

최 중  
연구보고서

배 및 절화의 선도유지를 위한  
에틸렌 제어 시스템 개발

Development of ethylene control system for  
maintaining the freshness of pear and cut flowers

연구 기관  
순천대학교

농림부

# 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “배 및 절화의 선도유지를 위한 에틸렌 제어 시스템 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2003년 7월 일

주관연구기관명 : 순천대학교

총괄연구책임자 : 안 호 근

세부연구책임자 : 안 호 근

연 구 원 : 최 병 민

연 구 원 : 강 종 구

연 구 원 : 이 도 진

# 요 약 문

## I. 제 목

배 및 절화의 선도유지를 위한 에틸렌 제어 시스템 개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

최근 생활수준의 향상 및 국가간의 농산물 교역이 활발해짐에 따라 청과물 및 화훼산물의 수확 후, 여러 저장기술 및 장기보관을 위한 기술개발이 절실하게 되었다. 농업선진국에서는 이 분야의 중요성이 오래 전부터 인식되어 많은 학문적 연구와 산업체로의 응용이 활발히 이루어지고 있으나, 우리나라에서는 아직까지 이 분야에 관한 연구가 미비한 실정이다. 과실의 저장법은 여러 가지 방법이 있으나, 가공저장이 아닌 단순저장의 경우 저온저장법은 막대한 유지비 및 냉해를 받게 되므로 가능한 한 저장적온에서 저장되어야 하는데 온도가 높아지면 쉽게 연화되거나 숙성된다. 저온저장법과 함께 CA저장(controlled atmosphere storage)법이 발전하여 왔는데 설비비 및 유지비가 많이 든다는 결점이 있다.

저장중 과실의 연화는 저장온도, CO<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub> 농도, 에틸렌 호르몬(표 2) 등의 요인에 의해 크게 영향을 받는다. 배, 키위나 매실과 같은 과실은 에틸렌의 생성량이 많아, 과실의 연화는 호흡량 증가와 함께 에틸렌에 의해 가속화된다. 그래서 저장중 에틸렌 농도를 낮게 유지시키기 위한 방법으로는 흡착법과 촉매를 이용하여 이산화탄소와 물로 완전히 산화시키는 방법을 생각할 수 있다. 후자의 시스템은 상품화는 되어 있으나 고온에서 작동하고 고가이므로, 값싸고 저온에서도 효율적인 촉매를 개발할 필요가 있다. 다시 말해서 저온저장고 내의 온도와 가까운 온도에서 운전이 가능한 새로운 고효율·저가의 촉매계를 찾아야 하는데, 이러한 촉매만을 이용하는 시스템은 항상 일정한 온도를 유지하여야 하므로 재냉각시켜야 한다. 따라서 본 과제에서는 에틸렌 흡착제를 혼용하여 다시 냉각할 필요가 없는 hybrid 시스템을 개발하고자 하였다.

한편, 절화의 경우도 최근 생활수준의 향상과 더불어 소비량이 증가하면서, 소비자에게

전달되기까지는 만족스러운 저장설비의 부족으로 품질(선도) 유지가 불완전하여 선도유지에 의한 안정된 공급에 문제가 있다. 그런데, 절화의 저장에도 발생한 에틸렌이 영향을 준다. 이러한 에틸렌 제거방법도 여러 가지가 있으나, 문제가 있어 새로운 저장기술이 요구된다.

따라서 본 과제에서는 배와 절화(카네이션)를 저온 또는 상온 저장고에서 장기보관 할 경우 호흡에 의해 발생하는 에틸렌을 효과적으로 제거할 수 있는 흡·탈착-촉매산화법의 hybrid 시스템을 검토하고, 그 시험 시스템을 배 및 절화 저장고에 각각 적용함으로써 연화지연 및 선도향상에 적합한 parameter들을 측정하여, 값싸고 실용적인 에틸렌의 제어 시스템을 개발하고자 하였다.

### III. 연구개발 내용 및 범위

본 과제의 연구개발의 내용과 범위는 다음과 같다.

- 에틸렌의 저온 산화용 촉매선정 및 성능 측정
  - 상압 유통식 산화반응장치 조립
  - 에틸렌의 완전산화에 적합한 금속 및 금속산화물 담지촉매계 탐색.
  - 여러 방법으로 촉매를 제조하고, 에틸렌 산화성능 시험 및 최적조건 탐색.
  - 가능한 한 저온에서 에틸렌이 완전히 산화제거되는 촉매 선정
  - 최적의 촉매계를 honeycomb type으로 제조하고 촉매의 사용량 결정
- 각종 흡착제에 대한 에틸렌의 흡착성능 측정
  - 제올라이트, 활성탄, 알루미나, 실리카-알루미나, 실리카등 에틸렌 흡착성능 조사
- 흡착제의 탈착특성 조사 및 분류
  - 흡착성능이 우수한 흡착제의 탈착성능 조사 및 탈착온도별로 흡착제 분류
  - 흡착제의 사용량 결정
- 흡착-촉매산화법을 혼용한 저장고용 hybrid 시스템 설계 및 제작
  - 우수한 촉매와 혼용함으로써 에틸렌 흡착후 탈착시켜 촉매로 완전히 산화시키는 저장고용 hybrid 시스템을 설계하여, 시험용 시스템을 제작하였다.
- 제작한 시험 시스템을 가동하여 최적의 parameter값 측정
  - 제작한 시험 시스템을 저장고에 장착하여 에틸렌(모델가스)을 효과적으로 제거할 수

있는 열펄스 시간(가열시간), 흡입유량, 흡착시간, 탈착온도, 축매온도 등 parameter를 측정하여 최적조건을 검토

○ 배의 연화지연 검토

- 개발한 시스템이 장착된 실험실적 저장고내에 적당량의 배를 넣고 에틸렌 제거영향을 정도 및 당도 등의 분석으로 조사하고, 저온 및 상온보관의 경우와 비교하여 검토

○ 절화의 선도향상 실용화 가능성 검토

- 절화(카네이션)의 경우도 실험실적 저장고내에서 생체량 변화, 노화속도, 수분함량 및 보관상태(표피)를 조사하여, 저온 및 상온보관의 경우와 비교검토

- 특히 또는 실용신안 출원 및 실용화 가능성 검토

#### IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

배와 카네이션(백색과 적색대륜)를 저장고에서 장기보관 할 경우 호흡에 의해 발생하는 에틸렌을 효과적으로 제거할 수 있는 흡·탈착-축매산화법에 의한 hybrid 제어 시스템을 제작하고, 그 제어 시스템을 배 및 카네이션 저장고에 각각 적용함으로써 배의 연화지연 및 카네이션의 선도유지 효과를 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 흡·탈착-축매산화법을 이용하는 hybrid 시스템에 사용하기 위한 축매로는 pellet형 보다는 honeycomb형이 유리하고, monolith에 담지된 축매의 산화활성을 조사한 결과 재생 축매, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M, Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M 축매가 우수함을 알았다. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M과 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M 축매는 축매성분의 가격이 비싸고, 실용화시에 honeycomb형으로 대량 제조할 수 있는 방법의 개발이 요구된다. 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 축매나 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M 축매는 축매성분의 가격은 저렴하나 제조방법의 개발이 요구되고 다른 축매에 비하여 활성이 낮다는 단점이 있다. 그러나 재생 축매는 활성이 우수할 뿐 아니라 새로운 제조방법의 개발이 필요없고, 공기기류로 처리하면 활성이 재생되어 활용할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 흡착-축매산화에 의한 hybrid 시스템에는 재생 축매를 주로 적용하였다. 사용할 축매는 설계한 hybrid 제어 시스템의 축매 설치부분에 적합한 크기로 잘라 사용하고, hybrid 시스템의 운전조건에 적합하게 조정할 수 있을 것으로 생각되었다.

2. 여러 종류의 흡착제에 대한 에틸렌의 흡착과 탈착 특성을 조사하였다. 흡착제로는 제올라이트, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 이온교환수지 및 침착활성탄을 사용하였다. 에틸렌의 흡·탈착 특성은 pulse법과 유통법으로 조사하였다. Pulse법으로 흡착 및 탈착 특성을 조사한 결과, 흡착력의 순서는 정제활성탄, 제올라이트류, 실리카, 알루미늄, 양이온교환수지 순으로 나타났다. 유통법으로 흡착량을 정량적으로 측정한 결과, 활성탄에서 흡착량이 많았다. 여러 활성탄에서 처음의 흡착량은 거의 유사하나, 비가역 흡착량은 정제활성탄의 경우가 가장 많이 나타났다. 그러나 이 비가역 흡착량은 에틸렌이 전혀 존재하지 않은 헬륨 분위기에서 얻은 값이므로, 에틸렌이 저농도로 존재하는 실제 저장고에 적용하면 그 보다 더 많은 에틸렌이 흡착할 것으로 기대할 수 있다. 결과적으로, 정제활성탄이 hybrid 제어 시스템의 에틸렌 흡착제로 가장 적합함을 알 수 있었다. 그리고 에틸렌 흡착량으로부터 저장고내의 에틸렌의 농도와 흡입유량 등의 변화에 따른 정제활성탄의 포화시간, 즉 가열할 시간간격을 추정할 수 있었다.

3. 에틸렌의 흡·탈착-촉매산화에 의한 hybrid 제어 시스템을 제작하여 유통식 장치에 부착하고, 각종 파라미터가 에틸렌의 흡·탈착 성능 및 촉매산화 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 흡·탈착-촉매산화법을 혼용한 hybrid 시스템은 흡입부, 가열부, 흡착제, 촉매층진부 및 전기적 제어기로 구성하였다. 시스템의 에틸렌 제거에 적합한 parameter를 조사한 결과, hybrid 제어 시스템의 유입유량을 400cc/min, 가열전압은 80V, 가열시간은 12분, 가열간격은 107분으로 조절하여 에틸렌 제거성능 시험을 수행하는 것이 타당한 것으로 나타났다. 또한, 실험에서 얻은 포화흡착량을 기준으로 유량별로 포화흡착시간을 추정할 수 있고, hybrid 시스템에 장착할 흡착제 양이나 유입유량을 달리하더라도 포화흡착시간, 가열해야 할 기간을 충분히 추정할 수 있고 그 값이 실험치와 거의 같음을 알았다. Hybrid 제어 시스템에 에틸렌과 공기의 혼합가스를 연속적으로 흘려 보내면서 에틸렌의 제거효과를 조사한 결과, 에틸렌이 효과적으로 산화, 제거되는 결과를 보였다. 다시 흡착제에 에틸렌이 포화흡착되면 같은 방법으로 탈착후 산화, 제거하는 과정이 반복되더라도 유입 에틸렌의 40% 이하로 감소되어, 이 hybrid 시스템은 에틸렌을 효과적으로 제거할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 수분을 첨가한 경우에도 수분이 존재하지 않을 때와 거의 유사한 경향을 보여, 향후 시험할 hybrid 시스템의 에틸렌의 제거효율에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 생각되었다.

4. 배와 카네이션을 상온, 저온저장고 및 hybrid 제어 시스템이 부착된 저온저장고에 각각 저장하면서, 발생한 에틸렌의 제거에 따른 배의 연화지연 효과와 카네이션의 수명연장 효과를 조사하였다. 배 저장효과에서, 에틸렌 제어 시스템을 사용하면 수분 손실율에는 크게 영향을 주지 않았다. 배 과실의 경도는 감소하지 않고, 당 함량은 상온에 비해 소폭으로 증가하여 신고배의 신맛이 강하게 나타나면서 단맛과 신맛이 잘 어울려 우수한 맛을 느낄 수 있었다. 그리고 에틸렌 처리를 하는 저장고내의 배의 과피는 훨씬 매끄럽게 보존되고 있음을 알았으나, 저온저장을 하는 2개의 처리구에서 과피 흑변현상이 발견되었다. 한편, 카네이션 저장효과 실험에서 백색대륜의 경우는 에틸렌 처리효과 거의 없었으나, 적색대륜의 경우에는 에틸렌 제거로 인한 노화억제가 저장 후 약 3주부터 나타나서 저온저장과 동시에 에틸렌을 제거할 경우 카네이션의 노화를 지연시켜 보다 신선한 상태를 유지할 수 있음을 알았다. 결과적으로 배를 저장하는 저장고 내에서 발생하는 에틸렌을, 본 연구에서 개발한 hybrid 제어 시스템을 이용하여 제거하면 연화가 지연되면서 당도가 다소 증가하여 맛이 좋아지는 효과가 나타났고, 에틸렌이 많이 발생하는 절화의 경우도 수명연장에 효과적임을 알았다.

## SUMMARY

In order to prolonging the shelf life of pear and vase life of cut flowers, effective control system of the ethylene evolved in storage was designed using the adsorption-desorption and catalytic oxidation technique.

1. Catalytic oxidation of ethylene under atmospheric pressure was carried out in order to apply to the hybrid system of this study. It was found that honeycomb type catalysts were more effective than pellet type catalysts. The activity order in oxidation over monolith type catalysts was regenerated catalysts  $>$  Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M  $\approx$  Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M. It was considered that the regenerated catalyst was an optimum catalyst for complete oxidation of ethylene because Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M and Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M catalysts were not only relatively expensive but also difficult of preparation method to be developed. This catalyst is cut and used in proper size according to operation conditions of the hybrid system by adsorption-desorption and catalytic oxidation.

2. Adsorption-desorption properties of ethylene was investigated using pulse method and flow method. The used adsorbents were zeolites, silica, alumina, silica-alumina, ion-exchange resin, activated carbon and impregnated activated carbons. The order of adsorption performance was purified activated carbon  $>$  zeolites  $>$  silica  $>$  alumina. The amounts of ethylene adsorbed on the adsorbents were obtained by flow method, and the amounts of irreversibly ethylene adsorbed was maximum on purified activated carbon. This adsorption occurs in absence of ethylene, so it can be expected to adsorb the more ethylene if the hybrid system is applied to a fruit storage or cut flower storage. Also, time to saturation and heating time were estimated with various flow rates and ethylene concentrations. It was, as a results, known that purified activated carbon was optimum adsorbent for the hybrid control system.

3. A hybrid control system for removing ethylene was designed and set up. The



system consisted of inlet and outlet of stream, heating zone, adsorbent zone, catalyst zone, and electric controller, etc.. Performance of ethylene removal in the system was investigated with varying the parameters. The ethylene induced in the system could be effectively removed when flow rate, heating voltage, heating time, and heating interval were 400cc/min, 80V, 12min, and about 100min, respectively. Also, removal performance was investigated with feeding continuously the mixed gas of ethylene and air into the hybrid system, and the ethylene was easily desorbed and effectively oxidized. Although an operation of adsorption-desorption and catalytic oxidation was repeated three times, removal was kept below 40% of feed ethylene. The removal performance was not decreased by moisture addition.

4. Effect of ethylene control in a storage was investigated with storing pears or cut carnations in two kinds of storages, that is a low-temperature storage and one with the hybrid system. In pear storage using the hybrid system, there was no moisture loss. Firmness of pear was not nearly decreased during the storage, and Brix degree was a little increased. The pears in low-temperature storage with the hybrid system tasted better than those just in low-temperature storage. On the other hand, ethylene removal in White carnation storage using the hybrid system did not extend their vase life. However, Red carnations in storage attached to hybrid system were possessed of the freshness for longer time than in low-temperature storage.

# CONTENTS

SUMMARY .....	7
CONTENTS .....	9
<b>Chapter 1. Introduction</b> .....	15
Section 1. Purpose and extent of study .....	15
1. Purpose of study .....	15
2. Extent of study .....	15
Section 2. Necessity of research and development .....	17
Section 3. Present situation and problems of related techniques .....	20
1. General situation .....	20
2. Domestic present situation of related techniques .....	21
3. Foreign present situation of related techniques .....	21
4. Problems and perspective .....	22
<b>Chapter 2. Catalytic oxidation of ethylene</b> .....	23
Section 1. Introduction .....	23
Section 2. Materials and methods of study .....	23
1. Catalyst preparation .....	23
2. Performance of ethylene oxidation .....	27
Section 3. Results and discussion .....	29
1. Supported metal oxides catalyst .....	29
2. Loading effect of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst .....	30
3. Oxidation activity of noble metal catalyst .....	32
4. Effect of supports .....	34

5. Oxidation activity of Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> catalyst .....	35
6. Effect of contact time .....	37
7. Addition effect of gold particles to metal oxides catalyst .....	38
8. Highly active catalyst in oxidation .....	39
9. Oxidation activity of honeycomb-supported catalyst .....	39
Section 4. Conclusions .....	43
<b>Chapter 3. Adsorption and desorption properties of ethylene .....</b>	<b>44</b>
Section 1. Introduction .....	44
Section 2. Materials and methods of study .....	45
1. Adsorbents and their specific surface area .....	45
2. Experimental apparatus and methods for adsorption-desorption .....	45
Section 3. Results and discussion .....	47
1. Adsorption-desorption property of ethylene in pulse method .....	47
2. Adsorption-desorption property of ethylene in flow method .....	52
Section 4. Conclusions .....	57
<b>Chapter 4. Hybrid control system .....</b>	<b>59</b>
Section 1. Introduction .....	59
Section 2. Materials and methods of study .....	59
1. Design of hybrid system using adsorption-desorption and catalytic oxidation .....	59
2. Measurements of parameters .....	63
Section 3. Results and discussion .....	64
1. Heating time and voltage .....	64
2. Fedd flow rate and temperature .....	65
3. Time to saturation(interval for heating) .....	68
4. Optimum conditions .....	69
5. Effect of ethylene removal in hybrid control system .....	69
Section 4. Conclusions .....	73

<b>Chapter 5. Effect of ethylene control in pear and carnations storages</b> .....	76
Section 1. Introduction .....	76
Section 2. Materials and methods of study .....	76
1. Materials and methods .....	76
2. Effect of ethylene control .....	78
Section 3. Results and discussion .....	79
1. Control effect in pear storage .....	79
2. Control effect in carnations storage .....	84
Section 4. Conclusions .....	94
 REFERENCES .....	 95

# 목 차

제 출 문 .....	1
요 약 문 .....	2
SUMMARY .....	7
CONTENTS .....	9
목 차 .....	12
<b>제 1 장 서 론 .....</b>	<b>15</b>
제 1 절 연구개발의 목적과 범위 .....	15
1. 연구개발의 목적 .....	15
2. 연구개발의 범위 .....	15
제 2 절 연구개발의 필요성 .....	17
제 3 절 국·내외 관련기술의 현황과 문제점 .....	20
1. 일반적인 현황 .....	20
2. 국내 관련기술 현황 .....	21
3. 국외 관련기술 현황 .....	21
4. 문제점 및 전망 .....	22
<b>제 2 장 에틸렌의 저온 산화용 촉매선정 및 성능 측정 .....</b>	<b>23</b>
제 1 절 서 언 .....	23
제 2 절 연구수행내용 및 방법 .....	23
1. 촉매제조 .....	23
2. 에틸렌 산화성능 조사 .....	27

제 3 절 연구결과 및 고찰 .....	29
1. 금속산화물 담지 촉매 .....	29
2. $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 담지량 영향 .....	30
3. 귀금속 촉매의 산화활성 .....	32
4. 담체의 영향 .....	34
5. $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 촉매의 산화활성 .....	35
6. 접촉시간의 영향 .....	37
7. 금속산화물 촉매에 대한 금입자 첨가효과 .....	38
8. 우수 산화활성 촉매계 .....	39
9. Monolith(M)형 honeycomb 담지촉매의 산화활성 .....	39
제 4 절 결 론 .....	43
<b>제 3 장 각종 흡착제의 에틸렌 흡착특성 .....</b>	<b>44</b>
제 1 절 서 언 .....	44
제 2 절 연구수행내용 및 방법 .....	45
1. 흡착재료 및 비표면적 측정 .....	45
2. 흡·탈착 실험장치 및 방법 .....	45
제 3 절 연구결과 및 고찰 .....	47
1. Pulse법에 의한 에틸렌 흡착 및 탈착 특성 .....	47
2. 유통법에 의한 에틸렌 흡착 및 탈착 특성 .....	52
제 4 절 결 론 .....	57
<b>제 4 장 에틸렌 제어를 위한 hybrid 시스템 .....</b>	<b>59</b>
제 1 절 서 언 .....	59
제 2 절 연구수행방법 및 내용 .....	59
1. 흡·탈착-촉매산화법을 혼용한 hybrid 시스템 설계 및 제작 .....	59
2. Parameter 측정 .....	63
제 3 절 연구결과 및 고찰 .....	64
1. 가열시간 및 가열전압 .....	64

2. 유입유량과 온도 .....	65
3. 포화흡착시간(가열간격) .....	68
4. 최적조건 .....	69
5. Hybrid 제어 시스템의 에틸렌 제거효과 .....	69
제 4 절 결 론 .....	73
<b>제 5 장 배와 카네이션 저장고의 에틸렌 제어효과</b> .....	76
제 1 절 서 언 .....	76
제 2 절 연구수행방법 및 내용 .....	76
1. 실험재료 및 방법 .....	76
2. 에틸렌 제어효과 조사 .....	78
제 3 절 연구결과 및 고찰 .....	79
1. 배 저장에서 제어효과 .....	79
2. 카네이션 저장에서 제어효과 .....	84
제 4 절 결 론 .....	94
<b>참 고 문 헌</b> .....	95

# 제 1 장 서 론

## 제 1 절 연구개발의 목적과 범위

### 1. 연구개발의 목적

본 과제 연구목표는 배와 절화(카네이션)를 저온 또는 상온 저장고에서 장기보관 할 경우 호흡에 의해 발생하는 에틸렌을 효과적으로 제거할 수 있는 흡착-촉매산화법의 hybrid 시스템을 검토하고, 그 시험 시스템을 배 및 절화 저장고에 각각 적용함으로써 연화 지연 및 선도향상에 적합한 parameter들을 측정하여, 값싸고 실용적인 에틸렌의 제어 시스템을 개발하는 것이다.

### 2. 연구개발의 범위

#### 가. 에틸렌의 저온 산화용 촉매 선정 및 성능 측정

- 상압 유통식 산화반응장치를 조립하고, 반응물 및 생성물의 분석은 가스 크로마토그래프로 수행.
- 에틸렌의 완전산화에 적합한 금속 및 금속산화물 담지촉매계 탐색.
- 여러 방법으로 촉매를 제조하고, 에틸렌 산화성능 시험 및 최적조건을 탐색한 후, 가능한 한 저온에서 에틸렌이 물과 이산화탄소로 완전히 산화제거되는 촉매 선정.
- 최적의 촉매계를 honeycomb type으로 제조하고 촉매의 사용량을 결정.

#### 나. 각종 흡착제에 대한 에틸렌의 흡착성능 측정

- 각종 zeolite, 활성탄, 개질활성탄, 알루미나, 실리카-알루미나, 실리카등을 대상으로 에틸렌의 흡착성능 조사.

#### 다. 흡착제의 탈착특성 조사 및 분류

- 흡착성능이 우수한 흡착제의 탈착성능 조사 및 승온탈착법에 의해 완전히 탈착하는 탈착온도 별로 흡착제를 분류.



- 흡착제의 사용량 결정.

라. 흡착-촉매산화법을 혼용한 저장고용 hybrid 시스템 설계 및 제작

- 우수한 촉매와 혼용함으로써 에틸렌 흡착후 탈착시켜 촉매로 완전히 산화시키는 저장고용 hybrid 시스템을 설계하여, 시험용 시스템을 제작하였다.

마. 제작한 시험 시스템을 가동하여 최적의 parameter값 측정

- 제작한 시험 시스템을 저장고에 그림 1과 같이 장착하여 에틸렌(모델가스)을 효과적으로 제거할 수 있는 열펄스 시간(가열시간), 흡입유량, 흡착시간, 탈착온도, 촉매온도 등의 parameter를 측정하여 최적조건을 검토.

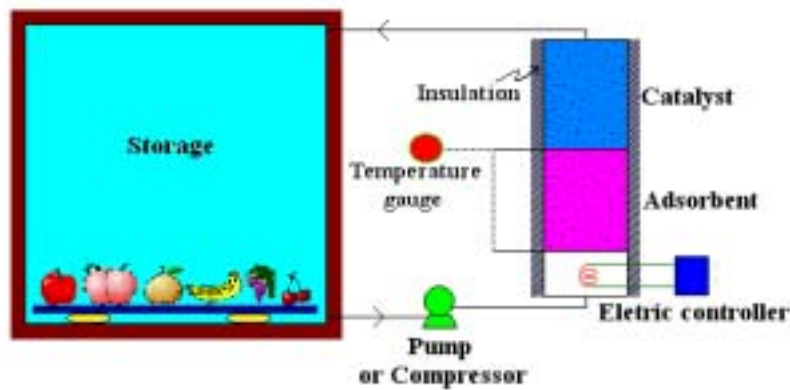


그림 1. 에틸렌 제어를 위한 hybrid 시스템 시험기 개념도 및 시험방법.

바. 배의 연화지연 검토

- 개발한 시스템이 장착된 실험실적 저장고내에 적당량의 배를 넣고 에틸렌 제거영향을 정도 및 당도 등의 분석으로 조사하고, 저온 및 상온보관의 경우와 비교하여 검토.

사. 절화의 선도향상 실용화 가능성 검토

- 절화(카네이션)의 경우도 실험실적 저장고내에서 생체량 변화, 노화속도, 수분함량 및 보관상태(표피)를 조사하여, 저온 및 상온보관의 경우와 비교검토.

- 특히 출원 및 실용화 가능성을 검토.

## 제 2 절 연구개발의 필요성

최근 생활수준의 향상 및 국가간의 농산물 교역이 활발해짐에 따라 청과물 및 화훼산물의 수확 후, 여러 저장기술 및 장기보관을 위한 기술개발이 절실하게 되었다. 농업선진국에서는 이 분야의 중요성이 오래 전부터 인식되어 많은 학문적 연구와 산업체로의 응용이 활발히 이루어지고 있으나, 우리나라에서는 아직까지 이 분야에 관한 연구가 미비한 실정이다. 살아있는 생물체인 과실류는 수확 후부터는 수체로부터 양분, 수분공급이 중단되면서 과실내 온도상승에 의한 호흡량 증가로 각종 유기물이 소실되어 과실의 품질이 급격히 저하된다. 그래서 과실이나 야채의 종류에 따라 독특한 보관 저장법이 필요하게 된다.

