

PE12) 열처리 조건에 따른 코발트 프탈로시아닌 촉매상에서 아세트알데히드 분해 특성

Characteristics of Acetaldehyde Decomposition over Heat Treated Cobalt Phthalocyanine Catalysts

서성규 · 윤형선 · 김대중¹⁾

여수대학교 건설·환경공학부, ¹⁾아주대학교 분자과학기술학과

1. 서 론

아세트알데히드는 석유화학관련시설에서 많이 배출되는 것으로 알려져 있으며, 환경부 고시(제2001-36호)에 이를 포함한 37개 VOC 규제제품 및 물질로 명시되어 있다. 또한, 현재의 8개 악취물질에도 포함되어 있어 강력히 규제하고 있는 물질이다. 아세트알데히드의 주요 특성으로서 최소감지농도는 0.21ppm, LEL(Lower Explosive Limit)은 4%로 반응성이 매우 크며, 액상 및 증기상에서 가연성이 매우 큰 물질이다. 이러한 물질을 처리하기 위해 직접연소법과 촉매연소법을 이용하여 처리하고 있으나, 직접연소법을 이용하는 소각로의 경우 산업폐기물을 소각하는 과정에서 아세트알데히드가 배출되고 있어 아세트알데히드의 주 배출원이며 고온처리로 인한 비용부담의 단점이 있다. 그러나 촉매산화법의 경우에는 저온에서 완전산화가 가능하여 경제적 및 친환경적인 처리방법으로 인정받고 있다. 이러한 산화반응에 사용되는 촉매들은 Co, Mn, Cu, Cr, Fe 등의 전이금속 산화물과 Pt, Pd 등의 귀금속 담지촉매 등이 알려져 있다. 특히, Co산화물중 Co_3O_4 는 흡착된 산소이온이나 산소 라디칼의 반응성이 높아 촉매연소과정에서 높은 활성을 가지며 탄화수소와 쉽게 반응하여 부분산화 생성물 대신 완전산화 생성물인 CO_2 와 H_2O 가 생성되는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 석유화학 관련시설 및 소각로에서 배출되는 아세트알데히드를 처리하기 위해 전구물질인 코발트 프탈로시아닌을 다양한 열처리 조건(air 공급량, 열처리 온도 등)을 통해 최적의 Co산화물 촉매를 얻고자 하며, 대조용 촉매로서 상업용 Co산화물을 이용하여 활성을 비교하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서 사용한 전구물질은 Co-PC(Tokyo Kasei Organic Chemicals, Japan), 상업용 Co산화물은 Co_3O_4 (Aldrich Chemicals, USA)를 각각 구입하여 사용하였다. 실험장치는 상업유통식 반응장치를 사용하였고, 반응물인 아세트알데히드(Fluka, Lot No. 417869/1, Switzerland)는 항온조(9101, Fisher Scientific, USA)내에 설치된 증발관을 이용하여 공기에 의한 head space 방식으로 반응기에 공급되도록 하였으며, 아세트알데히드 농도는 항온조의 온도를 변화시켜 조절하였다. 물리화학적 특성변화는 PSA(Particle Sizing Analyzer)분석 등을 통하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

air 공급량 변화에 따라 450℃, 1hr 열처리 후 반응온도별 활성을 그림 1(a)에 나타내었다. air, 5cc/min과 20cc/min의 경우 반응온도 230℃까지는 활성이 없었으며, 290℃에서는 11.5%, 12.9%의 전환율을 나타내었다. air, 60cc/min의 경우는 반응온도 230℃에서 8.1%의 전환율을 시작으로 반응온도가 증가할수록 크게 활성이 증가하여 320℃에서는 72.3%의 높은 전환율을 나타내었다. 따라서, air 공급량 변화에 따른 활성은 air 5cc/min < air 20cc/min < air 60cc/min 순서로 나타났다.

