

KMnO₄/실리카-알루미나 상에서 에틸렌 제거: 합성 방법과 반응온도의 영향

조민휘 · 윤성훈 · 박용기 · 최원준 · 김희영 · 박승규* · 이철위[†]

한국화학연구원 그린화학연구단, *호서대학교, 화학공학과
(2009년 4월 6일 접수, 2009년 5월 22일 채택)

Removal of Ethylene Over KMnO₄/Silica-alumina: Effect of Synthesis Methods and Reaction Temperatures

Min-Whee Cho, Songhun Yoon, Yong-Ki Park, Won Choon Choi, Hee Young Kim, Seungkyu Park*, and Chul Wee Lee[†]

Green Chemistry Research Division, KRICT, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea

(Received April 6, 2009; accepted May 22, 2009)

실리카-알루미나의 Si/Al 조성이 1:5, 1:10 및 0:1 (100% 알루미나)에 KMnO₄를 18~20중량% 담지시킨 KMnO₄/실리카-알루미나와 KMnO₄/알루미나를 용매증발법으로 제조하였다. 이 촉매를 사용하여 GHSV = 1125 h⁻¹, 에틸렌이 포함된 혼합가스(에틸렌 0.2%, 공기 99.8%, 상대습도 50%)를 30 °C, 40 °C, 60 °C, 150 °C에서 고정층 반응기를 사용하여 각 촉매들에 대해 에틸렌 제거율을 비교하였다. 그 결과 실리카-알루미나 담체를 사용한 촉매가 알루미나 담체를 사용한 촉매보다 30~150 °C 온도 범위에서 우수한 성능을 보여주었는데, 30~40 °C에서는 170~210%, 60 °C 및 150 °C에서는 약 60% 우수한 성능을 보여주었다.

18~19 wt% KMnO₄/SiO₂-Al₂O₃ with Si/Al = 1/5 and 1/10, and 20 wt% KMnO₄/Al₂O₃ were prepared by solvent evaporation method. Catalytic activity of ethylene abatement over those samples were evaluated and compared under the conditions of GHSV 1125 h⁻¹, ethylene gas (ethylene 0.2%, air 99.8%, relative humidity 50%) at 30, 40, 60 and 120 °C using a fixed-bed reactor. KMnO₄/SiO₂-Al₂O₃ was showed better performance than KMnO₄/Al₂O₃ by 170~210% at 30, 40 °C, and by 60% at 60, 150 °C, respectively.

Keywords: ethylene, adsorption, manganese oxide, silica-alumina, reaction temperature

1. 서 론

에틸렌 가스는 식물의 노화를 촉진하는 물질로 자연에 무향, 무색, 무미, 무독성으로 존재한다. 식물과 채소에 특별하게 저장되어 있어 쉽게 검출되지 않을 뿐만 아니라, 측정할 수 없는 미량이다. 이는 과실류를 포함한 업체류에 조직연화, 엽록소 파괴, 식물 노화 촉진 등의 악영향을 미친다[1]. 따라서 원예 산물 저장에 직접적인 영향을 미치므로 청과류 저장산업에 있어 중요한 관심 대상이 되고 있다. 과실류의 연화방지 저장법에는 저온저장, CA (Controlled Atmosphere; 대기조절) 저장, 에틸렌 흡착, 에틸렌 산화제거 등이 있다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 저온 저장 및 CA는 저장 조건을 인위적으로 조절하여 작물의 신선도를 유지하는 기술로 알려져 있다. 하지만 낮은 온도에 의해 저장물이 냉해를 받을 수 있고 에틸렌 생성이 근본적으로 억제 불가능하며 시설비 및 운영비가 많이 소요되는 단점이 있다. 근래에는 활성탄(activated carbon)[2], 제올라이트[3], Clays[4], 실리카[5], 알루미나[6], CNBs (carbon nano-sized balls)[7], 실리카-알루미나[8]와 같이 비