과실의 저장법은 그림 2에 나타낸 바와 같이 크게 ①탈수·건조, ②냉장, ③냉동, ④살균·멸균, ⑤소금절이, ⑥설탕절이, ⑦초절이, ⑧燻煙, ⑨CA저장, ⑩통조림·병조림, ⑪방사선 이용, ⑫포장에 의한 식품저장 등으로 구분된다. 가공저장이 아닌 단순저장의 경우 일찍이 발달된 저온저장법은 막대한 유지비 및 냉해를 받게 되므로 가능한 한 저장적온에서 저장되어야 하는데 온도가 높아지면 쉽게 연화되거나 숙성된다. 저온저장법과 함께 CO<sub>2</sub>와 및 N<sub>2</sub>와 같은 불활성가스를 함께 이용하는 CA저장(controlled atmosphere storage)법이 발전하여 왔는데 이는 표 1과 같은 gas조성을 유지시켜야 하므로 경제적인 면에서 설비비 및 유지비가 많이 든다는 결점이 있다.

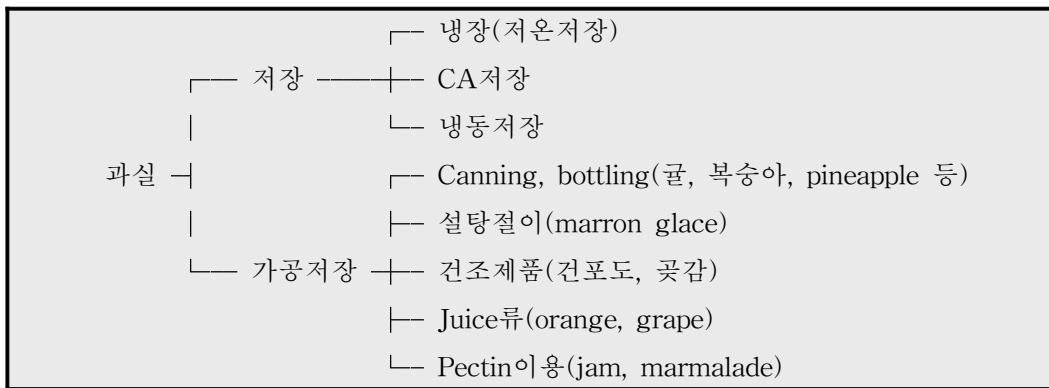


그림 2. 청과물의 저장 및 가공방법.

표 1. CA저장의 최적조건

과 실	온도(℃)	상대습도(%)	Gas조성(v/v%)			저장기간 (개월)
			N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
배	0~1	90~95	92	3	5	4~6
포 도	1~2	90~95	90	7	3	4~6
사 과	0~1	90~95	94	3	3	4~6

저장중 과실의 연화는 저장온도, CO<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub> 농도, 에틸렌 호르몬(표 2, chlorophyll의 분해요소) 등의 요인에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고되고 있다. 즉 키위, 배나 매실과 같은 과실은 에틸렌의 생성량이 100 $\mu$ l/kg·hr로 그 과실의 연화는 호흡량의 증가와 함께 에틸렌에 의해 誘起된다는 사실이 알려지면서 저장중 에틸렌 농도를 0.03ppm 이하로 유지시키는 LCA(low ethylene controlled atmosphere storage)저장법이 이용되고 있다. 이 때 발생한 에틸렌은 저장고를 주기적으로 환기시켜 줌으로써 에틸렌농도를 낮게 유지시킬 수 있고, 흡착제 또는 에틸렌 제거기를 이용한다. 에틸렌을 처리 또는 제거하는 방법으로는 크게 흡착제를 이용한 방법과 촉매를 이용하여 이산화탄소와 물로 완전히 산화(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+3O<sub>2</sub>→2CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O)시키는 방법을 생각할 수 있다. 전자의 흡착제로는 과망간산칼륨(제올라이트에 흡착)이나 활성탄(흡수 polymer와 혼합)이 사용되었는데, 효율이 떨어지고 장시간 사용이 불가능하여 자주 교환하여야 하는 단점이 있다. 후자의 촉매는 천이금속이나 귀금속의 담지촉매가 알려져 있으며 에틸렌을 완전히 산화(분해)시켜 제거한다. 이들 촉매를 이용한 시스템은 상품화는 되어 있으나 고온에서 작동하고 고가이므로, 값싸고 저온에서도 효율적인 촉매를 개발하여 특허화 및 실용화할 필요가 있다. 예비실험에서 시험한 촉매는 기존의 상업화된 제품에 비해서 운전온도가 약 100~150℃ 낮았으나, 이 역시 저온저장고에서 사용하기에는 온도가 높아서 재 냉각이 요구된다. 따라서 저온저장고 내의 온도와 가까운 온도에서 운전이 가능한 새로운 고효율·저가의 촉매계를 개발할 필요가 있는데, 이러한 촉매만을 이용하는 시스템은 항상 일정한 온도를 유지하여야 하므로 재냉각시켜야 한다. 따라서 본 과제에서는 에틸렌 흡착제를 혼용하여 재냉각이 필요없는 hybrid 시스템을 개발하고자 하는 것이다.

표 2. 과채류의 에틸렌 생성속도 및 감도

Fruits & Vegetables	Rate of Ethylene Production	Level of Ethylene Sensitivity
Apples	VH	H
Apricots	H	H
Asian Pears	H	H
Asparagus	VL	M
Avocados	H	H
Bananas	M	H
Berries	L	L
Broccoli	VL	H
Brussel Sprouts	VL	H
Cantaloupe	H	M
Carrots	VL	L
Cherimoya	VH	H
Cherries	VL	L
Cucumbers	L	H
Eggplant	L	M-H
Grapefruit	VL	M
Grapes	VL	L
Kiwifruit	L	H
Lemons, Limes	VL	M
Lettuce	VL	H
Mangoes	M	H
Melons	M	H
Nectarines	H	H
Onions, Garlic	VL	L
Oranges	VL	M
Papaya	H	H
Passion Fruit	VH	H
Peaches	H	H
Pears	H	H
Persimmons	L	H
Plums, Prunes	M	H
Potatoes	VL	M
Quinces	L	H
Tomatoes	M	H
Watermelons	L	H
Floral & Nursery Commodities		
Carnations -Cut	VL	H
Roses -Cut	VL	H
Flower Bulbs	VL	H
Nursery Stock	VL	H

VL=Very Low, L=Low, M=Moderate, H=High, VH=Very High

한편, 절화(折花)의 경우도 최근 생활수준의 향상과 더불어 생일 및 경축 선물등 사회생활의 다양한 곳에서 점점 소비량이 증가하고 있다. 절화의 유통경로는 생산자로부터 도매시장을 거쳐 소매업자로 인도되는데, 소비자에게 전달되기까지는 만족스러운 저장설비의 부족으로 품질(鮮度)유지가 불완전하여 안정된 공급에 문제가 있다. 따라서 절화용 저장고를 사용하는 목적으로는 ①절화의 저장코스트 절감 ②고품질로 저장실현 ③노동부족의 해소로 인한 노동력 평균화 ④출하조정에 의한 고 가격 판매 등인데, 종래의 저장고는 야채용을 사용하므로 이런 목적달성이 어려워 고선도 유지를 위한 절화전용 저장고의 개발이 절실하다. 이런 저장고는 화훼생산자, 농협 등의 출하장, 도매업자, 소매업자, 수송차량 등 각 단계에서 사용될 수 있다. 절화의 저장에 중요한 점은 ①온도, ②저장고내의 풍속, ③습도, ④에틸렌 가스의 제거이다. 여기서 에틸렌은 식물자체에서 발생하는 노화 호르몬(표 2)으로 불리우며, 극히 적은 양으로도 절화의 개화, 노화, 성숙, 호흡작용을 촉진하고 품질저하를 일으킨다. 이런 에틸렌 제거의 대표적인 방법은 STS(Silver thiosulfate)라는 항 에틸렌제가 있는데 이는 폐 액이 환경오염을 일으킨다는 문제가 있어 STS를 대신하는 전처리제의 개발이 진행되고 있으나, 절화 저장에는 일반 저온저장과는 다른 저장기술이 요구되므로 절화 저장용 에틸렌제어 시스템의 개발이 요구된다.

### 제 3 절 국·내외 관련기술의 현황과 문제점

#### 1. 일반적인 현황

과실 및 절화는 가능한 한 저장적온에 가깝게 저장하면서 호흡작용의 억제와 연화 등의 원인이 되는 저장고내의 에틸렌을 제거함으로써 연화지연에 의한 鮮度를 유지하여야 한다. 지금까지 알려진 국내외 에틸렌 제거기술을 요약하면 표 3과 같다. 이 방법들 중에서 환경문제를 일으키지 않으며 가장 효과적인 방법은 촉매적 산화제를 사용하는 방법인데, 공기중의 에틸렌의 농도를 1ppm이하까지 제거할 수 있으며, 이는 적은 양의 촉매로도 가능하므로 좁은 공간이나 장기간 CA저장 시에 적합하다. 그러나 촉매는 항상 일정온도(예, 낮아도 100~150℃)에서 작동하므로 냉각이 필요하다는 문제점이 있으며, 본 과제의 흡착-촉매산화법은 전혀 연구 예가 없다.

2. 국내 관련기술 현황

- 가. CA저장 및 저장기술에 관한 연구는 초보단계.
- 나. 저장고에서 발생하는 에틸렌에 관한 연구 및 그의 제거기술 개발의 예가 없음.
- 다. 본 과제의 에틸렌 흡착 및 촉매산화의 혼용에 관한 연구 예는 전혀 없음.

3. 국외 관련기술 현황

- 가. 외국의 경우 에틸렌의 처리제거를 위한 흡착제나 촉매가 개발되어 있고, 활용기술을 보유하고 있음.
- 나. 저온저장고 내에서 발생하는 에틸렌의 제거를 위한 필름개발.
- 다. 발생에틸렌의 자외선에 의한 외부에서의 제거시스템 개발.
- 라. 절화 및 청과물 저장고 등의 촉매에 의한 에틸렌 제거기술 개발(Swingtherm).
- 마. 본 과제의 에틸렌 흡착 및 촉매산화의 혼용에 관한 연구 예는 전혀 없음.

표 3. 현재까지 알려진 에틸렌 제거방법

제거기술		방 법	비 고
에틸렌 발생원의 제거	환 기	단순한 순환시설	외부공기 신선시 가능 에너지 낭비
	화학적 제거	①과망간산 칼륨(KMnO <sub>4</sub> ) ②자외선 ③활성화된 또는 브롬화된 목탄 ④촉매적 산화제 ⑤생물학적 에틸렌 제거 ⑥감압저장 ⑦필터	상업화(듀라필) 자외선이 꽃에 악영향 실험실적 방법 상용화, 고가, 고온운전 실용화 안됨 감압문제(1/10~1/20기압) 비효율, 장시간 사용불가
에틸렌 영향의 억제	환경조절	저산소, 고이산화탄소 농도 분위기 호흡률, 에틸렌 생성률, 물질대사량 감소	절화에는 거의 사용 안함
	에틸렌 작용 억제제	티오황산은(STS) 사용	절화의 흡수능력에 차이 중금속 환경오염(유럽금지)
	에틸렌 합성 억제제	AVG와 AOA 사용 ⇒ ACC 합성효소 작용억제	상업적 보존용액 없음

#### 4. 문제점 및 전망

○국내에서는 에틸렌의 처리에 관한 연구 및 기술개발이 미흡하고, 국외의 경우 개발된 기술은 상용화되어 있으나 설치비(Swigtherm, 30평형 설비비, 2천만원 이상) 및 유지비가 비싸므로 저가의 실용적인 처리시스템과 소형 제어시스템의 개발이 요구됨.

○생활수준의 향상 및 국가간 원예작물의 교역이 활발해짐에 따라 청과물 및 절화 등을 수확 후, 장기간 신선도를 유지하기 위한 기술개발이 절실하게 되었다. 따라서 저장고 내에서 발생하는 에틸렌을 제어하는 기술이 중요한 관건이 되고있고, 선진 각국에서도 연구개발을 많이 하고 있는 분야이다. 우리나라에서는 아직까지 연구개발된 예는 보고된 바가 없다. 본 연구에서 제시된 에틸렌 제어시스템이 널리 보급된다면 현재 사용하고 있는 저장 기술과 병행하여 상당히 큰 과급효과를 나타낼 것으로 기대된다.

## 제 2 장 에틸렌의 저온 산화용 촉매선정 및 성능 측정

### 제 1 절 서 언

일반적으로 촉매반응에서 에틸렌 산화는 이중결합 산소원자 1개를 결합시켜 에틸렌옥사이드를 것이 알려져 있다. 이 때 사용하는 촉매는 알루미늄과 같은 산화물에 담지된 은 촉매인데, 이러한 부분산화 뿐만 아니라 이산화탄소와 물로 바뀌는 완전산화도 일어난다. 이다. 본 연구에서는 저온에서도 에틸렌옥사이드로의 부분산화가 일어나지 않으면서 이산화탄소와 물만이 생성되는 촉매가 필요한데, 이러한 촉매성분은 대부분 금속 및 금속산화물 촉매계이다. 따라서 각종 탄화수소계의 유기화합물의 산화에 사용되는 촉매성분 중에서 활성이 우수한 것으로 알려지거나 예상되는 금속 및 금속산화물을 문헌 등에서 조사·선정하여, 사용한 담체와 함께 표 4에 정리하였다. 본 장에서는 에틸렌의 흡·탈착-촉매산화 시스템에 장착하기 위하여, 에틸렌의 완전산화 특성을 조사함으로써 저농도로 존재하는 에틸렌을 저온에서도 효과적으로 완전산화시킬 수 있는 촉매계를 탐색하였다.

표 4. 선정한 에틸렌의 저온 산화용 촉매성분 및 담체

구 분	촉매성분	담 체
금속산화물	Ni, Co, Fe*, Mo*, V, W, Cr, Mn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
귀 금속	Pt, Pd, Ru, Au*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
기 타	재생촉매	※재생한 상업용 폐촉매

\* 담지율 변화

### 제 2 절 연구수행내용 및 방법

#### 1. 촉매제조



가. 함침법(impregnation, IP)

금속산화물 촉매인 NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MnO<sub>2</sub>을 주로 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 담체에 통상적인 함침법으로 담지하여 사용하는데, 그들의 촉매제조에 필요한 담지율, 출발물질과 사용량은 표 5에 나타내었다.

귀금속 담지(Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)촉매도 함침법에 따라 제조하였다. 소정량의 chloroplatinic acid(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Sigma)[또는 chloroauric acid(HAuCl<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Yakuri), palladium chloride(PdCl<sub>2</sub>, Junsei), Ruthenium chloride(RuCl<sub>3</sub>, Aldrich) 수용액에, 각각 담체로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(또는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)를 넣고, 70℃의 물중탕에서 유리막대로 잘 저으면서 수분을 증발시켰다. 이렇게 얻은 함침물을 각각 110℃에서 24시간 건조시킨 후, 공기분위기의 500℃에서 4시간 소성시켰다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(γ-type)는 일본촉매학회로부터 제공받은 日本参照觸媒(Japanese Reference Catalyst)의 JRC-ALO-4 (177m<sup>2</sup>/g, 100~120mesh)를 사용하였다.

표 5. 알루미나 담지 금속산화물 촉매(M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 제조

촉매	담지율[wt%]	출발물질	사용량*[g]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.777
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	1.074
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.835
MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0.466
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	0.132
WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0.234
MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O, x=4~6	0.645
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	0.548

\* 기준 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(담체) 5g

나. 공침법(coprecipitation, CP)

또한, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>촉매는 Haruta의 방법에 따른 공침법을 이용하여 다음과 같이 제조하였다. 먼저 일정량의 chloroauric acid와 aluminum nitrate[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, Aldrich](또는 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Junsei)를 포함하는 수용액을, 양론비 1.2배의 침전제, sodium carbonate[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]를 가지는 수용액(Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 80℃, Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우는

70℃)에 교반시키면서 천천히 적하(滴下)하여 공침시켰다. 그대로 1시간 방치한 후, 5~7배에 달하는 증류수로 5회 세정하고, 여과시켜 물중탕에서 증발시켰다. 담지 금 촉매의 담체만의 활성을 비교하기 위하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를, 위와 같은 방법으로  $\text{HAuCl}_4$ 를 첨가시키지 않고 제조하였다. 이렇게 얻은 금 촉매 및 담체는 각각 110℃에서 24시간 건조시킨 후, 공기분위기의 200℃에서 1시간 가열처리하고, 400℃에서 3시간 소성시켰다.

#### 다. 침착법(deposition, DP)

위에서 제조한 촉매와 비교하기 위하여, 미세 분말(<120mesh)인 담체 표면 상에 금 입자를 환원·침착시키기 위하여 환원제를 사용하였다. 침착법에 의한  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  촉매는 Fukushima 등의 방법에 따라 다음과 같이 제조하였다. 먼저 산화물(담체)을 증류수에 넣고 교반시킨 다음, 환원제인 ammonium bicarbonate[ $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , Junsei]를 용액에 첨가시켰다. 격렬하게 교반시키면서, chlorauric acid[ $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Yakuri]의 수용액을 천천히 적하(滴下)한 다음 1시간 더 교반시켰다. 증류수로 여과·세척을 반복하여 고체 침착물이 얻어지면, 110℃에서 24시간 건조시키고 공기분위기의 400℃에서 3시간 소성시켰다. 모든 금 촉매들은  $\text{He}(20\text{cc}/\text{min})$ 분위기의 300℃ 반응기에서 1시간 동안 전처리시킨 후, 산화활성을 측정하였다.

#### 라. 금속-금속산화물 복합촉매

$\text{Au}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{Au}/\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매는 각각 함침법으로 제조한 4wt%의  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매에 Au를 침착법에서 서술한 방법으로 1wt%되게 담지하였다.

#### 마. 계면활성제를 이용한 코팅법(CT)

고분산 금입자를 얻기 위하여 계면활성제를 이용하여  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 촉매를 제조하였다. 먼저 Au 용액( $\text{HAuCl}_4 + \text{DDAB}$ ) 10ml에 각각 日本参照觸媒(JRC-ALO-4)인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (<120mesh)또는 cobalt nitrate로부터 얻은  $\text{Co}_3\text{O}_4$  1.5g을 넣고, 약 6시간 동안 교반시킨 후 toluene으로 여과시키고 진공하에서 건조시켰다. 이상에서 제조한 촉매의 촉매성분, 담체, 담지율 및 제조방법을 표 6에 정리하였다.

표 6. 귀금속 담지촉매의 담지율 및 제조방법

Catalyst	Loading(wt%)	Preparation method
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	Impregnation
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	"
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	"
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	"
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	Coprecipitation
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	Deposition
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	"	Impregnation
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	"	Deposition
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	Coprecipitation
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	"
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	"
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11.4	"
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	"
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	"
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	Calcination of Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O at 200°C (1hr) and 400°C (3hr)
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	Coating by surfactant Au solution:10ml, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1.5g
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	"
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.08	Coating by surfactant Au solution:10ml, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :1.5g
Au/MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au : 1, MoO <sub>3</sub> : 4	Impregnation→Deposition
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au : 1, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 4	"
Au/MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au : 1, MnO <sub>2</sub> : 4	"

마. Honeycomb 담지 촉매

오텍(주)사의 타원형 monolith(400cell/in<sup>2</sup>)를 지름 8mm, 길이가 30mm되게 전동컷터를 사용하여 제작하였다. 먼저 알루미나를 washcoating하고, 그 위에 백금과 금을 담지하였다. 금 담지 시에는 침착법에서와 같이 환원제로 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>를 사용하였다. 담지량은 Inductively Coupled Plasma(ICP, 3000DV, Perkin-Elmer)로 확인하였고, 담지 금입자는 TEM(Phillips, CM-120)으로 조사하였다. 또한, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 촉매의 경우도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M을 washcoating한

후, 소정농도의  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  수용액을 사용하여 담지시켰다. 이 촉매들도  $\text{He}(20\text{cc}/\text{min})$  분위기의  $300^\circ\text{C}$  반응기에서 1시간 동안 전처리하여 산화활성을 측정하였다. 건조와 소성은 앞의 분말촉매와 같은 방법으로 행하였다.

#### 사. 재생촉매

폐기된 자동차 배기가스 정화용 촉매전환장치(주행거리 : 122,400km)를 입수하였다. 보호캔을 전동컷터로 절개한 다음, blower를 사용하여 카본 덩어리와 같은 거친 불순물을 제거하고, 시험용 촉매( $\Phi 8\text{mm} \times 30\text{mm}$ )를 제작하였다. 재생은 압축공기를 사용하여  $300^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 수행하였다.

## 2. 에틸렌 산화성능 조사

### 가. 실험장치

본 연구에서는 그림 3에 나타난 바와 같이 상압 유통식 반응장치를 사용하였다. Cylinder로부터 regulator를 통과한 에틸렌(1mol%, bal. air)는 MFC(mass flow controller)로 일정한 유속(30cc/min)이 되도록 조절하였다. 반응기를 지난 후의 관은 생성된 물 등이 응축되지 않도록 약  $80^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 반응기는 그림 4와 같이 내경이 8mm, 길이가 270mm인 U자형 pyrex관으로, 촉매층의 고정을 위해 rashig ring과 glass wool을 채우고, 그 위에 촉매를 충전시킨 다음 그 위에 다시 glass wool과 rashig ring을 넣어 반응물이 충분히 예열되도록 하였다. 반응온도는 열전대(thermocouple, Al-Cr)를 충전된 촉매층의 중앙부에 위치하도록 삽입하여 온도제어기로 조절하였다. Honeycomb형 촉매의 활성실험에는 직경 8mm의 pyrex제 반응기를 사용하였다.

### 나. 실험방법

촉매는 MFC로 20cc/min되게 조절한 헬륨으로  $300^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 전처리를 하였다. 반응장치내 각 부분들이 정상상태에 도달한 후 feed를 공급하고, 반응온도를 일정간격으로 올려가면서 실험하였다. 접촉시간의 영향 실험은 에틸렌의 유량을 변화시켜 조사하였다. 반응물과 생성물은 열선으로 감은 gas sampler(6-way valve)를 사용하여, 응축되지 않은 상태로 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 gas chromatograph(GC-14B, Shimadzu)에 주입하였다. Carrier gas로는 Helium을 사용하였고, 분석을 위한 충전물은 Porapak Q를 사용하였다. 기타 세부적인 분석조건은 표 7에 정리하였으며, 분석결과는

data processor(Chromatopac C-R6A, Shimadzu)를 이용하여 처리하였다.

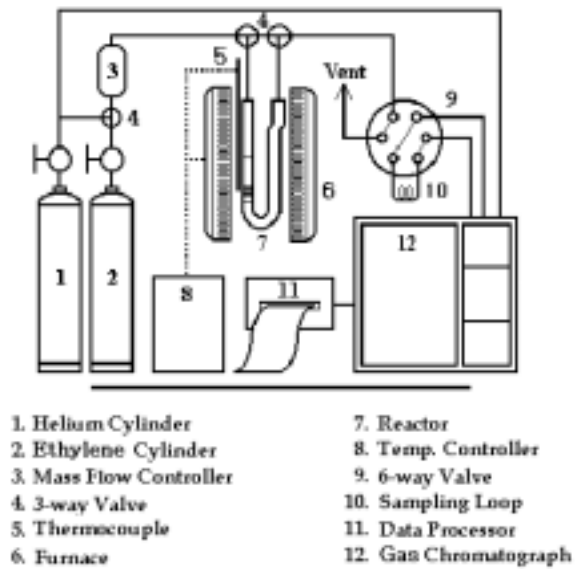
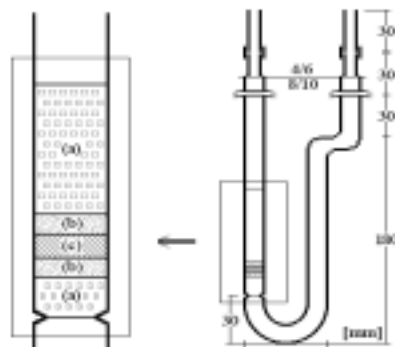


Fig. 3. Schematic apparatus for measuring the oxidation activity of ethylene.



(a) rashig ring (b) glass wool (c) catalyst bed

Fig. 4. The details of U-type reactor.

Table 7. Operating conditions of gas chromatograph

Detector	Thermal conductivity detector(TCD)
Packing material & column	Porapak Q : 80~100 mesh 3mm $\phi$ ×2.0m, stainless steel tube
Carrier gas & flow rate	Helium, 20cc/min
Bridge current	100mA
Gas chromatograph	GC-14B, Shimadzu
Data processor	Chromatopac C-R6A, Shimadzu
Recorder chart speed	2mm/min

### 제 3 절 연구결과 및 고찰

에틸렌의 완전산화 특성을 조사하기 위한 에틸렌의 전화율은 다음과 같이 정의한 식에 의하여 계산하였다. 모든 실험에서 생성물은 이산화탄소와 물만이 얻어져 완전산화가 일어남을 알 수 있었다.

$$\text{Conversion}(X) = \left( 1 - \frac{\text{moles of ethylene unreacted}}{\text{moles of ethylene fed}} \right) \times 100(\%)$$

#### 1. 금속산화물 담지 촉매

선정한 금속산화물을 알루미나에 함침법으로 4wt%되게 담지한 촉매( $M_xO_y/Al_2O_3$ )의 에틸렌에 대한 산화활성을 조사하였다. 촉매는 0.3g 사용하고, 에틸렌의 유량을 30cc/min으로 일정하게 유지하여 반응온도에 대한 전화율의 변화를 그림 5에 나타내었다. 대부분의 촉매는 약 300°C에서부터 활성이 나타나기 시작하여 반응온도가 증가함에 따라 서서히 증가하는 경향을 보였다. 그런데 특이하게도  $Fe_2O_3/Al_2O_3$ ,  $Mn_2O_3/Al_2O_3$  및  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  촉매는 300°C에서도 20%의 전화율을 나타내고, 400~420°C에서 전화율이 100%에 도달하여 완전히 산화되는 높은 활성을 보였다. 이들의 활성은 다음에 논의할 귀금속 촉매보다는 활성이 훨씬 낮지만 촉매의 가격이 낮다는 경제성을 고려해 볼 때, 담지량을 변화시키거나 촉매의 사용량을 증가시켜 이용하는 방안도 검토할 필요가 있다고 생각된다. 즉,  $Fe_2O_3/Al_2O_3$ 의 사

용량을 약 2g정도 사용하면, 반응온도 300℃에서 완전히 산화시킬 수 있게 된다. 따라서 고활성인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매와 중간정도의 활성을 보이는 MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 담지량의 영향을 조사하였다.

