

<研究論文(學術)>

촉매습식산화에 의한 Ethylene Glycol의 분해

¹안상준 · 최장승 · 이동근*

한국염색기술연구소

*경상대학교 화학공학과/환경보전연구소

(2000년 12월 4일 접수)

Decomposition of Ethylene Glycol by Catalytic Wet Air Oxidation

¹Sang Jun Ahn, Jang Seung Choi, and Dong Keun Lee*

Korea Dyeing Technology Center, Taegu, Korea

**Department of Chemical Engineering, Research Institute of Environmental Protection,
Gyeongsang National University, Chinju, Korea*

(Received December 4, 2000)

Abstract—Catalytic wet oxidation of ethylene glycol as refractory compound was studied in a batch slurry reactor using 1wt% Pt/Al₂O₃, 1wt% Pt/TiO₂, Mn/CeO₂(1 : 1) and 5wt% Mn/Al₂O₃. Experiments were conducted to investigate the effects of temperature, initial ethylene glycol concentration, catalyst dosage and pH on the ethylene glycol decomposition. When compared with the uncatalyzed reaction, the use of catalysts could increase the rate of ethylene glycol decomposition. The 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst was preferable to the other catalysts for the destructive oxidation of ethylene glycol. The reaction rate was first order with respect to initial concentration of ethylene glycol. In acidic condition the removal efficiency of ethylene glycol was good, but there was a significant leaching of platinum. Small amount of acetic acid, oxalic acid, malonic acid and formic acid as intermediates were detected during catalytic wet air oxidation of ethylene glycol.

1. 서 론

우리나라에서는 1970년대 후반부터 PET계 섬유공업이 발달하기 시작하여 현재 세계 최대의 polyester섬유 생산국으로 발전하였으며, 특히 대구염색공단은 PET계 감량가공기로서 세계 최대규모를 자랑하고 있다. 그러나, polyester 감량 공정에서는 막대한 양의 폐수가 발생되며, 이 감량폐수에는 DST(disodium terephthalate), TPA(terephthalic acid), EG(ethylene glycol), 미반응의

NaOH, oligomer류와 제직공정에서 첨가되는 호제류, 방사시에 소염제로 첨가되는 TiO₂ 등이 혼합되어 있을 뿐만 아니라 강 알칼리성(pH 13~14)을 나타내고 있다¹⁾.

Polyester 감량폐수를 처리하는 방법으로는 생물학적처리, 막분리 등의 방법이 있는데, 미생물의 활성에 영향을 미치는 독성물질 및 난분해성 물질 예를 들면, DST, TPA, EG등이 감량폐수 내에 고농도로 존재하기 때문에 기존의 생물학적처리(활성슬러지)방법으로 처리의 실효성을 기대하기 어렵다. 또한 막분리방법은 강 알칼리성에서 oligomer가 쉽게 단량체로 가수분해되어 분자량이 작아진 관계로 효과적이지 못할 뿐만 아니라, 고

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-350-3721 ; Fax : +82-53-350-3888 ; e-mail : skinahn@hanmail.net

농도의 알칼리에서 장기간 사용하기에 적합한 분리막이 아직 보고되지 않아 그 실효성에 문제가 있다²⁾.

한편으로, 고농도의 감량폐수 처리시에 엄청난 부하를 가져오는 오염물질의 감량화 측면에서 폐수내의 유효자원에 대한 재활용기술(crude TPA 회수)이 감량폐수처리의 기술 개발과 병행하여 발전해 나가고 있으나²⁾, 그 여액에는 여전히 고농도의 EG와 소량의 TPA가 그대로 함유되어 있어 전체적으로 감량폐액에 대한 적절한 처리기술 개발이 시급한 실정에 있다.

일반적으로 습식산화(wet air oxidation)는 폐놀 및 그 유도체들과 같은 난분해성의 유기오염물질들의 완전한 분해 또는 부분적인 산화에 효과적인 방법으로 알려져 있다³⁾. 그러나, 습식산화 기술을 통한 효과적인 오염물질들의 제거에는 매우 높은 온도(473~573 K)와 압력(7~15 MPa)이 요구되어지며, 이 혹독한 반응조건들은 매우 높은 운영비를 유도하고 있을 뿐만 아니라 이 기술의 실제적인 적용에 많은 제약을 가하고 있다.

다양한 촉매를 이용하는 촉매습식산화에 대한 기술개발이 기존의 습식산화가 가진 산화반응 조건들의 혹독함을 줄이기 위해 시도되어지고 있으며, 촉매의 사용은 상당히 완화된 온도와 압력에서 오염물질의 제거율을 향상시키는데 효과적인 것으로 알려져 있다⁴⁾.

