큼 구연산과 에틸렌글리콜을 용해시켰다. 이 용액을 금속 전구체 용액에 넣어 교반하면서 분자 간 중합반응을 유도하였고, 약 3 시간 동안 120 °C의 온도로 가열하면서 물을 증발시켰다. 상용 알루미늄(Degussa 제품)에 담지된 페로프스카이트 촉매를 제조하는 경우에는 이 과정에서 원하는 페로프스카이트 함량비 만큼의 알루미늄 담체의 양을 계산하여 넣어주게 된다. 증발이 일어나는 과정 중에 용액은 점점 점도가 높아져서 겔(Gel)에 유사한 상태처럼 변하게 되면서 굳게 되며, 이후 가열을 멈춘 뒤 100 °C의 온도에서 5 시간 동안 오븐에서 건조시켰다. 건조된 샘플은 분쇄하여 400 °C의 온도에서 2 시간, 800 °C의 온도에서 5 시간 동안 소성하였다.

2-3. X선 회절 분석

제조된 촉매의 페로프스카이트 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절 분석(X-ray Diffraction)을 수행하였다. 각 촉매는 50 kV 및 100 mA 조건에서 Cu-Ka Radiation($\lambda=1.541 \text{ \AA}$)을 이용한 X선 회절 분석 장비(D-Max2500-PC, Rigaku)를 통하여 $2\theta=10\sim 80^\circ$ 의 범위에서 분석하였다.

2-4. 페로프스카이트 촉매를 통한 악취 성분의 산화 반응

제조된 페로프스카이트 촉매를 이용하여 표준 악취 시료를 반응물로 하는 산화 반응을 수행하였다. 악취 성분의 산화 반응용 장치는

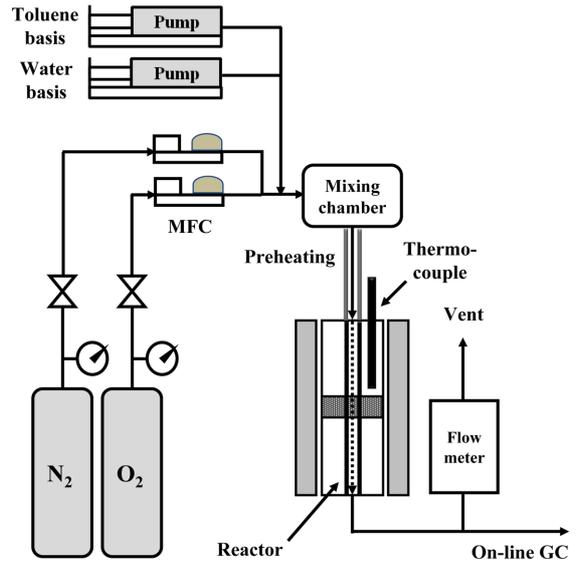


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for oxidation of odor compounds over perovskite catalyst.

Fig. 3과 같이 전기 가열로에 석영 반응기를 설치하고 그 안에 촉매를 넣어 액체 시린지 펌프에 의해 주입되는 액상 악취 성분이 기화되어 촉매층을 통과하도록 설계하였다. 반응기 전단의 온도는 170 °C로 가열하여 반응물이 충분히 기화될 수 있도록 하였고, 이 반응물이 질소 및 산소와 혼합흐름으로서 반응기를 지나가도록 하였다. 이 때, 반응물은 친수성(Acetic Acid, Acetaldehyde 및 Trimethylamine)과 소수성(Toluene, i-Valeraldehyde, n-Valeraldehyde 및 Dimethyl Sulfide)인 성분을 나누어 각각 시린지 펌프로 주입하였다. 촉매층을 통과하는 흐름은 약 6,400~25,600 ml/h·g-cat의 공간 속도 및 악취 성분:물:질소:산소=3.8:66.2:23.4:6.3의 부피 조성비의 조건을 만족하도록 하였고, 촉매의 양은 0.2~0.8 g으로 하였다. 140~300 °C의 반응 온도 조건에서 페로프스카이트 촉매를 통한 산화 반응을 진행하였으며, 촉매층을 통과한 흐름은 FID가 장착된 GC(ACME6000, Younglin)로 샘플링 밸브(Sampling Valve)를 통해 주입되었고, 이 때 얻어진 크로마토그램을 통해 각 악취 성분의 전환율과 총 전환율을 다음 식과 같이 계산하였다.