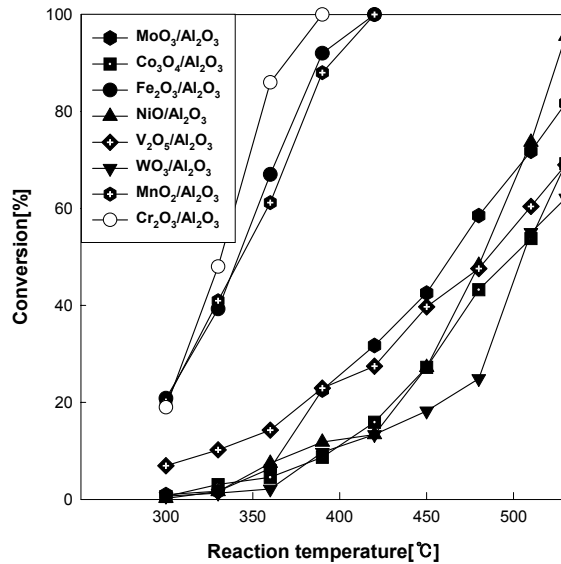


Fig. 5. Effect of reaction temperature on conversion over M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

## 2. MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 담지량 영향

먼저, 중간정도의 활성을 보인 MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 담지율이 에틸렌의 산화활성에 미치는 영향을 조사한 결과를 그림 6에 나타내었다. MoO<sub>3</sub>은 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O를 500℃에서 2시간동안 소성하여 얻었다. 촉매의 사용량은 0.3g이었고, 에틸렌의 유량은 30cc/min로 일정하게 하였다. 담체인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 담지하지 않은 MoO<sub>3</sub>의 에틸렌 산화활성은 거의 나타나지 않았다. 모든 반응온도에서 담지율이 증가함에 따라 전환율이 증가하다가 4~7wt%에서 최대값을 보이고 다시 감소하는 경향을 보였다. 그래서 MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 최적 담지율은 4wt%정도임을 알 수 있었다.

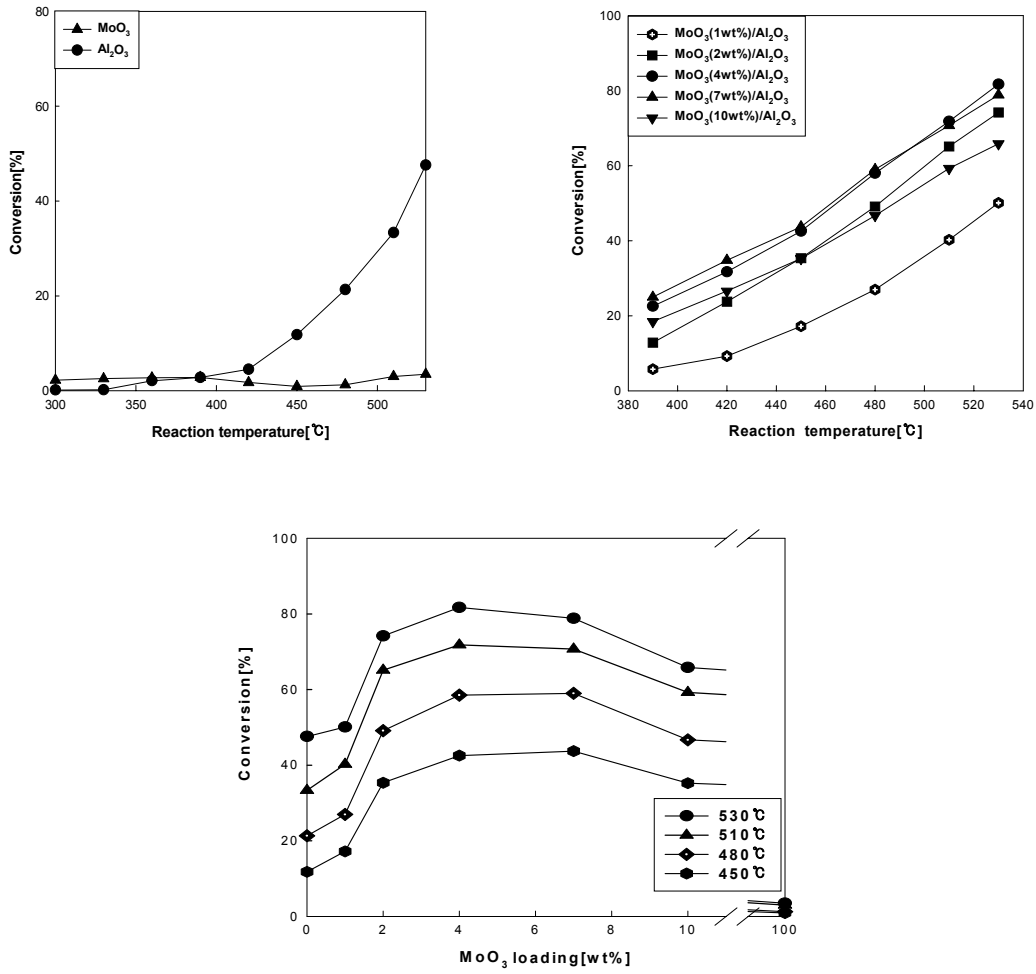


Fig. 6. Effect of  $\text{MoO}_3$  loading on conversion at various reaction temperatures.



또한, 가장 우수한 활성을 나타낸  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  담지율을 변화시켜 에틸렌의 산화활성을 조사한 결과를 그림 7에 나타내었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 을  $500^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 소성하여 얻었다. 실험조건은  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매와 같게 하였다.  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매와 같이 모든 반응온도에서 담지율이 증가함에 따라 전화율이 증가하다가 4~7wt%에서 최대값을 보이고 다시 감소하는 경향을 보였다. 그래서  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매의 최적 담지율은 4wt%정도임을 알 수 있었다.

결과적으로 산화물 담지촉매 중에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3(4\text{wt}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매가 가장 우수한 산화활성을 나타내었고, 이 정도의 담지율이 되게 honeycomb에 washcoating하여 사용하면,  $200\sim 250^\circ\text{C}$ 로 유지된 연속시스템으로 에틸렌을 처리할 수 있을 것으로 생각되었다.

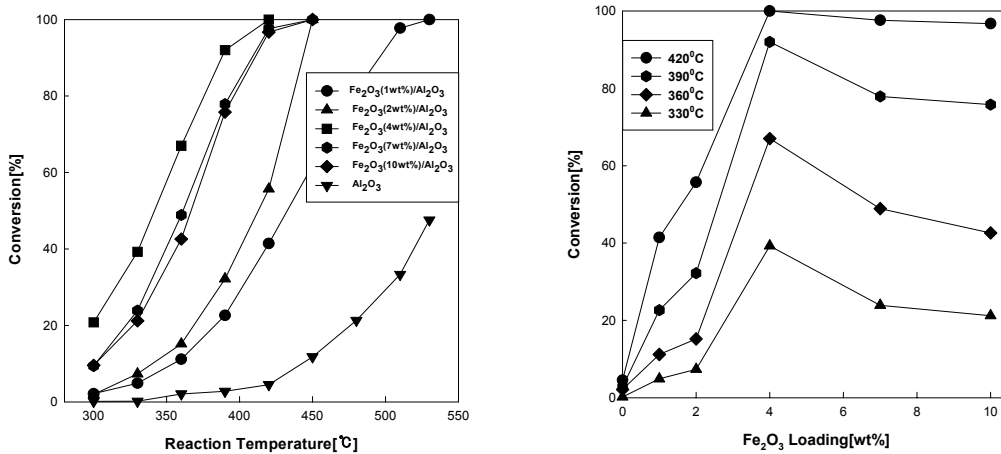


Fig. 7. Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  loading on conversion at various reaction temperatures.

### 3. 귀금속 촉매의 산화활성

귀금속 촉매는 오래 전부터 산화촉매성분으로 잘 알려져 있는데 그 중에서도 백금촉매가 비교적 값이 싸고 산화능력이 우수하여, 자동차 배기가스 정화용 촉매등에 널리 사용되고 있다. 그리고 금은 탄화수소와 같은 화합물과의 친화력이 약하기 때문에 지금까지는 촉매성분으로 사용되지 않았으나, 최근에 고분산 상태로 담지하면  $-70^\circ\text{C}$ 에서도 높은 CO의

산화활성을 나타낸다는 사실이 보고된 이래 여러 반응에 대한 반응특성과 제조법에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그래서 고분산 금 담지 알루미나 촉매를 여러 방법으로 제조하여 제조방법에 따른 활성의 차이를 알아보았다.

그림 8에는 각 촉매에서 얻은 에틸렌의 산화활성을 반응온도의 영향으로 나타내었다. 먼저 0.3g의 촉매를 사용한 경우, 함침법(IP), 공침법(CP), 침착법(DP)의 전화율을 비교하면 침착법의 촉매가 가장 활성이 우수하여 약 300°C에서도 완전히 산화되었다. 그 활성서열은 DP>CP>IP인데, 이는 TEM으로 조사하여 얻은 금 입자의 크기의 서열과 반대이다. 따라서 담지되는 금 입자의 크기가 작을수록 금 입자와 담체와의 계면이 증가하므로 산화활성이 향상되고, 이는 촉매 내에서의 금 입자와 담체사이의 계면이 활성점이라는 사실을 추정할 수 있다. 따라서

이와 같은 방법을 가장 효과적임을 알 수 있다. 또한 활성이 낮은 경우는 활성이 낮을 수 있다. 그러나 알루미나의 미세세향후 좀더 검토할

이와 같은 방법을 가장 효과적임을 알 수 있다. 또한 활성이 낮은 경우는 활성이 낮을 수 있다. 그러나 알루미나의 미세세향후 좀더 검토할

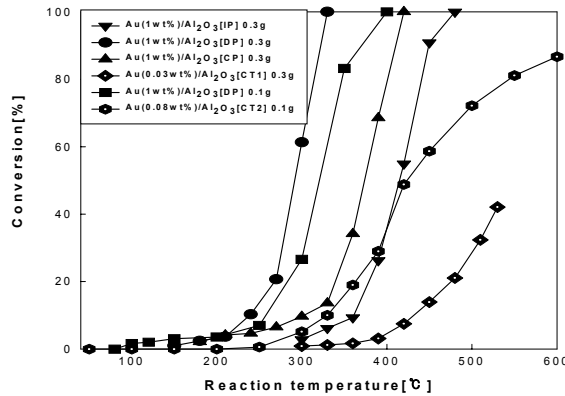


Fig. 8. The activity of gold catalyst prepared by various preparation methods.

산화용 촉매성분으로 알려진 귀금속(Pt, Pd 및 Ru) 촉매와 고분산 담지 금(Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 촉매의 산화활성의 차이를 동일한 반응조건에서 반응온도의 영향으로 조사하여 그림 9에 나타내었다. Pt, Pd 및 Ru 담지 촉매에서 Pd는 저온에서 Pt와 Ru에 비해 활성이 우수하나 고온에서는 세 금속의 경우 모두 유사한 활성을 보였다. 그런데 담체는 다르지만 우수한 활성을 나타낸 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>촉매의 경우는 훨씬 낮은 반응온도 180℃에서도 완전히 산화됨을 보였다.

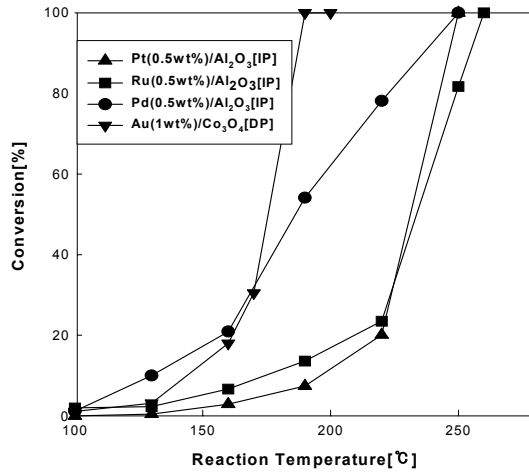


Fig. 9. The activity of ethylene oxidation over various noble metal catalysts.

#### 4. 담체의 영향

본 실험에서 얻은 결과는 향후 honeycomb이나 pellet type의 담체에 담지시켜 사용하여야 하므로, 담체의 화학적, 물리적 특성 및 산화활성을 알아 볼 필요가 있다. 그림 10에는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 하여 같은 방법(DP)으로 제조한 금 촉매의 산화활성을 비교한 것이다. 같은 양의 촉매를 사용한 경우에도 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>담지 금 촉매가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>담지 금 촉매보다 훨씬 높은 활성을 나타내었다. 이는 담체의 산화-환원 기능, 즉 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성열은 -399.1kcal/mol이고 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 생성열은 -196.5kcal/mol라는 차이에서 오는 것으로 생각할 수 있고, 또한 담지촉매의 담체에 따른 산소흡착량이 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매가

더 크다는 사실에서

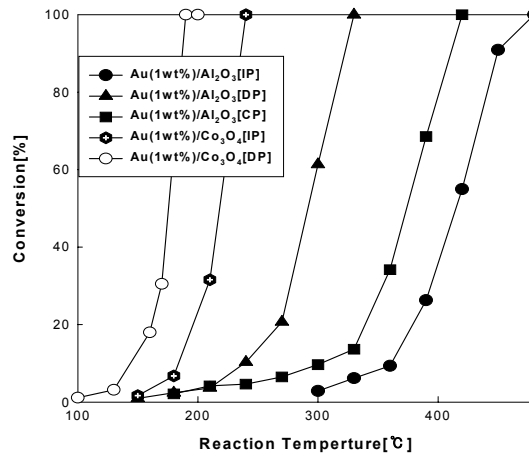


Fig. 10. Effect of reaction temperature on conversion over gold catalyst with different supports.

결과적으로, 이러한 활성의 차이는 담체의 산화-환원 기능에 관여되는 것으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 쉽게 산화, 환원되기 때문에 금 입자와 담체 계면에 존재하는 금 입자에서 해리 흡착된 산소가 쉽게 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 이동하고, 그 산소가 흡착한 에틸렌(또는 중간체)와 쉽게 반응하기 때문으로 생각된다. 그러나 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 고온에서의 열적 안정성과 기계적 강도 등의 문제 때문에 일반적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 주로 사용한다.

##### 5. Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>촉매의 산화활성

앞에서 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매가 가장 우수하지만 침착법으로 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 담지한 고분산 금입자도 유사한 산화활성을 나타냄을 알았다. 그림 11에는 Au 담지율을 달리하여 침착법으로 제조한 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(DP)촉매의 산화활성을 나타내었고, 그림 12에는 여러 반응온도에서 Au 담지율의 전화율에 미치는 영향을 비교한 것이다. Au 담지율이 증가함에 따라 전화율은 1~2wt%에서 최대값을 보이고, 감소하는 경향을 나타내었다. 그래서 최적의 Au 담지율은 1wt%정도임을 알았다.

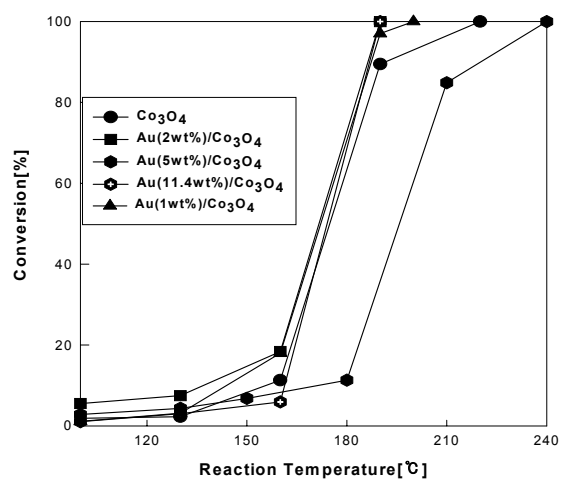


Fig. 11. The oxidation activity of various Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts.

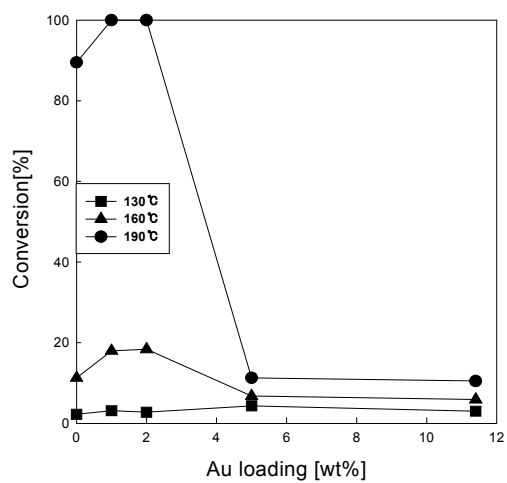


Fig. 12. Effect of Au loading on conversion of ethylene.

## 6. 접촉시간의 영향

에틸렌 산화에 높은 활성을 보인 Au(1wt%)/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(DP) 촉매상에서 처리능력을 알아보기 위하여, 0.3g의 촉매(W)를 사용하고, 에틸렌 유량(F)을 변화시켜 가면서 전환율에 미치는 접촉시간(W/F)의 영향을 조사하여 그림 13에 나타내었다. 접촉시간은 촉매무게를 에틸렌 유량으로 나눈 것으로 에틸렌이 촉매와 접촉하는 시간을 의미한다. 접촉시간이 증가함에 따라 170°C와 190°C에서 모두 전환율이 증가하는 경향을 보였다. 에틸렌은 190°C에서 W/F가 3.7hr · g-cat/mol일 때 완전히 전환되었다. 이 값은 촉매 1g으로 시간당 6L의 양을, 100g으로는 600L의 저장고내 1%농도의 에틸렌을 1시간에 완전히 제거할 수 있음을 의미한다. 그래서 저장고내 에틸렌 제거용 촉매로 활용하기에 충분함을 알 수 있는데, 이는 honeycomb 담지촉매에 대한 실험결과와 같이 다시 논의할 것이다.

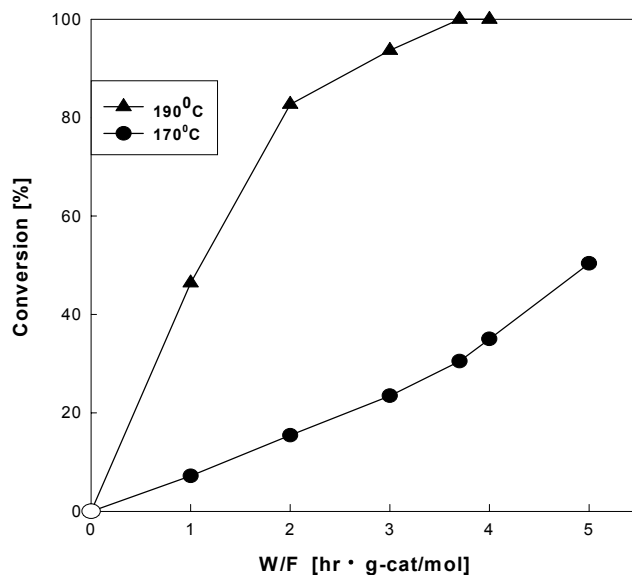


Fig. 13. Effect of contact time(W/F) on conversion over Au(1wt%)/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(DP).

### 7. 금속산화물 촉매에 대한 금입자 첨가효과

금속산화물 촉매 중에서 활성이 가장 우수한 촉매는  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 이었다. 이들 촉매는 값이 싸기 때문에 좀 더 활성을 향상시키면 에틸렌 제거용 촉매로 활용할 수 있다. 그림 14는  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매에 Au를 각각 침착법으로 1wt%되게 담지하여 전환율을 조사한 것이다. 세 촉매 모두 금을 담지하면 활성이 크게 증가하며  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Au}/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 200°C에서도 완전히 산화되는 특성을 보

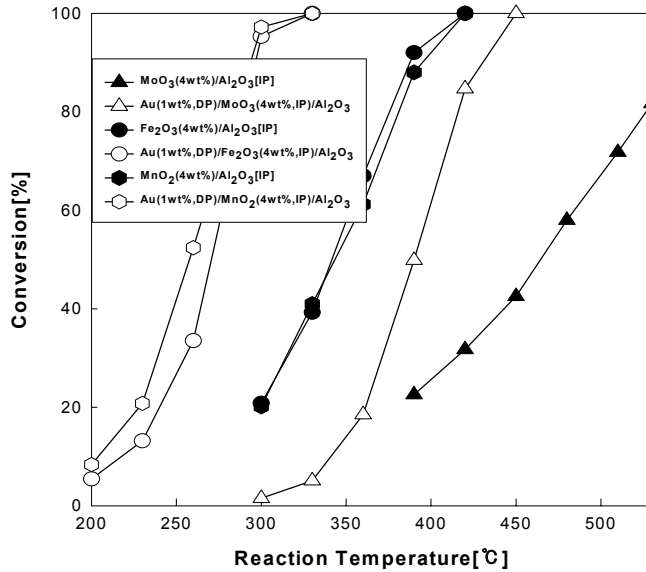


Fig. 14. Effect of Au addition on conversion for  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst.

결과적으로 금 입자는 미립자 상태로 존재하면 에틸렌의 산화활성을 증가시키는 역할을 하고,  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  촉매에서의 높은 활성을 보이는 것도 금의 초미립자에 기인하는 것임을 알 수 있었다. 이상의 결과를 근거로 금 입자의 역할에 관한 메카니즘을 그림 15에 나타내었다. 활성점이라고 알려진 담체와 금입자와의 경계면에서 산소가 해리하고, 그 산소는 금입

자 주변에 흡착된 에틸렌과 쉽게 반응하여 이산화탄소와 물로 전환되는데, 금입자는 산소를 해리하여 담체를 재산화하는 과정을 촉진하는 것으로 생각된다.

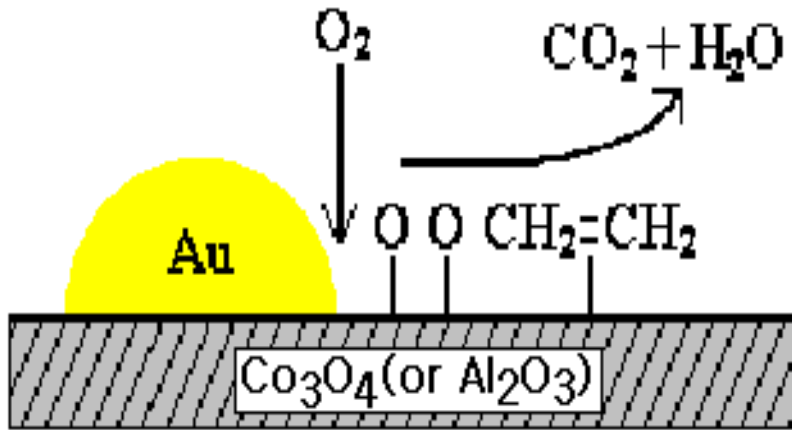


Fig. 15. Conceptual mechanism for highly dispersed supported gold catalyst.

#### 8. 우수 산화활성 촉매계

여기까지 분말형태로 산화활성을 시험한 촉매중에서는 금속산화물은  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매가 가장 우수하였으나, 귀금속 촉매의 활성보다 낮았다. 귀금속 촉매 중에서는  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매와 침착법으로 제조한  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  촉매가 활성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

#### 9. Monolith(M)형 honeycomb 담지촉매의 산화활성

우수한 산화활성을 나타낸  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매와  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 honeycomb이나 pellet type의 알루미나로 제조하여야 하는데, 알루미나의 경우는 금속성분을 내부까지 균일하게 담지시키는 것이 어렵고, 실용화시 처리량이 많다는 점을 고려하면 monolith형 honeycomb에 담지하는 것이 훨씬 유리한 것으로 생각되었다.

$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}$ 에 금을 담지할 때 환원제를 사용하지 않은 함침법(IP)과 환원제를 사용한 침착법(DP)으로 제조한  $\text{Au}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}$  촉매를 TEM으로 관찰하여 그림 16에 나타



내었다. 함침법으로 얻은 촉매의 금입자는 100~200Å 정도로 크게 존재하였으나, 환원제를 이용한 침착법으로 제조하면 금입자는 균일하게 고분산 상태로 분포되어 있고, 평균 입자의 크기는 50~60Å로 분말촉매의 경우와 유사하게 담지되어 있음을 알았다. 그래서 분말상태와 같이 금입자가 에틸렌의 완전산화에 충분한 역할을 할 것으로 기대할 수 있다.

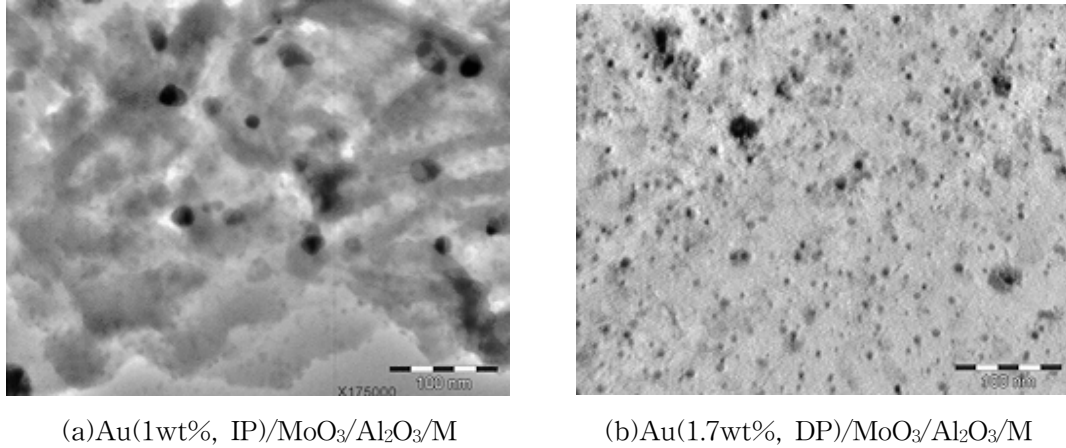


Fig. 16. TEM photographs for Au(IP)/MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M and Au(DP)/MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M.

이상에서 우수한 활성을 나타낸 촉매성분(촉매계)인, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 honeycomb형 monolith(M)에 담지하여 에틸렌 산화활성을 조사하였다. Fig. 17에는 이들의 활성과 재생촉매의 활성을 비교하여 나타내었다. 사용한 honeycomb의 무게는 1.4±0.1g이었다. 가장 우수한 활성을 나타낸 촉매는 재생촉매이었고, 0.5wt%로 담지한 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 촉매의 활성이 그 다음이었다. 백금촉매는 담지율을 1wt%까지 높이면 재생촉매보다 우수할 수 있으나 백금성분이 비싸다는 경제성 문제가 있다. 그리고 담지율 1wt%의 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M도 우수하게 나타났는데, 금의 담지율을 2wt% 정도로 높이면 보다 활성이 향상될 것으로 생각된다. 그런데 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M촉매는 활성이 매우 낮았다. 이것은 monolith에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담지하고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담지할 때 철 질산염 용액중으로 먼저 담지된 알루미나 성분이 용해되었기 때문으로, 담지방법을 개발하거나, 알루미나 없이 직접 monolith에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담지한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M가 유리하게 되어 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M촉매와 적어도 유사한 활성이 얻어질 것으로 생각된다. 결과적으로 honeycomb형 촉매의 활성조사에서 재생

촉매, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 및 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M가 hybrid 시스템에 적용할 촉매로 가장 적합하고, 차선의 촉매계로는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 및 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M촉매의 순 안 수 인었다

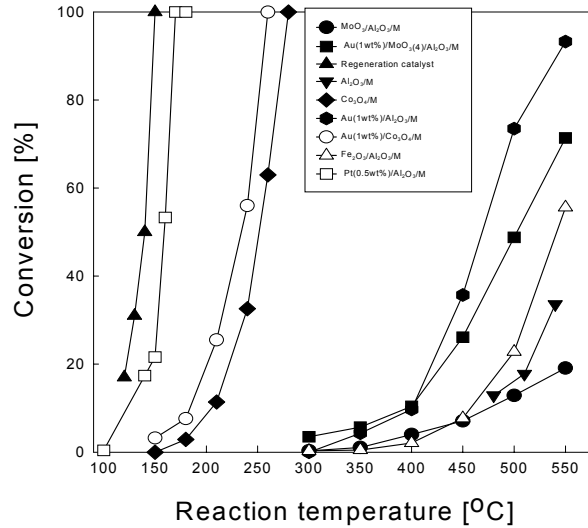


Fig. 17. Effect of reaction temperature on conversion over various honeycomb type catalysts.