표면적이 높은 흡착제를 이용하여 에틸렌 가스를 제거하고 있다. 하지만 고농도에서는 흡착 능력의 한계가 있고 흡착제의 100% 활용이 불가능하다는 단점이 지적되어왔다. 따라서 이러한 문제점을 보완하고자 Ag[9], Cu[10], Pt[11], Pd[12] 등과 같은 금속을 고상 담체에 일정량 함유함으로써 에틸렌 제거 성능을 개선시키고 특정 기체에 대한 흡착 및 산화 시키는 방법에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. Mun 등[13]은 활성탄, 활성알루미나, 제올라이트, 규조토 등의 다공성 담체에 KMnO₄를 함침하여 에틸렌 산화 반응을 연구하였다. 에틸렌 가스는 KMnO₄와 반응하여 생성물 CO₂와 물로 완전 산화가 일어난다고 보고하였다. Figure 1에 에틸렌 산화 과정을 도식화 하였다[14].

담체의 경우 강한 산점을 가진 실리카-알루미나가 널리 사용되고 있으며, 알루미늄 양에 따라 산점 농도를 조절할 수 있다. Si/Al의 물비가 커질수록 산점을 이루는 알루미늄 함량이 적어지므로 열적 안정성은 높아진다. 또한 Si/Al 비는 산성도나 촉매 물성뿐 아니라 열이나 산에 대한 안정성, 흡수 성질들을 결정하는 주요인자가 된다.

최근 본 연구자들은 Si/Al 조성, 조성 조건에 따른 실리카-알루미나 입자 형태변화와 실리카-알루미나에 KMnO₄의 담지 및 분산 관계와 에틸렌 제거 능력을 비교하여 보고한 바 있다[8].

[†] 교신저자(e-mail: chulwee@kriict.re.kr)

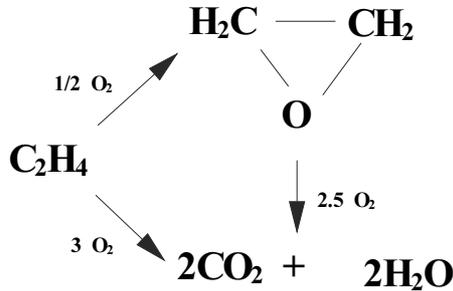


Figure 1. Reaction scheme for total oxidation of ethylene[14].

Table 1. Preparation Parameters of Various Catalysts for Ethylene Oxidation

| Starting materials | Sample name | Si/Al | Drying temp. (°C) | KMnO ₄ content (%) |
|-------------------------------------------------------|-------------|-------|-------------------|-------------------------------|
| NaAlO ₂ + Na ₂ SiO ₃ | SAF | 1:5 | 110 | 19 |
| NaAlO ₂ + Na ₂ SiO ₃ | SAT | 1:10 | 110 | 18 |
| Na ₂ AlO ₂ | Al | 0:1 | 30 | 20 |

본 연구에서는 KMnO₄를 일정량 담지시킨 KMnO₄/실리카-알루미나와 KMnO₄/알루미나 촉매에 대하여 30~150 °C의 반응 온도 영역에서 각 촉매의 활성을 조사하였다.

