

4A4)

망간산화물 촉매에 의한 톨루엔 촉매 산화

Catalytic Oxidation of Toluene over Manganese Catalysts

천태진 · 김혜진 · 최성우 · 이창섭¹⁾

계명대학교 환경과학과¹⁾화학과

1. 서론

최근 주거지역 및 산업지역에서 새롭게 대두된 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 대기 중의 상온·상압에서 가스형태로 배출된다. 일반적으로 탄소와 수소로 이루어진 VOC는 분자 속에 염소, 황, 질소 혹은 기타 원소를 함유하고 있는 유기물질 및 부분 산화된 탄화수소(유기산, 알데하이드, 케톤) 등을 포함하며 특히 각각의 독특한 성질과 특성을 갖는 수백 종의 화합물이 존재한다. 또한, 햇빛이 존재할 때 질소산화물과 반응하여 광화학적 스모그를 형성하며, 대류권의 오존층을 파괴하고, 오존, PAN(peroxyacetyl nitrate), PBN(peroxybenzoyl nitrate) 등과 같은 광 산화물을 생성하여 두통, 눈, 코 및 기관지를 자극하여 부어오르게 하며, 일부는 발암성 물질로 알려져 있다(Hodgson, J. W. et al., 1998).

대부분의 VOCs는 인쇄·출판시설, 도장시설, 페인트의 증발, 유기용제 제조시설, 중합물 및 음식 제조, 그 외에도 자동차, 석유정제 및 석유화학 제조시설, 주유소, 세탁소등 인간의 산업 활동 의해 다양하게 배출되며 이에 대한 대기오염방지기술이 매우 필요하다(E. Noordally et al., 1993).

현재 VOCs를 제어하기 위해 열 소각(고온산화), 촉매산화, 흡착, 흡수, 냉각응축 등의 기술이 사용되며, 이 중 열 소각 반응은 현재 가장 많이 사용되는 방지기술로 1,000°C 이상의 고온에서 화합물을 분해한다. 그러나 1,000°C 이상의 고온에서 반응할 경우, 질소산화물, 디벤조 퓨란 및 다이옥신과 같은 부산물이 생성되어 인체에 악영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 반면 촉매산화 반응은 VOC를 CO₂와 H₂O로 전환시키는 기술로 에너지 사용관점과 장치 비용 면에서 가장 유용한 공정으로 평가받고 있다. 가연성 가스의 연소에서 NO_x의 발생을 최소화시킬 수 있고, 연소 시 반응의 활성화 에너지를 낮추어 화염 연소보다 낮은 반응 온도(250~400°C)에서 활성반응이 일어나 운전비용이 절감된다. 또한 적용범위가 넓고 간단한 시스템에 의해 설비확장이 용이하며 반응 후 폐열을 활용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 지금까지 촉매산화반응에 많이 연구된 Pt, Rh, Pd 등의 고가의 귀금속계 촉매는 우수한 활성에 비해 운전비용 상승 및 Cl과 같은 촉매독이 존재할 경우 활성이 급격히 감소하는 현상에 의해 경제적, 기술적 문제점을 수반한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 귀금속 촉매와 유사한 성능을 가지면서 촉매독에 저항성을 가진 저렴한 금속산화물을 중심으로 우수한 촉매 활성을 나타내는 실용적인 촉매의 개발이 시급한 실정이다(James J. Spivey, 1987).

다양한 금속산화물들은 VOC의 촉매산화에 활성이 있는 것으로 알려져 있다. 촉매산화 반응기술의 개발을 위해 첨가되어지는 금속산화물로는 크롬 산화물, 코발트 산화물, 바나듐 산화물, 구리 산화물 및 망간 산화물 등이 있으며, 이들 금속산화물을 다양한 지지체에 담지 하여 우수한 활성 반응을 나타내는 촉매 개발이 수행되고 있다(Janine Lichtenberger et al., 2004). 이 중 망간산화물은 다가의 금속산화물로서 CO, HC의 산화 및 NO_x의 선택적 환원반응에 우수한 활성을 나타내는 촉매로 잘 알려져 있다(Hisahiro Einaga, 2004). 또한 망간산화물은 삼원촉매의 활성을 넓혀주는 산소저장 화합물의 역할로 제안되었으며, 세륨산화물과 같이 산소흡착 및 탈착거동이 매우 우수하다고 보고된 바 있다(E. R. Stobbe, 1999). 최근에는 망간산화물과 다양한 금속 및 귀금속산화물을 함께 제조하여 산화 환원연구를 활발히 수행하고 있다(M. C. Alvarez-Galvan et al., 2003).

따라서 본 연구에서는 유기용제로 많이 사용되는 톨루엔을 대상으로 산화 환원반응에 활성이 높으며 귀금속 촉매와 유사한 성능을 나타내는 촉매의 개발을 위해 다가의 금속산화물인 망간산화물을 제조하였으며, 여러 가지 분석 기법으로 촉매 물질들의 물성 및 활성을 조사하였다.

2. 연구 방법

2. 1 촉매 제조

표면적이 $155\text{m}^2/\text{g}$ 인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aldrich, $\sim 150\text{mesh}$)를 지지체로 사용하여 함침법으로 Mn-Ce계 금속 산화물 촉매를 제조하였다. 지지체와 일정량의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%)를 덜어 증류수에 녹인 후 약 70°C 로 유지된 진공 회전증발기상에서 완전히 건조하였다. 건조된 촉매 전구체들은 120°C , 24hr 이상 재건조 후, 분쇄하여 $100\sim 150\mu\text{m}$ 크기로 체 걸음 후 공기분위기에서 500°C , 4hr 소성하였다.