가장 우수한 활성을 나타내어 150°C에서 완전산화를 일으킨 재생촉매상에서 에틸렌 농도변화 실험을 수행하였다. Honeycomb형 촉매의 무게는 9.8g이었다. 그림 18은 에틸렌의 농도를 공기로 희석하면서 70, 80 및 100°C의 반응온도에서 전환율을 조사한 것이다.

촉매에 의한 에틸렌 산화제거시 유입 유량에 대한 처리능력을 알아보기 위하여, 재생촉매(9.8g)상에서의 접촉시간(W/F)의 영향을 조사한 결과를 그림 19에 나타내었다. 촉매는 300°C에서 공기로 1시간 전처리하여, 반응온도 100°C와 120°C에서 활성을 비교하였다. 반응온도가 100°C인 경우에는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>유량이 약 30cc/min에서, 반응온도가 120°C일 때는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 유량이 약 80cc/min에서 완전산화가 일어남을 보였다. 따라서 100g정도의 honeycomb 촉매를 사용한 경우, 완전산화가 가능한 유량으로 환산하여 보면, 반응온도 100°C에서는 약

18.4L/hr까지, 반응온도 120°C에서는 약 50L/hr까지 완전제거 가능함을 알 수 있었다.

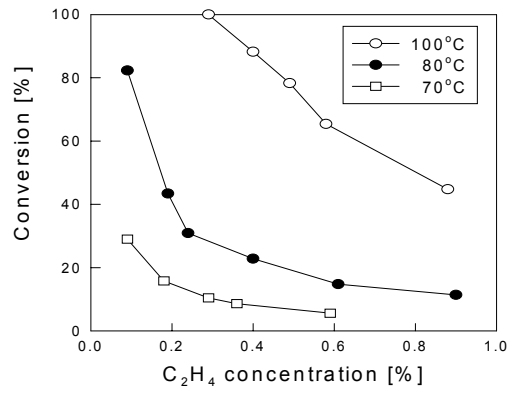


Fig. 18. Effect of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> concentration on conversion at 70, 80, and 100°C.

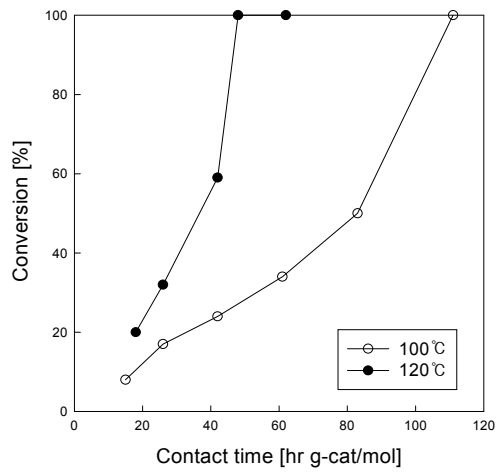


Fig. 19. Effect of contact time on conversion at 100 and 120°C.

#### 제 4 절 결 론

흡·탈착-촉매산화법을 이용하는 hybrid 시스템에 사용하기 위한 촉매는, 크게 압력강하를 일으키지 않고, 빠른 유입속도에서도 효율적으로 에틸렌을 처리할 수 있어야 한다. 이러한 이유 때문에 pellet형 보다는 honeycomb형이 유리하다고 생각되어, monolith에 담지된 촉매의 산화활성을 조사한 결과 재생촉매, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M, Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M촉매가 우수하고, 다음에 고려해 볼 대상의 촉매계로는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M 및 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M촉매임을 알았다. 이 중에서 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M과 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M 촉매는 촉매성분의 가격이 비싸고, 실용화시에 honeycomb형으로 대량 제조할 수 있는 방법의 개발이 요구된다. 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M촉매나 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M촉매는 촉매성분의 가격은 저렴하나 제조방법의 개발이 요구되고 다른 촉매에 비하여 활성이 낮다는 단점이 있다. 그러나 재생촉매는 활성이 우수할 뿐 아니라 새로운 제조방법의 개발이 필요없고, 적절한 주행거리(적어도 150,000km 이하)를 수집하여 300℃의 공기기류로 처리하면 활성이 재생되어 활용할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 향후 흡착-촉매산화에 의한 hybrid 시스템에는 재생촉매를 주로 적용하고, 성능 비교를 위하여 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M과 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/M 촉매를 사용할 수 있음을 알았다. 사용할 촉매의 양은, 이미 처리가능한 성능(100g당 100℃에서 약 18.4L/hr, 120℃에서 약 50L/hr)이 밝혀졌으므로, 설계한 hybrid 제어 시스템의 촉매 설치부분의 크기에 적합하게 monolith를 잘라 사용하고, 다음 제 3 장에서 수행할 hybrid 시스템의 운전조건에 적합하게 조정할 수 있을 것으로 생각된다.

### 제 3 장 각종 흡착제의 에틸렌 흡착특성

#### 제 1 절 서 언

에틸렌은 1개의 이중결합을 가지고 있는 화합물로 에틸렌이 흡착하려면 전자가 부족한 흡착자리가 필요하다. 그리고 흡착이 너무 강하면 가열할 때 탈착이 쉽게 일어나지 않으므로 적절한 흡착 및 탈착특성을 자지는 흡착제가 요구된다. 지금까지 알려진 흡착특성과 경제성 등을 고려하여 본 연구의 에틸렌 흡착제로 적용할 수 있다고 생각되는 재료를, 제올라이트, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 양이온교환수지, 정제 활성탄, 초산처리 활성탄, NaOH 침착활성탄과 TEDA(tetraethylenediamine) 침착활성탄으로 선정하고, 그들의 화학적 조성 등과 비표면적을 표 8에 정리하였다.

표 8. Selected promising adsorbent and their specific surface areas

Adsorbent		Chemical property	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	Remarks
Zeolite	Z-Y5.6	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :5.6	870	Powder
	Z-HY4.8	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :5.2	663	"
	Z-HM15(2)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :15	440	"
	MCM41	-	800~1000	"
	MCM48	-	"	"
Silica	SIO-4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :6.6ppm	347	Sphere
Alumina	ALO-4	SiO <sub>2</sub> :0.01%	177	"
Silica-alumina	SAL-2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :13.75wt%	560	"
Cation exchange resin	Amberlite	-	-	"
Activated carbon(AC)	AC	Coconut shell	900	8/16mesh
	Purified AC	"	873	"
	AA <sup>*1</sup> /AC	"	894	"
	NA <sup>*2</sup> /AC	"	636	"
	TEDA <sup>*3</sup> /AC	"	-	"

\*1 AA:Acetic acid, \*2 NA:Nitric acid, \*3 TEDA:Tetraethylenediamine

본 장에서는 에틸렌의 흡·탈착-축매산화 시스템에 장착하기 위하여, 에틸렌의 흡착과 탈착 특성을 조사함으로써 저농도로 존재하는 에틸렌을 효과적으로 흡착하고 저온으로 가열하여도 쉽게 탈착할 수 있는 흡착제를 탐색하였다.

## 제 2 절 연구수행내용 및 방법

### 1. 흡착재료 및 비표면적 측정

흡착제로 선정된 제올라이트, 실리카, 알루미늄 및 실리카-알루미늄은 일본촉매학회에서 제공받은 일본참조촉매(Japanese Reference Catalyst)이었다. 제올라이트의 한 종류인 MCM-41과 MCM-48은 합성한 후, 120°C에서 부터 530°C까지 약 8시간에 걸쳐 소성하여 사용하였다. 양이온교환수지는 IR-120(동양화학)을 사용하였다.

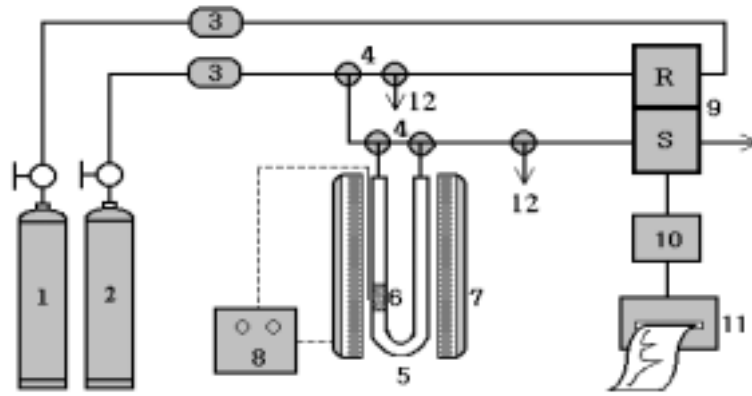
활성탄(AC, 900m<sup>2</sup>/g)은 야자각을 원료로 한 (주)삼천리사 제품이었다. 먼저, 정제 활성탄(Purified AC)은 물중탕에서 증류수로 12시간동안 가열하고, 110°C의 오븐에서 건조하는 방법으로 제조하였다. 초산, NaOH 및 TEDA 침착활성탄은, 각각 5%의 용액에 정제 활성탄을 침적시켜 실온의 rotary evaporator에서 1시간동안 교반한 후, 70°C에서 배기하면서 증발시키고 80°C의 오븐에서 24시간동안 건조시켜 얻었다. 활성탄의 BET 비표면적은 비표면적 및 세공분포 측정기(AVSA, ASAP 2000, Micrometrics사, USA)를 사용하여 측정하였다. 정제한 활성탄과 표면을 개질한 활성탄의 비표면적은 원래의 활성탄과 거의 유사한 값을 가졌으나, NA/AC는 고체의 침착으로 인하여 micropore의 소실로 비표면적이 감소함을 알았다.

정제한 활성탄과 활성탄의 표면을 개질하기 위하여 초산으로 처리한 활성탄의 비표면적은 표 8에 나타낸 바와 같이 원래의 활성탄과 거의 유사한 값을 가졌다.

### 2. 흡·탈착 실험장치 및 방법

기상의 흡착량의 측정에는 일반적으로 부피법이나 중량법이 이용되고, 금속이나 금속산화물에 대한 화학적 흡착은 흡착물질의 pulse를 도입하여 측정하는 경우가 있다. 그런데,

본 연구에서는 두 가지의 방법, 즉 일반적인 pulse법과 고안한 유통법으로 흡착 및 탈착특성을 조사하였다. 그림 20에는 열전도도검출기(TCD, thermal conductivity detector)에 의해 에틸렌의 흡착량 변화가 연속적으로 검출될 수 있도록 조립한 연속 유통식 장치이다. Pulse식 장치는 이 유통식 장치를 변형하여 사용하였다.



- |                         |   |
|-------------------------|---|
| 1. Helium cylinder      | 2. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> cylinder |
| 3. Mass flow controller | 4. Three-way valve                        |
| 5. Adsorption tube      | 6. Adsorbent                              |
| 7. Electric furnace     | 8. Temperature controller                 |
| 9. TCD cell             | 10. Amplifier                             |
| 11. Recorder            | 12. vent                                  |

Fig. 20. Schematic apparatus for measuring amount of ethylene adsorbed.

흡착실험에 사용한 흡착관은 그림 21과 같은 U자형 stainless steel제로 내경은 6mm이었다. 흡착제의 고정을 위해 먼저 glass wool을 채우고 그 위에 흡착제를 충전시킨 다음 그 위에 다시 glass wool을 넣었다. 전처리온도나 흡착온도는 thermocouple(Al-Cr)을 충전된 흡착제 층의 중앙부에 위치하도록 하여 온도제어기로 조절하였다. 흡착관에 충전된 흡

착제는 일정한 유속으로 헬륨을 통과시키면서, 100℃에서 1시간동안 전처리를 하고, 장치 내 각 부분들이 정상상태에 도달한 후 실험하였다.

Pulse법에 의한 흡착 및 탈착특성 조사에서는 각각의 흡착제는 100℃에서 1시간동안 전처리한 후 실온으로 냉각시켰다. 사용한 흡착제의 양은 활성탄과 제올라이트는 0.1g, 그 외의 흡착제는 0.3g이었다. Carrier gas로 사용한 헬륨은 흡착관의 상부로부터 보냈는데, 유량은 10, 20, 30 및 40cc/min으로 변화시키면서 실험하였다. 에틸렌(1mol%, bal. He)은 six-way valve를 사용하여 주입시켰는데, 에틸렌의 1회 펄스량은 2.82cc이었다. TCD의 온도는 100℃로 하고 current는 80mA이었다.

유통식에서도 carrier gas로 헬륨가스를 사용하였고, mass flow controller(MFC)를 이용하여 36.8cc/min으로 조절하여 TCD를 안정화시킨 다음, 에틸렌 가스(1%, bal. He)로 전환하여 흡착시키면서 흡착하지 않은 에틸렌을 연속적으로 기록하여 흡착량을 계산하였다. 흡착제의 양은 활성탄의 경우는 1.5g이었으나, Z-Y5.6는 0.5g을 사용하였다. 각 흡착제는 pulse법에서와 같이 100℃에서 1시간동안 헬륨으로 전처리한 후 실온으로 냉각시켜 흡착시켰다. 재흡착은 헬륨으로 전환하여 실온에서 1시간 탈착시킨 후 같은 방법으로 수행하였다. 에틸렌의 유량은 34.8cc/min이었고, recorder의 chart speed는 1mm/min로 하였다. TCD의 온도는 100℃로 하고 bridge current는 80mA이었다. 흡착량은 잘라 무게달기 (cutting and weighing)법으로 구하였다.

### 제 3 절 연구결과 및 고찰

#### 1. Pulse법에 의한 에틸렌 흡착 및 탈착 특성

흡착관에 선정된 각종 흡착제를 충전시키고 100℃에서 전처리한 후, 헬륨의 유량을 각각 10, 20, 30 및 40cc/min로 변화시켜 각각의 흡착제가 어느 정도의 흡착력 또는 흡착량을 나타내는지 측정하여 보았다. 그러나 흡착량이 매우 적어 통상적인 유·무기 화합물과 같이 그 흡착량을 얻을 수 없었다. 즉 주입한 에틸렌은 헬륨과 같이 곧 탈착되어 나옴을 알 수 있었다. 그런데 탈착되는 피크의 형태와 탈착되는 양에 해당하는 피크의 면적이 흡착제의 종류에 따라 크게 달랐다.



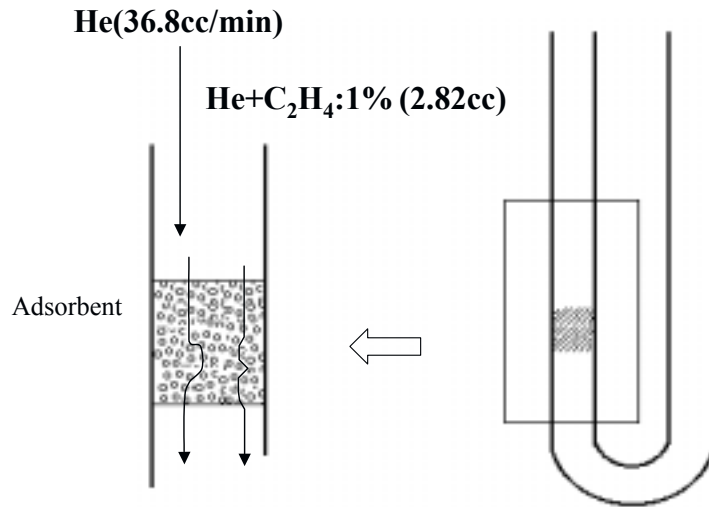


Fig. 21. The details of U-type tube for ethylene adsorption.

그림 22~31에는 여러 carrier gas의 유량에서 retention time에 따라 에틸렌이 흡착되지 않고 통과한 양을 TCD에서 얻은 signal을 나타내었다. Y-제올라이트인 Z-Y5.6(Fig. 3)은 처음에는 많은 흡착량을 보이긴 하지만 다음에 하나의 피크가 더 나타나, 두개의 피크로 분리됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 헬륨의 유량이 증가함에 따라 retention time이 짧아지면서 유사하게 나타났다. 그래서 첫 번째 peak는 흡착관 내에 충전된 Z-Y5.6에 에틸렌이 흡착되지 않고 헬륨과 함께 바로 통과하는 양이며, 두 번째 peak는 에틸렌이 Z-Y5.6에 약하게 흡착하므로 흡착과 탈착을 거듭하면서 나오는 양에 해당하는 것으로 생각할 수 있다.

그런데, Z-HY4.8은 Z-Y5.6과 같이 뚜렷하게는 분리되지 않고, 흡착하였다가 탈착되는 피크와 거의 겹치게 나타났다. Z-HM15(2)은 두개의 피크로는 분리되지 않지만 broad하게 나타남을 보여 흡착력이 Z-HY4.8이나 Z-Y5.6보다 약함을 알 수 있다.

그리고, MCM41, MCM48, SIO-4과 ALO-4은 앞의 제올라이트와는 다르게 broadening 현상도 없이 모든 유량에서 retention time이나 피크의 높이(또는 면적)가 거의 유사하게

나타나 거의 흡착하지 않음을 알 수 있고, 이들 보다 SAH-2의 피크의 retention time이 약간 길고 broad함을 보여 흡착력이 약간 강함을 알았다. 그리고 cation exchange resin(양이온교환수지)은 retention time이 훨씬 짧아 가장 흡착력이 약한 것으로 생각되었다. 그러나 정제 활성탄(purified AC)의 경우는 다른 흡착제에 비해 피크의 면적이 매우 적고 두개의 피크로도 분리되지 않았다. 물론 흡착된 에틸렌이 TCD에 감지되지 않을 정도로 서서히 탈착될 가능성은 배제할 수 없다. 그래서 정제활성탄이 다른 흡착제에 비해 가장 많은 흡착량과 높은 흡착력을 보임을 알 수 있다. 따라서 흡착량을 정량화할 수는 없지만, 흡착력의 순서는 정제 활성탄>Z-Y5.6>Z-HY4.8>Z-HM15(2)>SAH-2>MCM41≐MCM48≐SIO-4≐ALO-4>양이온교환수지 순으로 나타났다. 그래서 흡착량을 정량적으로 측정하기 위하여 유통식 흡착장치를 고안하여 사용하였다.

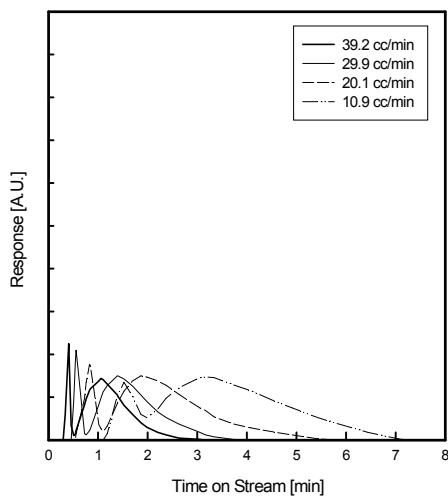


Fig. 22. Response for ethylene pulse at various flow rates on Z-Y5.6(0.1g).

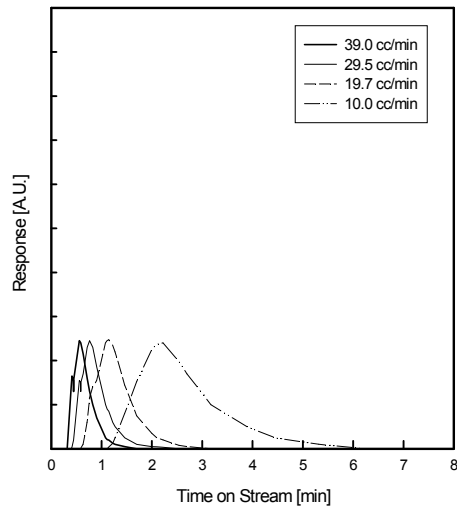


Fig. 23. Response for ethylene pulse at various flow rates on Z-HY4.8(0.1g).

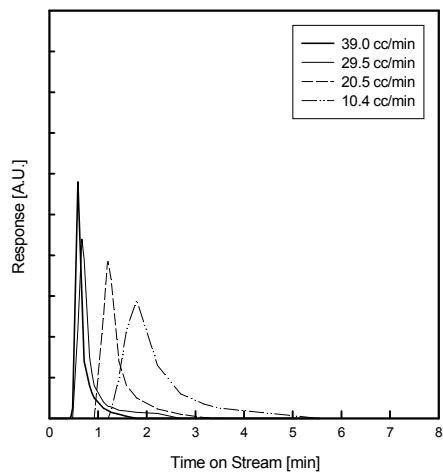


Fig. 24. Response for ethylene pulse at various flow rates on Z-HM15(2)(0.1g).

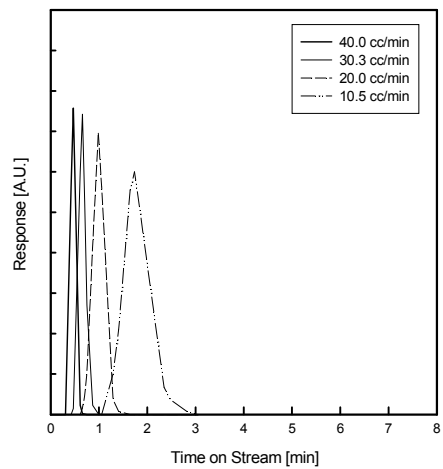


Fig. 25. Response for ethylene pulse at various flow rates on MCM41(0.1g).

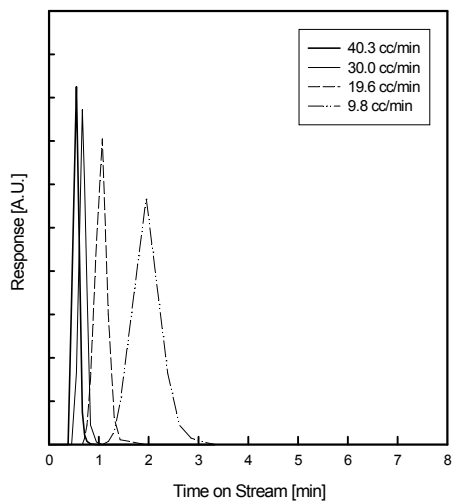


Fig. 26. Response for ethylene pulse at various flow rates on MCM48(0.1g).

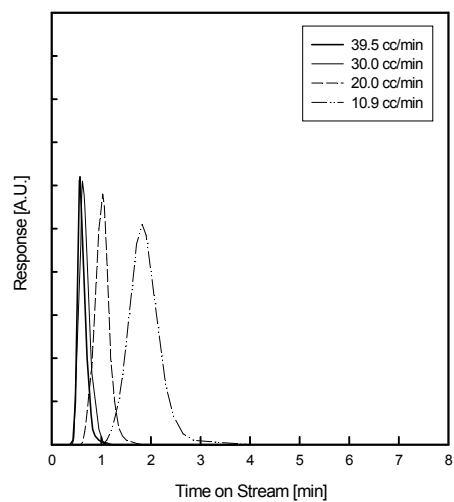


Fig. 27. Response for ethylene pulse at various flow rates on ALO-4(0.3g).

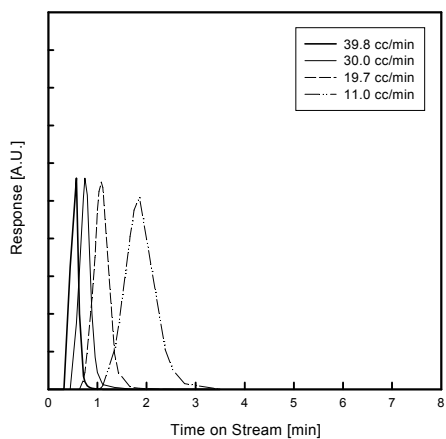


Fig. 28. Response for ethylene pulse at various flow rates on SIO-4(0.3g).

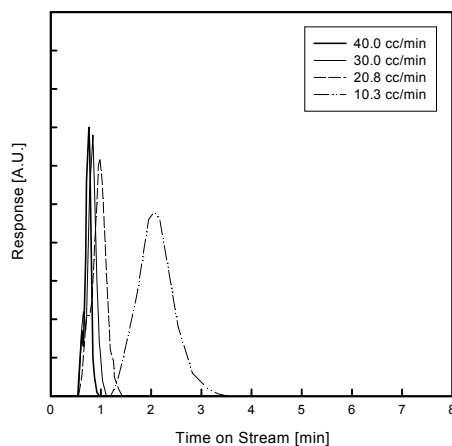


Fig. 29. Response for ethylene pulse at various flow rates on SAH-2(0.3g).

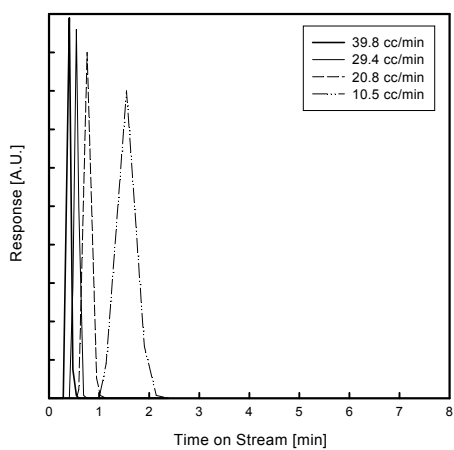


Fig. 30. Response for ethylene pulse at various flow rates on cation exchange resin(0.3g).

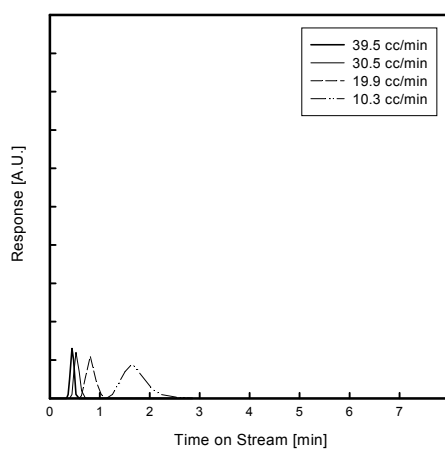


Fig. 31. Response for ethylene pulse at various flow rates on purified activated carbon(0.1g).

