

## Mn-Ce계/TiO<sub>2</sub> 촉매에 의한 아세트산의 습식산화 반응특성

박기선 · 박종원 · 김영주\* · 윤왕래\*\* · 박종수\*\* · 이영우 · 강 용

충남대학교 화학공학과

\*서강대학교 화학공학과

\*\*한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

(2000년 7월 4일 접수, 2000년 10월 31일 채택)

## Catalytic Wet Air Oxidation by TiO<sub>2</sub> Supported Mn-Ce Based Catalysts

K. S. Park · J. W. Park · Y. J. Kim\* · W. L. Yoon\*\* ·  
J. S. Park\*\* · Y. W. Rhee · Y. Kang

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University*

*\*Department of Chemical Engineering, Sogang University*

*\*\*Department of Energy Environment Research, Korea Institute of Energy Research*

### ABSTRACT

Catalytic wet air oxidation of acetic acid over Mn-Ce based catalysts deposited on various supports(SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>(10 wt%)/TiO<sub>2</sub>) have been carried out in high pressure microreactors. Also, promotional effects by small addition(0.5~1.0 wt%) of p-type semiconductors(CoO, Ag<sub>2</sub>O, SnO) have been investigated. From the screening tests for initial activity ranking, both Mn(2.8)-Ce(7.2 wt%) and Ru(0.4)-Mn(2.7)-Ce(6.9 wt%) supported on TiO<sub>2</sub> were selected as the promising reference candidates. In Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> reference catalyst, addition of small amount of each p-type semiconductor(Co, Sn and Ag) resulted in activity promotional effect and the degree of the increase was in the following order: Co > Ag > Sn. Especially, Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> promoted with 0.5 wt% Co gave the 2.6 folds activity increase compared to the reference case attributing to the surface area increase as well as synergy effect. In Ru-Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> reference catalyst, only Co(1.0 wt%) promoted case showed a little reaction rate increase.

---

Key Words : Wet Air Oxidation, Acetic Acid, Mn-Ce Based Catalysts

## 요 약 문

회분식 고온/고압 미분반응기를 이용하여 습식산화 반응시 대표적 난분해성 중간 산화물질로 알려진 아세트산을 산화반응 기질로 하여 여러 가지 담체 및 촉매의 조합에 대한 산화반응성을 실험하였다.

사용된 담체는 다공성 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 티타니아( $\text{TiO}_2$ ), 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ),  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2(10 \text{ wt}\%)/\text{TiO}_2$  등이었으며 촉매활성성분은 크게 Ru, Mn, Ce의 세 가지로서 단독 혹은 조합사용(2성분계 및 3성분계)시의 산화활성에 대하여 조사하였다.

이를 통하여 일차적인 활성이 우수한 것으로 나타난 Mn(2.8)-Ce(7.2 wt%)/ $\text{TiO}_2$  혹은 Ru(0.5)-Mn(2.7)-Ce(6.8 wt%)/ $\text{TiO}_2$  기준촉매의 활성증진을 위하여 p-type 반도체 물질(CoO, SnO 및  $\text{Ag}_2\text{O}$ )를 첨가제로 소량 사용함으로써 이에 따른 습식산화 반응 상대 활성실험을 수행하였다. 우선, Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$  기준촉매에 있어서, p-type 반도체 물질(Co, Sn Ag)을 첨가한 경우, 모두 활성증진효과를 보이며 크기 정도는  $\text{Co} > \text{Ag} > \text{Sn}$ 순이었다. 특히, Mn(2.7)-Ce(6.8)-Co(0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ 에 있어서는 약 2.6배의 높은 활성상승이 나타났다. 이의 가시적인 주원인은 표면적 증가 및 시너지 효과에 기인하는 것으로 판단되었다. Ru-Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$  기준촉매에 있어서는 Ru(0.5)-Mn(2.4)-Ce(6.1)-Co(1.0 wt%)/ $\text{TiO}_2$ 에서만 활성증진효과를 보였으며 그 이외의 다른 경우에 있어서는 표면적 및 활성감소가 일어났다.

주제어 : 습식산화, 아세트산, Mn-Ce계 촉매

## 1. 서 론

Zimmerman법<sup>1)</sup>으로 익히 알려진 습식산화법은 스웨덴의 Zimmerman에 의하여 최초로 개발된 공정으로서 유기물과 산화 가능한 무기물질을 액상의 반응조건(170~360°C, 5~200기압)하에서 기체상의 공기 혹은 산소를 이용하여 산화시키는 기술이라 할 수 있다. 주어진 고온/고압 반응조건은 기체산소의 액상으로의 용해도 및 확산속도를 증가시킴으로써 산화반응의 강력한 추진력을 제공하게 된다. 구체적으로 고압조건은 물을 액상으로 존재하게 함과 동시에 물 자체가 열전달 촉진매체로 작용하게 되며 고온조건은 온도에 따른 산소의 확산속도를 지수함수적으로 증가시킴으로써 산화속도를 촉진시키게 된다.<sup>2)</sup> 따라서 본 공정은 생물학적인 공정으로는 처리하기 어려운 난분해성 및 독성의 유해화학물질을 함유하고 있는 폐수(높은 COD/BOD-비율) 및 소각하기에는 유기물 함량이 저농도로서 에너지가 과다하게 소비되는 폐수의 처리에 효과적으로 적용될 수 있다.<sup>3-7)</sup>

이러한 종류의 산업폐수를 배출하는 대표적인 공

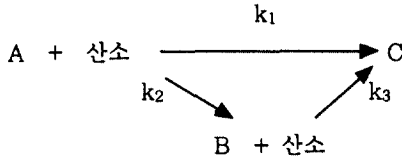
정으로서 석유정제 및 에틸렌 제조공정, 아크릴로나이트릴 제조공정, 펄프 및 제지공정, 화약 및 발사화약공정, 코우크오브가스공정, 정밀화학공업(의약품 원료, 살충제, 농약, 계면활성제, 염료원제 등)을 들 수 있다.

그런데 기존의 단순 습식산화공정(thermal wet air oxidation)은 운전비(공기압축기 및 액상 주입 펌프의 동력비가 주입)는 저렴하지만 고온, 고압에 따른 과도한 초기 시설투자비(처리용량, 반응조건, COD 제거율, 공정재질의 함수가 됨)가 소요되며 반응측면에서는 COD 제거율(40~80%)이 낮고, 반응 중간생성물로서 생성되는 초산 및 암모니아가 이차적으로 분해되어 무해화되지 않으며 반응속도가 그다지 빠르지 않으므로 고온/고압의 반응조건에도 불구하고 대개의 경우 약 1시간 정도의 긴 체류시간을 필요로 한다.