그림 1(b)는 air, 60cc/min에서 열처리 온도조건에 따른 활성을 나타내었다. 열처리 온도 450℃의 경우 반응온도가 증가할수록 전환율이 크게 증가하는 것으로 나타났으며, 반응온도 350℃에서는 100%의 전환율을 나타내었다. 열처리 온도 600℃ 및 800℃의 경우는 반응온도 350℃에서 17.9%와 15.7% 전환율을

나타내었다. 따라서, 열처리 온도에 따른 활성은 $800^{\circ}\text{C} < 600^{\circ}\text{C} < 450^{\circ}\text{C}$ 순서로 나타났다.

열처리된 Co-PC와 상업용 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{powder})$ 산화물과의 활성을 반응온도별로 비교하여 그림 2에 나타내었다. 반응온도 전구간에서 열처리된 Co-PC의 활성이 우수함을 보여주고 있다.

Co-PC와 상업용 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{powder})$ 산화물의 입자크기를 최빈값을 기준으로 표 1에 나타내었다. Co-PC의 경우 $11.0\mu\text{m}$ 에서 $7.1\mu\text{m}$ 로 입자 크기가 감소하고 있어, 열처리 온도 450°C 와 air, $60\text{cc}/\text{min}$ 조건에서 접촉 분해된 후 입자의 크기가 감소한 것으로 판단된다. 한편, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{powder})$ 는 입자크기의 변화정도가 미비하게 나타났다.

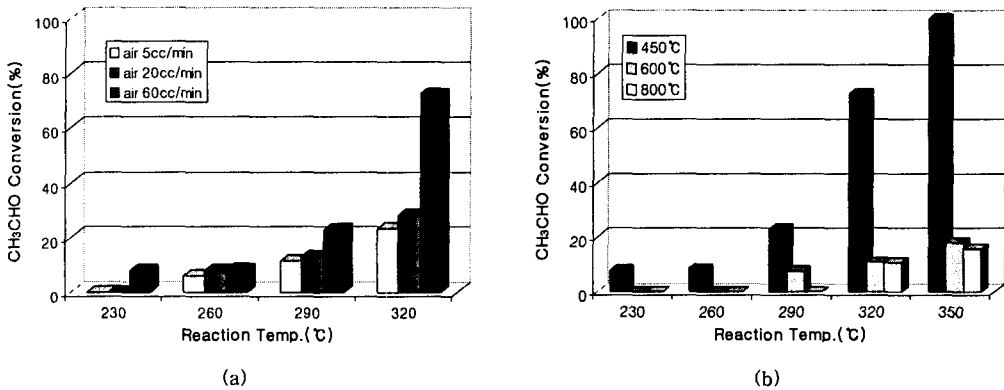


Fig. 1. Effect of heat treatment on catalytic activity of Co-PC. (a): air effect, (b): heat effect

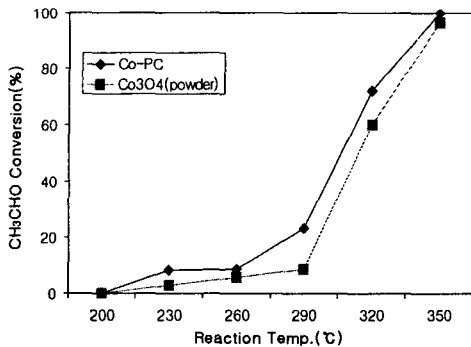


Fig. 2. Catalytic activity of Co-PC and Co_3O_4 (powder) with reaction temperature. Reaction conditions: heat treatment=air, 450°C , 1hr, $60\text{cc}/\text{min}$, cat. weight=0.014g

Table 1. Particle diameter of Co-PC and $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{powder})$

Sample	Particle diameter (μm)	
	Fresh	Heat-treatment
Co-PC	11.0	7.1
Co_3O_4 (powder)	12.9	11.0

참고 문헌

- 서성규, 윤형선(2000) 금속 프탈로시아닌을 이용한 아세트알데히드의 촉매연소, 한국대기환경학회지, 16, 4, 409-414.
- 서성규, 윤형선, 김대중(2003), 아세트알데히드 산화반응에 미치는 코발트산화물의 표면구조 영향, 한국공업화학회 춘계발표논문집.