## 2. 유통법에 의한 에틸렌 흡착 및 탈착 특성

유통식 흡착장치에서 흡착제를 전처리한 다음, 흡착관을 bypass하여 헬륨을 보내면 TCD signal이 baseline을 따라가는데, 에틸렌을 보내면 그 signal이 위로 변화하면서 변화 없이 진행한다. 그때 에틸렌의 흐름을 흡착관으로 보내면 다시 baseline으로 되돌아간다. 이것은 에틸렌이 모두 흡착하고 헬륨만이 흐르기 때문이며 포화에 이르면 에틸렌이 흐르던 signal 상태로 서서히 옮겨간다.

Pulse법에서 비교적 우수한 흡착력을 가지는 것으로 나타난 흡착제, 즉 Z-Y5.6, 정제 활성탄(purified AC)에 대한 에틸렌의 흡착량을 조사하였다. 또 비교를 위하여 정제하지 않은 활성탄(AC), 초산처리 활성탄(AA/AC), NaOH 처리활성탄(NA/AC)과 TEDA/AC에 대하여도 전처리 후 흡착특성과 25°C에서 탈착시킨 후 재흡착 특성을 각각 조사하여 그림 32~37에 나타내었다. 사용한 활성탄 종류의 양은 1.5g이었고, Z-Y5.6의 무게는 0.5g이었다. 에틸렌의 유량은 34.8cc/min이었다.

대부분의 흡착제에서 유사한 pattern을 보이고, 처음의 흡착 pattern과 탈착후 재흡착 pattern이 거의 유사함을 보였다. 그래서 에틸렌은 pulse법에서 나타난 바와 같이 활성탄 표면에 강한 흡착력을 나타내지 못하고, 에틸렌이 존재하지 않은 상태에서 쉽게 탈착됨을 알 수 있었다. 귀금속과 같은 촉매상에서는 에틸렌의 이중결합에 존재하는 전자를 제공함으로써 카르보늄 이온이나 착체를 형성하면서 화학결합을 한다. 그런데 활성탄 표면에는 화학결합을 할 수 있는 관능기가 많지 않아 강한 흡착을 하지 못하고, 표면에너지에 의하여 반 데르 바알스 힘 정도로 약하게 흡착하므로 쉽게 탈착된 것으로 생각할 수 있다.

유통식 방법으로 얻은 TCD signal로부터 흡착량은 포화에 이르는 시간까지 흐른 에틸렌의 총량을 기준으로 하여 면적의 비로 계산할 수 있다. 실제로 흡착량은 해당하는 부분을 잘라서 무게를 측정하는 방법(cutting and weighing)으로 계산하였다. 포화에 이른 다음 헬륨만을 흘려 보내면서 25°C에서 탈착시킨 후 같은 방법으로 재흡착량을 측정하였다. 그래서 비가역 흡착량은 처음의 흡착량에서 탈착후 흡착량을 빼면 얻어진다.

이와 같이 계산한 흡착량을, 흡착제별로 표 9에 정리하였다. 먼저 NA/AC에는 비가역 흡착이 존재하지 않았는데 에틸렌의 이중결합에 존재하는 전자와 NaOH의 친화력 부족으로 생각할 수 있다. 여러 활성탄에서 처음의 흡착량은 거의 유사하나, 비가역 흡착량은 정제 활성탄의 경우가 가장 많이 나타났다. 그러나 이 경우는 에틸렌이 전혀 존재하지 않은 헬륨 분위기에서 얻은 값이므로, 에틸렌이 저농도로 존재하는 실제 저장고에 적용하면 그 보다 더 많은 에틸렌이 흡착할 것으로 기대할 수 있다.

결과적으로, pulse법에서나 유통법에서 얻은 실험결과에서 경제 활성탄이 에틸렌의 흡·탈착-축매산화에 의한 hybrid 제어 시스템의 에틸렌 흡착제로 가장 적합함을 알 수 있었다.

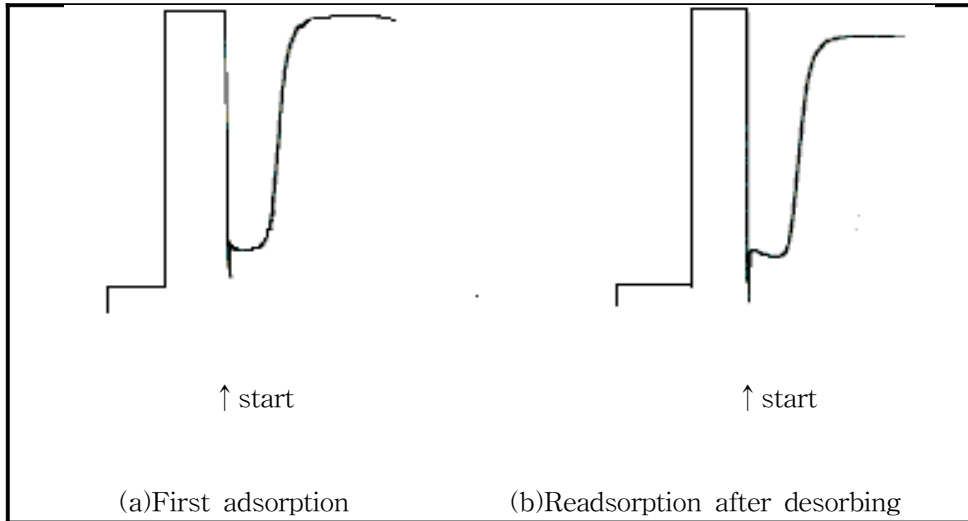


Fig. 32. Response of first adsorption and readsorption after desorbing for Z-Y5.6.

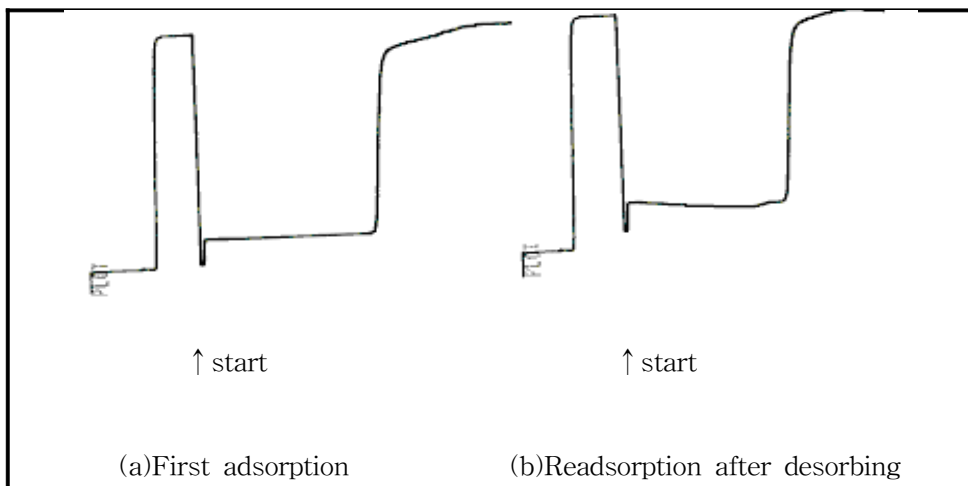


Fig. 33. Response of first adsorption and readsorption after desorbing for AC.

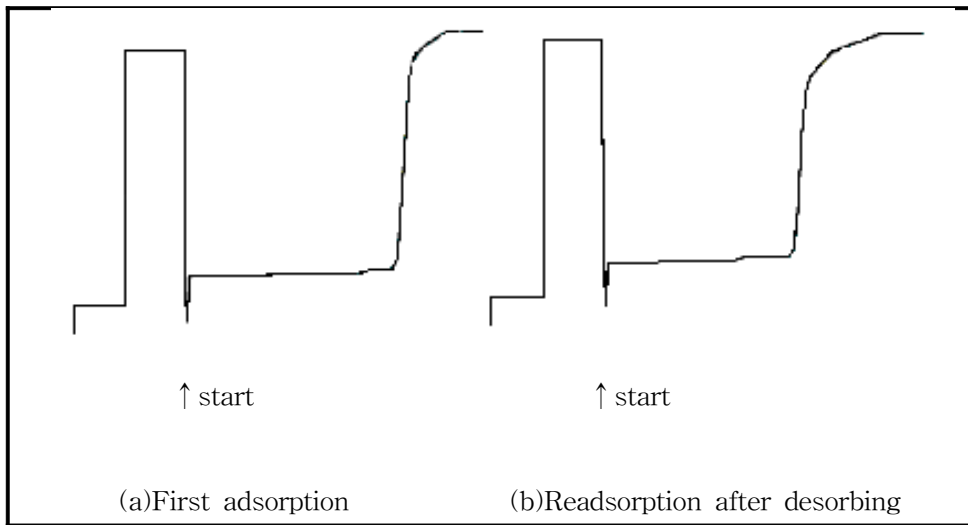


Fig. 34. Response of first adsorption and readsorption after desorbing for purified AC.

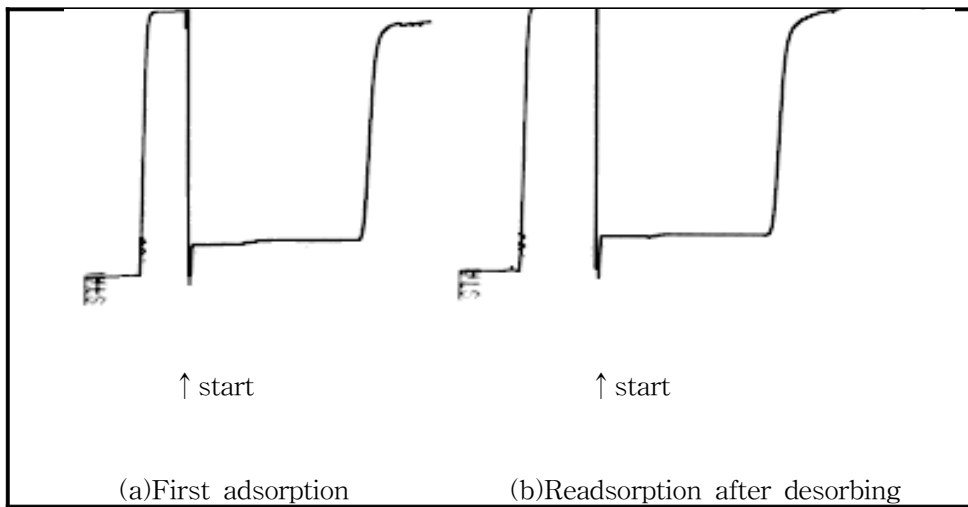


Fig. 35. Response of first adsorption and readsorption after desorbing for AA/AC.

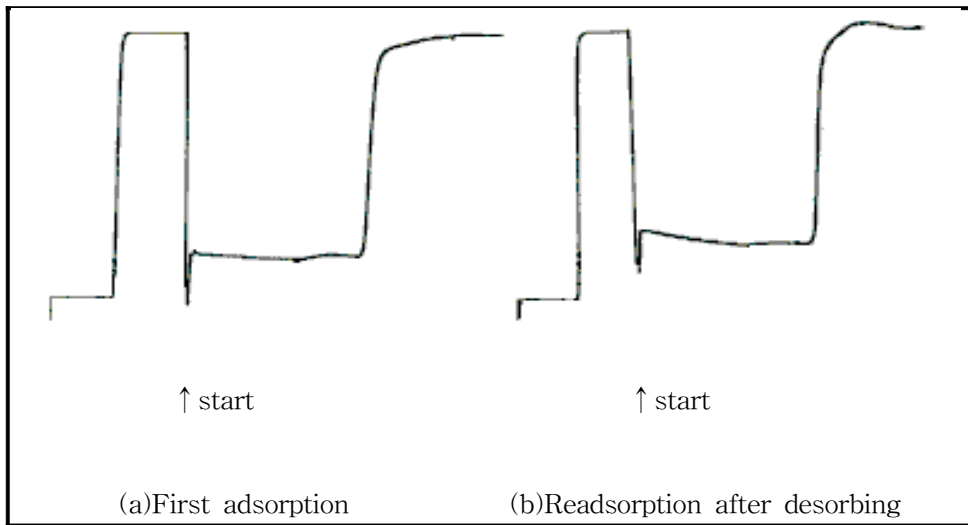


Fig. 36. Response of first adsorption and readsorption after desorbing for NA/AC.

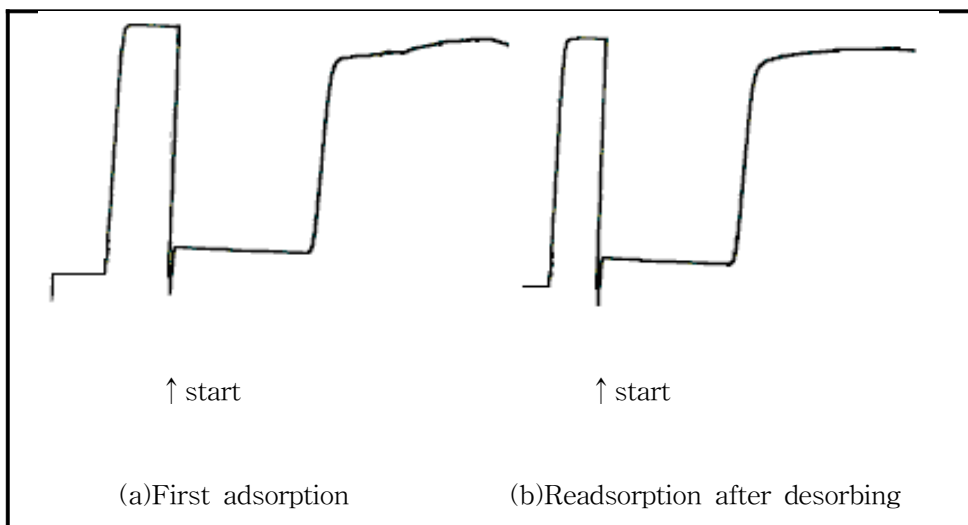


Fig. 37. Response of first adsorption and readsorption after desorbing for TEDA/AC.



Table 9. Amount of ethylene adsorbed on various adsorbents at 25°C

Adsorbents	Amount of C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> adsorbed (mol/g)		Amount of irreversibly C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> adsorbed(mol/g)	Saturation time in first adsorption (min)
	First adsorption	Readsorption after desorbing at 25°C		
Z-Y5.6	0.045	0.044	0.001	22
AC	0.058	0.053	0.005	92
Purified AC	0.068	0.059	0.009	72
AA/AC	0.052	0.051	0.001	58
NA/AC	0.054	0.054	0	78
TEDA/AC	0.049	0.046	0.003	90

나아가서, 실제로 적용할 시험기에서 많은 양의 정제 활성탄을 사용할 경우, 에틸렌(1mol%)이 포화에 이르는데 소요되는 시간을 추정하여 보았다. 앞의 실험에서 정제 활성탄 1.5g을 사용한 경우, 포화에 도달한 시간은 약 72min이었다. 에틸렌의 유량을 고려하면 포화에는 1670.4cc/g이 필요하게 된다.

이 값을 기준으로 하여, 흡·탈착-촉매산화 hybrid 시스템을 제작하여 사용할 정제 활성탄(28g)에 대한 에틸렌의 포화시간을 추정하여 보았다. 지금까지 사용한 에틸렌의 농도는 1mol%이었다. 실제의 저장고내의 에틸렌 농도는 그 보다 낮으므로, 0.05mol%(500ppm)의 농도와 도입할 유량에 대하여도 추정하여 표 10에 나타내었다. 물론 이론적으로는 농도가 줄면 비례적으로 포화시간은 증가할 것이다. 이 추정 결과는 실제로 확인할 예정이다. 결과적으로, 저장고 내의 농도가 약 500ppm이고, 정제 활성탄 28g을 사용하고, 저장고 내에서 흡입하는 유량을 800cc/min으로 하면 포화되는 시간은 약 19시간이므로, 19시간마다 흡착제 부분 앞에 놓인 열선에 전류를 보내 에틸렌을 탈착시켜 촉매상에서 산화, 제거하여야 한다. Hybrid 시스템에는 제 2 장의 연구에서 얻은 결과에 따라 재생촉매 또는 비교적 저온에서 높은 에틸렌 산화활성을 나타낸 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 monolith 형태로 담지한 촉매가 적용될 수 있다.

Table 10. Estimation time to saturation with various flow rates  
and ethylene concentrations

Concentration of C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%)	Flow rate of C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (cc/min)	Estimation time to saturation(hr)
1(10,000ppm)	100	7.8
	200	3.9
	400	1.9
	600	1.3
	800	1.0
0.05(500ppm)	100	156
	200	78
	400	38
	600	26
	800	19

Basis of AC : 28g

## 제 4 절 결 론

에틸렌의 흡·탈착-촉매산화에 의한 hybrid 제어 시스템에 사용할 흡착제 개발을 위하여, 여러 종류의 흡착제에 대한 에틸렌의 흡착과 탈착 특성을 조사하였다. 흡착제로는 제올라이트, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 이온교환수지 및 여러 종류의 침착활성탄을 사용하였다. 에틸렌의 흡·탈착 특성은 pulse법과 유통법으로 조사하였다.

Pulse법으로 흡착 및 탈착 특성을 조사한 결과, 흡착력의 순서는 정제활성탄 >Z-Y5.6>Z-HY4.8>Z-HM15(2)>SAH-2>MCM41≒MCM48≒SIO-4≒ALO-4>양이온교환수지 순으로 나타났다. 유통법으로 흡착량을 정량적으로 측정된 결과, 활성탄에서 흡착량이 많았다. 여러 활성탄에서 처음의 흡착량은 거의 유사하나, 비가역 흡착량은 정제활성탄의 경우가 가장 많게 나타났다. 그러나 이 비가역 흡착량은 에틸렌이 전혀 존재하지 않은

헬륨 분위기에서 얻은 값이므로, 에틸렌이 저농도로 존재하는 실제 저장고에 적용하면 그보다 더 많은 에틸렌이 흡착할 것으로 기대할 수 있다. Pulse법과 유통법에서 얻은 에틸렌 흡착실험 결과에서 정제활성탄이 에틸렌의 흡·탈착-축매산화에 의한 hybrid 제어 시스템의 에틸렌 흡착제로 가장 적합함을 알 수 있었다. 그리고 에틸렌 흡착량으로부터 저장고내의 에틸렌의 농도와 흡입유량 등의 변화에 따른 정제활성탄의 포화시간, 즉 가열할 시간간격을 추정할 수 있었다.

## 제 4 장 에틸렌 제어를 위한 hybrid 시스템

### 제 1 절 서 언

제 2 장과 제 3 장에서 얻은 연구결과에 따라 에틸렌의 흡·탈착-촉매산화에 의한 hybrid 제어 시스템에 사용할 흡착제와 촉매는 각각 정제 활성탄과 monolith 형태의 재생 촉매 또는 저장고와 담지 금속촉매가 가장 적합함을 알았다. 그래서 이 흡착제와 촉매가 장착 가능한 hybrid 제어 시스템을 설계하고, 에틸렌을 함유한 공기를 순환시킬 수 있고 시스템에 전기를 도입하여 열을 가할 수 있도록 제작하였다. 따라서 본 장에서는 이 시스템으로의 흡입부와 시스템에서의 배출부를 유통식 장치에 부착하여 시스템의 각종 파라미터를 변화시켜 가면서 그 에틸렌의 흡·탈착 성능 및 촉매산화 성능에 미치는 영향을 조사하였다.

### 제 2 절 연구수행방법 및 내용

#### 1. 흡·탈착-촉매산화법을 혼용한 hybrid 시스템 설계 및 제작

먼저 hybrid 제어 시스템은 흡입부, 가열부, 흡착제, 촉매충진부 및 전기적 제어기로 구성되게 설계하였다. 그림 38은 설계한 소형 시스템의 구조와 dimension을 나타낸 것이다. 각 부분은 분리가 가능하도록 나사로 되어 있어 촉매와 흡착제의 충전이 가능하다. 그림 39에는 각 부분의 상세한 구조를 나타낸 그림이다. 가열부에서는 니크롬선을 사용하여 가열하였는데, 니크롬선은 raschig ring과 고온용 packing을 이용하여 단전시켰다. 니크롬선의 저항은 약  $24\Omega$ 으로 하였다. 가열부, 흡착제 및 촉매의 충전부분은 고온용 packing을 넣어 암나사로 연결하고, 충전할 양에 따라 관의 길이를 변화시킬 수 있도록 길이가 다른 여러 개의 관을 제작하였다. 그리고 3개 지점, 즉 가열부 다음 지점(P1), 흡착제와 촉매의 사이 지점(P2) 및 촉매 다음 지점(P3)에 열전대(Al/Cr)를 넣을 수 있도록 제작하였다. 각 지점의 온도는 디지털 온도표시계를 통하여 나타낼 수 있게 하였다.

위와 같이 제작한 시스템의 흡입부와 배출부를 그림 40과 같은 방법으로 저장고에 부착

하였는데, 저장고로는 절화나 배의 저장적온까지 충분히 냉각이 가능한 2대의 냉장고(대우전자, FRS-300RWE)를 사용하였다. 또한, 전기적 제어기에는 타이머를 부착하여 가열부에 가하는 가열시간을 제어할 수 있도록 구성하고, 시스템에 가해지는 전압은 슬라이더를 사용하여 조절하였다. 저장고로부터 내부 공기를 hybrid 시스템에 도입시키기 위하여 유량이 약 0.2 l/min부터 1.5 l/min 까지 변화 가능한 Minipump(MP-2N, Sibata, Japan)를 사용하였다.

Fig. 41은 제작한 hybrid 시스템 중에서 가열부, 흡착제와 촉매 충전부분(a) 및 제작한 전기 제어부분(b)을 나타낸 것이다.

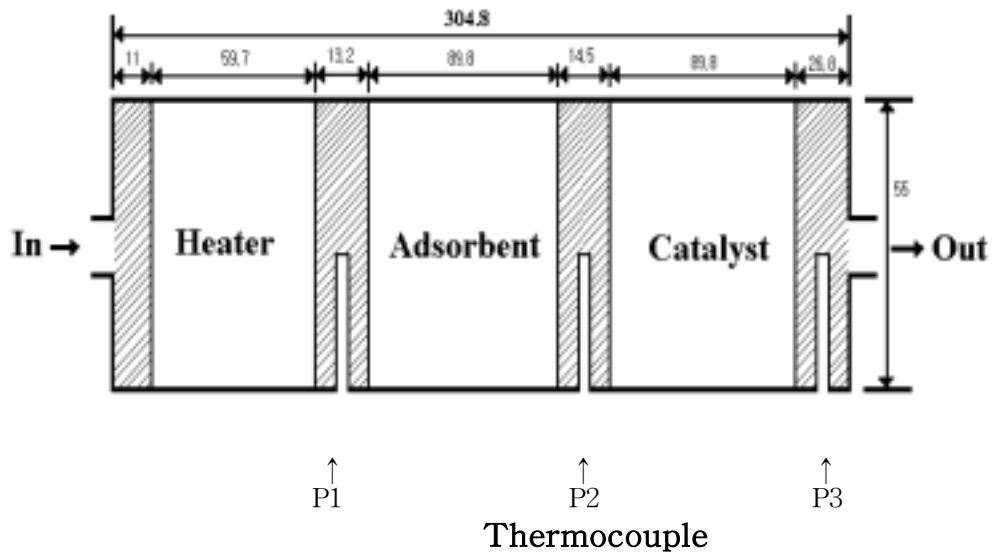


Fig. 38. Dimensions of heater, adsorption and catalyst tube in the hybrid system.

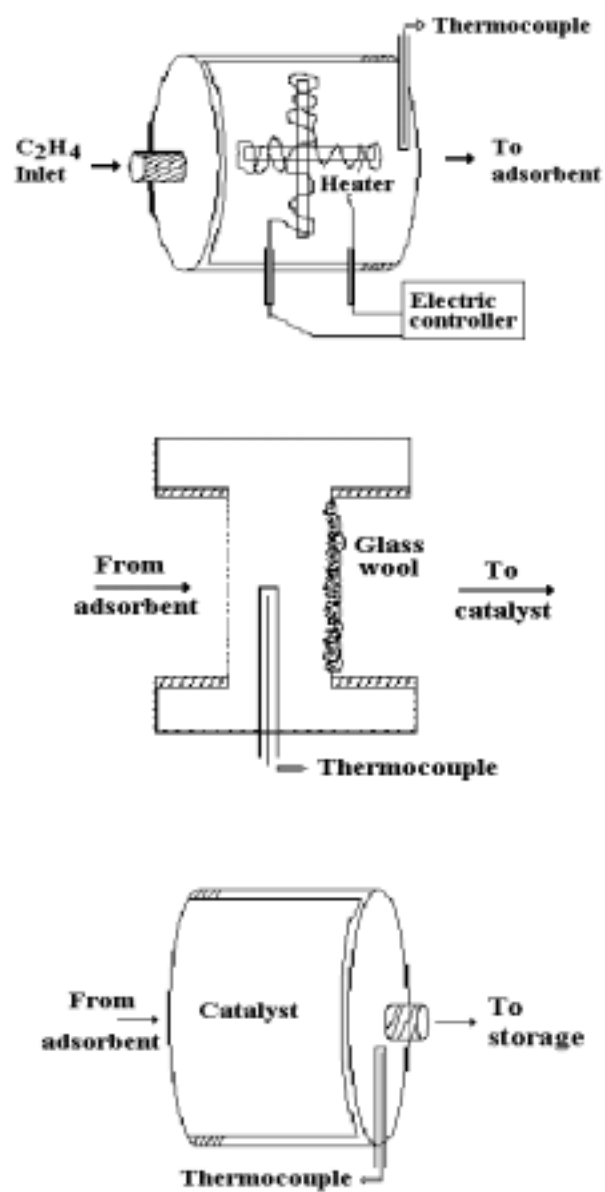


Fig. 39. The details for a design of adsorption-desorption and catalytic oxidation hybrid system.

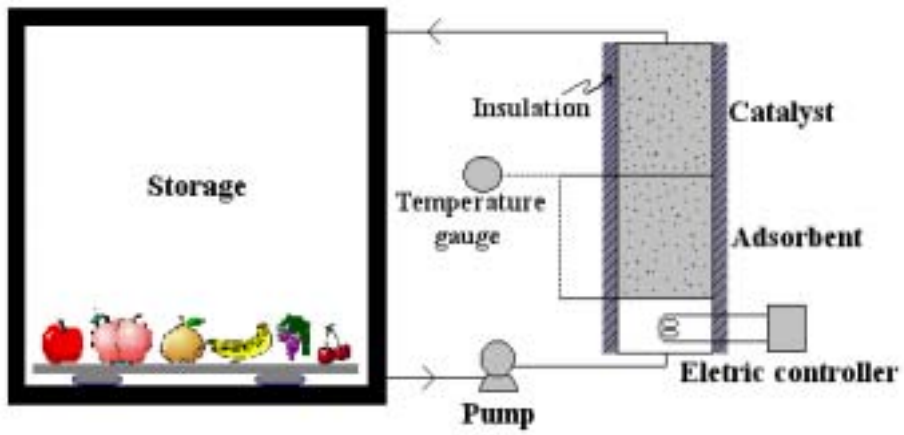


Fig. 40. Hybrid control system for removing ethylene in the storage.