따라서 난분해성 유기물질의 완전산화 및 반응조건 완화를 통하여 공정효율 및 공정의 경제성을 제고시키기 위한 고효성 및 내구성의 습식산화 촉매 개발을 위한 연구가 필요하다.

Li 등<sup>8)</sup>에 의하면 습식산화 공정에 관여하는 모든

유기물은 초산을 제외한 유기물들을 그룹 A로, 초산과 같이 분해하기가 힘든 중간 생성물들을 그룹 B로 이산화탄소와 물과 같은 최종 생성물들을 그룹 C로 구분하여 다음과 같은 반응 경로를 제안하였다.



이와 같은 유기물 산화반응시 중간 생성물로 초산이 생성되는 반응 경로를 통하여 진행될 때 전체 반응속도는 초산의 분해 속도와 같은 정도로 유기물의 분해 반응속도에 가장 큰 영향을 미치는 물질로 알려져 있다.<sup>9,10)</sup> 따라서 초산에 대한 산화 반응 활성이 좋은 촉매의 경우, 유기물의 습식산화 분해반응 촉매로서도 우수한 성능을 보일 수 있게 된다. Imamura 등<sup>11,12)</sup>은 초산에 대한 산화 반응성 실험 결과, 복합 촉매인 경우 Mn/Ce(30 mol%)이 매우 우수하다고 보고하였으며 Duprez 등<sup>10)</sup>은 Ru/C 촉매가 Ru/TiO<sub>2</sub> 혹은 Mn/Ce에 비하여 오히려 높은 활성을 보인다고 보고하였다. 또한 Klinghoffer 등<sup>13)</sup>은 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 귀금속 촉매가 아세트산의 습식산화에 매우 효과적이라고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 회분식 반응기를 이용하여

아세트산을 모델기질 반응물로 하여 일차적으로 Mn-Ce계의 촉매활성성분 및 담체와의 조합에 따른 산화반응 활성에 대하여 실험 및 비교 검토하였다. 이 가운데 상대적으로 높은 반응 활성을 발휘한 두 가지의 기준촉매(Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>, Mn-Ce-Ru/TiO<sub>2</sub>)를 선정 후, 이들의 산화반응 활성을 증진시키기 위해 완전산화에 유리한 p-type 금속산화물(CoO, Ag<sub>2</sub>O, SnO, 각각의  $\Delta H_f(\text{생성열}) = -57.5, -6.95, -66.7 \text{ kcal/mol}$ , 25°C 기준)을 0.5에서 1.0 wt% 첨가하여 이에 따른 반응활성 상승효과에 대하여 실험 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매제조

과잉용액 함침법(excess solution impregnation)에 의해 활성성분을 담체에 분산 담지시켰으며 이를 제조하기 위한 촉매 전구체 및 담체에 대하여 각기 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 우선 각 금속성분의 농도에 해당하는 금속 전구체들을 담체 외관부피의 1.2배에 해당하는 증류수에 용해시킨 후 담체를 투입하여 상온에서 30분 동안 교반하였다. 65°C

Table 1. Metal precursors

Component	Formula	Name	Manufacturing Co.
Mn	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Manganese(II) acetate tetrahydrate	Junsei Co
Ce	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Cerium(III) nitrate hexahydrate	Aldrich Co.
Ru	RuCl <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	Ruthenium(III) chloride hydrate	Aldrich Co.
Co	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Cobalt nitrate	Yakuri Co.
Sn	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Tin(II) chloride dihydrate	Aldrich Co
Ag	AgNO <sub>3</sub>	silver nitrate	Junsei Co.

Table 2. The supports used in this study

Component	Name	Manufacturing Co.
SiO <sub>2</sub>	Silica catalyst support	Aldrich Chemical Co.
TiO <sub>2</sub>	Titania(anatase form)	Yakuri Pure Chemical Co.
ZrSiO <sub>4</sub>	Zirconium silicate	Aldrich Chemical Co.
ZrO <sub>2</sub>	Zirconium oxide	Aldrich Chemical Co.
ZrO <sub>2</sub> (10)/TiO <sub>2</sub>	Zirconium oxide/Titania(anatase form)	Lab prepared*

\* this catalyst is manufactured by dispersing zirconium citrate to TiO<sub>2</sub> anatase(calined at 550°C)

로 유지시킨 진공 회전증발기에서 약 30분간 건조시킴으로써 활성성분이 담체에 균일하게 담지되도록 유도한 후 105℃하의 건조기에서 12시간 완전 건조하였다. 이를 450℃의 공기분위기에서 5시간 동안 소성한 후, 막자사발을 이용하여 미립자(400mesh 이하)로 분쇄하여 제조 완료하였다.

## 2.2. 반응장치 및 실험방법

회분식 고온/고압 반응 실험장치(microautoclave)로서 개략도는 Fig. 1에서와 같이 크게 반응기 부분과 반응기 가열용 salt bath부분으로 구성된다. 반응기는 관형으로 40 mL 용량의 스테인레스 316재질로 제작하였다. 이와 같은 미분반응기 사용시 특징은 반응물의 가열 및 냉각시간을 최소한으로 줄일 수 있으며 이때 유발될 수 있는 부반응을 최대한 억제할 수 있다는 장점을 가지므로 반응 kinetics를 정확히 해석할 수 있는 근거를 제공해 주게 된다. 반응에 필요한 열의 공급은 혼합 용융 질산염( $KNO_3$ : 55.8,  $Ca(NO_3)_2$ : 44.2 wt%)을 이용하였다.