2. 실험

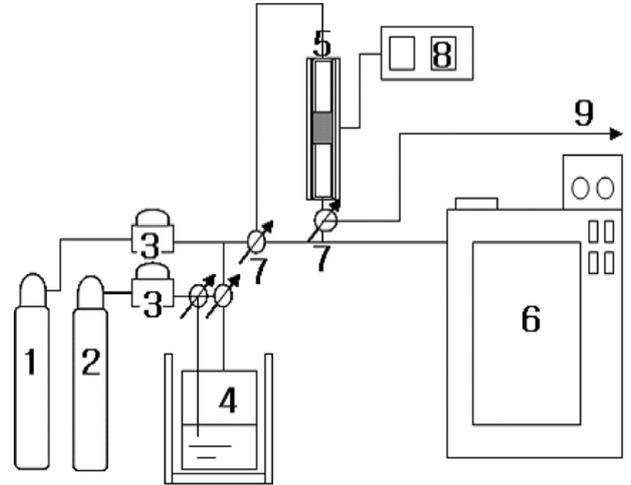
2.1. 촉매 제조

본 연구에서는 실리카-알루미나와 알루미나에 KMnO₄ 수용액을 넣고 열을 가해 물을 증발시키는 방법으로 KMnO₄를 담지한 실리카-알루미나와 알루미나 촉매를 제조하였다. 실리카-알루미나의 조성이 Si/Al = 1:5인 실리카-알루미나 담체는 Sodium metasilicate 8.0 g (Acros Organics Co.)와 Sodium aluminate 20.0 g (Kanto Chemical Co.)을 증류수 100 mL 중에서 2 h 교반 후 묽은 황산을 적하하여 pH가 6~7로 유지하여 제조된 현탁액을 여과하고 얻은 침전물을 2~3번 증류수로 세척한 다음 110 °C에서 24 h 1차 건조 과정을 거쳐 제조 하였다. 촉매는 일정량의 KMnO₄ (Samchun Chemical Co., Ltd, 99.3%)을 증류수에 용해 후 기 제조된 실리카-알루미나를 넣고 잘 혼합시킨 후 회전 농축기를 이용하여 40 °C에서 24 h 건조하여 KMnO₄/실리카-알루미나를 제조하였다.

Table 1에 본 실험에 사용한 KMnO₄/실리카-알루미나와 KMnO₄/알루미나 촉매의 담체 조성비 및 KMnO₄함량을 나타내었다. Si/Al의 조성이 1:5와 1:10인 KMnO₄/실리카-알루미나는 SAF, SAT로 그리고 KMnO₄/알루미나는 SA1으로 표기하였다.

2.2. 실험 장치 및 실험방법

본 실험에서 에틸렌 산화 반응 시스템의 개략도는 Figure 2에 나타내었다[15]. 전체 반응 장치는 크게 가스 공급부분, 반응부분, 분석부분으로 나뉜다. 가스 공급부분은 유량조절기(MFC: mass flow controller)와 예열기로 구성되고, 반응부분은 온도를 나타낼 수 있는 온도 측정센서와 반응기, 가열로로 구성되어 있다. 그리고 분석부분은 기체 생성물 분석을 위한 기체크로마토그래프(GC: Gas chromatography) (HP5890)가 온라인으로 연결되어 있다. 반응기는 내경이 8 mm인 석영 재질의 반응기를 사용하였다. 반응온도는 온도조절기가 부착된 고



1. Ethylene cylinder 2. Air cylinder 3. Mass flow controller 4. bubble pot 5. Electric furnace 6. GC 7. three-way valve 8. Temp. controller 9. vent

Figure 2. Experimental apparatus for measuring catalytic activity during abatement of ethylene[15].

정온 반응기를 사용하였다. 반응 가스는 CP-Sil 5CB 모세관 컬럼과 불꽃이온검출기(FID: flame ionization detector)가 장착된 GC를 사용하여 분석하였으며, 측정된 유량과 반응 생성물의 조성을 이용하여 에틸렌의 전환율을 계산하였다. GC 조건은 He를 15 cc/min로 조절하고, 오븐 온도 80 °C, 주입구 온도 150 °C, 검출기 온도 250 °C에서 분석하였다.