(a) Heater, adsorbent and catalyst tube

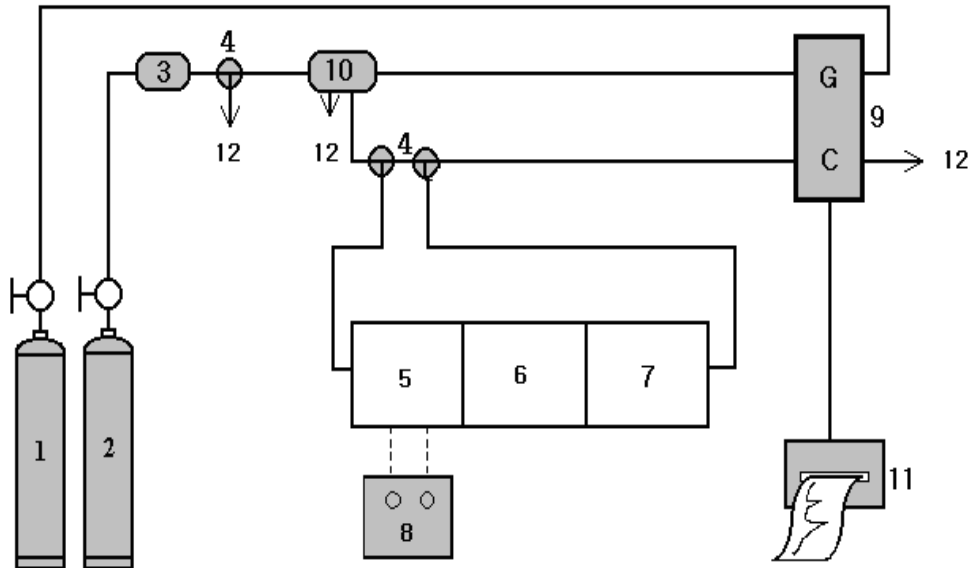


(b) Electric controller

Fig. 41. Heater, adsorbent-catalyst tube, and electric controller in hybrid system.

## 2. Parameter 측정

제작한 hybrid 제어 시스템에 최적의 흡착제와 촉매를 충전하고 Fig. 42와 같은 유통식 장치에 부착하여 에틸렌 제거에 적합한 parameter, 즉 가열시간과 가열전압 및 그에 따른 각 지점의 온도변화, 흡입유량에 따른 에틸렌 포화시간 등을 조사하였다.



- |                           |                       |
|---------------------------|-----------------------|
| 1. Helium cylinder        | 2. Recorder           |
| 3. Mass flow controller   | 4. Saturator          |
| 5. Const. temp. vessel    | 6. Three-way valve    |
| 7. Adsorbent              | 8. Electric furnace   |
| 9. Temperature controller | 10. Gas chromatograph |
| 11. Vent                  |                       |

Fig. 42. Experimental apparatus for measuring parameters in the hybrid control system.



### 제 3 절 연구결과 및 고찰

#### 1. 가열시간 및 가열전압

Hybrid 제어 시스템은 일정한 유량에서 에틸렌이 흡착된 후, 열을 가했을 때 에틸렌이 탈착하고 그 열에 의해 에틸렌이 촉매상에서 완전히 산화되어야 하므로, 가장 뒤에 위치한 촉매 앞 지점의 온도가 약 120℃가 되어야 한다. 그래서 heater에 가한 전압과 가열시간에 따른 각 지점의 온도조사가 필요하다. Table 11은 hybrid 제어 시스템의 heater에 가한 전압을 60V로 일정하게 하고, 각 부분을 통과하는 공기의 유량은 펌프를 이용해 약 466cc/min으로 하여, 각 지점의 온도변화를 조사한 것이다. P1은 가열부 뒤와 흡착제 앞 지점이고, P2는 흡착제와 촉매사이 지점이며 P3은 촉매를 통과한 지점이다. 가열전압 60V 에서는 가열시간이 12분, 18분 및 24분이면 지점 2나 3의 온도가 너무 낮고, 가열시간 36분에서는 너무 높아 30분이 가장 적절한 것으로 나타났다. 가능한 한 짧은 시간에 정해진 온도(약 120℃)까지 올리기 위해서는 전압을 보다 높게 하여 가열시간에 따른 온도변화를 측정해 볼 필요가 있다.

Table 11. 전압 60V에서 가열시간에 따른 각 지점의 온도변화

Heating time (min)	Elapsed time (min)	Temperature(℃)		
		P1* <sup>1</sup>	P2* <sup>2</sup>	P3* <sup>3</sup>
12	12	130	54	29
	20	92	65	48
	40	68	61	54
18.9	18.9	167	73	37
	32.3	114	86	63
	48.6	86	78	70
24	24.3	207	96	52
	33	160	112	75
	54.5	108	99	90
30.9	30.8	238	115	66
	41.5	177	132	94
	53.3	139	122	104
36.3	36.3	253	132	83
	42.7	211	149	99
	55	162	140	118

\*1 가열부 뒤와 흡착제 앞, \*2 흡착제와 촉매사이, \*3 촉매를 통과한 지점

Table 12에는 가열전압을 70V, 80V, 90V 및 100V로 하여 가열시간에 따른 각 지점의 온도변화를 나타내었다. 다른 조건은 60V에서와 같게 하였다. 가열전압 70V에서는 20분 정도의 가열시간이 적절하고, 80V에서는 약 15분, 90V에서는 약 12분 그리고 100V에서는 약 10분이면 촉매의 온도가 120℃ 전후로 유지될 수 있음을 알았다.

Table 12. 전압 70V, 80V, 90V 및 100V에서 가열시간에 따른 각 지점의 온도변화

Voltage (V)	Heating time (min)	Elapsed time (min)	Temperature(℃)		
			P1* <sup>1</sup>	P2* <sup>2</sup>	P3* <sup>3</sup>
70	18.2	19.5	247	96	48
		29.5	180	124	78
		42.2	137	116	98
	24.8	24.8	294	128	68
		34	225	160	101
		49	166	146	125
80	12.5	12.7	231	71	27
		24.5	159	105	64
		40	116	98	83
	18.5	18.8	296	107	48
		30.2	210	146	91
		43.7	159	135	114
90	6.8	7	192	61	31
		23.9	118	87	64
		31.8	102	84	70
	12.2	12.2	265	79	31
		24.5	188	124	74
		41.5	133	114	98
100	6	6	192	50	21
		17.1	137	83	47
		36	93	79	68
	12.2	12.2	315	95	37
		26.2	220	152	96
		41.7	163	140	120

\*1 가열부 뒤와 흡착제 앞, \*2 흡착제와 촉매사이, \*3 촉매를 통과한 지점

## 2. 유입유량과 온도

각 지점의 온도는 유입유량에 따라 크게 다르고, 최대의 온도를 나타내는 시간도 변화할 것으로 예상되므로 그 변화 추이를 자세히 알아 볼 필요가 있다. 가열시간을 12분으로 일정하게 하고 가열전압 60V, 70V 및 80V에서 유량에 따른 온도변화를 조사하여 각각 Fig. 43~45에 나타내었다. P1지점의 온도가 가장 높고 빨리 최대의 온도에 도달하였다. 유량에 따른 온도의 변화는 심하지 않았으나, 유량이 빠를수록 유체가 열을 빨리 내보므로 온도가 약간 낮게 나타났다. 가열전압 60V의 경우에는 촉매 앞부분(P2)의 온도는 촉매가 충분히 작용할 수 있는 온도(약 120°C)보다 약간 낮게 나타남을 알 수 있다.

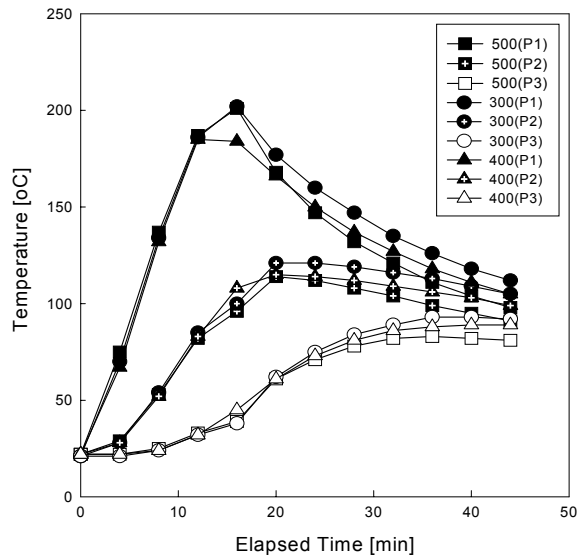


Fig. 43. Variation of temperature in 3 positions for 60V.

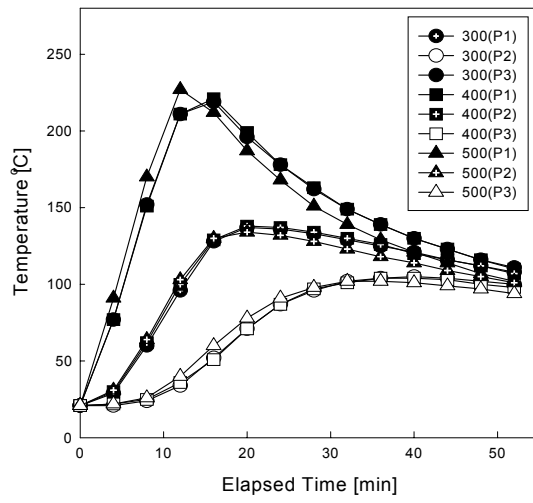


Fig. 44. Variation of temperature in 3 positions for 70V.

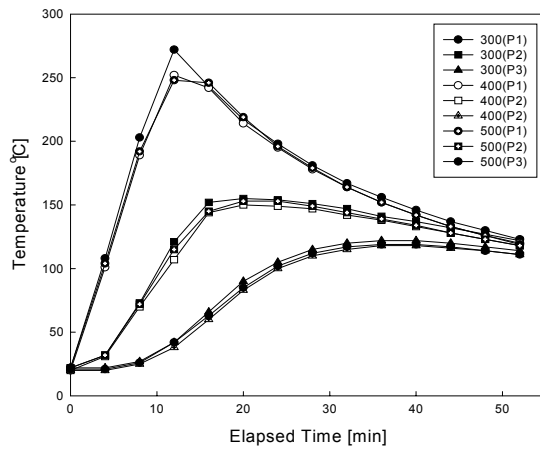


Fig. 45. Variation of temperature in 3 positions for 80V.

### 3. 포화흡착시간(가열간격)

Hybrid 시스템에 에틸렌이 유입되어 흡착제가 포화에 이르면 가열부에 열을 가해 탈착 후 촉매에서 산화시켜야 하므로 포화흡착시간을 알아야 한다. 흡착제의 포화시간은 유입되는 유량과 에틸렌 농도에 따라 크게 변한다. 유량을 200, 300, 400 및 500cc/min으로 변화시켜 가면서 ethylene의 흡착시간을 조사하였다. 활성탄의 사용량은 24g이었고, 에틸렌 가스의 농도는 헬륨중의 1mol%이었다. 포화 흡착시간은 시스템 뒤에 연결된 TCD(GC)를 이용하여 signal이 일정한 값에 도달했을 때의 시간으로 하였고, 그 때까지의 흡착량은 면적을 구하여 계산하였다.

Table 13에는 각 유량별 포화흡착 추정시간 및 실험을 통해 얻어진 포화흡착시간, 총 흡착량 및 g당 흡착량을 나타내었다. 여기서 포화흡착 예상시간은 앞에서 활성탄 소량을 가지고 실험한 흡착량으로부터 추정한 값이다. 포화흡착 추정시간과 실제 측정치는 거의 유사하게 나타났고, 활성탄 단위 g당 흡착량도 유량변화에 따라 거의 같게 나타났다. 이 결과에서 hybrid 시스템에 장착하는 흡착제의 양이나 유입유량을 달리하더라도 포화흡착시간, 가열해야 할 기간을 충분히 추정할 수 있고 그 값이 실측치와 거의 같음을 알 수 있다. 그리고 실제로 저장고에 적용할 때 저장고내의 에틸렌 농도는 실험한 농도보다 훨씬 낮다. 그래서 흡착포화시간이 길어질 수밖에 없는데 이러한 값도 활성탄 g당 포화흡착량을 기준으로 추정할 수 있음을 확인할 수 있다.

Table 13. Saturation time and amounts of ethylene adsorbed with flow rate.

유량 (cc/min)	포화흡착 추정시간(min)	포화흡착시간 (min)	총 흡착량 (mol)	g당 흡착량 ( $\times 10^{-4}$ mol/g)
200	201	195	0.0069	2.88
300	134	150	0.0074	3.08
400	101	107	0.0068	2.83
500	81	90	0.0072	3.01

#### 4. 최적조건

배의 저장효과와 카네이션의 수명연장 시험을 위한 제3차년도 연구에서는 저장고, hybrid 시스템, 제어기(on-off 타이머 부착), 펌프를 연결하여 구성하고, 유입유량을 400cc/min, 가열전압은 80V, 가열시간은 12분, 가열간격은 107분(약 1시간 50분) 등으로 하여 조절하여 성능시험을 수행하는 것이 타당할 것으로 생각된다.

#### 5. Hybrid 제어 시스템의 에틸렌 제거효과

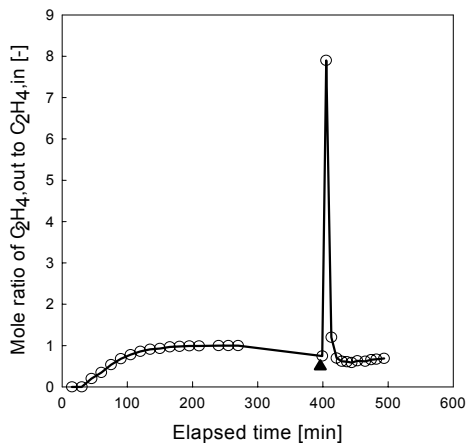
Hybrid 제어 시스템을 저장고에 장착하기 전에, 에틸렌의 모델가스를 연속적으로 흘려 보내면서 hybrid 제어 시스템의 에틸렌의 제거효율을 알아보았다. 에틸렌가스의 농도는 1mol%이었다. 시스템에 장착한 에틸렌 흡착제는 정제활성탄(24g)이었고, 사용한 촉매는 honeycomb 형태의 재생촉매(37.1g)이었다. 입구와 출구에서의 에틸렌은 Porpak Q 컬럼을 사용한 GC(TCD)로 분석하였다.

Fig. 46은 가열전압을 60V, 가열시간을 6min 그리고 유입유량을 208cc/min으로 하고, 통과시간이 경과함에 따라 시스템 입구에서의 에틸렌 몰수( $C_2H_4,in$ )에 대한 출구에서의 에틸렌 몰수( $C_2H_4,out$ )의 비(a)와 3 지점에서의 온도변화(b)를 나타낸 것이다. (a)의 ▲는 가열을 시작한 지점을 의미하고, (b)의 경과시간은 가열을 시작한 지점부터의 시간이다. 약 100분이 지나면 물 비가 거의 1에 도달하여 흡착제가 포화에 이르렀음을 알 수 있고, 약 400분이 지났을 때 가열하면 물 비가 급격히 증가한다. 이는 흡착된 에틸렌이 탈착하지만 촉매층의 온도가 너무 낮아 에틸렌을 산화시키지 못하기 때문으로 생각된다. Fig. 47은 가열전압과 유입유량(약간 차이 있음)을 일정하게 하고 가열시간을 2배(12min)로 하여 위와 같은 방법으로 조사한 결과를 나타낸 것이다. ▼는 가열을 시작한 지점을 의미하고, (b)의 경과시간은 가열을 시작한 지점부터의 시간이다. 가열시간을 2배로 하면 촉매층 뒷부분의 온도가 100℃ 이상으로 되어 탈착된 에틸렌이 산화되고 흡착제의 온도가 낮아지면 에틸렌의 흡착이 반복됨을 알 수 있다. 가열시간이 길면 흡착제의 온도가 높게 지속되어 재흡착이 어려워지므로 가능하면 짧은 시간에 많은 열을 주어 탈착과 산화가 일어나도록 해야 한다.

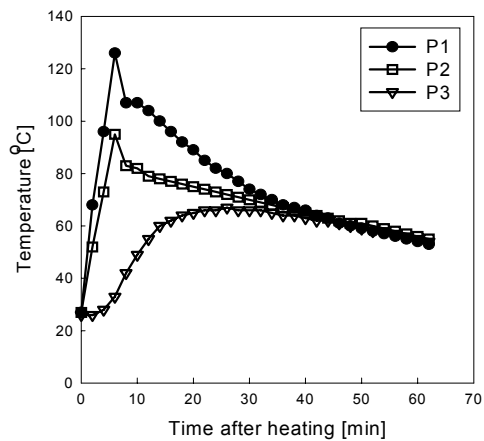
따라서 가열전압을 높이고 가열시간을 짧게 하여 에틸렌의 제거효과를 조사하였다. Fig. 48과 Fig. 49는 가열전압(80V)과 유입유량( $212 \pm 4$  cc/min)을 일정하게 하고 가열시간을 각각 5min과 12min으로 달리하여 에틸렌 몰비 변화(a)와 온도변화(b)를 나타내었다. 5min의 경우는 촉매층 앞뒤의 온도가 낮아 탈착된 에틸렌의 산화가 충분히 일어나지 못하지만, 가열시간이 12min으로 되면 촉매 앞부분의 최대온도는 약 180℃이고 뒷부분의 최대온도는

약 120 °C까지 올라가 탈착된 에틸렌이 완전히 산화됨을 알 수 있다. 그러나 300분이 경과한 후 에틸렌의 몰비가 약 0.6이 되는 것은 흡착제의 온도가 아직도 높아 에틸렌이 완전히 흡착하지 못하여 출구로 배출됨을 알 수 있다. 이러한 점을 개선하기 위한 향후 과제로, 시스템에 가능한 한 짧은 시간에 많은 열을 주는 방법이나, 흡착제와 촉매의 앞부분에 가열하는 열선을 따로 분리하여 가열하는 열량을 다르게 하는 방법을 고려할 필요가 있다.

이상의 실험은 에틸렌이 완전히 포화된 후에 열을 가하면 흡착된 에틸렌이 탈착하게 되고, 그 때 가한 열에 의해 촉매의 온도가 상승하게 되면 공기중의 산소에 의해 에틸렌이 효과적으로 산화되는 결과를 보였다. 그런데 이 시스템을 저장고에 장착하여 적용하려면 흡착제가 포화되는 시점에 열을 가해 에틸렌을 탈착시켜 촉매산화로 제거되어야 하고, 다시 흡착제에 에틸렌이 포화흡착되면 같은 방법으로 탈착후 산화제거하는 과정이 반복되어야 하는데, 이 과정이 반복되더라도 시스템이 에틸렌을 효과적으로 제거할 수 있는지를 확인할 필요가 있다.

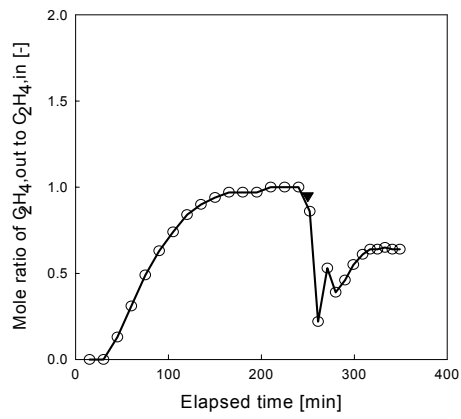


(a) Mole ratio(▲: heating point)

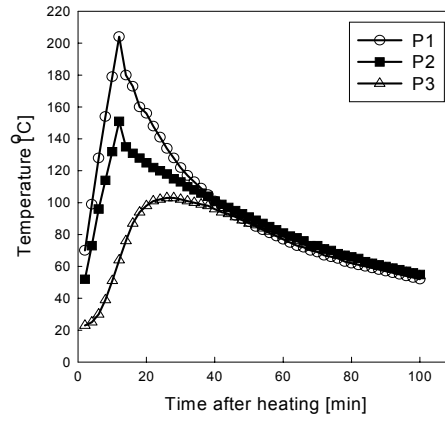


(b) Temperature

Fig. 46. Variation of mole ratio and temperature(60V, 6min, 208cc/min).

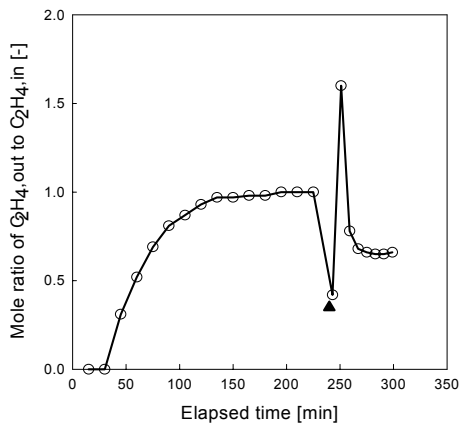


(a) Mole ratio(▲: heating point)

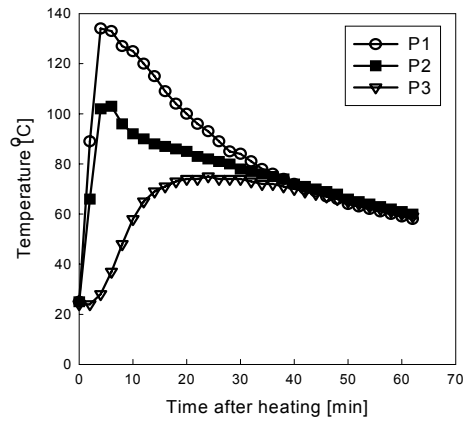


(b) Temperature

Fig. 47. Variation of mole ratio and temperature(60V, 12min, 216cc/min).



(a) Mole ratio(▲: heating point)



(b) Temperature

Fig. 48. Variation of mole ratio and temperature(80V, 5min, 208cc/min).



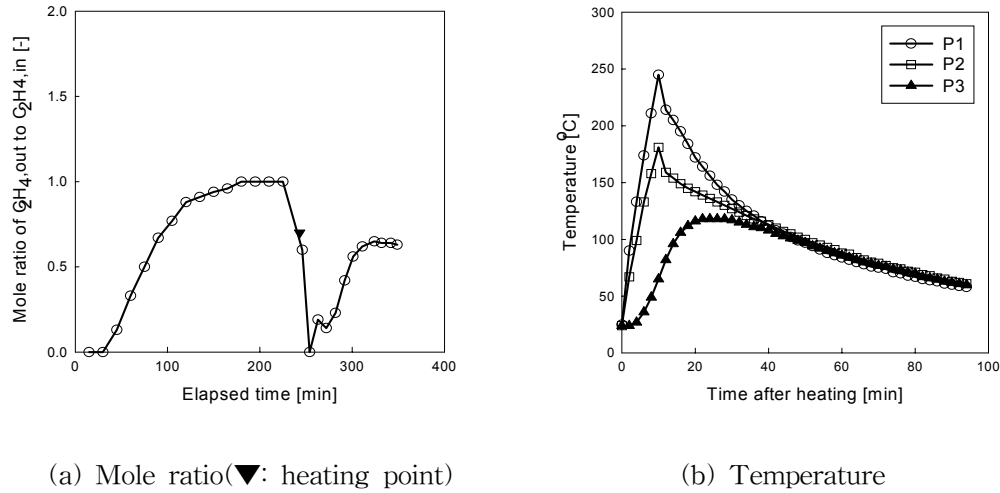


Fig. 49. Variation of mole ratio and temperature(80V, 12min, 216cc/min).

Fig. 50에는 hybrid 시스템을 가열전압 80V, 가열시간 10min 그리고 유입유량 216cc/min으로 일정하게 유지하면서, 앞에서와 유사한 방법으로 통과시간에 따른 시스템 입구에서의 에틸렌 몰수( $C_2H_4,in$ )에 대한 출구에서의 에틸렌 몰수( $C_2H_4,out$ )의 비(a)와 3 지점에서의 온도변화(b)를 나타내었는데, 여기서 흡착 후 1시간 30분이 지나면 10분 동안 가열하고, 이 과정을 연속 3회 반복하였다. 에틸렌의 농도는 0.4mol%로 조절하여 사용하였다. (b)의 경과시간은 (a)와 같은 시간을 의미한다. 입구로 유입되는 에틸렌은 비교적 효과적으로 제어되고 있으며, 배출되는 에틸렌은 규칙성 있게 제어되지는 않지만, 유입 에틸렌의 약 40% 이하로 감소되었음을 알 수 있다.

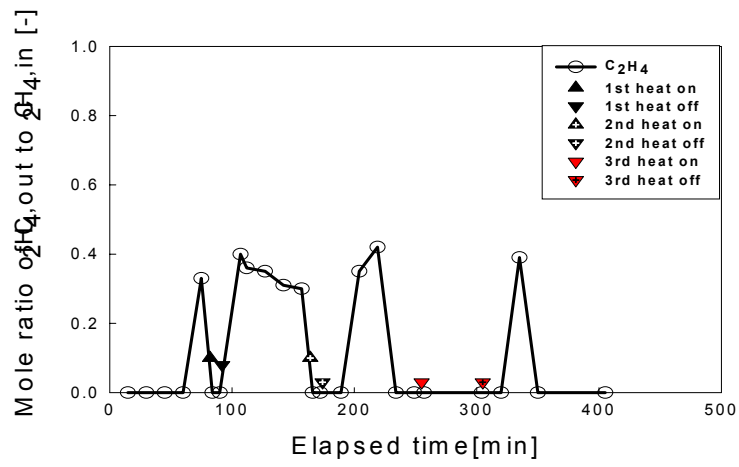
저장고 내부에는 항상 수분이 존재하게 되므로 이러한 수분은 시스템이 운전되고 있을 때 에틸렌의 흡착이나 촉매산화에 어떻게 영향을 미치는지 알아보았다. Fig. 51은 Fig 50 과 동일한 조건과 방법으로 수분의 첨가 효과를 나타낸 것이다. 역시 공기중의 에틸렌 농도는 0.4mol%로 하였다. 수분은 증류수를 saturator에 넣어 항온조를 이용하여 3°C로 유지하고, 에틸렌과 공기의 혼합가스를 그 saturator내로 보내 bubbling시켜 첨가하였다.