한편 산화반응 대상 기질 화합물인 아세트산(99.5%)은 2,500 ppm으로 희석 제조하여 만들었다. 이때 도입된 촉매농도는 금속기준으로 20 mmol(260℃ 반응온도 조건)이고, 기준 촉매(Mn-Ce/ $TiO_2$ , Mn-Ce-Ru/ $TiO_2$ )에 p-type반도체(Co, Ag, Sn)를 첨가할 경우에는 50 mmol(200℃ 반응온도 기준)로 하였다. 반응기 전체의 균일한 혼합과 외부 물질전

달 저항을 없애기 위해 반응기의 교반속도를 200 rpm으로 균일하게 유지시켰으며, 반응의 진행순서는 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 반응기에 아세트산 8 g과 촉매(20 mmol 혹은 50 mmol)를 넣고 반응기 내의 공기압을 750 psi로 유지시킨 다음 salt bath (200℃ 혹은 260℃)에서 1시간 동안 반응시켰고, 부반응이 진행되는 것을 막기 위해 반응시간(1시간)이 끝나면 차가운 물에 담궈서 급격히 온도를 떨어뜨렸다. 이후 충분히 냉각된 반응기로부터 공기압을 빼낸 후 액상과 촉매 분말을 filtering 하여 최종 생성물을 얻었다.

## 2.3. 생성물 분석

COD는 DR/2000 분광광도계(HACH Co.)를 이용하여 크롬법으로 측정하였다. 먼저 시료를 허용농도 범위 안에 들도록 희석한 후 COD vial(저농도: 0~150 ppm, 고농도: 0~1500 ppm)에 2 mL의 시료를 투입한 다음 HACH사의 반응기(모델 P/N 45600-00)을 이용하여 150℃에서 2시간 동안 반응시켜 분광광도계로 판독하였다. 고농도 vial은 140~900 ppm 범위의 자료를 취하였으며, 저농도 vial은 10~140 ppm 범위에 들 경우에 대하여 자료를 취하였다. TOC는 TOC 5000A(SHIMADZU Co.)를 이용하여 측정하였다. 시료의 양을 약 8 mL정도 취하여 먼저 전체탄소(TC)의 양을 측정하고 그 다음 무기탄소(IC)의 양을 측정하여 그 차에 의해 전체유기탄소(TOC)의 양을 계산하였다. TC는 500 ppm, IC는 50 ppm 이하가 되도록 시료를 희석하여 측정하였다. 아세트산의 함량변화는 HPLC(Waters Co.)를 이용하여 수행하였으며 분석조건은 Table 3에 나타내었다. pH는 pH meter(ORION Co.)를 이용하여 측정하였다.

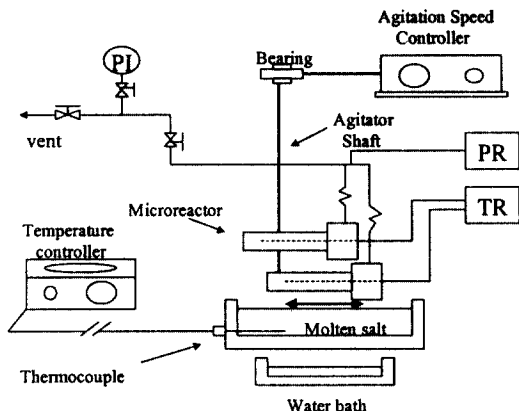


Fig. 1. Schematic diagram of microautoclave.

Table 3. Analysis condition of HPLC

Column	SUPELCOGEL C-610H, 30 cm × 7.8 mm ID
Mobile phase	0.1% $H_3PO_4$
Flow rate	0.6 mL/min
Detector	UV, 210 nm
Injection	10 $\mu$ L

## 2.4. 촉매 특성분석

### 2.4.1. 표면적 측정

과잉 함침법으로 제조한 촉매의 표면적은 비표면적 측정장치(Micromeritics Co. ASAP 2010)를 이용하여 액체질소 온도(77 K)에서 BET방법으로 측정하였다. 표면적을 측정하기 전에 시료를 200℃, 진공하에서 12시간 동안 전처리한 후 흡착물 질소의 상대압을 변화시키면서 얻어진 흡/탈착 등온선을 바탕으로 표면적을 구하였다.

### 2.4.2. 승온탈착실험(CH<sub>3</sub>COOH-TPD, O<sub>2</sub>-TPD)

촉매의 흡착 및 탈착특성을 조사하기 위해 Autochem. 2910(Micromeritics Co.)장치를 이용하여 초산 또는 산소를 촉매에 흡착시킨 후 승온탈착실험을 수행하였다. 0.1 g의 촉매를 U자형의 micro-reactor에 장착한 후 400℃에서 공기로 1시간 동안 전처리를 수행하였으며, 전처리 후 상온에서 초산 또는 산소를 흡착시켰다. 초산 또는 산소가 흡착된 촉매는 상온에서 헬륨으로 충분히 purge시킨 다음 상온에서 500℃까지 10℃/min의 승온속도로 20 cc/min 유량의 헬륨을 흘리면서 탈착되는 초산 또는 산소의 농도를 측정하여 TPD profile을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 금속에 대한 담지체의 영향

Table 4에 나타난 실험결과는 금속과 여러 가지 담지체의 조합에 의한 아세트산의 제거특성을 알아본 것으로서, 담지체만을 단독으로 사용했을 때와 각 담지체에 금속을 단일성분, 이성분, 삼성분계로 조합하여 담지시켰을 경우의 산화반응특성을 비교한 것이다.

우선, 촉매를 사용하지 않은 열 습식산화반응을 진행시켰을 경우와 담체만을 단독으로 반응시켰을 때 아세트산이 거의 반응하지 않음을 관찰할 수 있었다. 이는 이미 문헌상에 보고된 바와 같이 아세트산 자체가 산화반응이 어려운 난분해성 물질임과 동시에 담체 자체는 산화반응 활성이 거의 없음을 의미한다.

단일금속 산화물의 경우, 담체의 종류에 따라서 활성이 각기 다르게 나타나지만 대부분 70% 미만의 활성을 보여주었으며 특히 귀금속에 해당하는 Ru조차도 담체와의 조합에 의해 특이한 활성을 보여주지 못하였다.