촉매습식산화에 의한 오염물질들의 분해에서 주된 이슈는 촉매에 있기 때문에 거의 모든 연구가 촉매개발에 집중되어 있다. 습식산화에 적용되는 촉매는 균일성(homogeneous) 촉매와 불균일성(heterogeneous) 촉매가 있으며, 통상 Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} 와 같은 균일성(homogeneous) 촉매들이 오염물질들의 분해에 효과적인 것으로 알려져 있으나, 균일성 촉매들은 반응 후 처리수로부터 멤브레인이나 침전과 같은 부수적인 촉매회수공정이 필요시 되는 단점을 지니고 있어⁴⁾, 현재에는 거의 불균일(heterogeneous) 촉매들을 이용한 습식산화 공정 개발에 많은 연구가 진행 중에 있다. 촉매습식산화 반응에 사용되어 온 불균일 촉매들은 초기에 CuO , ZnO , CoO 와 같은 금속산화물이 적용되어 왔으나, 반응용액중으로의 금속성분에 대한 leaching이 발생되어 촉매활성이 저하되는 것으로 관찰되어 지금은 산성 및 알칼리성에서 비교적 내성 및 leaching에 강한 Pt, Pd, Rh, Ru 등의 귀금속 촉매들을 대상으로 한 촉매습식산화공정 개발이 진행중에 있다⁵⁾. 그러나, 지금까지 연구결과를

종합해 보면 여러 오염물질들에 대해 효율적으로 반응하는 다기능의 촉매는 개발되어 있지 않으며, 사용된 촉매종에 따라 오염물질의 전환율도 각각 다르게 나타나는 것으로 보고되고 있다. 또한, 분해 대상물질들도 폐놀 및 그 유도체들 그리고 습식산화 반응에서 속도조절물질로 알려져 있는 초산과 개미산과 같은 카르복실산류에 한정되어 있으며, TPA 및 EG에 관한 촉매습식산화의 예는 아직 보고되고 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 기존의 생물학적처리 방법으로 처리의 실효성을 기대하기 어려운 고농도의 polyester 감량폐수를 효율적으로 처리하기 위한 촉매습식산화공정의 적용가능성 검토하였다. Polyester 감량폐액중에 포함된 대표적인 난분해성 물질인 EG를 분해대상물질로 선정하고, 1wt% Pt/ Al_2O_3 , 1wt% Pt/ TiO_2 , Mn/ CeO_2 (1:1, molar ratio) 및 5wt% Mn/ Al_2O_3 촉매를 이용하여 EG의 분해에 효율적인 불균일 촉매를 탐색하였으며, EG 분해능과 관련된 반응인자들의 영향을 조사하였다. 이들 불균일 촉매를 선정한 이유는 Pt 촉매의 경우 방향족 화합물 및 카르복실산류 등에 비교적 효율적인 촉매로 알려져 있으며⁵⁾, Mn 촉매의 경우 체인구조의 화합물질 분해에 효과적인 것으로 알려져 있기 때문이다⁶⁾.

2. 실험

2.1 재 료

Fisher Scientific으로부터 공급된 고순도(99.9% 이상)의 EG는 정제없이 요구되어지는 농도로 각각 제조되어 사용되었다. $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (小島化學, 日本)와 $MnCl_2$ (Merck Co.)는 각각 Pt, Mn 촉매들의 precursor로서 사용되어졌다. $\gamma-Al_2O_3$ (Strem chemicals), CeO_2 (Aldrich Co.) 및 TiO_2 (Degussa P25)는 지지체로 사용되어졌으며, BET 표면적은 각각 $138.5m^2/g$, $135.7m^2/g$ 및 $54m^2/g$ 였다. 고순도(99.99%이상)의 산소가 EG의 습식산화에서 산화제로서 사용되어졌다. 사용된 다른 모든 시약들은 분석용이었다. pH조절은 1N HNO_3 와 10N $NaOH$ 를 각각 제조하여 이용하였다.

2.2 촉매제조

본 실험에 사용된 촉매는 1wt% Pt/ Al_2O_3 , 1wt% Pt/ TiO_2 , Mn/ CeO_2 (1:1, molar ratio), 5wt% Mn/ Al_2O_3 였으며, 이들 촉매들은 incipient wetness method⁷⁾의해 제조되어졌다.