$$\text{Conversion of component } i(\%) = \left(1 - \frac{F_{i,reacted}}{F_{i,in}}\right) \times 100(\%) \quad (1)$$

$$\text{Total conversion}(\%) = \left(1 - \frac{F_{total,reacted}}{F_{total,in}}\right) \times 100(\%) \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 음식물 처리 과정 중 발생하는 악취 성분의 정량 및 정성 분석

음식물 처리 과정 중에 발생하는 악취 성분을 정량 및 정성 분석하여 그 농도 범위 및 배출 순위를 조사하였다. 먼저 악취 성분이 가장 많이 발생하는 시간 영역을 설정하기 위하여 한 종류의 음식물 500 g을 처리하였다. 15분 간격으로 배기가스를 포집하여 악취 성분을 분석한 결과 Fig. 4에서와 같이 음식물 처리 시작 기준 45분 후의 악취 성분의 농도가 가장 높은 것으로 나타났다. 이 시점은 건조 단계가 진행되는 영역으로서, 음식물을 처리하기 위한 고온 조건을 만들기 위해 가열 단계에서 많은 열이 공급된 뒤 진행되므로 고온의 다

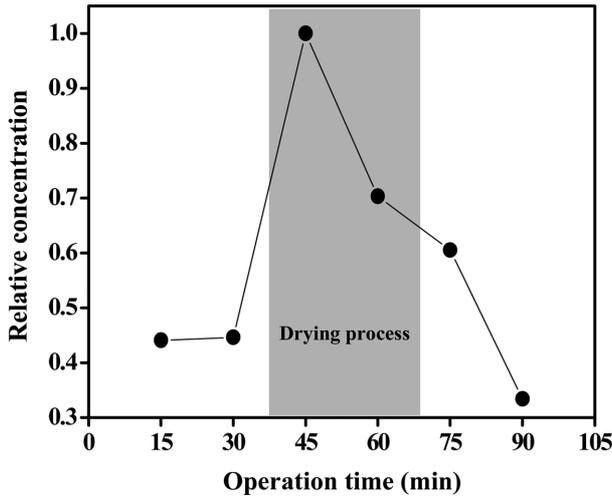


Fig. 4. Concentration profile of odor compounds with respect to operation time.

Table 1. Maximum concentration and standard concentration of major odor compounds exhausted from waste food treatment process

Major odor compound	Maximum concentration (ppm) ^a	Standard concentration (ppm) ^b
1,3-Dithiane	8.0	40.0
Acetic acid	4.5	23.0
i-Valeraldehyde	2.3	12.0
Sorbic acid	1.4	7.0
Toluene	1.4	7.0
Acetaldehyde	0.4	2.0
n-Valeraldehyde	0.3	2.0
Dimethyl sulfide	0.2	1.0
Trimethylamine	0.1	1.0

^aDetermined after 45 min-operation.

^bCalculated according to the following equation; (Standard concentration) = (Maximum concentration) × 5

습한 배기가스가 다량으로 배출되기 때문에 나타난 결과이다.

또한 음식물 처리 과정에서 발생하는 주요 악취 성분의 농도를 알아보기 위하여 10 종의 음식물을 처리하여 그 배기가스를 분석하였다. 음식물 처리 시작 기준 45분 후에 배기가스를 포집하여 악취 성분을 분석한 결과 1,3-Dithiane, Acetic Acid, i-Valeraldehyde 등의 성분이 주로 발생하는 것을 알 수 있는데, 이 때 악취 성분의 농도는 1.5 kg의 음식물 처리시 0.1~8.0 ppm의 범위의 값을 가진다. 여기서 배출 농도가 높은 악취 성분 중 9 종을 선별하여 산화 반응의 반응물에 쓰일 표준 시료의 조성을 설정하였으며, 이 때의 표준 시료의 조성은 Table 1과 같다. 표준 악취 시료에서의 각 성분별 농도는 1.5 kg의 음식물을 처리했을 때 발생하는 농도에 5 배를 하여 얻어진 값으로 설정하였고 이 표준 악취 시료를 반응물로 하여 페로브스카이트 촉매에 의한 산화 반응을 수행하였다. 여기서 특히 1,3-Dithiane과 Sorbic Acid의 경우에는 물이나 유기계 용매에 대한 용해도가 낮아 반응물로 쓰기에 적합하지 않기 때문에 실제 반응물에서는 포함시키지 않았다.