두 가지 금속을 활성성분으로 사용할 경우, 단일 금속에서는 볼 수 없었던 매우 높은 활성증진 효과가 나타났다. Mn-Ce 촉매에 있어서는 TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>(10 wt%)/TiO<sub>2</sub>상에 담지될 때, 완전산화에 가까운 높은 활성을 보여주었고, Ru-Ce의 경우 ZrO<sub>2</sub>

Table 4. Acetic acid removal efficiency of various catalyts

(unit: %)

Support	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> (10)/TiO <sub>2</sub>
	(220 m <sup>2</sup> /g)*	(16 m <sup>2</sup> /g)	(7.3 m <sup>2</sup> /g)	(19 m <sup>2</sup> /g)	(38 m <sup>2</sup> /g)
Active components					
Support only	-	-	2.4	2.5	0.0
Mn(10 wt%)	9.5	14.6	3.2	67.5	42.0
Ce(10 wt%)	6.4	19.5	16.8	21.1	51.1
Ru(2 wt%)	39.8	18.2	32.9	39.7	29.3
Mn-Ce(2.8 : 7.2 wt%)	8.4	93.7	71.9	100.0	100.0
Ce-Ru(9.5 : 0.5 wt%)	11.2	45.0	81.3	100.0	62.0
Mn-Ru(8.7 : 1.3 wt%)	35.4	63.4	35.4	87.3	66.4
Mn-Ce-Ru(2.7 : 6.9 : 0.4 wt%)	14.2	97.4	100.0	100.0	100.0

Reaction condition: 260℃, acetic acid 2,500 ppm, cat conc. of 20 mmol 40 bar of air, 60 min.

\* BET surface area

상에 담지될 때에만 완전산화 활성을 나타내었다. Imamura 등<sup>14)</sup>은 산소흡수능력이 뛰어난 Mn에 산소전달능력을 갖고 있는 Ce가 첨가되면 두 가지의 산화물 사이의 전자적 전달에 의해 Mn의 산화가가 변화된다고 보고하였다. 따라서 실험결과에서도 나타난 것과 같이 Mn과 Ce의 상호작용에 의한 Mn-Ce의 활성성분이 Ru-Ce보다 아세트산의 산화반응 촉진을 위해 상대적으로 우수함을 알 수 있었다. 그러나 또 다른 이성분계 조합촉매인 Mn-Ru은 위에서 언급한 2가지의 촉매에 비해 활성이 상대적으로 낮게 나타났다.

마지막으로, Mn-Ce-Ru의 삼원금속을 활성성분으로 사용할 경우, SiO<sub>2</sub>담체를 제외하고는 모든 담체에 있어서 이성분계 촉매에 비하여 상대적으로 우수한 완전산화 활성을 나타내었다. 문헌상에서 Imamura 등<sup>15)</sup>은 Mn/Ce와 Ru/Ce촉매의 활성을 증진시키기 위해서 Mn에 Ce(1/9)와 3 wt%의 Ru를 첨가하여 만든 Ru/Mn/Ce 촉매가 도시하수 폐수처리에 매우 높은 활성을 보였다고 보고하였다.

전반적으로 실험결과를 통해 알 수 있듯이 같은 활성성분을 사용한다 하더라도 담지체의 종류에 따라서 활성이 각기 다르게 나타나는 것을 볼 수 있는데 이것은 금속과 담체간의 상호작용이 존재함을 의미하며 특히, SiO<sub>2</sub>담체의 경우 Table 4에 제시된 것처럼 표면적이 타 담지체에 비해 월등히 높지만 활성은 매우 낮았다. 이는 표면적 증가에 따라서 기대할 수 있는 높은 분산도가 반응활성에 중요한 영향을 주지 못하며 오히려 촉매입자의 크기가 상대적으로 큰 활성점에서 turnover rate가 증가하기 때문으로 판단할 수 있다.

따라서 실험결과를 바탕으로 금속에 대한 담지체의 영향을 통해 screen test한 결과 경제적인 측면과 저온활성 향상면에서 ZrO<sub>2</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>(10)/TiO<sub>2</sub>의 담체에 거의 근사한 활성을 보이는 TiO<sub>2</sub>를 담지체로 선정하였고, TiO<sub>2</sub>를 담지체로 하여 활성실험에서 우수한 것으로 평가된 두 가지(Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>, Mn-Ce-Ru/TiO<sub>2</sub>)를 기준촉매로 선정하게 되었다.

### 3.2. 기준촉매에 대한 p-type 금속첨가의 영향

앞에서 언급한 두 가지의 기준촉매의 활성증진을

위하여 완전산화반응에 유리한 p-type 반도체 물질(Co, Sn, Ag)을 0.5에서 1.0 wt%를 첨가하여 기초 상대활성을 실험 조사하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 본 실험에서 첨가제로 사용한 p-type 반도체 물질들은 자체 완전산화 능력을 소지하고 있기 때문에 소량의 첨가에 의해서도 자체 산화능력을 갖고 있는 Mn과의 상호작용에 의해서 일차적인 활성상승효과를 나타낼 수 있는 것으로 판단된다.

기준촉매인 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>에 p-type 반도체 물질(Co, Sn, Ag)을 0.5에서 1.0 wt%첨가시켰을 때, 첨가량에 상관없이 모두 활성증진 효과가 나타났으며 첨가된 p-type 금속간의 활성의 크기는 Co > Ag > Sn순으로 나타났다. 실험결과를 통해 알 수 있듯이 첨가된 반도체 물질의 양이 1.0 wt%일 때 보다 0.5 wt%일 때 오히려 상대적으로 높은 활성을 보여주었고, p-type 금속 중 Co를 0.5 wt%를 첨가시켰을 경우 가장 높은 활성을 보여줌과 동시에 기준촉매의 활성과 비교하면 약 2.6배의 활성증진 효과를 나타내었다.

Mn-Ce-Ru/TiO<sub>2</sub>를 기준촉매로 하여 p-type 반도체 물질(Co, Sn, Ag)을 첨가시키면 p-type 금속 중 Co를 1.0 wt% 첨가했을 때에만 활성상승효과가 나타났고 그 외의 경우에 있어서는 오히려 활성감소 현상이 관찰되었다.