Pt 촉매들은 지지체인 γ - Al_2O_3 와 TiO_2 에 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 방울방울 함침시킴으로써 준비되었으며, Mn 촉매들은 지지체인 CeO_2 와 γ - Al_2O_3 에 MnCl_2 수용액을 방울방울 함침시킴으로써 준비되었다. 준비되어진 촉매 샘플들은 50°C 에서 12시간 동안 건조되었다. 상기의 촉매제조 준비단계는 각 촉매들의 요구되어지는 부하율(Pt/ Al_2O_3 및 Pt/ TiO_2 촉매의 경우 1wt%, Mn/ Al_2O_3 촉매의 경우 5wt%, Mn/ CeO_2 (1/1, molar ratio) 촉매의 경우도 동일)까지 5번 반복되어졌다. 반복 제조된 각 촉매들은 최종적으로 승온이 가능한 전기로에서 4시간 동안 500°C 에서 회화(calcined)되었으며, 이 촉매들이 실험에 사용되었다. 승온율은 500°C 까지 분당 0.5°C 로 유지시켰다.

2.3 실험장치

본 실험에 사용된 반응장치(1L의 고압반응기(Parr Instrument, Model 4842))를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기 내부는 부식을 방지하기 위하여 teflon liner을 설치하였다. 샘플라인과 thermocouple은 반응혼합물내에 잠겨져 있게 하였다. 산화제로 사용된 순수산소(99.99%)는 실린더로부터 반응기로 공급되어지도록 하였으며, 모든 실험에서 주입된 산소에 의한 반응압력은 270psi였다.

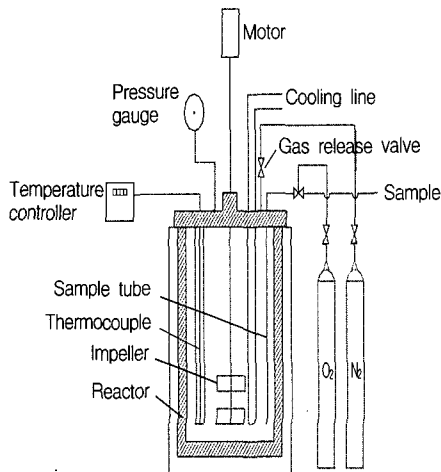


Fig. 1. Apparatus for catalytic wet air oxidation of ethylene glycol.

2.4 실험방법 및 분석

먼저 요구되어지는 농도로 제조된 EG(500ml)와

일정량의 촉매를 반응기에 넣고 반응기를 밀봉한 후, heater를 작동시켜 가열하였다. 요구되어지는 반응온도에 도달된 후, 산화제인 순수산소를 주입하여 일정한 압력(270psi)에 도달하게 하였다. 즉시 첫 샘플을 채취하였고, 이때를 zero time으로 하였다. 그리고, 교반이 이루어지게 하였으며, 교반속도는 400rpm이었다. 교반속도를 400rpm으로 선정 한 이유는 물질전달 효과의 예비실험에서 교반속도 400rpm 이상에서는 교반속도가 EG의 분해능에 영향을 주지 않았기 때문이다.

그리고, 일정시간 간격으로 샘플이 채취 및 여과되어졌으며, 시료는 분석전 냉장고에 보관하는 것을 원칙으로 하였다. 촉매의 EG의 분해능은 TOC(Shimadzu 5000A TOC Analyzer)로 평가되었으며, 촉매의 안전성 test는 ICP(Thermo Jarrell Ash, Aromscan 25)로 Al과 Pt를 측정함으로써 평가되어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매종에 따른 EG의 분해

Incipient wetness method을 이용하여 실험실에서 직접 제조한 1wt% Pt/ Al_2O_3 , 1wt% Pt/ TiO_2 , Mn/ CeO_2 (1:1, molar ratio), 5wt% Mn/ Al_2O_3 촉매들의 EG 분해능을 Fig. 2에 나타내었으며, 반응조건은 EG 농도가 5,000mg/l(TOC 2,291mg/l), 반응온도 180°C , 반응압력은 270psi였다.

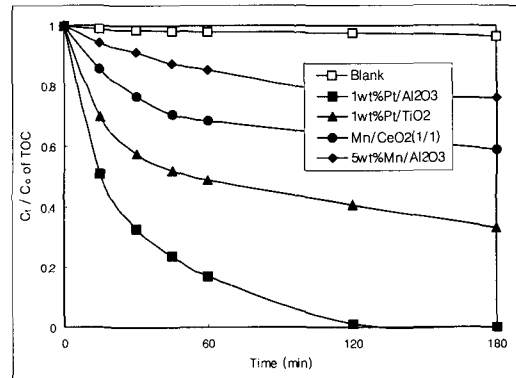


Fig. 2. Time dependence of TOC removal on 1wt% Pt/ Al_2O_3 , 1wt% Pt/ TiO_2 , Mn/ CeO_2 (1/1), 5wt% Mn/ Al_2O_3 catalysts at 180°C and 270psi (catalyst dosage : 3.0g).