3-2. 전이금속 종에 따른 LaMO₃(M=Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni) 촉매의 산화 반응 활성

제조된 LaMO₃(M=Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni) 촉매의 페로브스카이트 구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과는 Fig. 5와

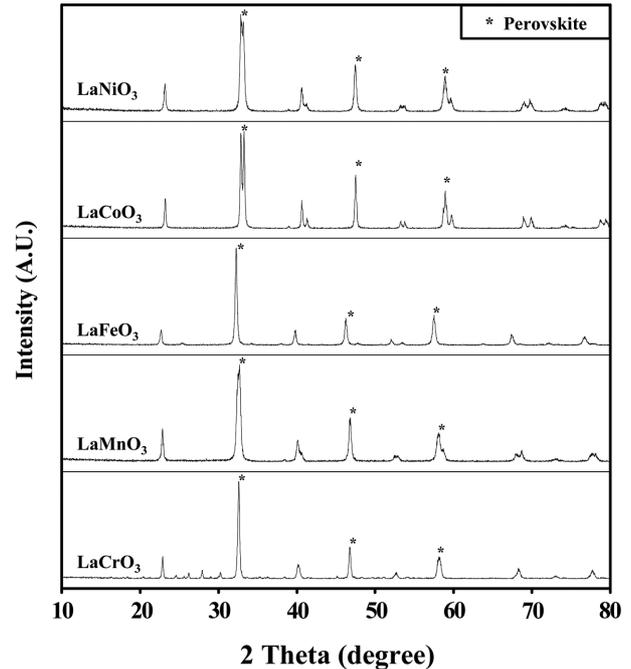


Fig. 5. XRD patterns of LaMO₃(M=Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) catalysts.

Table 2. Catalytic performance of LaMO₃(M=Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) perovskite catalysts in the oxidation of odor compounds at 300 °C

Odor compound	Conversion (%)				
	LaNiO ₃	LaCrO ₃	LaMnO ₃	LaFeO ₃	LaCoO ₃
Acetaldehyde	62.8	0	12.5	34.9	36.9
Trimethylamine	43.7	81.8	71.8	64.7	48.5
Acetic Acid	46.1	24.8	12.2	16.2	22.9
Dimethyl Sulfide	54.8	2.0	7.0	26.0	21.1
i-Valeraldehyde	85.9	27.4	63.5	37.4	36.4
n-Valeraldehyde	90.4	27.9	74.4	15.5	53.1
Toluene	40.3	0	1.8	21.3	19.0
Total conversion (%)	56.1	18.9	24.7	23.6	27.7

같다. Fig. 5의 XRD 패턴에서 볼 수 있듯이 2θ=33, 48, 58° 부근의 영역에서 페로브스카이트 산화물 구조의 특성 피크를 확인할 수 있고, 이로부터 본 실험 조건에서 LaMO₃(M=Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni) 촉매의 상이 제대로 형성된 것을 알 수 있었다.

이 LaMO₃(M=Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni) 촉매를 이용하여 300 °C의 반응 온도 조건에서 악취 성분의 산화 반응을 수행한 결과는 Table 2와 같다. Table 2에서 볼 수 있듯이 악취 성분의 산화 반응 활성이 가장 우수한 촉매는 LaNiO₃ 촉매로서 약 56.1%의 총 전환율을 보여주었다. 나머지 전이 금속이 포함된 촉매의 경우에는 약 18~28%의 총 전환율을 보이고 있으며, 성분별 전환율에서는 촉매별로 특정 경향성이 나타나지 않았다. 이는 촉매와 반응하는 악취 성분 간에 특정 우선 순위가 존재하지 않으며 각 촉매의 산화력 순서에 따라 단순히 반응하는 악취 성분의 전체 몰수 자체가 변하기 때문으로 해석할 수 있다.