에틸렌의 전환율은 다음 식 (1)으로 계산하였다.

$$X_{ethylene} = \frac{[ethylene]_i - [ethylene]_f}{[ethylene]_i} \times 100 \tag{1}$$

X_{ethylene}은 에틸렌 가스의 전환율이고 [ethylene]_i는 반응전의 에틸렌 농도, [ethylene]_f는 반응 후 에틸렌 농도이다. KMnO₄의 유용 효율 인자과 KMnO₄ 성능 인자는 (2)와 (3)식으로 계산하였다. 여기서 η_{Mn}는 KMnO₄/실리카-알루미나를 평가 위해 사용한 KMnO₄의 유용 효율 인자이다.

$$\eta_{Mn} = \frac{Q_{C_2}}{C_{Mn} \times 44.37} \times 100 \tag{2}$$

Q_{C₂} (mg/g)은 KMnO₄/실리카-알루미나 1 g에 산화된 에틸렌 양, C_{Mn} (wt%)는 실리카-알루미나에 KMnO₄ 담지량, 44.37 (mg/g)은 KMnO₄ 1 g이 산화할 수 있는 C₂H₄의 이론적 mg 수이다.

$$\theta = \frac{\left(\frac{Q_{C_2}}{C_{Mn} \times 44.37}\right)^2 + \left(\frac{e}{100}\right)^2}{2} \times 100 \tag{3}$$

θ는 KMnO₄ 성능 인자(Integrated evaluation Factor of KMnO₄)이며, 각 KMnO₄/실리카-알루미나에 KMnO₄ 담지량이 다르므로 촉매를 비교하기 위해 사용하였다. e는 이 실험에서 사용한 촉매와 상용화된 A사 촉매를 비교한 실험값이다.

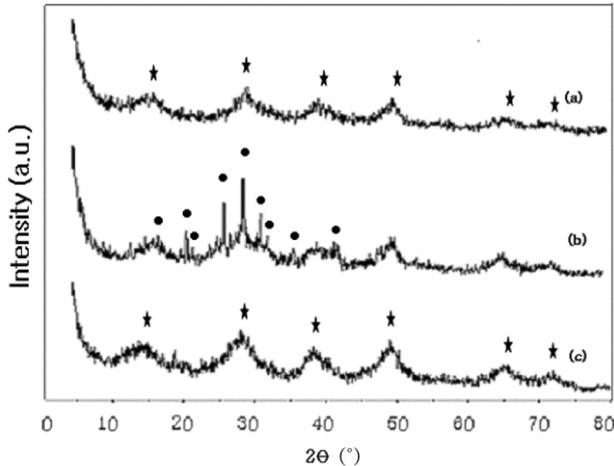


Figure 3. X-ray diffraction patterns of (a) SA_{0.2} (silica-alumina, Si/Al = 1:5), (b) 19 wt% SAF (KMnO₄/silica-alumina, Si/Al = 1:5) before oxidation of ethylene and (c) 19 wt% SAF (KMnO₄/silica-alumina, Si/Al = 1:5) after oxidation of ethylene.
★ : silica-alumina peaks • : KMnO₄ peaks

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석

결정 구조를 확인하기 위해 XRD (X-ray diffraction)를 사용하여 합성된 실리카-알루미나와 KMnO₄/실리카-알루미나를 2θ 3~80°에서 측정하였다. Figure 3의 (a)는 Si/Al의 조성이 1:5인 실리카-알루미나, (b)는 KMnO₄ 담지 후 실리카-알루미나, (c)는 에틸렌과 반응 후 KMnO₄/실리카-알루미나의 XRD 분석 결과이다. (a) 실리카-알루미나의 XRD 패턴을 살펴보면 14°, 28°, 38°, 49° 부근에서 폭이 넓은 봉우리가 나타났으며 이는 비결정 구조를 가진 실리카-알루미나에서 관찰된 것과 일치한다[8]. (b) 실리카-알루미나에 KMnO₄를 담지 후 XRD 분석 결과로 15°, 19°, 19.5°, 25°, 28°, 30°, 31°, 35°, 41° 부근에서 추가 봉우리가 나타났다. 관찰된 추가 봉우리는 KMnO₄ 패턴과 일치하였으며 나머지 봉우리는 실리카-알루미나로부터 나타나는 것을 확인하였다[16]. 이는 발달된 기공과 비결정 구조를 가지고 있는 실리카-알루미나가 KMnO₄ 담지 후에도 결정 구조가 변하지 않고 서로 상호작용하여 담지됨을 알 수 있다. (c)는 에틸렌 산화 반응 후 KMnO₄/실리카-알루미나의 XRD 패턴으로 (b)에서 나타난 KMnO₄ 봉우리가 사라짐을 확인하였다. 이러한 결과는 KMnO₄가 에틸렌과 반응하여 매우 작은 입자의 무정형 물질로 변화된 것으로 해석된다[17].