EG의 습식산화반응에서 사용된 촉매의 종에 관계없이 촉매 사용은 EG의 TOC 분해능을 상당히

증가시킴을 알 수 있었으며, 반응시간 180분에 촉매를 사용하지 않은 경우 EG의 TOC 분해율은 약 4%였으나, 1wt% Pt/Al₂O₃, 1wt% Pt/TiO₂, Mn/CeO₂(1:1), 5wt% Mn/Al₂O₃ 촉매들은 각각 100%, 67%, 40% 및 24%의 EG분해율을 보였다.

본 실험에서 적용된 촉매 중 1wt% Pt/Al₂O₃가 가장 우수한 EG의 TOC 분해율을 나타내어, EG 분해능과 관련된 반응인자들의 효과 조사에서 1wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 이용하였으며, 실험실에서 직접 제조한 1wt% Pt/Al₂O₃의 TEM micrograph를 Fig. 3에 나타내었다. Pt 입자들이 Al₂O₃ 지지체 표면에 아주 미세하게 분산되어 있음을 알 수 있으며, Pt 입자의 평균 size는 20Å였다.

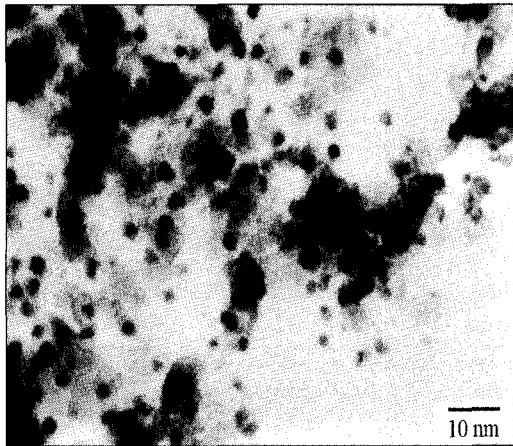


Fig. 3. TEM micrograph of the 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst.

3.2 EG의 분해에 관한 반응인자들의 효과

3.2.1 촉매사용량의 효과

1wt% Pt/Al₂O₃ 촉매 사용량을 각각 1g, 2g, 3g 및 5g으로 각각 달리하여 반응온도 180℃, 반응압력 270psi에서 EG농도 5,000mg/l에 대해 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 나타내었듯이 촉매사용량이 증가할수록 EG의 TOC제거율이 증가함을 알 수 있었으며, 촉매사용량 5g의 경우 반응시간 60분 이내에 거의 완전한 TOC 제거율을 보였다.

일반적으로 촉매습식산화반응에 의한 오염물질의 분해는 균일성 자유라디칼(homogeneous free radical) 반응과 불균일성 자유라디칼(heterogeneous free radical) 반응에 의하는 것으로 알려져 있다³⁾. 촉매를 사용하지 않은(촉매사용량 0g) 경우에서

볼 수 있듯이, 산화제인 순수산소의 주입에 의해서 유도되는 O·, HO·, HO₂·, H₂O₂ 등과 같은 균일성 자유라디칼에 의한 EG의 분해는 전체 EG의 제거율에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

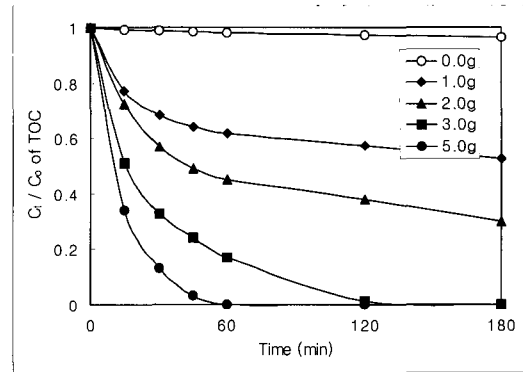
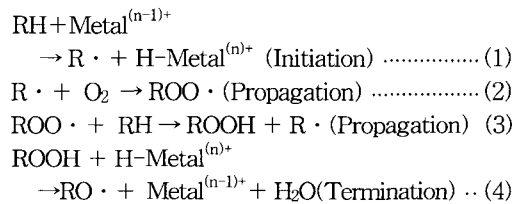


Fig. 4. Effects of 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst dosage on TOC removal at 180℃ and 270psi.

