

## PE20)

# 알데히드류 연소를 위한 금속 프탈로시아닌 촉매의 활성화도

## Activity of Metal Phthalocyanine Catalyst for Aldehydes Combustion

서성규 · 윤형선 · 정주현

전남대학교 환경시스템공학과

### 1. 서 론

알데히드류는 탄화수소의 불완전연소 물질에 의해 생성되는 1차 화합물뿐만 아니라 대기 중 유기화합물의 광산화에 의해서 중간생성물로 형성되는 2차 화합물이다. 극성인 카르보닐기를 가지고 있으며, 탄소수가 5를 넘으면 물에 거의 용해되지 않는다. VOCs와 더불어 오존의 전구물질로 작용하며, 냄새를 유발하는 악취물질 및 발암물질로서 주변 환경과 인체에 미치는 영향이 매우 크다. 알데히드류의 주요 배출원은 사료·비료 제조공장, 코크스제조공장, 석유화학계 기초제조공장, 인쇄·도장 공장, 담배 제조공장, 폐기물 처리장, 소각장 등이다. 다양한 산업시설 및 주변에서 발생하는 알데히드류 중 특히 아세트알데히드 및 프로피온알데히드의 농도가 높으며, 최소감지농도를 초과하는 것으로 보고 되고 있다(JETeC 2004). 한편 다양한 악취처리기술 중 촉매연소의 경우, 촉매에 의한 연소반응의 활성화에너지가 낮아지기 때문에 직접연소보다 낮은 온도에서도 연소가 가능하며, 농도가 낮은 가연성 가스도 안정적인 연소가 가능하다. 연소용 촉매로는 금속 프탈로시아닌(Phthalocyanine; PC), 담체는 메조포르스 분자체로 잘 알려져 있는 SBA-15를 사용하였다. 특히 Mn의 경우 CO의 산화, 오존의 분해, 질소산화물 제거, 방향족탄화수소 산화 등 다양한 대기오염물질의 산화제로 이용되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 촉매연소법을 이용하여 아세트알데히드 및 프로피온알데히드 산화를 위한 금속-PC의 활성화도 및 생성물을 파악하고자 하였다.

### 2. 연구 방법

본 연구에서 사용된 금속-PC는 시판용 제품을 구입하여 사용하였으며, 함침법으로 Mn-PC를 전구물질로 하여 SBA-15에 5w%의 Mn을 담지시켰다. 반응실험은 상압유통식 반응장치를 사용하였으며, 반응물은 아세트알데히드(Fluka, Lot No. 417869/1, Switzerland)와 프로피온알데히드(Aldrich, Lot No. 14904CB, USA)로 항온조(9101, Fisher Scientific, USA)내에 설치된 각각의 증발관을 이용하여 공기에 의한 동반 증발로 반응기에 공급되도록 하였다. 반응물 농도는 항온조의 온도를 변화시켜 조절하였다. 반응기는 고정층 반응기를 이용하였으며 촉매층 중심부에 설치된 열전대(Chromel-Alumel)와 온도조절기를 이용하여 200~440℃범위에서 반응을 수행하였다. 전처리 가스는 반응기내에서 반응 시작 전에 실시하였으며, 반응온도까지 충분히 냉각시킨 후 반응실험을 수행하였다. 또한, 가스에 포함된 미량의 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위해서 Silicagel, CaCl<sub>2</sub> 및 KOH를 채운 건조관을 통과시켜 반응기에 공급하였다. 증발관에서 GC에 이르는 각 연결관은 반응물과 생성물과의 응축을 방지하기 위해 열선으로 보온하였다. 반응물과 생성물 분석은 GC(GC-8A, Shimadzu, Japan), Data processor(C-R8A, Shimadzu, Japan), Column은 Porapak T와 Molecular sieve 5A를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

촉매의 활성화도라고 할 수 있는 산화효율(oxidation efficiency)은 온도증가에 따른 전화율의 증가를 나타낸 light-off curve로 잘 나타낼 수 있으며 전형적인 S자형을 나타낸다. light-off curve는 일반적으로 2가지의 parameter에 의하여 특성 지어지며 T<sub>50</sub>(50% 전화율) 및 T<sub>90</sub>(90% 전화율)으로 나타낼 수 있다. 또한 light-off curve가 가파르고, 일정한 전화율(x%)을 나타내는 Tx(%)가 낮은 수록 우수한 촉매로 알려져 있다(Windawi, H. and Zhang, Z. C., 1996). 그림 1은 금속-PC 촉매 상에서의 아세트알데히드 및