3-3. Pt가 포함된 LaNi_{1-x}Pt_xO₃(x=0, 0.03, 0.1 및 0.3) 페로브스카이트 촉매의 산화 반응 활성

LaNiO₃ 촉매에 Pt가 치환된 LaNi_{1-x}Pt_xO₃(x=0, 0.03, 0.1 및 0.3) 촉

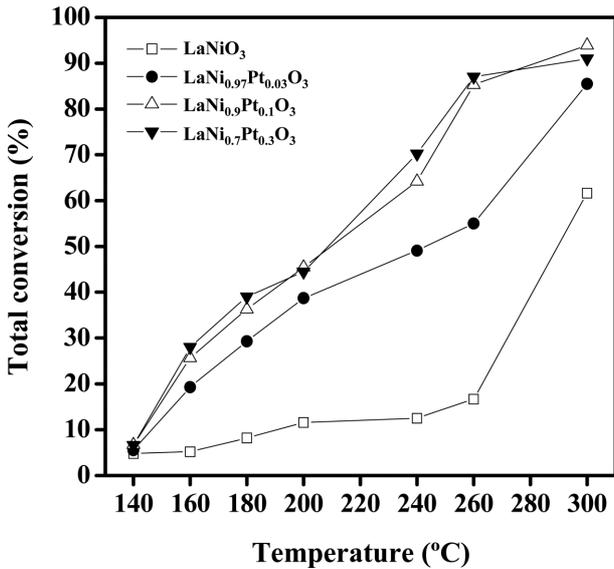


Fig. 6. Catalytic performance of LaNi_{1-x}Pt_xO₃ (x=0, 0.03, 0.1, and 0.3) catalysts.

매를 약취 성분의 산화 반응에 적용하여 Pt 치환량에 따른 산화 반응 활성도를 조사하였다. 제조된 촉매를 0.8 g씩 넣고 140~300 °C의 반응 온도에서 약취 성분의 산화 반응을 수행한 결과, Fig. 6과 같이 온도에 따라 총 전환율이 증가하였으며 Pt가 치환된 촉매가 그렇지 않은 LaNiO₃ 촉매에 비해 더 높은 총 전환율을 보이는 것을 알 수 있었다. 온도가 높아짐에 따라 총 전환율이 증가하는 것은 약취 성분의 산화 반응이 진행될 때 온도 증가로 인한 속도론적 인자가 영향을 받기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Pt가 치환된 촉매가 모든 온도 영역에서 LaNiO₃ 촉매에 비해 높은 총 전환율을 보이는 것은 산화적 활성이 우수한 Pt가 LaNiO₃ 촉매가 관여하는 반응의 활성화 에너지를 낮추어 촉매의 산화적 특성을 증진시킨 결과라고 말할 수 있다. 한편 이러한 Pt의 산화력 증진 효과가 Pt 치환량에 따라 증가하는 양상을 보이기는 하나, LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃ 및 LaNi_{0.7}Pt_{0.3}O₃ 촉매는 전 온도 영역에서 총 전환율에 있어 큰 차이를 보이지 않았다.

180 °C의 등온 조건에서 LaNi_{1-x}Pt_xO₃ (x=0, 0.03, 0.1 및 0.3) 촉매를 이용하여 약취 성분의 산화 반응을 수행한 결과를 Table 3에 나타내었다. 여기서 Pt가 치환된 촉매는 LaNiO₃ 촉매에 비해 약 20~30% 증가한 총 전환율을 보이고 있으며, Pt 치환량이 증가할수록 총 전환율의 증가폭이 줄어드는 것을 알 수 있다. 즉, Pt 치환량을 계속 늘려 촉매를 제조하는 것은 효율성 측면에서 불리하기 때문에

Table 3. Catalytic performance of LaNi_{1-x}Pt_xO₃ (x=0, 0.03, 0.1, and 0.3) perovskite catalysts in the oxidation of odor compounds at 180 °C

Odor compound	Conversion (%)			
	LaNiO ₃	LaNi _{0.97} Pt _{0.03} O ₃	LaNi _{0.9} Pt _{0.1} O ₃	LaNi _{0.7} Pt _{0.3} O ₃
Acetaldehyde	15.6	32.7	49.4	51.1
Trimethylamine	52.7	17.5	100	100
Acetic Acid	10.0	35.4	64.9	52.2
Dimethyl Sulfide	3.6	25.4	24.1	29.1
i-Valeraldehyde	5.1	20.6	11.8	11.7
n-Valeraldehyde	7.7	20.7	17.5	19.7
Toluene	5.5	18.8	7.6	9.5
Total conversion (%)	9.7	29.3	36.3	39.1