반면 촉매표면상에서 일어나는 불균일성 자유라디칼 반응메카니즘에 대해서는 아직까지 정확하게 보고되고 있지 않지만, 대략 식 (1)~(4)의 연속적인 사이클에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다³⁾. 즉, 유기오염물질의 분해반응에서 촉매의 역할은 유기오염물질로부터 수소를 추출하여 반응을 개시(initiation)하고, 산화력을 가지는 유기라디칼을 생성시킴과 동시에 이때 생성된 유기라디칼이 유기오염물질을 산화하는 일련의 증진(propagation)반응을 유도하고, 증진반응에 의해 생성된 hydroperoxides에 의해 촉매자신이 다시 산화상태로 되돌아가 다시 수소추출로서 반응을 개시하는 일련의 연쇄반응을 유도하여 유기오염물질들을 산화분해시키는 것으로 알려져 있다. 결국 촉매를 이용한 습식산화반응은 주로 촉매표면상에서 유도되는 불균일 자유라디칼 반응에 의해 일어나는 것을 Fig. 4로서 확인할 수 있었으며, 촉매사용량이 증가할수록 촉매표면 반응이 활발하게 이루어져 EG의 TOC 제거율이 높아진 것으로 생각되어진다.



3.2.2 초기 EG농도의 효과

반응온도 180℃, 촉매사용량 1g, 반응압력 270psi 에서, 초기 EG 농도를 1,000~5,000mg/l로 각각 달리하였을 경우 초기 EG농도가 분해율에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 초기 EG 농도 1,000mg/l, 2,000mg/l, 3,000mg/l 및 5,000mg/l의 TOC 농도는 각각 417mg/l, 821mg/l, 1,329mg/l 및 2,291mg/l였다. EG의 TOC 제거 경향은 초기 EG농도가 낮을수록 빠른 감소 폭을 나타내었으나, 절대적인 제거량은 EG의 TOC 초기 농도가 높을수록 증가하였다.

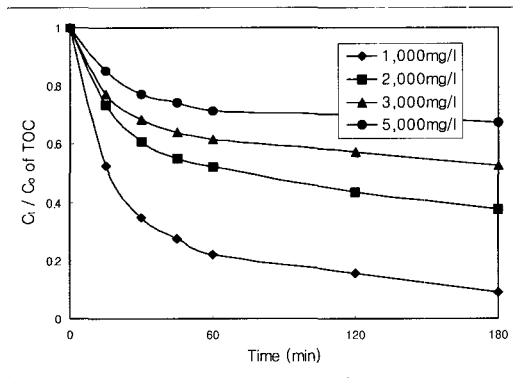


Fig. 5. Effects of initial EG concentration on TOC removal with 1.0g 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst at 180℃ and 270psi.

Fig. 6은 초기 EG 농도를 달리할 때, EG의 TOC 분해에 대한 초기반응율(initial rate)을 나타내고 있다. 초기 EG의 TOC 농도 변화에 따른 촉매습식산화 분해 결과를 시간을 횡축, $-\ln(C/C_0)$ 를 종축으로 도시하여 본 결과 직선을 나타내었는데, 이와 같은 결과는 초기 EG의 TOC농도 측면에서 EG의 촉매습식산화 분해반응이 1차 반응에 따름을 의미한다. 일반적으로 촉매습식산화반응에 의한 유기오염물질들의 분해반응은 실험에 적용된 촉매에 따라 다소간의 차이는 있지만, 대개 농도 측면에서 반응속도가 1차반응에 따르는 것으로 보고되고 있다. 예를 들어, Pt/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 polyethylene glycol의 습식산화반응을 연구한 Dionissions 등⁸⁾은 polyethylene glycol 농도측면에서 반응차수는 1차임을 보고하였으며, 황성탄/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용하여 페놀의 분해를 연구한 Fortuny 등⁹⁾은 페놀의 습식산화는 페놀 농도의 측면에서 1차반응임을 보고하였으며, Safia 등¹⁰⁾도 1wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매와 Mn/Ce(7/3) 촉매를 이

용한 페놀의 습식산화반응에서 반응속도가 페놀농도에 대하여 1차반응에 따름을 보고하였다³⁾.

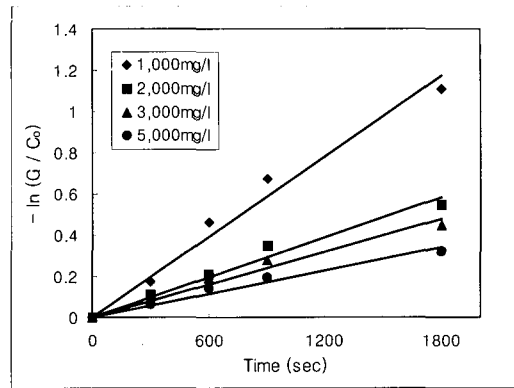


Fig. 6. Semi-log plot of initial EG concentration versus time.