프로피온알데히드의 산화반응을 수행하고 얻어진 활성도를 비교한 것이다. 두 물질 모두  $T_{50}$ 이 가장 낮은 금속-PC는 Mn-PC로 활성도가 가장 우수한 것으로 나타났다. 그림 2는 Blank, Mn-PC, Mn(5wt%)/SBA-15 상에서의 아세트알데히드 및 프로피온알데히드의 산화반응을 수행하였다. 두 물질의  $T_{50}$ 은 각각 촉매를 사용하지 않은 Blank 상에서 440°C, 400°C로 나타났으며, Mn-PC 상에서는 300°C, 270°C, Mn(5wt%)/SBA-15 상에서는 240°C, 185°C로 나타났다. 그림 3 및 그림 4 Mn(5wt%)/SBA-15 상에서 아세트알데히드 및 프로피온알데히드 물질을 200~410°C 반응온도 구간에서의 전화율과 각 생성물의 수율을 나타낸 것이다. 아세트알데히드는 200°C에서 22.8%, 380°C에서 93.9%, 프로피온알데히드는 200°C에서 64.8%, 260°C에서는 100%의 전화율을 가진다. 두 물질 모두 290°C에서 완전산화물인  $CO_2$ 의 수율은 각각 41.4%, 57.4%이며, 중간 생성물인 CO의 수율은 290°C에서 각각 22.0%, 30.9%, HCHO의 수율은 두 물질 모두 전체 온도 구간에서 10% 이하로 나타났다. 또한, 프로피온알데히드는 연소 중에 중간생성물인  $CH_3CHO$ 를 생성하게 되며, 반응온도가 증가 할수록 수율은 감소하는 것으로 나타났다.

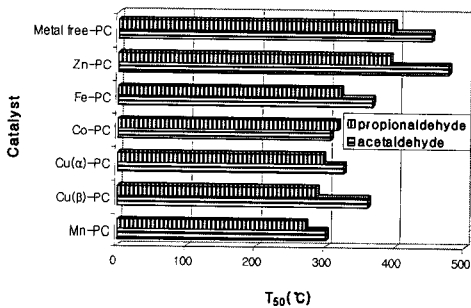


Fig. 1. Light-off temperature( $T_{50}$ ) of acetaldehyde and propionaldehyde over metal-PC with reaction temperature.

Reaction conditions : pretreatment=air, 450°C, 60cc/min, 1hr,  $CH_3CHO=0.94$ mole% in air,  $CH_3CH_2CHO=0.69$ mole% in air.

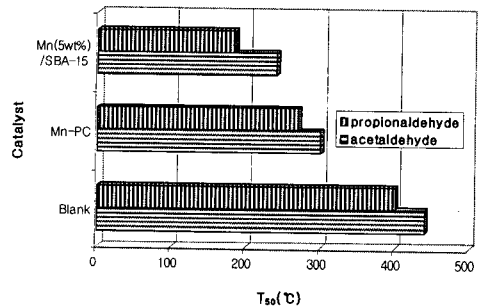


Fig. 2. Light-off temperature( $T_{50}$ ) of acetaldehyde and propionaldehyde over Blank, Mn-PC and Mn(5wt%)/SBA-15.

Reaction conditions: pretreatment=air, 450°C, 60cc/min, 1hr,  $CH_3CHO=0.94$ mole% in air,  $CH_3CH_2CHO=0.69$ mole% in air, W/F=0.62g-cat·hr/g-mole.

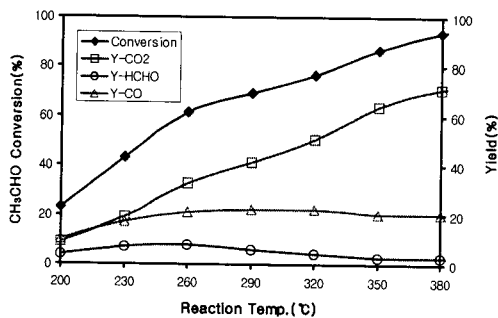


Fig. 3. Catalytic combustion of acetaldehyde over Mn(5wt%)/SBA-15 with reaction temperature. Reaction conditions : pretreatment=air, 450°C, 60cc/min, 1hr,  $CH_3CHO=0.94$ mole% in air, W/F=0.62g-cat/hr/g-mole.

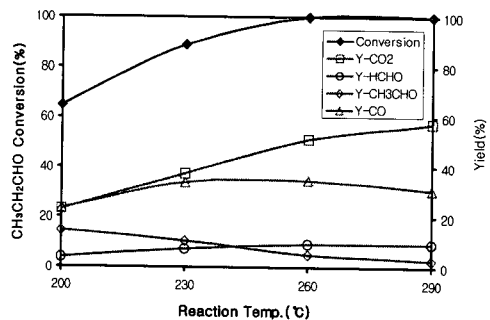


Fig. 4. Catalytic combustion of propionaldehyde over Mn(5wt%)/SBA-15 with reaction temperature. Reaction conditions : pretreatment=air, 450°C, 60cc/min, 1hr,  $CH_3CH_2CHO=0.69$ mole% in air, W/F=0.62g-cat/hr/g-mole.

### 참 고 문 헌

JETeC(2004) 여수산단악취실태조사 및 관리방안.

Windawi, H. and Zhang, Z. C.(1996) Catalytic destruction of halogenated air toxin and effect of admixture with VOCs, Catalysis Today, 30, 99-105.