Saturator이후의 관은 열선을 감아 120℃로 유지하였다. 수분을 첨가하면, 입구에서의 에틸렌 몰수( $C_2H_4,in$ )에 대한 출구에서의 에틸렌 몰수( $C_2H_4,out$ )의 비는 수분이 존재하지 않을 때와 거의 유사한 경향을 보였다. 그리고 몰비의 값은 약간 높게 나타났으나, 첨가한 수분은 3℃에서의 포화 증기압을 가지는 양이므로 향후 약 5℃에서 시험할 hybrid 시스템의 에틸렌의 제거효율에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

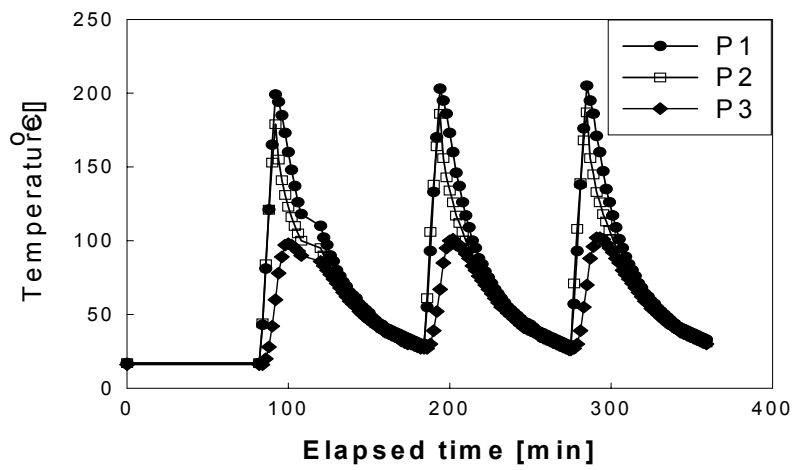
## 제 4 절 결 론

에틸렌의 흡·탈착-촉매산화에 의한 hybrid 제어 시스템을 제작하여 유통식 장치에 부착하여 시스템의 각종 파라미터를 변화시켜 가면서 그 에틸렌의 흡·탈착 성능 및 촉매산화 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 흡·탈착-촉매산화법을 혼용한 hybrid 시스템은 흡입부, 가열부, 흡착제, 촉매충진부 및 전기적 제어기로 구성하였다. 시스템의 에틸렌 제거에 적합한 parameter, 즉 가열시간과 가열전압 및 그에 따른 각 지점의 온도변화, 흡입유량에 따른 에틸렌 포화시간 등을 조사한 결과, hybrid 제어 시스템의 유입유량을 400cc/min, 가열전압은 80V, 가열시간은 12분, 가열간격은 107분으로 조절하여 에틸렌 제거성능 시험을 수행하는 것이 타당한 것으로 나타났다. 또한, 실험을 통해 얻은 포화흡착량을 기준으로 유량별로 포화흡착시간을 추정할 수 있고, hybrid 시스템에 장착하는 흡착제의 양이나 유입유량을 달리하더라도 포화흡착시간, 가열해야 할 기간을 충분히 추정할 수 있고 그 값이 실험치와 거의 같음을 알았다.

Hybrid 제어 시스템에 에틸렌과 공기의 혼합가스를 연속적으로 흘려 보내면서 에틸렌의 제거효과를 조사한 결과, 에틸렌이 효과적으로 산화, 제거되는 결과를 보였다. 다시 흡착제에 에틸렌이 포화흡착되면 같은 방법으로 탈착후 산화, 제거하는 과정이 반복되더라도 유입 에틸렌의 40% 이하로 감소되어, 이 hybrid 시스템은 에틸렌을 효과적으로 제거할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 수분을 첨가한 경우에도 수분이 존재하지 않을 때와 거의 유사한 경향을 보여, 향후 시험할 hybrid 시스템의 에틸렌의 제거효율에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 생각되었다.

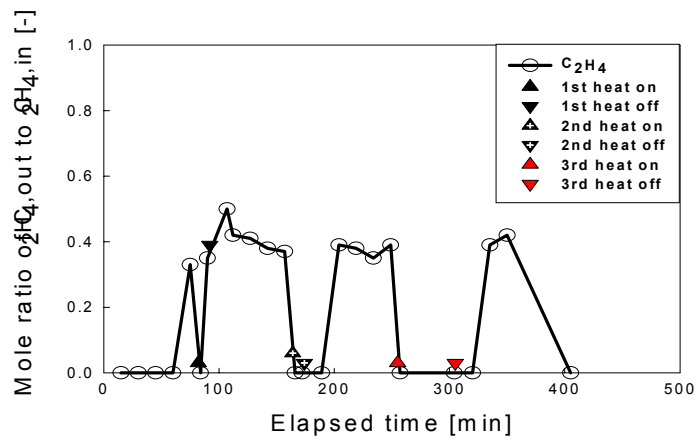


(a) Mole ratio

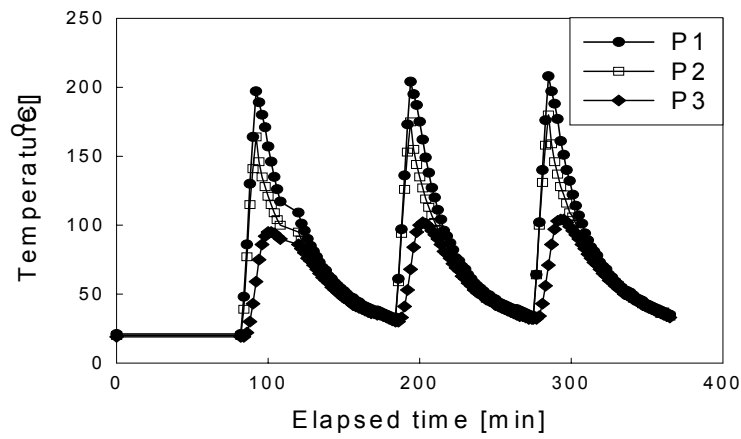


(b) Temperature

Fig. 50. Variation of mole ratio and temperature in a repeating system.



(a) Mole ratio



(b) Temperature

Fig. 51. Variation of mole ratio and temperature in a repeating system containing moisture in the stream.

## 제 5 장 배와 카네이션 저장고의 에틸렌 제어효과

### 제 1 절 서 언

에틸렌(ethylene)은 식물이 조기에 노화하거나 부패하도록 하는 자연 호르몬이다. 일반적으로 에틸렌 농도가 50ppm 이상이 되면 식물에게 해롭다. 에틸렌은 식물에 의해서 자연스럽게 생성되고 식물에게 성숙 혹은 노화시기가 되었다는 것을 알려주는 화학신호 역할을 한다. 그러나 지나치게 많은 에틸렌은 식물을 조기에 노화시키거나 부패하게 한다. 공기 중에서 에틸렌을 제거하여 과일과 채소의 신선도를 연장시키는데 이용될 수 있는 이 기술은 나사(NASA) 우주선에서의 일련의 식물생육실험을 위해서 개발하기 시작했다. 그런데 이 기술을 지상식물에 적용하면, 브로콜리가 황화되거나 상처가 바래지거나 혹은 과일이 연화하고 절화가 시드는 것을 막을 수 있음을 알았다. 이 방법으로 저장고나 전시장에서 에틸렌을 제어함으로써 부패되기 쉬운 상품들의 저장기간을 일주일 이상 늘려줄 수 있을 것으로 예상하였다.

수확후 과실은 저장중에 저장온도, CO<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub> 농도, 에틸렌 호르몬 등의 영향을 받아 연화하는 것으로 알려져 있다. 과실의 연화지연 효과 실험에는 에틸렌의 생성량이 많은 배를 선택하였다. 절화는 과실보다 에틸렌 발생이 훨씬 적다. 절화 카네이션은 에틸렌에 접촉되면 자기촉매작용에 의해 에틸렌이 급격히 증가하여 꽃잎이 말리는 현상(sleepiness)을 보이며 쉽게 노화된다. 절화 저장효과 실험에는 비교적 에틸렌 발생량이 많아 저장효과가 클 것으로 예상되는 카네이션을 선정하고, 백색 대륜과 적색대륜 2 종류를 대상으로 하였다.

따라서 본 장에서는 배와 절화 카네이션을 상온, 저온저장고 및 hybrid 제어 시스템이 부착된 저온저장고에 각각 저장하면서, 발생한 에틸렌의 제거에 따른 배의 연화지연 효과와 카네이션의 수명연장 효과를 조사하였다.

### 제 2 절 연구개발방법 및 내용

#### 1. 실험재료 및 방법



네이션을 저온저장(대조구)과 에틸렌 제어 시스템이 부착된 저장고에 넣었다.

## 2. 에틸렌 제어효과 조사

### 가. 배

과중의 변화는 3개의 각 처리구에서 5개체를 선발하여 저장기간동안 과중의 변화를 측정하였다. 과육의 경도는 Hand Refractometer(Japan, max. 1kgf/mm<sup>2</sup>)를 사용하여, 3 처리구에서 각각 3개체씩 과실 적도부의 과피를 제거한 후 직경로 측정하여 kgf/mm<sup>2</sup>단위로 표시하였다. 위와 마찬가지로 당 함량은 3처리구에서 3개체씩 배의 과즙을 짜서 Digital 굴절당도계(GMK-700R, 智元機械)로 각각 측정하여 평균값을 구하였다. 관능검사는 과실의 맛 차이를 구분할 수 있는 평가요원을 선발하여 다시료(多試料) 차이식별 검사평점법을 이용하였다. 맛의 평가는 1~3점: 맛이 나쁘다 - 맛이 없다, 4~6점: 보통 - 좋은 편, 7~9점: 맛이 좋다 - 매우 우수 등의 3단계로 나누어 평가하였다.



저온저장(대조구)      에틸렌 제어 처리구

그림 53. 카네이션 저장효과 실험광경.

#### 나. 카네이션

수확한 절화는 1시간 후 줄기를 30cm로 절단한 후 수돗물이 담긴 병에 담아두고 저온 보관하여 3일을 주기로 절화수명, 생체중, 흡수량, 화폭, 화고, pH 등을 조사하였다. 수돗물은 7일에 한번씩 갈아주며 사용하였고, 측정은 2처리구에 각각 6통(10송이/1통)을 넣어 실험하였다. 2처리구의 온도는 5~7℃로 하였고, 2처리구 중 한 처리구에는 에틸렌 제거 시스템을 장착하여 비교 실험하였다. 에틸렌 제거 시스템은 15V를 12시간 간격으로 10분씩 가열하여 활성탄에 흡착된 에틸렌을 탈착하여 촉매로 산화 제거하였다.

절화수명의 종료일은 꽃잎이 안으로 말리는 sleepiness 현상이 나타나 위조되거나 갈변되어 관상가치를 잃은 날로 하였다. 생체중은 top-loading balance로 측정하였고, 물의 흡수량은 꽃이 들어있는 통에서의 수분 증발량에서 꽃이 들어 있지 않은 통에서의 수분 증발량을 뺀 값으로 하였다. 화폭과 화고는 일반적인 자로 측정하였고, 수중의 pH변화는 pH meter를 사용하여 측정하였다.

### 제 3 절 연구결과 및 고찰

#### 1. 배 저장에서 제어효과

##### 가. 과실중량 변화

배를 3개의 장소에 저장하면서 경과일수에 따른 중량변화를 초기중량에 대한 상대적 비로 측정하여 Fig. 54에 나타내었다. 과실이 위축되어 상품가치가 떨어지기 시작하는 것은 일반적으로 수분 감소율이 중량의 5% 되는 때부터이다. 상온의 경우 배는 저장 2주 사이에 중량의 감소율이 3.34% 떨어지기 시작하여 저장 3주 쯤에는 5.46%까지 감소하여 상품가치가 떨어졌다.

저온저장 + 에틸렌 제어 처리구와 저온저장 처리구의 경우에는 저장 6주째 각각 6.16%, 5.50% 씩 감소하여 에틸렌의 제어와 관계없이 수분 손실율에서 큰 차이를 나타내지 않았다는 것을 알 수 있었다. 활성탄을 흡착제로 사용할 경우 저장고내의 수분감소가 예상되었으나, 배의 수분 손실율에는 크게 영향을 주지 않았다는 것을 알 수 있었다.

##### 나. 경도 변화



배의 중량변화를 측정할 때와 같이 경과일수에 따른 경도변화를 조사하여 Fig. 55에 나타내었다. 배 과실의 경도는 상온과 저온저장, 저온저장+에틸렌 제어 3처리 모두 저장 기간 중 지속적으로 경도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 상온저장 과실의 경도는 저장 1주 후부터 급격히 감소하기 시작해서 6주째에는 육안으로 볼 때 과피가 조금조금 헤진 것을 볼 수

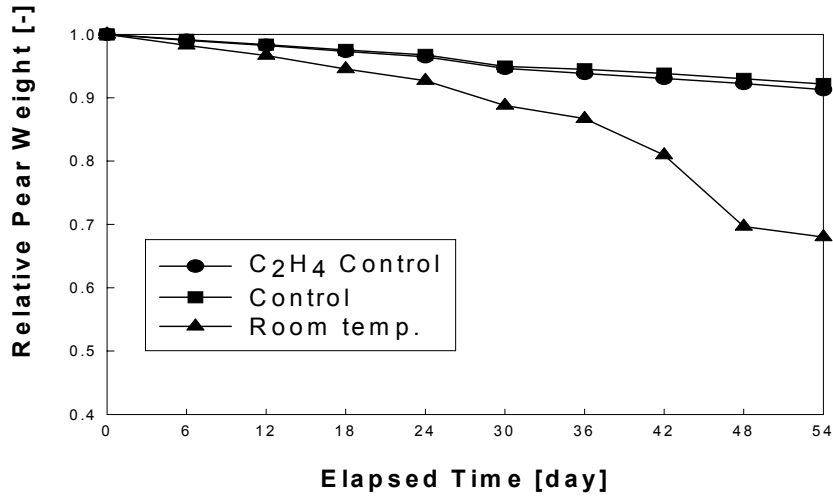


Fig. 54. Variation of relative pear weight with elapsed time in storages.

저온저장은 수확 후부터 3주째까지 큰 변화를 나타내지 않았고 그 이후부터 점진적으로 경도가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 저온저장 + 에틸렌 제어 처리구 내 배의 경도는 두 처리구와는 달리 눈에 띄는 큰 감소를 보이지 않고, 저장기간 동안 과실의 경도는 수확시기 이후 변화없이 두 처리구에 비해 높은 수치를 나타내었다. 결과적으로 저장고내로 발생한 에틸렌을 hybrid 제어 시스템으로 처리하면 신고배의 과실경도를 감소시키지 않는다는 것을 알 수 있었다.

다. 당도변화

배의 중량변화와 경도변화를 측정할 때와 같이 경과일수에 따른 당도변화를 조사하여 Fig. 56에 나타내었다. 신고배의 수확 당시 당도는 12°Brix 이하였고, 상온 및 저온저장, 저온저장+에틸렌제어 처리구 모두에서 저장기간이 경과하면서 다소 증가하는 경향을 보였다. 저장기간 중 당함량의 증가는 당화 현상과 수분감소로 인한 당 함량의 상대적 증가에서 비롯된 것으로 추정된다. 저온저장 과실이 상온에 비해 당 함량이 소폭으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 기존의 실험 결과와는 반대되는 결과로 저장 기간 중 최대 13°Brix를 나타내기도 하였다. 에틸렌+저온저장 처리구의 경우 2주째까지는 다른 처리구와 비슷한 당함량을 나타냈지만 그 이후부터 당도가 최대 14°Brix 이상 올라 저장 후반기부터 급격히 : 강하게 나타나면

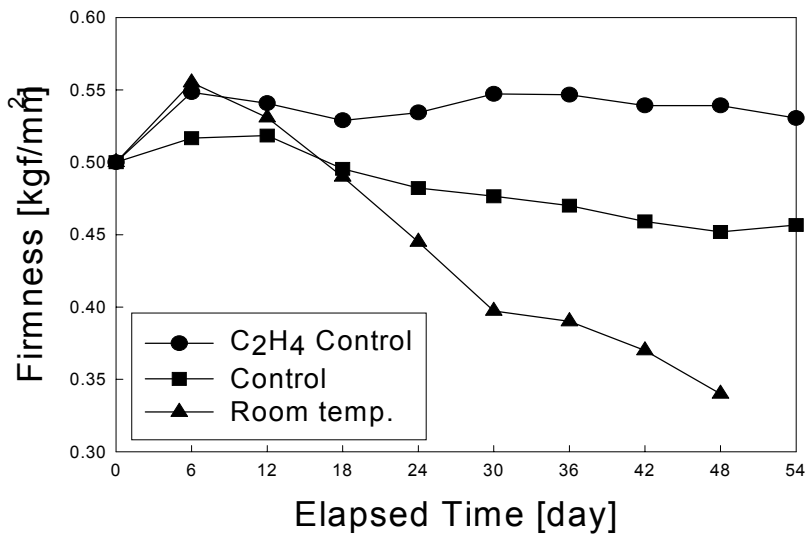


Fig. 55. Variation of pear firmness with elapsed time in storages.

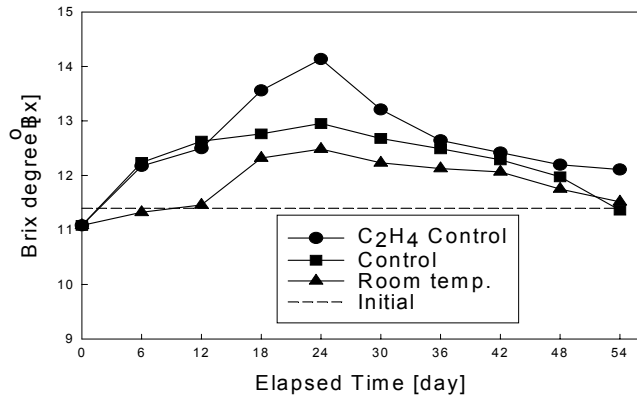


Fig. 56. Variation of Brix degree with elapsed time in storages.

#### 라. 과피 변화

Fig 57에는 3개의 장소에 배를 저장하면서 표면을 관찰한 사진이다. 54일 째의 사진을 보면 상온 저장하면 수분이 소실되어 과피가 쪼글쪼글해지거나 연화현상이 심하게 일어났고, 저온저장만을 하는 대조구의 과피는 상온저장에서 만큼 과피의 수축현상이나 연화현상은 관찰할 수 없었으나 에틸렌 처리를 하는 저장고내의 배의 경우 훨씬 매끄럽게 보존되고 있음을 알 수 있었다.

특이한 것은 상온을 제외한 2개의 처리구에서 과피 흑변현상이 발견되었는데, 저온저장하고 있는 신고배의 약 50%에서 발견되었다. 그림 57에는 흑변현상이 가장 심한 경우를 사진으로 나타내었다. 이러한 과피흑변 현상은 저온저장 처리구보다 저온저장 + 에틸렌 제어 처리구에서 더 많이 발생된 것을 알 수 있었다. 실제로 농가에서 저온저장을 하는 현장을 찾아 본 결과, 그 곳에서도 조금 양상은 달랐지만 흑변현상을 볼 수 있었다. 본 과제의 흑변현상은 과피의 한 부분에 집중되어 심하게 일어나지만, 현장에서의 흑변현상은 과피 전체적으로 약하게 일어남을 알 수 있었다. 이 현상의 방지대책으로는 수확과의 저장전 과피순화, 수확과의 열처리(38℃ 2일 또는 48℃ 2시간 동안) 및 수확과의 1000ppm DPA(Diphenylamine)용액 침지 등이 알려져 있으므로, 전처리를 한 후에 본 연구의 hybrid 시스템이 부착된 저장고에 저장하면 배의 선도유지에 매우 효과적일 것으로 생각된다.

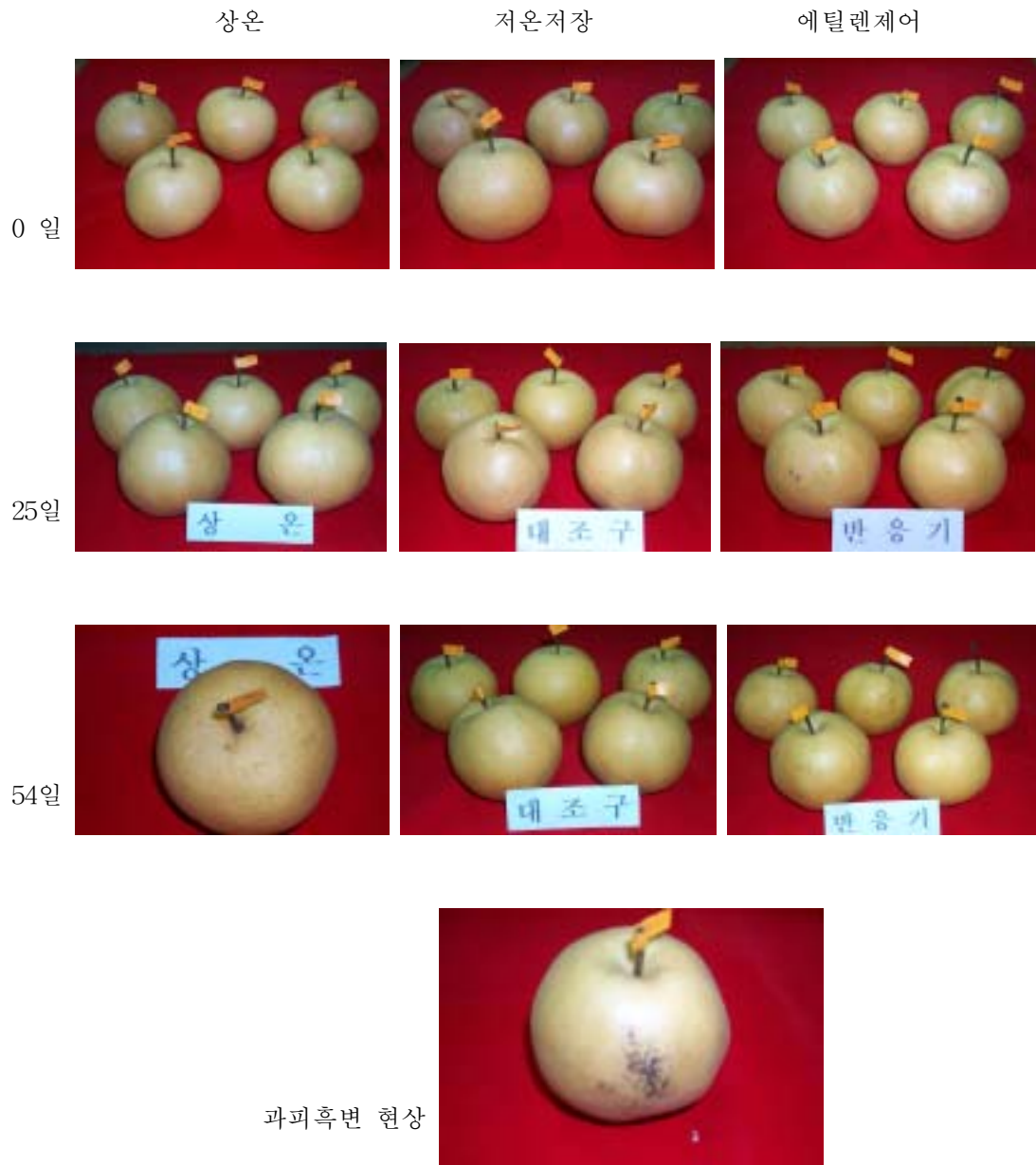


Fig. 57. Surface observation of pears with elapsed time in storages.

## 2. 카네이션 저장에서 제어효과

카네이션을 봉오리 상태에서 출하하여 개화 및 유통시킬 수만 있다면 화훼산업에 미치는 긍정적인 효과는 매우 크다고 할 수 있다. 최근 절화 카네이션의 수명을 연장하기 위하여 저온저장을 많이 하고 있는데 이는 장기간 저장할 경우 절화 카네이션의 자기촉매작용에 의해 에틸렌이 급격히 증가하여 꽃잎이 말리는 현상(sleepiness)이나 갈변현상이 일어나고, 곰팡이 등이 발생하여 개화하지도 못하고 시들어버리는 경향이 있다. 따라서 본 실험에서는 절화 카네이션에서 발생하는 에틸렌을 hybrid 시스템을 이용하여 제거함으로써 수명연장에 어떤 영향을 미치는가를 밝히고자 하였다.

### 가. 백색대륜

시험재료로 준비한 백색대륜을 저온저장고와 hybrid 제어 시스템을 부착한 저장고에 각각 저장하면서 경과시간에 따른 꽃 한 송이가 흡수하는 물의 양 변화, 보존 증류수의 pH 변화, 생체중 변화, 화폭의 변화 및 화고의 변화를 조사하여 그림 58~62에 나타내었다.

절화의 생체중은 수확 후 21일째까지 증가하다가 23일째부터는 급속히 감소되는 경향을 보였다. 화폭과 화고도 27일째까지는 급격히 증가되다가 35일부터는 감소하고 있으며 대조구 화폭에서 45일 이후 급격히 증가하다가 감소한 이유는 결잎을 때어내어 마르거나 보존 증류수가 없어서 물러진 결잎으로 성장하지 못한 꽃이 자란 것 같았다. 꽃잎은 42일째에 제거하였는데 그 이유는 꽃잎의 노화양상에 해당하는 갈변현상으로 인하여 결잎이 말라 꽃의 성장을 방해한다고 사료되어 제거하였다.

또한, 화고의 변화를 보면 대조구의 꽃은 자라면서 개화하였으나 에틸렌 처리구는 조금 자라다가 시들어버린 것으로 나타났다. 그리고 보존하는 물의 pH는 비교적 일정한 값을 보여 수명과는 특이한 상관관계가 없는 것으로 생각된다. 저장과정에서 카네이션 꽃의 노화양상인 꽃잎의 sleepiness 현상은 잘 보이지 않았으나, 35일을 지나면서 꽃잎 끝이 마르기 시작하고 갈색으로 변하면서 결국은 개화하지 못한 채 그대로 시들어 버렸다.

카네이션(백색대륜)을 2 종류의 저장고에 저장하면서 6~7일 간격으로 개화과정을 관찰하였다. 그림 63에는 수확 직후의 개화상태(0 일)와 12, 27 및 54일 경과한 카네이션의 개화하는 모양을 사진으로 나타내었다. 54일째의 사진에서 에틸렌 처리구 쪽이 갈변현상이 심하고 시들어 있음을 볼 수 있다. 생체일수는 꽃의 70%가 관상가치가 없어졌을 때를 기준으로 하여 에틸렌 처리구는 54일, 대조구는 60일로 추정할 수 있었다. 결과적으로 백색대륜 카네이션의 수명연장을 위한 에틸렌 제거의 효과는 거의 없는 것으로 나타났다.