2. 2 실험 방법 및 물성 분석

톨루엔의 촉매산화제거반응은 U-type의 고정층 반응기에서 수행하였으며, 측정장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 모사가스의 농도를 설정하기 위하여 N_2 로 balance한 Toluene(200ppm)과 Air(O_2 21%, N_2 79%)를 사용하였으며 BROOKS 5850E SERIES의 MFC(Mass Flow Controller)와 GMC1000 Flow & Pressure Controller로 유량을 조절하였다. 모사가스는 mixing chamber에서 완전 혼합시킨 후 촉매층으로 흘러주어 6-port valve를 통해 gas chromatography (Hewlett Packard model 6890 Series II)로 유입되어 반응하도록 설계하였다. 모사가스의 농도는 반응기 설정온도가 되기 전에 충분히 흘러주어 반응기가 안정화된 상태에서 실험을 수행하였다. 반응기 내의 온도는 PID형 온도 조절기를 이용하였으며, FID (Flame Ionization Detector)가 부착된 GC로 제거효율을 연속적으로 분석하였다.

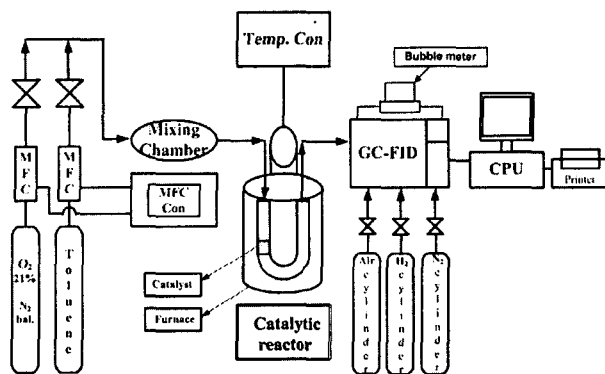


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

촉매의 물성조사는 FE-SEM(Hitachi Co. S-4200), BET(Micromeritics Co. ASAP 2400)를 사용하여 지지체 위의 금속산화물의 분산정도 및 비표면적을 측정하여 비교하였다.

3. 연구 결과

3. 1 톨루엔 산화 반응

망간산화물 촉매를 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 지지체에 1.0~21.0 wt.%가 되도록 담지하여 제조한 후 톨루엔에 대한 산화 반응 효율을 조사하였으며, Fig. 2는 지지체와 망간산화물 촉매의 톨루엔 산화 반응 효율을 반응 온도별로 나타낸 것이다. 반응온도 $160\sim 400^\circ\text{C}$, 톨루엔 농도 100ppm, O_2 21%로 대기 중에서의 산소비와 같은 범위에서 톨루엔을 흘려주었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 망간산화물 촉매들의 톨루엔 산화 반응은 반응온도의 증가에 따라 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 전형적인 S 자형의 그래프로 나타났다. 지지체로 사용한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 400°C 범위에서 10% 정도의 미미한 활성을 보인 반면 1 wt% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 동일 온도 범위에서 85%의 산화 효율을 보여주었다. 전체적으로 망간 담지량이 증가할 수록 우수한 산화반응의 활성을 보여주었으나, 21 wt%Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 오히려 활성이 감소하는 것으로 나타났다.

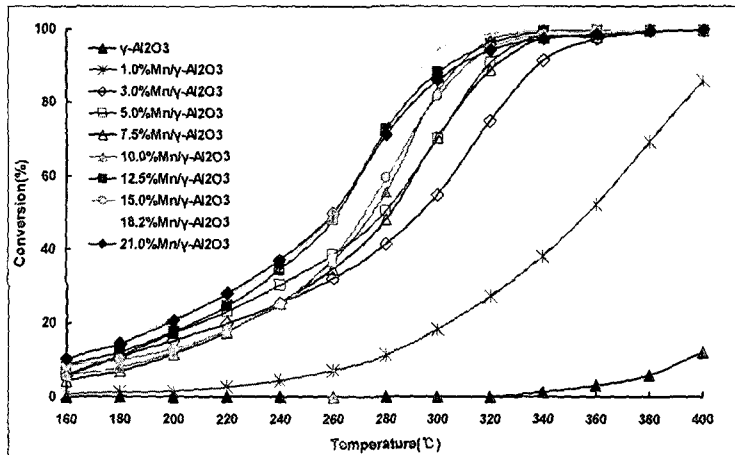


Fig. 2. Catalytic oxidation of toluene as a function of temperature on various manganese metal/ γ - Al_2O_3 . Reaction condition.: catalyst weight = 0.1g; toluene concentration = 100ppm in air; total flow rate = 50 cc/min.

참고 문헌

- Hodgson, J. W., D. K. Irick, L. M. Fussell (1998) Automotive Engines and Vehicles, In Environmental Analysis and Remediation, R. A. Meyers ed. John Wiley & Sons, Inc. 552-572.
- E. Noordally, J. R. Richmond, S. F. Tahir (1993) Destruction of Volatile Organic Compounds by catalytic oxidation, Catal. Today, Vol.17, 359.
- James J. Spivey (1987) Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2165-2180.
- Janine Lichtenberger and Michael D. (2004) Amiridis Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts, J. Catal, Vol.223, 296.
- Hisahiro Einaga, Shigeru Futamura (2004) Catalytic oxidation benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides, J. Catal, Vol.227, 304-305.
- E. R. Stobbe, B. A. deBoer, J. W. Geus, (1999) The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, Catal Today, Vol.47, 161-162.
- M. C. Alvarez-Galvan, V. A. de la Pena O'Shea, J. L. G. Fierro, P. L. Arias (2003) Alumina-supported manganese and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion, Catal Com, Vol.4 223-228.