### 3.3. 표면적 및 반응속도론적인 고찰

기준촉매에 p-type 반도체 물질을 첨가했을 경우 표면적의 변화 및 반응속도가 반응활성과 어떠한 상호관계를 갖고 있는지를 규명하기 위해 이를 Table 5에 나타내었다. 이 표에서 보는 바와 같이 기준촉매인 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>의 경우, 전환율이 28%로서 p-type 반도체 물질(Co, Sn, Ag)을 0.5에서 1.0 wt% 첨가시켰을 때 첨가량에 상관없이 모두 활성상승효과가 나타나며 그 정도의 크기는 Co > Ag > Sn의 순으로 반도체 물질을 0.5 wt% 첨가한 경우가 1.0 wt%에 비하여 오히려 상대적으로 높은 활성을 보여준다. 일반적으로 Mn은 자체 산화능을 가지며 Ce는 산소 저장능력을 갖는 것으로 알려져 있다. 그런데 본 연구에서 첨가제로서 사용된 p-type 반도체 물질

Table 5. P-type semiconductor addition effects upon Mn-Ce and Ru-Mn-Ce reference catalysts

Support	Active components(wt%)*						BET (m <sup>2</sup> /g)	Conv. (%)	Reaction rate	
	Mn	Ce	Ru	Co	Sn	Ag			g/g-cat · hr	g/m <sup>2</sup> · hr
TiO <sub>2</sub>	2.8	7.2					16	28**	1.20 × 10 <sup>-2</sup>	0.75 × 10 <sup>-3</sup>
	2.7	6.8	0.5				14.26	59**	2.56 × 10 <sup>-2</sup>	1.79 × 10 <sup>-3</sup>
	2.7	6.8	-	0.5			27.07	75	3.32 × 10 <sup>-2</sup>	1.20 × 10 <sup>-3</sup>
	2.7	6.8	-		0.5		17.26	40	1.72 × 10 <sup>-2</sup>	0.90 × 10 <sup>-3</sup>
	2.7	6.8	-			0.5	21.09	59	2.55 × 10 <sup>-2</sup>	1.21 × 10 <sup>-3</sup>
	2.5	6.5	-	1.0			23.62	66	2.98 × 10 <sup>-2</sup>	1.26 × 10 <sup>-3</sup>
	2.5	6.5	-		1.0		17.63	33	1.41 × 10 <sup>-2</sup>	0.80 × 10 <sup>-3</sup>
	2.5	6.5	-			1.0	22.53	44	1.90 × 10 <sup>-2</sup>	0.84 × 10 <sup>-3</sup>
	2.5	6.5	0.5	0.5			14.31	54	2.39 × 10 <sup>-2</sup>	1.67 × 10 <sup>-3</sup>
	2.5	6.5	0.5		0.5		12.70	42	1.81 × 10 <sup>-2</sup>	1.44 × 10 <sup>-3</sup>
	2.5	6.5	0.5			0.5	14.48	55	2.39 × 10 <sup>-2</sup>	1.65 × 10 <sup>-3</sup>
	2.4	6.1	0.5	1.0			16.57	69	3.15 × 10 <sup>-2</sup>	1.89 × 10 <sup>-3</sup>
	2.4	6.1	0.5		1.0		12.41	48	2.07 × 10 <sup>-2</sup>	1.67 × 10 <sup>-3</sup>
2.4	6.1	0.5			1.0	13.32	40	1.75 × 10 <sup>-2</sup>	1.31 × 10 <sup>-3</sup>	

\* wt% is based on metal, not metal oxide, \*\* as references

Reaction condition: 200°C, acetic acid 2,500 ppm, cat conc. of 50 mmol 40 bar of air, 60 min.

들은 자체 완전산화 능력을 소지하고 있기 때문에 소량의 첨가에 의해서도 Mn과의 상호작용에 의하여 일차적인 활성상승효과를 나타낼 수 있다. 외관적인 촉매의 물리적 특성인 표면적이 소량의 반도체 물질의 첨가에 의하여 증가함을 알 수 있는데, 1.0 wt% 인 경우에 비하여 오히려 0.5 wt% 첨가하였을 때 동일 금속 상에서 증가율이 높게 나타났다. 즉 촉매의 활성 증진도와 표면적간에 높은 상관성이 있음을 알 수 있다. 이는 기본적으로 재분산 효과 내지는 제 3의 금속첨가에 따른 시너지 효과에 기인할 수 있는데 면적반응속도를 기준으로 보면 약 1.6배의 반응속도 증가가 관찰된다. 따라서 후자의 경우로서 Co 첨가에 따른 시너지 효과라 볼 수 있다.

또한 Ru-Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>의 경우에 있어서도 Co 첨가(1.0 wt%)에 따른 활성상승효과가 두드러지게 나타나지만 그 이외의 경우에는 오히려 활성감소 현상이 관찰된다. 그 이유로서 우선적으로 표면적 감소에 따른 단위질량당 반응속도가 감소하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

### 3.4. 촉매 특성분석

#### 3.4.1. 아세트산 승온탈착실험(CH<sub>3</sub>COOH-TPD)

이성분계 촉매(Mn-Ce(2.8:7.2 wt%)/TiO<sub>2</sub>)에 p-type 반도체인 Co를 일정량(0.5 wt%, 1.0 wt%) 첨가시켜 제조한 촉매에 대하여 염기점을 알아보기 위해 아세트산 승온탈착실험(TPD)을 수행한 결과를 Fig. 2~4에 각각 나타내었다.

Fig. 2를 보면 이성분계 촉매(Mn-Ce(2.8:7.2 wt%)/TiO<sub>2</sub>)의 경우 150°C 부근에서 아세트산의 탈착이 시작되어 300°C에서 강한 염기점이 존재하며 400°C 근처에서 두 번째의 약한 염기점이 존재하는 것을 알 수 있다. 이성분계 촉매에 Co를 0.5 wt% 첨가시켰을 경우 마찬가지로 150°C에서 탈착이 진행되며 300°C와 400°C에서 두 개의 탈착피크를 나타내는데 최대 탈착피크의 온도는 305°C이다. 그러나 Co를 1.0 wt% 첨가시키면 탈착피크가 고온영역에서 두 개 존재하지만 0.5 wt% 첨가시켰을 때보다

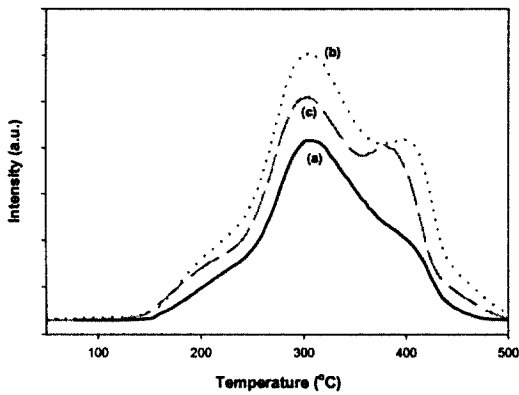


Fig. 2.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -TPD profiles measured for various catalysts: (a) Mn-Ce(2.8:7.2 wt%)/ $\text{TiO}_2$ , (b) Mn-Ce-Co(2.7:6.8:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ , (c) Mn-Ce-Co(2.5:6.5:1.0 wt%)/ $\text{TiO}_2$ .