3.2.3 온도의 효과

1wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 이용한 EG의 TOC 산화 분해 반응에서 온도의 영향을 살펴보기 위해, 반응온도를 130~200℃로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. EG의 농도는 5,000mg/l였으며, 촉매사용량은 3g이었다.

온도가 증가할수록 EG의 TOC 분해능이 증가함을 알 수 있었고, 반응온도 200℃의 경우 반응시간 30분 이내에 거의 모든 TOC성분이 제거되었다. 이와 같이 온도가 증가할수록 EG의 TOC 분해능이 증가하는 것은 고온에서 산소의 용해도 상승에 따른 OH· 생성을 증가에 기인되는 것으로 판단된다.

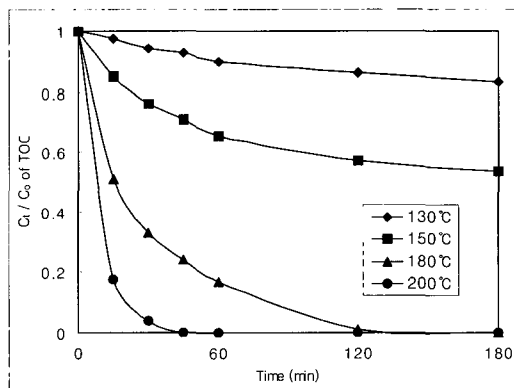


Fig. 7. Effects of temperature on TOC removal with 3.0g 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst at 270psi.

1wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 이용한 EG의 TOC 산화 분해가 1차반응이기 때문에, 반응상수(*k*)의 온도 의존성을 Arrhenius' law로 나타낼 수 있으며, 식(5)와 식(6)에 표시하였다.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

E : 활성화에너지(kJ/mol)

T : 온도(K)

R : 기체상수

*k*₀ : 선지수인자

Fig. 8은 EG의 촉매습식산화에서 1/*T*에 대한 ln*k*를 도시하였는데, 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있으며, 그 값은 48.7kJ/mol로 나타났다.

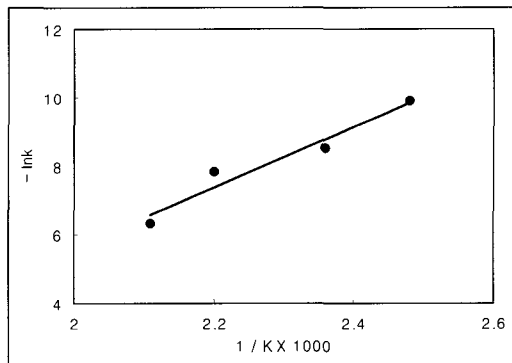


Fig. 8. Temperature dependence of rate constant for EG oxidation.

3.2.4 산화제의 효과

본 절에서는 EG의 TOC제거율에 대한 산화제 효과를 알아보기 위해, 반응온도 180℃에서 산화제를 공기(N₂:O₂=8:2)와 순수산소(99.999%)를 사용하여 반응압력을 270psi로 각각 조절하였을 경우, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 순수산소 및 공기를 주입하지 않았을 경우의 압력은 질소를 이용하여 270psi로 조절하였다. EG 농도는 5,000mg/l 였다.

Fig. 9에서 보듯이, 산소를 전혀 주입하지 않은 경우 반응시간 180분에서의 TOC 제거율은 약 2%를 나타내는데, 이는 반응이 거의 이루어지지 않았음을 가리키며, 약 2%의 제거율은 아마 EG 분

자내에 있는 격자산소 및 수용액중에 잔존해 있던 극미량의 용존산소에 기인된 것으로 판단된다.

그리고, 산화제로 순수산소를 이용할 경우 공기보다도 주입되는 산소량이 많은 관계로 인해 반응 효율이 높음을 확인할 수 있었으나, 실제공정에서는 처리용량 및 순수산소 사용에 따른 경제성 문제를 검토하여야 할 것으로 판단된다.

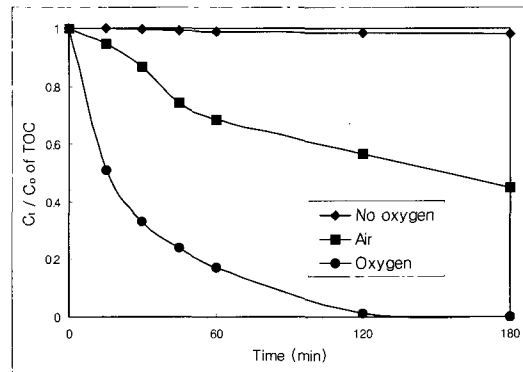


Fig. 9. Effects of oxidizing agent on TOC removal with 3.0g 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst at 180℃ and 270psi.