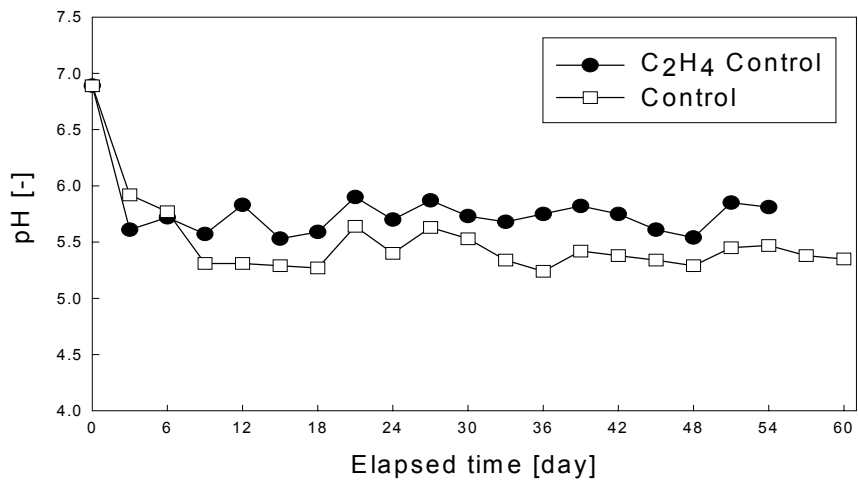
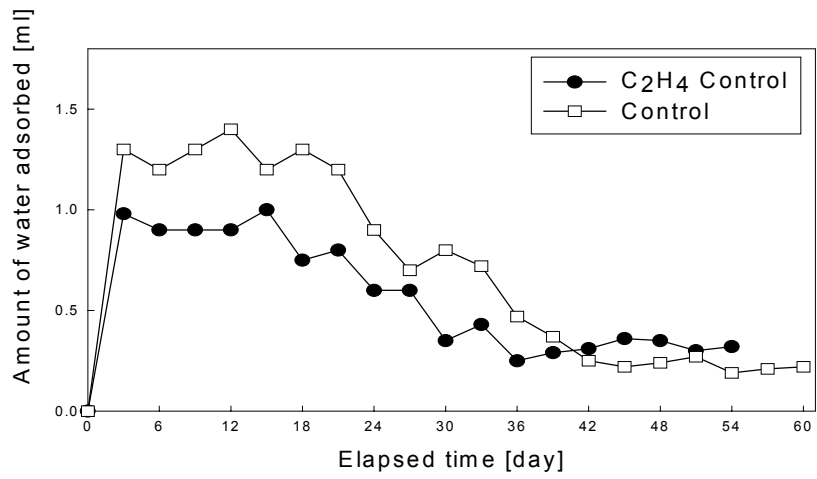


그림 59. 경과시간에 따른 보존 증류수의 pH 변화.

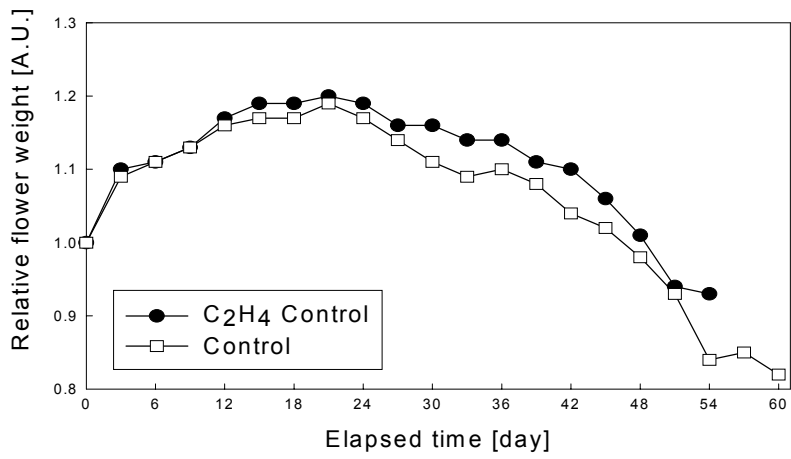


그림 60. 경과시간에 따른 꽃 무게의 변화.

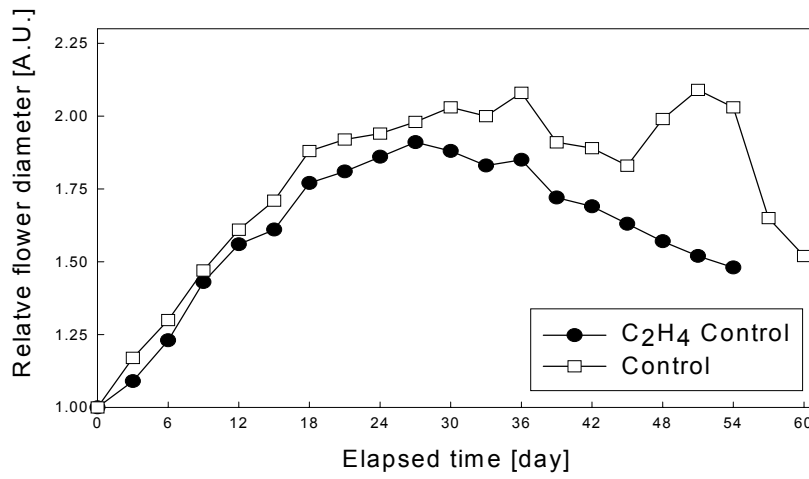


그림 61. 경과시간에 따른 화폭의 변화.

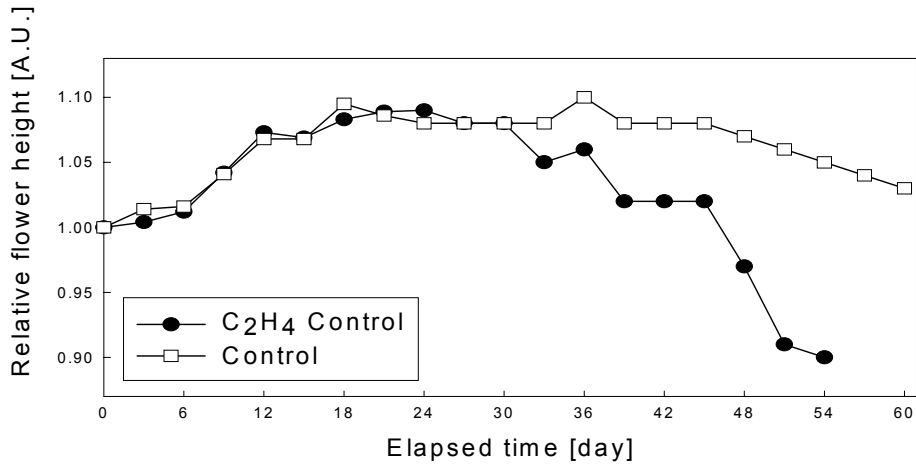


그림 62. 경과시간에 따른 화고의 변화.

#### 나. 적색대륜

시험재료로 준비한 적색대륜을 백색대륜과 같은 방법으로, 저온저장시 에틸렌 제거가 노화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 물의 양 변화, pH 변화, 생체중 변화, 화폭의 변화 및 화고의 변화를 조사하여 각각 그림 64~68에 나타내었다. 먼저, 별모양 단계의 적색대륜 카네이션을 일정기간(5주) 저온저장을 한 후의 노화상태를 조사한 결과 2개 저장고 모두 생장을 한 것으로 나타났다.

한 송이 당 물의 흡수량을 보면, 생장을 위해 많이 흡수할수록 양분의 전달이 많아지면서 생장이 길어지는데 그림 64에서 나타난 바와 같이 에틸렌 처리구 쪽이 초기에는 많이 흡수하지만 점차 시간이 경과할수록 대조구 쪽에서 많이 흡수하는 것으로 나타났다. 이는 초기에 흡수한 양분을 가지고 오랜 생장을 하기 위한 것으로 보인다. 이때부터 노화가 대조구 보다 에틸렌 처리구 쪽이 더 느려지는 것을 볼 수 있다.





그림 63. 카네이션(백색대륜)의 수확 직후의 개화상태와 12, 27 및 54일 경과후 개화상태.

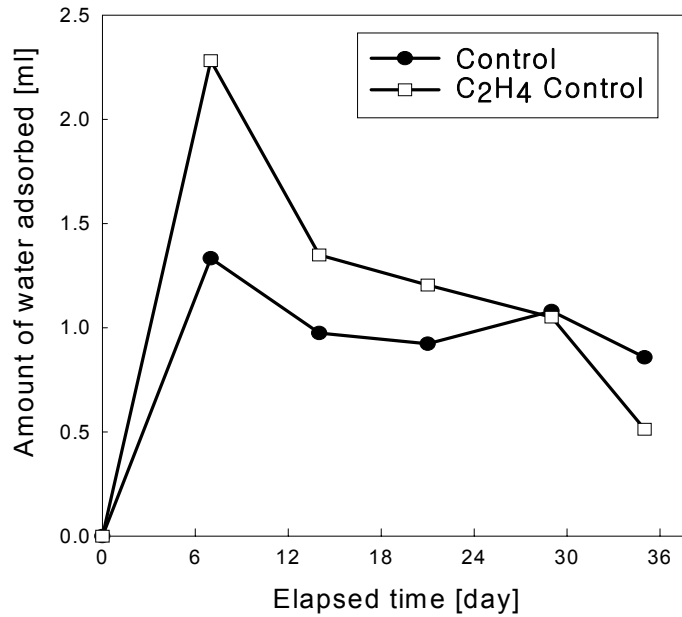


그림 64. 경과시간에 따른 꽃 한 송이가 흡수하는 물의 양 변화.

보존수의 pH변화를 보면 pH가 3~4 정도에서 미생물의 발생이 작아 지면서 노화가 방지되는데 이것도 흡수량과 비슷하게 대조구 쪽이 처음엔 낮았으나 점차 시간이 지나면서 에틸렌 처리구 쪽이 노화가 억제되는 방향으로 진행되고 있는 것으로 보인다. 그리고, 생체중의 경우, 처음에는 수분 흡수량이 많았던 만큼 생체중도 급격하게 증가를 하였으며 대조구와 에틸렌 처리구 모두 비슷하게 생체중이 증가하고 있지만 저장 후 약 3주가 지나면서부터는 대조구에 비해 에틸렌 처리구의 생체중 증가속도가 느려지는 것으로 나타났다. 이는 에틸렌 제거의 효과로 나타나는 절화 수명 일수가 점차 늘어나는 것으로 생각된다.

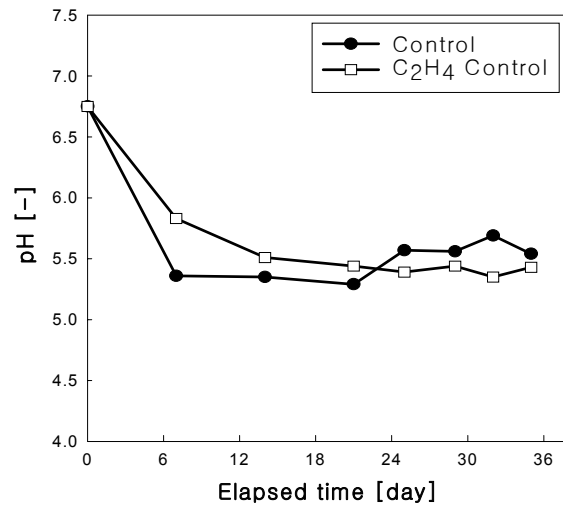


그림 65. 경과시간에 따른 꽃 한 송이의 pH 변화

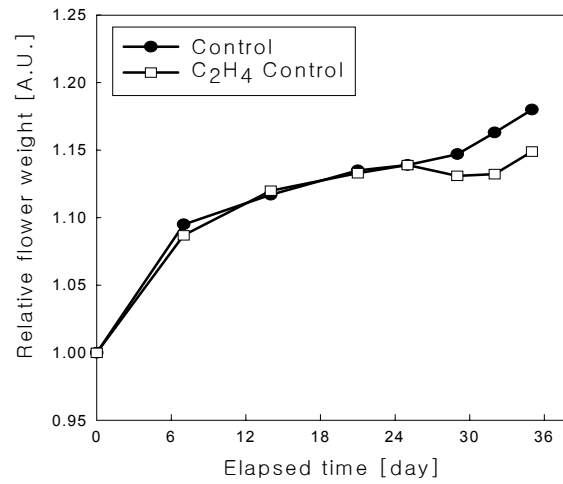


그림 66. 경과시간에 따른 꽃 한 송이의 생체중 변화.

화폭의 변화과정을 보면, 저장 후 약 4주까지는 비슷한 폭으로 증가하면서 에틸렌 처리구 쪽이 좀더 작게 피는 것으로 나타났으나 저장 후 29일부터 32일 사이에 급격히 증가한 것이 나타났다. 그리고 에틸렌 처리구 쪽의 화폭이 훨씬 둔하게 증가함을 알 수 있다. 화폭의 변화에 미치는 에틸렌 제거로 인한 효과는 처음과 저장 후 약 4주 쯤부터인 것으로 생각된다. 또한, 화고는 꽃의 성장상태를 보여주는 인자인데 대조구와 에틸렌 처리구 쪽 모두 비슷한 폭으로 성장하고 있음을 보여주고 있다. 그리고 화고가 일정한데 비해 화폭이나 생체중이 증가한 것으로 보아 에틸렌 제거가 절화 수명을 연장하는데 상당한 효과가 있는 것으로 사료된다. 그림 69에는 적색대륜 카네이션의 수확 직후의 개화상태와 14, 25 및 45일 경과후 개화상태를 사진으로 나타내었다. 저장후 35일 경과한 사진을 보면 백색대륜과는 달리 에틸렌을 제거처리하는 저장고(반응기)에서 보다 신선한 상태를 유지하고 있음을 볼 수 있다.

이상의 결과로 보아 에틸렌 제거로 인한 카네이션의 노화 억제는 저장 후 약 3주가 지나면서부터 확실히 보여지는 것으로 생각된다. 그러므로 3주 이상 저장시킬 경우 저온저장과 동시에 에틸렌을 제거할 경우 카네이션의 노화를 지연시켜 보다 신선한 상태를 유지할 수 있음을 알았다.

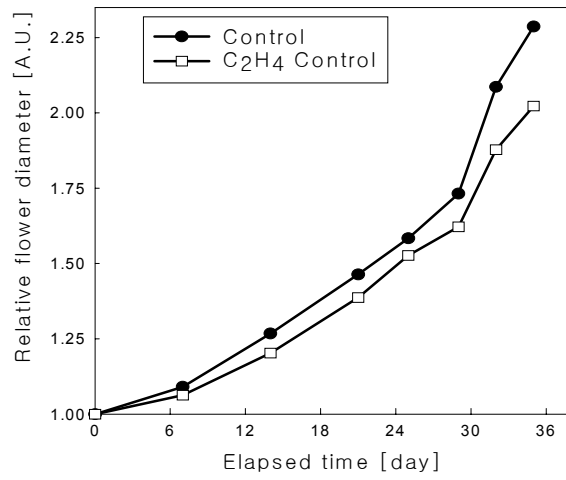


그림 67. 경과시간에 따른 화폭의 변화.

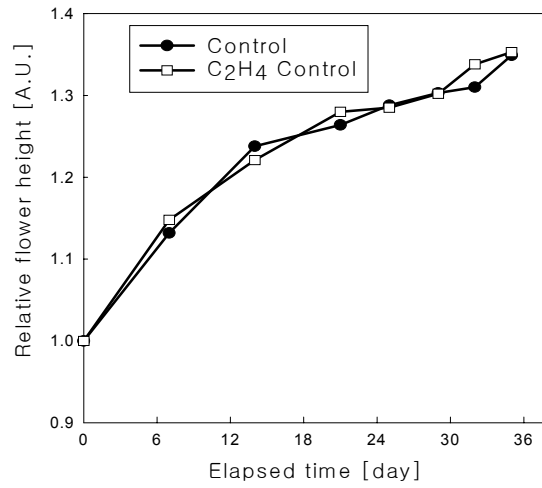


그림 68. 경과시간에 따른 화고의 변화.

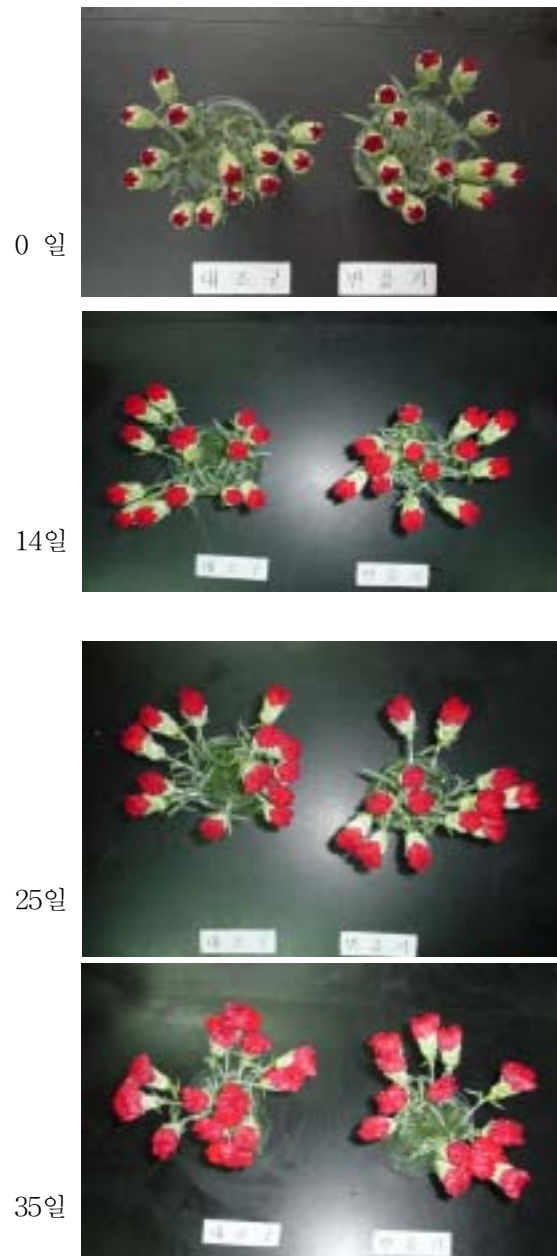


그림 69. 카네이션(적색대륜)의 수확 직후의 개화상태와 14, 25 및 45일 경과후 개화상태.

## 제 4 절 결 론

수확후 과실의 연화와 절화의 수명연장은 호르몬인 에틸렌의 존재에 크게 영향을 받는다. 본 장에서는 배와 절화 카네이션을 상온, 저온저장고 및 hybrid 제어 시스템이 부착된 저온저장고에 각각 저장하면서, 발생한 에틸렌의 제거에 따른 배의 연화지연 효과와 카네이션의 수명연장 효과를 조사하였다. 배 저장효과 실험에는 “신고” 배를 사용하여 수분 손실율, 경도변화, 당도변화 등을 조사하였다. 절화 저장효과 실험에는 백색 대륜과 적색대륜 2종류를 사용하고, 생체중, 흡수량, 화폭, 화고, pH 등을 조사하였다.

배 저장효과에서, 에틸렌 제어 시스템을 사용하면 수분 손실율에는 크게 영향을 주지 않았다. 배 과실의 경도는 감소하지 않고, 당 함량은 상온에 비해 소폭으로 증가하여 신고 배의 신맛이 강하게 나타나면서 단맛과 신맛이 잘 어울려져 우수한 맛을 느낄 수 있었다. 그리고 에틸렌 처리를 하는 저장고내의 배의 과피는 훨씬 매끄럽게 보존되고 있음을 알았으나, 저온저장을 하는 2개의 처리구에서 과피 흑변현상이 발견되었다.

카네이션 저장효과 실험에서 백색대륜의 경우는 에틸렌 처리효과 거의 없었으나, 적색대륜의 경우에는 에틸렌 제거로 인한 노화억제가 저장 후 약 3주부터 나타나서 저온저장과 동시에 에틸렌을 제거할 경우 카네이션의 노화를 지연시켜 보다 신선한 상태를 유지할 수 있음을 알았다.

결과적으로 배를 저장하는 저장고 내에서 발생하는 에틸렌을, 본 연구에서 개발한 hybrid 제어 시스템을 이용하여 제거하면 연화가 지연되면서 당도가 다소 증가하여 맛이 좋아지는 효과가 나타났고, 에틸렌이 많이 발생하는 절화의 경우도 수명연장에 효과적임을 알았다.

## 참고문헌

김기영, 김재현, 이재의, “CA 저장에서 활성탄에 의한 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 흡착, 응용화학, 2(1) 258~261(1998).

박용서, 김병운, “참다래 저장중 과실경도, 과실내 성분, 호흡량 및 에틸렌 함량변화”, 한국원예학회지, **36**(1), 67~73, 1995.

이승구, “원예작물의 수확 후 생리”, 성균사, 1997.

양용준, “원예산물의 수확후 품질유지-미래의 문제”, 원예저장 유통학회지, **5**, 1~14, 1995.

이만정, “식품가공저장학”, 동명사, 1994.

김정호. 1994. 최신배재배. 오성출판사.

농촌진흥청, 1993~1995. 원예연구소 시험연구보고서(과수).

原田 亨, “エチレン制御機能付き低温貯蔵庫”, 食品流通技術, **22**(3), 28~32, 1991.

山田英雄, “エチレン制御機能付き低温貯蔵庫”, 食品流通技術, **22**(3), 33~36, 1991.

富永博夫, “ゼオライトの科學と應用”, 講談社, 1987.

日本化學會, “觸媒設計”, 學會出版センター, 1982.

大森 直, “日本の工業觸媒の現狀と今後の展望”, 觸媒, **36**(8), 585~593, 1994.

Mao, C.-F., Vannice, M.A., “High surface area  $\alpha$ -aluminas II. Adsorption of oxygen,



ethylene, carbon dioxide and carbon monoxide on silver dispersed on HSA  $\alpha$ -alumina", Applied Catalysis A:General, 122, 41~59(1995).

Abeles, F.B., "Ethylene in Plant Physiology", Academic Press, 1973.

Bangerth, F., "Changes in Sensitivity of Ethylene during Storage of Apple and Banana Fruits under Hypobaric Conditions", Sci. Hort., **24**, 151~163, 1984.

Musco, S.P., "Precious Metals", Reese, D. A. Ed., Pergamon Press, NY, 209, 1983.

Itamura, H., Kitamura, T., Taira, S., Harada, H., Ito, N., Takahashi, Y. and Fukushima, T., J. Japan Soc. Hort. Sci, **60**(3), 695~701, 1991.

Penarrubia L., Aguilar M., Margossian L., and Fisher R.L., "An Antisense Gene Stimulates Ethylene Hormone Production during Tomato Fruit Ripening", The Plant Cell, **4**, 681~687, 1992.

Peacock B.C., "Role of Ethylene in the Initiation of Fruit Ripening", Queen. J. Agr. Ani. Sci., **29**, 137~145, 1972.

Kitamura, T., Umemoto, T., Iwata, T. and Akazawa, T., J. Japan Soc. Hort. Sci, **44**(2), 197~203(1975).

Miyazaki, T., J. Japan Soc. Hort. Sci, **52**(1), 85~92. 1983.

Romani, R.J., "Respiration, Ethylene, Senescence, and Homeostasis in Postharvest Research", Can. J. Bot., **62**, 2950~2955, 1984.

Berlier, K., Olivier, M.-G., and Jadot, R., "Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene on Zeolite", J. Chem. Eng. Data, **40**, 1206~1208, 1995.

Shen J., Hill J.M., Watwe, R.M., Podkolzin S.G., and Dumesic J.A., "Ethylene Adsorption on Pt/Au/SiO<sub>2</sub> Catalysts", *Catalysis Letters*, **60**, 1~9, 1999.

Chen, Y., Barnard, J.C., Siller, L., Schmidt, J., Palmer R.E., "Adsorption and decomposition of ethylene(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) on GaAs(100)", *Surface Science* 441, 192-198(1999).

임병선, 이종석, 홍성식, 최선태, 김휘천, 김영배, 이재창, 황용수, "저온저장고의 습도조건이 '신고' 배 과실의 품질에 미치는 영향", *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, 39(6), 736~740, 1998.

菖蒲明己, "エチレン酸化用銀触媒の活性酸素高機能化, *触媒*, 34(1), 23~27, 1992.

Park, Younmoon, Kwon, Kiyong, "Prevention of the Incidence of Skin Blackening by Postharvest Chring Procedures and Related Anatomical Changes in Niitaka Pears", *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, 40(1), 65~69, 1999.

<http://www.kavotech.com/product/ethylene/ethya-1.htm>.

S,N. Goncharova, E.A. Paukshtis, B.S. Bal'zhinimaev, "Size effects in ethylene oxidation on silver catalysts. Influence of support and Cs promoter", *Applied Catal. A: General* 126, 67~84, 1995.

J. Matos, J.L. Brito, and J. Laine, "Activated carbon supported Ni-Mo: effects of pretreatment and composition on catalyst reducibility and on ethylene conversion", *Applied Catal. A: General* 152, 27~42, 1997.

U. Ackelid, L.R. Wallenberg, and L.-G. Petersson, "Kinetics of ethylene oxidation on Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts in the viscous pressure regime: Evidence of support activity", *Catalysis Letters*, 39, 129~139, 1996.

K. Berlier, M.-G. Olivier, and R. Jadot, "Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene on Zeolite", *J. Chem. Eng. Data*, 40, 1206~1208, 1995.

L/ Yu, W. Li, V. Ducarme, C. Mirodatos, and G.A. Martin, "Inhibition of gas-phase oxidation of ethylene in the oxidative conversion of methane and ethane over CaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO and SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO catalysts", *Applied Catal. A: General* 175, 173~179, 1998.

R.M. Ferrizz, T. Egami, and J.M. Vohs, "The reaction of ethylene on a model automotive emissions control catalyst", *Catalysis Letters*, 61, 33~38, 1999.

C.-F. Mao and M.A. Vannice, "High surface area  $\alpha$ -aluminas. Adsorption of oxygen, ethylene, carbon dioxide and carbon monoxide on silver dispersed on HSA  $\alpha$ -alumina", *Applied Catal. A: General*, 122, 41~59, 1995.

J. Shen, J.M. Hill, R.M. Watwe, S.G. Podkolzin, and J.A. Dumesic, "Ethylene adsorption on Pt/Au/SiO<sub>2</sub> catalysts", *Catalysis Letter*, 60, 1~9, 1999.

Y. Chen, J.C. Barnard, L. Siller, J. Schmade, and R.E. Palmer, "Adsorption and decomposition of ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) on GaAs(100)", *Surface Science*, 441, 192~198, 1999.