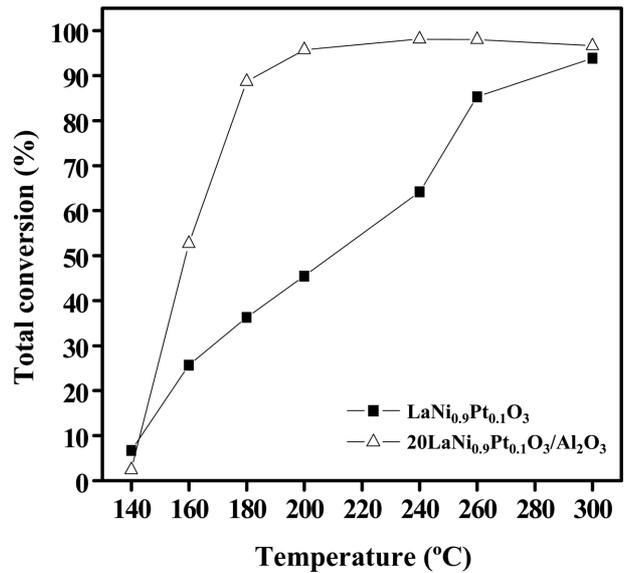


Fig. 7. Catalytic performance of LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃ and 20LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃ catalysts.

적정 치환량을 설정해야 한다. 따라서 본 연구에서는 가장 높은 총 전환율을 보인 LaNi_{0.7}Pt_{0.3}O₃ 촉매의 90% 수준의 활성을 보이는 LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃ 촉매 내 Pt의 양을 적정 수준으로 설정하고 이를 기준으로 담지 촉매에 대한 연구를 수행하였다.

3-4. 상용 알루미늄 담체에 담지된 LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃ 촉매의 산화 반응 활성 및 페로프스카이트 함량에 따른 활성 변화 추이

3-3절에서 밝힌 것과 같이 Pt가 치환된 LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃ 촉매를 기준으로 하여 상용 알루미늄에 담지된 촉매를 제조하고 이를 약취 성분의 산화 반응에 적용하여, 이 결과를 비담지 촉매의 활성과 비교하였다. LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃ 촉매의 함량이 담체를 포함한 전체 촉매 질량 기준 20 wt%가 되도록 담지시켜 제조한 20LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃ 촉매와 담지되지 않은 LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃ 촉매를 각각 0.8 g씩 사용하여 140~300 °C의 온도 범위에서 테스트한 결과, Fig. 7과 같이 거의 모든 온도 범위에서 담지 촉매가 보다 우수한 활성을 보임을 알 수 있었다. 두 촉매의 양을 동일하게 한 점을 고려할 때 20LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃에는 활성상인 페로프스카이트 산화물의 양이 1/5 정도 수준밖에 미치지 않으며, 이로부터 더 적은 활성상이 포함되어있음에도 담지 과정을 통해 우수한 활성을 유도할 수 있음을 알 수 있다. 즉, 제조 과정에서 알루미늄 담체 위에서 금속 전구체가 고르게 퍼진 상태로 페로프스카이트 구조가 제조되기 때문에 비담지 촉매에 비해 보다 고분산된 촉매를 얻을 수 있다. 또한 전술한 바와 같이 기존의 페로프스카이트 촉매는 비표면적이 매우 낮아 촉매 활성의 제약이 있다는 단점이 있는데, 이와 같은 담지 촉매를 제조함으로써 촉매의 산화적 활성을 극대화할 수 있게 된다. 그리고 140~180 °C의 온도 범위에서 온도 증가에 따라 급격하게 촉매 활성이 늘어나는 것을 볼 때, 저온 영역에서는 온도를 조금만 올려도 높은 촉매 활성을 유도할 수 있다.

알루미늄에 담지된 LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃ 촉매의 페로프스카이트 함량에 따른 촉매 활성의 변화를 알아보기 위하여 XLaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃ (X=페로프스카이트 함량(wt%); 0, 10, 20, 30, 40, 50 및 100) 촉매를 제조하여 약취 성분의 산화 반응에 적용하였다. 그 결과 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 20LaNi_{0.9}Pt_{0.1}O₃/Al₂O₃ 촉매가 180 °C의 반응 온