3.2.5 초기 pH의 효과

EG 농도 5,000mg/l에 대해서, 1N HNO₃와 10N NaOH를 이용하여 pH를 각각 3, 7 및 11로 조절 한 다음, 반응온도 180℃, 반응압력 270psi에서 반응실험 한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. pH 3의 산성영역 부근에서 EG의 TOC 분해능이 다소 높은 것으로 나타났다.

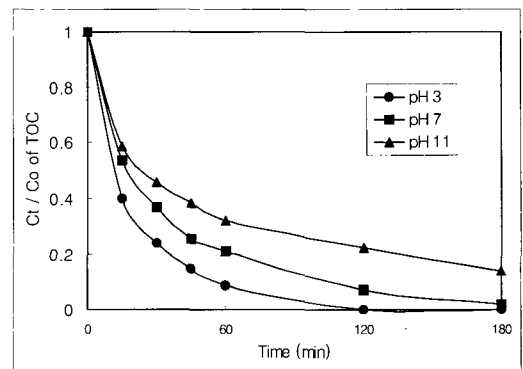


Fig. 10. Effects of pH variation on TOC removal with 3.0g 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst at 180℃ and 270psi.

일반적으로 촉매습식산화에 의한 오염물질의 분해에서 적정 pH는 사용되는 촉매종이나 물질별, 또한 같은 촉매 및 분해대상물질이라도 적용되는 시스템의 물리적 상황 및 화학적 상황에 따라 서로 상이한 결과를 나타내는 것으로 알려져 있으며, 산소를 이용한 폐놀의 습식산화 반응에서는 pH 3~4부근에서 최대효율을 가지는 것으로 보고되고 있다⁷⁾.

3.2.6 촉매의 leaching

활성성분(Pt)의 leaching 측면에서 1wt% Pt/Al₂O₃ 촉매의 안전성이 조사되어졌다. 샘플은 상기의 모든 실험의 종료 시(반응시간 180분)에 Pt 및 Al의 분석을 위해 채취되어졌으며, 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 촉매사용량, 초기 EG 농도, 반응온도, 산화제 효과실험에서의 초기 pH는 7이었다.

상기의 EG분해에 관한 반응인자 - 촉매사용량, 초기 EG 농도, 반응온도, 산화제 및 pH효과 - 실험에서, 전체적인 Pt의 leaching 발생정도는 Pt 주입량의 0.035%~4.485%범위에 있었다. 1wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 이용한 EG의 습식산화반응에서, 활성성분인 Pt의 leaching에 가장 많은 영향을 주는 인자는 pH로 관찰되었다. pH 3, pH 7 및 pH 11에서의 Pt leaching 정도는 각각 2.691mg/l, 0.072mg/l 및 0.021mg/l을 보여 산성(pH 3)에서 가장 높은 Pt leaching이 관찰되었다.

중성(pH 7)영역에서 보다 알칼리성(pH 11) 영역에서 Pt의 leaching 수치가 낮게 나타난 이유는

EG의 분해중간물질로서 유기산(acetic acid, oxalic acid, malonic acid, formic acid)가 검출되고 동시에 이 유기산에 의한 pH조정 - pH 7의 경우 중성영역에서 산성영역으로, pH 11의 경우 알칼리성에서 중성영역으로 - 이 반응조내에서 자연스럽게 이루어지기 때문인 것으로 사료된다.

본 실험에서 사용된 1wt% Pt/Al₂O₃ 촉매는 비록 산성영역에서 EG의 제거능이 우수하지만, Pt의 leaching으로 인한 촉매활성 손실이 발생하는 것으로 나타나 산성영역에서의 1wt% Pt/Al₂O₃ 촉매사용은 촉매의 수명(life time) 측면에서 고려되어야 할 것으로 판단되었다.

