

PE9) 망간 산화물 촉매의 VOCs 연소 특성

Characteristics of VOCs Combustion over Mn Oxides Catalyst

서성규·윤형선·김상채¹⁾

여수대학교 건설·환경공학부, ¹⁾목포대학교 환경공업교육과

1. 서론

VOCs 처리기술로는 촉매연소, 열적처리, 생물학적처리법 등이 있으며, 촉매연소방법의 경우 저온에서 처리가 가능하여 처리비용 절감 등의 효과를 고려할 때 가장 경제적인 방법으로 평가되고 있다(Guisnet, *et al.*, 1999). VOCs 처리에는 대부분 고가의 귀금속촉매를 많이 사용하므로, 경제적 부담을 줄이기 위하여 귀금속을 담체(SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ 등)에 담지시켜 활용하거나, 귀금속촉매를 대체하기 위한 Mn, Co, Cu 등의 금속 산화물 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그중 Mn의 경우 산소를 저장하는 능력이 우수하여 VOCs 제어에 효과적인 것으로 알려져 있으며, Mn 산화물 제조는 공기를 이용한 산화 처리로 다양한 온도상에서 그림 1과 같은 산화물 형태를 나타내고 있다(Stobbe, *et al.*, 1999). 이처럼 고온 처리를 통하여 Mn 산화물들은 형태가 변화되고 있다.

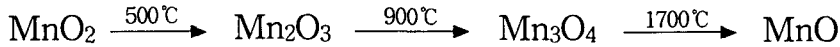


Fig. 1. The most common manganese oxide phase in air at different temperatures.

따라서, 본 연구에서는 다양한 Mn 산화물의 산화상태에 따른 VOCs 연소특성과 Mn-PC를 저온 열분해하여 얻은 Mn 산화물의 물리화학적 특성 및 연소특성을 비교하여 고효성의 경제적인 Mn 산화물 촉매 제조방법을 검토하였다.

2. 연구 방법

본 실험에서 사용한 Mn 산화물은 MnO(99%, Aldrich, Lot No. 09526HS, USA), MnO₂(99%, Aldrich, Lot No. 02221DR, USA), Mn₂O₃(99.999%, Aldrich, Lot No. 00724MQ, USA), Mn₃O₄(97%, Aldrich, Lot No. 14617PR, USA) 및 Mn-Phthalocyanine(PC)(Fluka, Lot No. 341366/1, Switzerland)을 열분해하여 제조한 Mn 산화물을 이용하였다. VOCs로는 메탄올(Riedel-de Haen AG·D-30926, Lot No. 41260, Germany)과 아세트알데히드(AR-1048 Tedia, Lot No. 021074, USA)를 이용하였으며, 연소실험은 전보(서성규 등, 1999)와 같은 상압유동식 반응장치를 이용하였다. Mn 산화물의 열적 안정성 및 결정구조는 TGA(Thermogravimetric Analyzer), EA(Elemental Analyzer) 및 XRD(X-ray Diffractometer) 분석을 통하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Mn-PC의 열분해 상태를 조사하여 그림 2~4에 나타내었다. 그림 2는 분위기 가스에 의한 TGA결과로, 공기조건에서 Mn-PC의 열분해율이 419°C에서 88%를 나타내므로, 그림 3의 원소분석결과에서 유기물이 거의 사라지는 경향과 일치하며, PC자체의 기본구조는 파괴되고 무기물의 형태로 존재함을 짐작할 수 있었다. 그림 4의 결정구조분석에서는 열분해된 Mn-PC의 상대적인 강도와 회절각을 기준으로 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 비교한 결과, Mn₃O₄형태의 금속산화물 결정상태로 존재하고 있음이 확인되었다. 그림 5에 나타난 메탄올과 아세트알데히드에 대한 촉매활성은 260°C와 350°C에서 각각 100%의 전환율을 보였다. 그림 6은 산화상태가 다양한 Mn 산화물과 Mn-PC 열분해에서 얻은 Mn₃O₄에 대한 아세트알데히드 연소특성 결과로서, 320°C에서 MnO는 13.0%, MnO₂는 15.1%, Mn₂O₃는 58.1% 및 Mn₃O₄는 90.5%의 활성을 나타내었다. Mn-PC에서 얻은 Mn₃O₄는 320°C에서

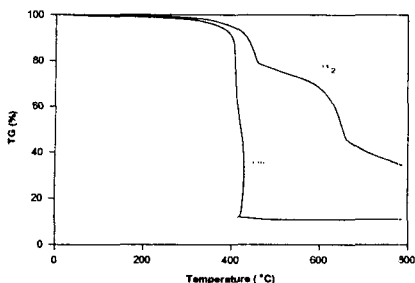


Fig. 2. TGA thermogram of Mn-PC catalyst. Analysis conditions: $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, purge rate = $100\text{cc}/\text{min}$.