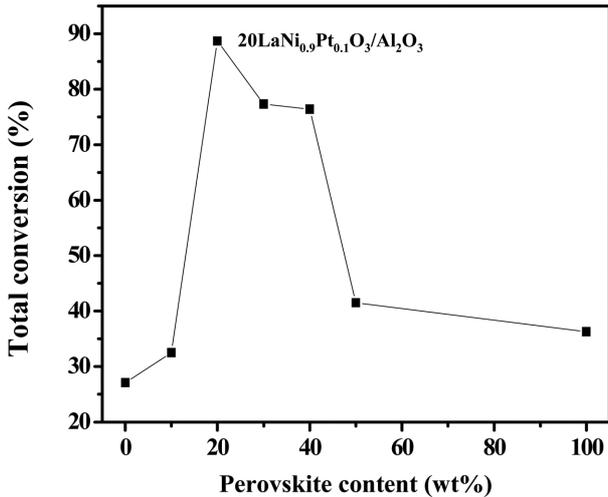


Fig. 8. Catalytic performance of $X\text{LaNi}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (X=perovskite content(wt%), 0, 10, 20, 30, 40, 50, and 100) catalysts at 180 °C.

도에서 가장 높은 활성을 보임을 알 수 있었다. 그리고 페로프스카이트 함량에 따른 담지 촉매의 총 전환율의 추이는 화산형(Volcano shape)을 나타내고 있음을 볼 수 있는데, 여기서 페로프스카이트 함량이 총 질량의 20 wt%보다 낮으면 활성상의 양이 적어 산화 반응이 덜 촉진되어 활성이 낮은 반면 페로프스카이트 함량이 총 질량의 20 wt%보다 높으면 산화 반응 활성상인 페로프스카이트의 양은 많지만 상이 뭉쳐져 발달하기 때문에 비표면적이 낮아 반응물과의 접촉 시간(Contact Time)이 감소하여 활성도도 감소한다는 결론을 이끌어낼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 음식물 처리 과정에서 발생하는 악취 성분의 효율적인 제거를 위하여 란탄 기반의 페로프스카이트 촉매를 제조하고 악취 성분의 산화 반응에 적용하였다. 제조된 페로프스카이트 촉매는 기본 전이 금속 종이 Ni일 경우 가장 높은 산화적 활성을 보였다. 그리고 Pt가 Ni 대신 치환된 촉매의 경우에는 산화적 활성이 우수한 Pt의 영향으로 인하여 보다 저온에서의 산화 반응 활성이 증가하는 양상을 보였다. 또한 상용 알루미늄에 담지된 $\text{LaNi}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우에는 Pt의 양이 많지 않음에도 담체로 인한 페로프스카이트 상의 고분산이 유도되기 때문에 악취 성분이 촉매 활성점과 더 원활하게 상호 작용하여 산화 반응이 촉진되는 경향을 보였다. 페로프스카이트 함량에 따른 악취 성분의 산화 반응 활성을 알아본 결과, 가장 활성이 높게 나온 촉매계는 $20\text{LaNi}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매였으며, 이때의 악취 성분의 총 전환율은 180 ° 반응 조건에서 88.7%로 나타났다. 이렇게 저온에서도 높은 전환율이 나온 것은 알루미늄과 페로프스카이트 상의 적절한 비가 만족되어 상승 효과가 나타난 것으로 말할 수 있다.

본 연구에서 제조한 알루미늄에 담지된 Pt 치환 페로프스카이트 촉매는 비귀금속 기반의 장점을 살려 생산단가를 줄일 수 있기 때문에 귀금속 촉매에 비해 경제적인 측면에서 유리한 위치를 점할 수 있게 된다. 또한 탈취 효율 면에 있어서도 기존의 활성탄 기반 필터가 처리하지 못하는 악취 성분을 처리할 수 있어 보다 친환경적인 음식물