아세트산의 탈착피크가 작음을 알 수 있다. 따라서 아세트산의 탈착피크 면적이 크다는 것은 Co 첨가로 인해 표면적이 증가하여 촉매의 표면에 아세트산이 많이 흡착하기 때문인 것으로 판단된다. 결과적으로 염기점이 많이 존재한다는 점을 통해 Table 5에서 보는 바와 같이 Co가 0.5 wt% 첨가된 경우 반응활성이 가장 우수하였고 Co 첨가로 인해 표면적 증가 및 시너지 효과와 더불어 촉매 표면의 염기점이 증가하지만 Co가 일정량(0.5 wt%) 이상 첨가되면 오히려 염기점이 감소하는 것을 알 수가 있었다.

다음은 삼성분계 촉매(Mn-Ce-Ru(2.7:6.8:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ )에 p-type 반도체인 Co를 일정량(0.5 wt%, 1.0 wt%)을 첨가시켜 제조한 촉매에 대하여 아세트산 승온탈착실험(TPD)을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 통해 알 수 있듯이 삼성분계촉매(Mn-Ce-Ru(2.7:6.8:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ )의 경우 120°C와 350°C 부근에서 두 개의 탈착피크를 보였다. 120°C에서는 약한 염기점이 350°C 부근에서는 강한 염기점이 존재하는 것을 알 수 있다. 삼성분계 촉매에 Co를 1.0 wt% 첨가시키면 120°C와 320°C에서 두 개의 탈착피크를 보이는데 최대 탈착피크의 온도는 320°C이다. 반면에 Co를 0.5 wt% 첨가시키게 되면 저온과 고온 영역에서 탈착피크를 보이지만 1.0 wt% 첨가시켰을 때 보다 탈착피크가 작음을 알 수 있다. 따라서 이성분계 촉매와 마찬가지로 삼성분계 촉매에서도 Co를 일정량(1.0 wt%)

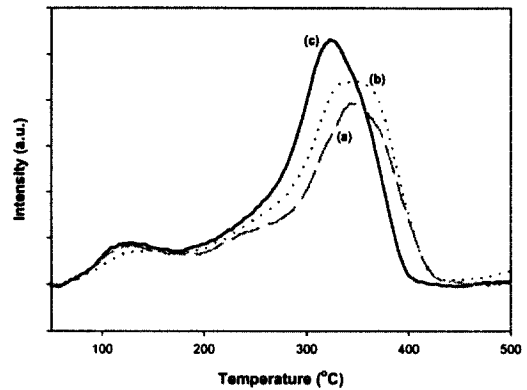


Fig. 3.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -TPD profiles measured for various catalysts: (a) Mn-Ce-Ru(2.7:6.8:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ , (b) Mn-Ce-Ru-Co(2.5:6.5:0.5:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ , (c) Mn-Ce-Ru-Co(2.4:6.1:0.5:1.0 wt%)/ $\text{TiO}_2$ .

첨가시키게 되면 표면적 증가 및 시너지 효과로 인해 탈착피크의 면적과 반응활성이 동시에 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 4에서는 촉매 중 반응활성이 뛰어난 세 가지 촉매에 대하여 염기점을 알아 보기 위해 아세트산 승온탈착실험(TPD)을 수행한 결과를 나타내었다. 삼성분계(Mn-Ce-Ru(2.7:6.8:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ )의 경우 145°C 부근에서 아세트산의 탈착이 시작되어 한 개의 탈착피크가 발생하며 325°C에서 강한 염기점이 존재하는 것을 알 수 있다. 사성분계 촉매(Mn-Ce-Ru-Co(2.4:6.1:0.5:1.0 wt%)/ $\text{TiO}_2$ )의 경우 마찬가지로 145°C 부근에서 탈착이 진행되며 한 개의 아세트산 탈착피크가 관찰되었고, 최대 탈착피크의 온도는 318°C로 이동하였으며 피크의 면적이 약간 증가하였다. 그러나 Mn-Ce-Co(2.7:6.8:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ 의 경우 두 개의 탈착피크가 300°C와 400°C 부근에서 관찰되었으며 탈착면적이 상대적으로 증가하는 것을 알 수가 있었다. 따라서 아세트산의 탈착피크의 면적이 크다는 것은 표면적이 증가하여 촉매의 표면에 아세트산이 많이 흡착하기 때문이며 Co가 첨가되면 탈착피크가 저온으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 따라서 염기점이 많이 존재한다는 것으로 Table 5에서 보는 바와 같이 Mn-Ce-Co(2.7:6.8:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ 촉매의 경우 반응활성이 가장 우수하고 Co첨가로 인해 표면적 증가 및 시너지 효과가 나타나며 촉매 표면의 염기점이 증가되



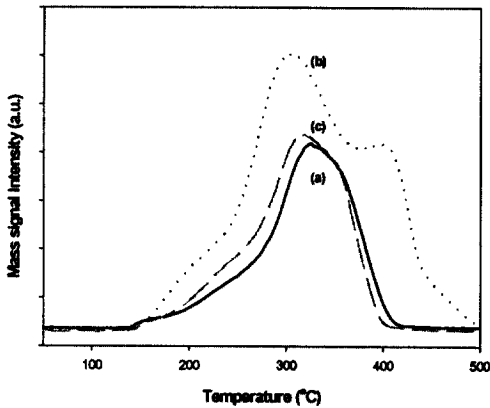
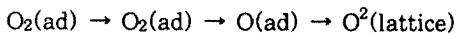


Fig. 4. CH<sub>3</sub>COOH-TPD profiles measured for various catalysts; (a) Mn-Ce-Ru(2.7:6.8:0.5 wt%)/TiO<sub>2</sub>, (b) Mn-Ce-Co(2.7:6.8:0.5 wt%)/TiO<sub>2</sub>, (c) Mn-Ce-Ru-Co(2.4:6.1:0.5:1.0 wt%)/TiO<sub>2</sub>.

며 300°C 부근의 탈착점이 본 반응의 활성점임을 알 수 있다.