3.2. 수분 공존하 에틸렌 흡착성능에 미치는 Si/Al 비율의 영향

Figure 4는 수분 존재 하에서 실리카-알루미나의 Si/Al 조성과 각 반응 온도에서의 에틸렌 흡착 관계를 조사하였다. Figure 4에 나타난 시간은 실리카-알루미나와 알루미나의 각 반응 온도에서 에틸렌과 100% 흡착한 시간이다. 반응에 사용된 실리카-알루미나의 Si/Al 조성비는 1:5, 1:10 그리고 알루미나이다. 반응 조건은 다음과 같다. 반응기 온도는 30 °C, 40 °C, 60 °C, 150 °C에서 평가하였고, 사용된 가스는 에틸렌 0.2%와 Air 99.8% 혼합가스이며, 가스 유량은 10 cc/min로 제어하였다. GHSV=1125 h⁻¹, 촉매량 800 mg, 공존 수증기량 50%이다.

Figure 4에 나타난 것과 같이 실리카-알루미나 조성이 Si/Al = 1:5 (silica-alumina; 실리카 함량 20 wt%, SA_{0.2}로 표기)의 경우는 30 °C에서 146 min, 40 °C에서 131 min, 60 °C에서 109 min, 150 °C에서 98

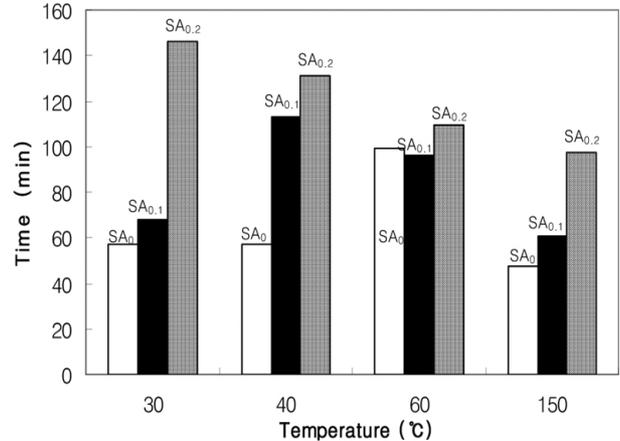


Figure 4. Comparative breakthrough time of ethylene over SA₀ (Si/Al = 0:1), SA_{0.2} (Si/Al = 1:5) and SA_{0.1} (Si/Al = 1:10) in the presence of water.

Time : 100% conversion of ethylene adsorbed by catalyst.

Reaction conditions: ethylene 0.2% in air balance, flow rate = 10 cc/min, GHSV = 1125 h⁻¹, relative humidity 50%.

min 동안 에틸렌을 흡착 하였으며, 실리카-알루미나 조성이 Si/Al = 1:10 (silica-alumina; 실리카 함량 10 wt%, SA_{0.1}로 표기)의 경우는 각 온도에 대해 68 min, 113 min, 96 min, 61 min 동안 에틸렌을 흡착 하였다. 그리고 담체의 조성이 Si/Al = 0:1인 알루미나(silica-alumina; 실리카 함량 0 wt%, SA₀로 표기)의 경우는 각 온도에 대해 57 min, 57 min, 99 min, 47 min 동안 에틸렌을 흡착 하였다. 각 반응 온도에 대해서 SA_{0.2} 촉매가 SA_{0.1}, SA₀ 촉매보다 큰 촉매 흡착 시간을 가짐을 알 수 있었다. 이는 세 촉매 중 실리카 함량이 많은 SA_{0.2}가 다른 촉매에 비해 소수성이다. 즉, SA_{0.1} 및 SA₀의 경우 수증기를 공급하면 극성인 물이 강한 알루미늄산점 자리와 상호 작용하여 활성 자리를 감소시켜 에틸렌 흡착이 불리함을 알 수 있었다[18].