처리 과정을 유도할 수 있을 것으로 전망된다. 그리고 저온에서도 악취 성분의 높은 전환율을 보이기 때문에 본 연구에서 제조한 페로프스카이트 담지 촉매를 음식물 처리 과정에 적용할 경우 고온을 유지하기 위한 에너지 소비의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 웅진코웨이(주)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- Lee, C. Y., Chung, J. S. and Shin, E. W., "Sorption Behavior of Acetic Acid onto Activated Carbons," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**(6), 1130-1134(2008).
- Das, D., Gaur, V. and Verma, N., "Removal of Volatile Organic Compound by Activated Carbon Fiber," *Carbon*, **42**(14), 2949-2962(2004).
- Barbero, B. P., Gamboa, J. A. and Cadús, L. E., "Synthesis and Characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ Perovskite-type Oxide Catalysts for Total Oxidation of Volatile Organic Compounds," *Appl. Catal. B: Environ.*, **65**(1-2), 21-30(2006).
- Spinicci, R., Tofanari, A., Faticanti, M., Pettiti, I. and Porta, P., "Hexane Total Oxidation on LaMO_3 (M=Mn, Co, Fe) Perovskite-type Oxides," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **176**(1-2), 247-252(2001).
- Lojewska, J., Kolodziej, A., Kapica, R., Knapik, A. and Tyczkowski, J., "In Search for Active Non-precious Metal Catalyst for VOC Combustion Evaluation of Plasma Deposited Co and Co/Cu Oxide Catalysts on Metallic Structured Carriers," *Catal. Today*, **1475**, 594-598(2009).
- Peña, M. A. and Fierro, J. L. G., "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides," *Chem. Rev.*, **101**, 1981-2017(2001).
- Levasseur, B. and Kaliaguine, S., "Effect of the Rare Earth in the Perovskite-type Mixed Oxides AMnO_3 (A=Y, La, Pr, Sm, Dy) as Catalysts in Methanol Oxidation," *J. Solid State Chem.*, **181**, 2953-2963(2008).
- Koponen, M. J., Suvanto, M., Pakkanen, T. A., Kallinen, K., Kinunen, T.-J. J. and Harkonen, M., "Synthetic Studies of $\text{AB}_2\text{B}'\text{O}_3$ (A=La, Pr, Nd; B=Fe, Mn; B'=Pd, Pt) Perovskites," *Solid State Sci.*, **7**, 7-12(2005).
- Ciambelli, P., Cimino, S., Lisi, L., Faticanti, M., Minelli, G., Pettiti, I. and Porta, P., "La, Ca and Fe Oxide Perovskites: Preparation, Characterization, and Catalytic Properties for Methane Combustion," *Appl. Catal. B: Environ.*, **33**, 193-203(2001).
- Musialik-Piotrowska, A. and Syczewska, K., "Combustion of Volatile Organic Compounds in Two-component Mixtures over Monolithic Perovskite Catalysts," *Catal. Today*, **59**, 269-278(2000).
- Klvana, D., Song, K. S. and Kirchnerova, J., "Catalytic Performance of $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Perovskite in Propane Combustion: Effect of Preparation and Specific Surface Area," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(6), 932-939(2002).
- Tak, Y. S., Lee, G. D., Lee, W. Y. and Lee, H.-I., "Total Oxidation of Propylene over Perovskite-type Oxide Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **26**(6), 641-648(1988).
- Ponce, S., Peña, M. A. and Fierro, J. L. G., "Surface Properties and Catalytic Performance in Methane Combustion of Sr-substituted Lanthanum Manganites," *Appl. Catal. B: Environ.*, **24**, 193-

- 205(2000).
14. Pechini, M. P., "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor;" U. S. Patent No. 3, **330**, 697(1967).
 15. Klvana, D., Vaillancourt, J., Kirchnerova, J. and Chaouki, J., "Combustion of Methane over $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$ Prepared by Freeze-drying;" *Appl. Catal. A: Gen.*, **109**(2), 181-193(1994).
 16. Park, J.-R., Lee, D.-I., Jung, S.-H., Kim, T.-H., Sung, J.-S. and Song, K.-C., "Preparation of Perovskite-type Oxide($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$) Coating Solution by Sol-gel Method;" *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **43**(6), 740-744(2005).
 17. Taguchi, H., Yamasaki, S., Itadani, A., Yosinaga, M. and Hirota, K., "CO Oxidation on Perovskite-type LaCoO_3 Synthesized Using Ethylene Glycol and Citric Acid;" *Catal. Commun.*, **9**, 1913-1915 (2008).
 18. Choi, S. O. and Moon, S. H., "Performance of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ Perovskite Catalysts for Methane Steam Reforming;" *Catal. Today*, **146**, 148-153(2009).
 19. Nguyen, S. V., Szabo, V., Trong On, D. and Kaliaguine, S., "Mesoporous Silica Supported LaCoO_3 Perovskites as Catalysts for Methane Oxidation;" *Micropor. Mesopor. Mater.*, **54**, 51-61(2002).