#### 3.4.2. 산소 승온탈착실험(O<sub>2</sub>-TPD)

이미 언급된 복합 금속산화물 촉매에 대해 산소 승온탈착실험(O<sub>2</sub>-TPD)을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 그림에서 나타난 바와 같이 두 개의 산소 종이 복합 금속산화물 촉매로부터 탈착이 되었다. 첫 번째 산소종은 낮은 온도(140°C 이하)에서 탈착이 일어났지만, 그 반면에 상대적으로 높은 온도(500°C 이상)에서 두 번째 탈착이 일어났다. 일반적으로 흡착된 산소는 다음과 같은 절차에 의해 변화가 일어난다.



물리적으로 흡착된 산소와 O<sub>2</sub>(ad)종은 상대적으로 탈착하기가 쉽지만 반면에 격자 O<sup>2</sup>산소종은 탈착하기가 매우 어렵다. 따라서, Fig. 5에서의 저온 피크는 탈착 산소종이 물리적으로 흡착된 산소 또는 O<sub>2</sub>(ad)종일 것으로 판단된다. 일반적으로 격자산소종은 매우 느리게 탈착된다.

산소를 흡착시켜 탈착한 Mn-Ce-Ru(2.7:6.8:0.5 wt%)/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 115°C 부근에서 탈착피크를 보였고 Mn-Ce-Ru-Co(2.4:6.1:0.5:1.0 wt%)/

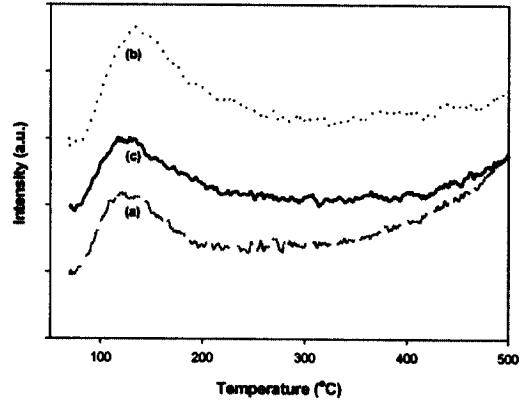


Fig. 5. O<sub>2</sub>-TPD profiles measured for various catalysts; (a) Mn-Ce-Ru(2.7:6.8:0.5 wt%)/TiO<sub>2</sub>, (b) Mn-Ce-Co(2.7:6.8:0.5 wt%)/TiO<sub>2</sub>, (c) Mn-Ce-Ru-Co(2.4:6.1:0.5:1.0 wt%)/TiO<sub>2</sub>.

TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 116°C에서 최고의 탈착피크를 보였다. 그러나 Mn-Ce-Co(2.7:6.8:0.5 wt%)/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 136°C에서 최고의 탈착피크를 보였으며 탈착면적으로 보면 (b)의 경우가 O<sub>2</sub> 탈착능력이 (a)와 (c)에 비해 우수하므로 촉매 표면의 산소가 아세트산과 반응이 용이하기 때문에 아세트산을 산화시키는데 있어서 많은 산소를 제공하는 것을 알 수 있었다.

또한 아세트산 승온탈착실험에서 각 촉매의 이산화탄소 발생량을 비교해 본 결과 p-type 반도체인 Co가 첨가된 경우, p-type 반도체는 금속 산화물 자체에 포함된 전자를 쉽게 기체상 산소로 공여함으로써 금속산화물 자신은 전자 결핍상태(정공)로 완전 산화 반응을 유리하게 진행시키기 때문에 Fig. 6에서 보는 바와 같이 (b)의 이산화탄소 발생량이 많은 것을 알 수 있으며 이는 촉매 표면의 산소가 반응에 관여해 아세트산을 완전 산화시키는데 많은 산소를 제공받는 것을 알 수가 있고 O<sub>2</sub>-TPD 결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

## 4. 결 론

습식산화 반응에 있어서 난분해성 중간 산화물질로 알려진 아세트산을 산화기질로 하여 여러 가지

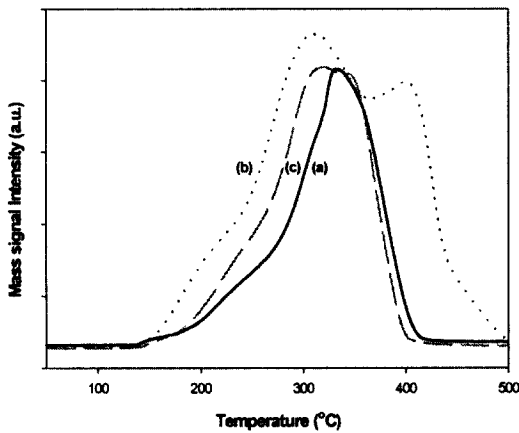


Fig. 6. Amount of  $\text{CO}_2$  profiles measured for various catalysts: (a) Mn-Ce-Ru(2.7:6.8:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ , (b) Mn-Ce-Co(2.7:6.8:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ , (c) Mn-Ce-Ru-Co(2.4:6.1:0.5:1.0 wt%)/ $\text{TiO}_2$ .

담체 및 촉매의 조합에 대한 산화반응 활성실험을 수행하였다.

사용된 담체는 다공성 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 티타니아( $\text{TiO}_2$ ), 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ),  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ (10 wt%)/ $\text{TiO}_2$  등이었으며 촉매활성성분은 크게 Ru, Mn, Ce의 세 가지로서 단독 혹은 조합사용(2성분계 및 3성분계)시의 활성에 대하여 일차적으로 실험 조사하였다. 이를 통하여 일차적으로 설계된 Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$  혹은 Ru-Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$  기준촉매의 활성증진을 위하여 p-type semiconductors(Co, Sn, Ag)를 첨가제로 사용함으로써 이에 따른 습식산화 반응 상대 활성실험을 수행하였으며 얻어진 결과들을 순차적으로 요약 정리하면 다음과 같다.

#### 4.1. 회분식 미분반응기 반응실험 결과

단일 금속성분의 경우, 담체와의 조합에 따라서 활성이 다르게 나타나지만 전반적으로 산화율이 70% 미만으로 낮으며 완전산화를 위하여 만족스럽지 못한 결과를 나타내었다.