3.2.7 EG 성분의 변화

1wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 이용한 EG의 산화분해반응시 EG의 성분변화를 확인하기 위하여, 반응온도 180°C, EG의 농도 5,000mg/l, 촉매사용량 3g에서 실험 및 분석한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 성분변화는 반응전 시료, 30min, 60min에서 채취한 샘플에 대해 HPLC(Hewlett-Packard 1100series)로 확인하였다. 중간생성물질로서는 미량의 acetic acid, oxalic acid, malonic acid, formic acid가 검출되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 polyester 감량폐수를 효율적으로 처리하기 위한 촉매습식산화공정의 적용가능성 검토하고자 polyester 감량폐액중에 포함된 대표

Table 1. The extent of metal leaching from various wet air oxidation

RUN	Catalyst dosage(mg/l)		Metal leaching(mg/l)	
	Pt	Al	Pt	Al
Run 1 ¹⁾	20~100	712.5~3,562.4	0.089~0.143	0.013~0.573
Run 2 ²⁾	20	712.5	0.006~0.089	0.089~0.398
Run 3 ³⁾	60	2,137.5	0.015~0.084	0.011~0.142
Run 4 ⁴⁾	60	2,137.5	0.022~0.068	0.004~0.012
Run 5 ⁵⁾	60	2,137.5	0.021~2.691	0.208~2.987

1): Experiment of 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst dosage for TOC removal at 180°C and 270psi.

2): Experiment of initial EG concentration for TOC removal with 1.0g 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst at 180°C and 270psi.

3): Experiment of temperature for TOC removal with 3.0g 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst at 270psi.

4): Experiment of oxidizing agent for TOC removal with 3.0g 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst at 180°C and 270psi.

5): Experiment of pH variation for TOC removal with 3.0g 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst at 180°C and 270psi.

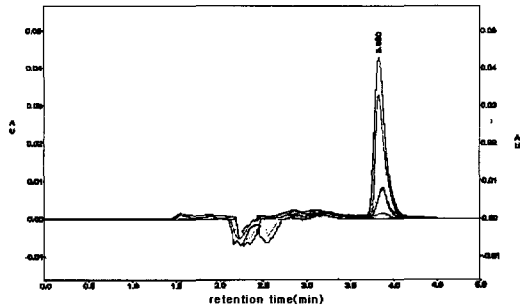


Fig. 11. HPLC profile of the EG during the wet oxidation with 3.0g 1wt% Pt/Al₂O₃ catalyst at 180°C and 270psi.

적인 난분해성 물질인 EG를 분해대상물질로 선정하고, 1wt% Pt/Al₂O₃, 1wt% Pt/TiO₂, Mn/CeO₂ (1:1, molar ratio) 및 5wt% Mn/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 EG에 대한 촉매습식산화 분해를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Pt/Al₂O₃의 촉매가 본 실험에 적용된 불균일 촉매중 ethylene glycol의 TOC 분해에 가장 효율적이었으며, 촉매사용량 5g의 경우 반응시간 60분 이내에 거의 완전한 TOC 분해율을 나타내어 polyester 감량폐액의 처리를 위한 촉매습식산화 가능성을 확인 할 수 있었다. 초기 EG농도의 측면에서 촉매습식산화 분해반응은 1차 반응이었다. 촉매사용량 및 온도의 증가와 더불어 ethylene glycol의 TOC 제거율이 상승하였으며, 활성화에너지는 48.7kJ/mol이었다. 그리고 ethylene glycol의 TOC 분해에 대한 pH영향 조사에서 pH가 산성일 경우 제거율은 좋았으나, 활성성분인 Pt의 leaching이 가장 많이 발생하였다. Ethylene glycol의 분해시 중간생성물질로서는 미량의 acetic acid, oxalic

acid, malonic acid, formic acid가 검출되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 시행한 산업기반기술 개발사업 “촉매를 이용한 고농도 감량폐수의 고차 처리” 과제의 연구 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 최장승, “전자빔가속기를 이용한 염색폐수처리 기술개발에 관한 연구”, 산업자원부, 17(1994).
2. 오세화, “PET 알칼리 감량가공공정의 공해 저감 연구”, 과학기술처, 2(1994).
3. A. Pintar and J. Levec, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2395(1992).
4. M. Safia and R. Shende, *J. Catal.*, **135**, 345(1993).
5. V. S. Mishra, V. V. Mahajani, and J. B. Joshi, *Ind. Eng. Res.*, **34**, 2(1995).
6. S. Imamura, I. Fuda, and S. Isada, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 718(1988).
7. 전학제, “촉매개론”, 한림원, 202(1998).
8. D. Mantzavinos, R. Hellenbrand, A. G. Livingston, and S. Metcalfe, *Applied Catalysis B: Environmental* **11**, 99(1996).
9. A. Fortuny, J. Font, and A. Fabregat, *Applied Catalysis B: Environmental* **19**, 165(1998).
10. S. Hamoudi, F. Iarachi, and A. Sayari, *Journal of Catalysis*, **177**, 247(1998).