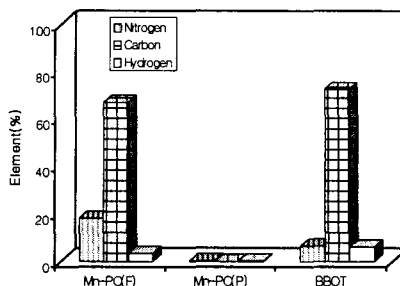


Fig. 3. Elemental analysis of Mn-PC. BBOT = standard[2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene, $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$], P(pretreatment) = air + CH_3OH , 450°C , $60\text{cc}/\text{min}$, 1hr, F(fresh).

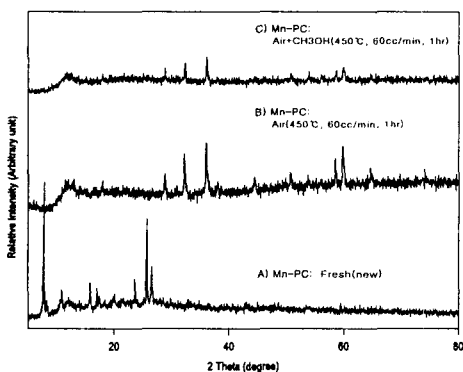


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Mn-PC catalysts.

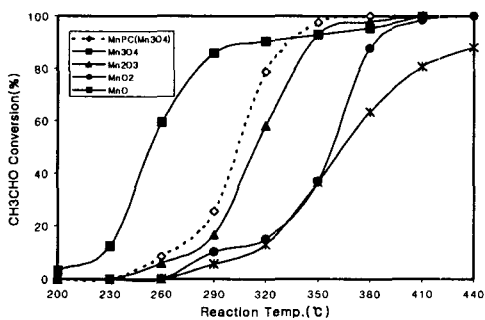


Fig. 6. Catalytic activity of Mn oxide with reaction temperature. Reaction conditions: pretreatment = air, 450°C , $60\text{cc}/\text{min}$, 1hr, $\text{CH}_3\text{CHO} = 0.96\text{mole}\%$ in air, $W/F = 0.62\text{g} \cdot \text{cat} \cdot \text{hr}/\text{g} \cdot \text{mole}$, $\text{Mn-PC}(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 0.062\text{g} \cdot \text{cat} \cdot \text{hr}/\text{g} \cdot \text{mole}$.

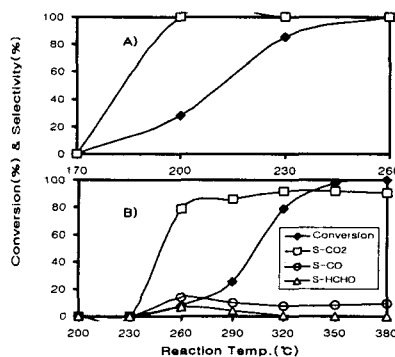


Fig. 5. Catalytic activity of Mn-PC with reaction temperature.

Reaction conditions: $W/F = 0.62\text{g} \cdot \text{cat} \cdot \text{hr}/\text{g} \cdot \text{mole}$, pretreatment = A) air + CH_3OH , 450°C , $60\text{cc}/\text{min}$, 1hr, $\text{CH}_3\text{OH} = 1120\text{ppm}$, B) air, 450°C , $60\text{cc}/\text{min}$, 1hr,

78.8%로 활성이 크게 증가되었으며, 350°C 에서는 100%에 가까운 전환율을 나타내었다. 따라서, Mn 산화물에 대한 활성은 $\text{MnO} < \text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_3\text{O}_4$ 순으로 나타났으며, Mn-PC로부터 열분해하여 제조된 Mn_3O_4 의 경우도 상당히 우수한 활성을 보이고 있다.

사사

본 연구는 1999년도 한국과학재단[특정기초연구, 과제번호: 98-0502-0201-3]의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 재단에 감사 드립니다.

참고 문헌

- Guisnet, M., P. Dege, and P. Magnoux (1999) Catalytic oxidation of volatile organic compounds 1. Oxidation of xylene over a 0.2wt% Pd/HFAU(17) catalyst, Appl. Catal. B, 20, 1-13.
- Stobbe, E.R., B.A. Boer, and J.W. Geus (1999) The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, Catalysis Today, 47, 161-167.
- 서성규, 윤형선, 김상채 (1999) 금속-프탈로시아닌을 이용한 오존전구물질의 촉매연소, 한국대기환경학회 추계학술발표, 449-450.