반면에 이원금속(Mn-Ce, Ru-Ce, 1:1 몰비)의 경우, 조합성분 및 담체와의 조합에 따라서 90% 이상의 완전산화 활성을 나타냈다. Mn-Ce 촉매는 담체로서  $\text{TiO}_2$ (표면적:  $16 \text{ m}^2/\text{g}$ ),  $\text{ZrO}_2$ (표면적:  $19 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 그리고  $\text{ZrO}_2$ (10 wt%)- $\text{TiO}_2$ (표면적:  $38$

$\text{m}^2/\text{g}$ ) 상에 담지되었을 경우 거의 완전산화를 시킬 수 있는 활성을 보였으며 후자는  $\text{ZrO}_2$ 상에 담지될 경우에 한하여 완전산화 활성이 관찰됨으로써 전자가 후자에 비하여 상대적으로 높은 활성을 보여 준다.

삼성분계인 Ru(0.4 wt%)-Mn-Ce 촉매는 담체로서 다공성 실리카를 제외한 모든 담체에 대하여 완전산화 활성을 나타내었다.

Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$  기준촉매에 있어서, p-type 반도체 물질(Co, Sn, Ag)을 첨가한 경우, 모두 활성증진효과를 보이며 그 크기의 정도는  $\text{Co} > \text{Ag} > \text{Sn}$  순이었으며 특히, Mn(2.7)-Ce(6.8)-Co(0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$ 에 있어서는 약 2.6배의 높은 활성상승이 나타났다. 이의 가시적인 주원인은 표면적 증가 및 시너지 효과에 기인하는 것으로 판단된다.

Ru-Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$  기준촉매에 있어서는 Ru(0.5)-Mn(2.4)-Ce(6.1)-Co(1.0 wt%)/ $\text{TiO}_2$ 에서만 활성증진효과를 보였으며 그 이외의 다른 경우에 있어서는 표면적 및 활성감소가 일어났다.

#### 4.2. 촉매 특성분석 결과

이성분계와 삼성분계 촉매에 p-type 반도체인 Co를 첨가시켜 아세트산 승온탈착실험을 수행한 결과 전체적으로 염기점이 증가하는 것을 알 수 있었다. 특히 이성분계 촉매(Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$ )에서는 Co를 0.5 wt% 첨가시켰을 때 아세트산의 탈착피크가 가장 컸고, 삼성분계 촉매(Mn-Ce-Ru/ $\text{TiO}_2$ )에서는 Co를 1.0 wt% 첨가시켰을 때 탈착피크가 가장 크게 나타난 것을 통해 알 수 있듯이 탈착피크의 면적이 증가한다는 것은 Co첨가로 인한 표면적 증가 및 시너지 효과에 의해 염기점과 더불어 반응활성이 증가하는 것으로 판단할 수 있다.

또한 반응활성이 우수한 세 가지 촉매에 대해서 아세트산 승온탈착실험을 비교해 보면, Mn-Ce-Co(2.7:6.8:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2$  촉매가 다른 두 개의 촉매에 비해 탈착피크의 면적이 크게 나타났으며 이는 표면적 증가로 인한 반응활성의 증가를 입증해 준다.

$\text{O}_2$ -TPD의 경우, 산소의 탈착능력이 Mn-Ce-Co(2.7:6.8:0.5 wt%)/ $\text{TiO}_2 > \text{Mn-Ce-Ru-Co}(2.4:6.1:0.5:1.0 \text{ wt%})/\text{TiO}_2 > \text{Mn-Ce-Ru}(2.7:6.8:0.5 \text{ wt%})/\text{TiO}_2$  순으로 나타나므로써, 촉매 표면에

서 산소가 아세트산과 반응하는 과정을 통해 아세트산을 산화시키는데 많은 산소를 제공하는 것을 알 수 있었다.

또한 이산화탄소 발생량을 비교해 보면 Mn-Ce-Co(2.7:6.8:0.5 wt%)/TiO<sub>2</sub> 촉매가 가장 많은 것을 알 수 있으며 이는 촉매 표면의 산소가 반응에 관여해 아세트산을 완전산화시키는데 필요한 많은 산소를 제공받는다라는 것을 알 수 있으며 이는 O<sub>2</sub>-TPD 결과와 서로 일치한다.

## 참 고 문 헌

- Zimmermann, F. Z., "New Waste Disposal Process," *Chem. Eng.*, **25**, 117~122(1958).
- Mishra, V. S., Mahajani, V. V., and Joshi, B., "Wet Air Oxidation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2~48(1995).
- Imamura, S., "Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1743~1753(1999).
- Mantzavinos, D., Sahibzada, M., Livingston, A. G., Metcalfe, I. S., and Hellgardt, K., "Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment," *Catal. Today*, **53**, 93~106(1999).
- Kolaczowski, S. T., Plucinski, P., Beltran, F. J., Rivas, F. J., and McLurgh, D. B., "Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design," *Chem. Eng. Jour.*, **73**, 143~160(1999).
- Luck, F., "Wet air oxidation: past, present and future," *Catal. Today*, **53**, 81~91(1999).
- Debellefontaine, H., Crispel, S., Reilhac, P., Perie, F., and Foussard, J. N., "Wet air oxidation for the treatment of industrial wastewater and domestic sludge. Design of bubble column reactor," *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4953~4959(1999).
- Li, L., Chen, P., and Gloyna, E. F., "Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds," *AIChE J.*, **37**, 1687~1697(1991).
- Gallezot, P., Chaumet, S., Perrard, A., and Isnard, P., "Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts," *J. Catal.*, **168**, 104~109(1997).
- Barbier, J., Delanoe, F., Jabouille, F., Duprez, D., Blanchard, G., and Isnard, P., "Total Oxidation of Acetic Acid in Aqueous Solutions over Noble Metal Catalysts," *J. Catal.*, **177**, 378~385(1998).
- Imamura, S., Fukuda, I., and Ishida, S., "Wet Oxidation Catalyzed by Ruthenium Supported on Cerium(IV) Oxides," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 718~721(1988).
- Imamura, S. and Ando, M., "Oxidation of Tristearin on Manganese/Cerium Composite Oxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1452~1456(1989).
- Klinghoffer, A. A., Cerro, R. L., and Abraham, M. A., "Catalytic wet oxidation of acetic acid using platinum on alumina monolith catalyst," *Catal. Today*, **40**, 59~71(1998).
- Imamura, S., Shono, M., Okamoto, N., Hamada, A., and Ishida, S., "Effect of cerium on the mobility of oxygen on manganese oxide," *Appl. Catal., A*, **142**, 279~288(1996).
- Imamura, S., Okumura, Y., Nishio, T., and Utani, K., "Wet-Oxidation of a Model Domestic Wastewater on a Ru/Mn/Ce Composite Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1136~1139(1998).