3.3. 에틸렌 산화반응에 미치는 온도 영향

Table 2에 실리카-알루미나의 Si/Al 조성이 1:5, 1:10인 KMnO₄/실리카-알루미나와 KMnO₄/알루미나 촉매의 활성에 미치는 온도의 영향을 조사한 결과를 요약하였다. SAF, SAT, A1의 세 촉매의 KMnO₄ 포함 양이 다르므로 각 촉매를 비교하기 위해 식 (3)의 KMnO₄ 성능 인자(θ)를 이용하였다.

Figure 5에서와 같이 KMnO₄ 성능 인자는 SAF의 경우 30 °C에서 409, 40 °C에서 447, 60 °C에서 253, 150 °C에서 144의 θ 값을 나타내었고, SAT의 경우는 각 온도에 대해 398, 367, 313, 136의 θ 값을 나타내었으며, A1 경우는 각 온도에 대해 151, 143, 152, 87의 θ 값을 나타냈다. SAF의 경우 30 °C, 40 °C에서 θ 값이 상승하다가 60 °C부터 45%의 큰 감소폭을 나타냈다. SAT의 경우 30~60 °C 온도 범위에서 θ 값이 7, 20%로 조금씩 감소하다가 150 °C에서 66%의 큰 폭으로 감소하였다. A1의 경우 30~60 °C 온도 범위에서 일정한 θ 값을 유지하다가 그 이상 온도 150 °C에서 43%의 큰폭으로 감소하였다. 모든 촉매에서 반응온도 상승은 KMnO₄ 성능 인자를 증가시키지 않고, 오히려 에틸렌 산화를 방해하는 것으로 나타났다. 이는 흡착은 발열 반응이므로 온도가 증가함에 따라 흡착량이 감소하기 때문으로 해석되며 특히, 에틸렌 산화 촉매의 경계면에서 에틸렌 농도가 감소하여 활성이 감소하는 원인인 것으로 해석 된다[19]. 또한 Table 2에서 성능이 우수한 SAF 촉매의 에틸렌 산화량을 비교하더라도 반응 온도

Table 2. Evaluation Results of Ethylene Oxidation Over A1, SAT and SAF under Four Different Temperatures

| Sample | t (°C) | QC ₂ | η Mn | e | θ |
|--------|--------|-----------------|-----------|-----|----------|
| A1 | 30 | 6.0 | 69 | 160 | 151 |
| SAT | | 9.5 | 122 | 255 | 398 |
| SAF | | 9.7 | 118 | 260 | 409 |
| A1 | 40 | 5.8 | 67 | 155 | 143 |
| SAT | | 9.1 | 117 | 244 | 367 |
| SAF | | 10.2 | 123 | 272 | 447 |
| A1 | 60 | 6.0 | 69 | 160 | 152 |
| SAT | | 8.4 | 108 | 226 | 313 |
| SAF | | 7.6 | 93 | 205 | 253 |
| A1 | 150 | 4.5 | 52 | 121 | 87 |
| SAT | | 5.5 | 71 | 149 | 136 |
| SAF | | 5.8 | 70 | 154 | 143 |

*The KMnO₄ utility efficiency, it can be calculated as follows: according to the reaction equation: C₂H₄ + 4MnO₄⁻ + 4H⁺ = 2CO₂ + 4MnO₂ + 4H₂O. One mole ethylene can react with four moles of KMnO₄, so, 1 g of KMnO₄ can adsorb 44.37 mg/g of ethylene by oxidation. The ethylene adsorption quantity divided by KMnO₄ content, further divided by 44.37 can reduce the KMnO₄ utility efficiency.

η Mn : KMnO₄ utility efficiency.

QC₂ : Ethylene amount (mg) oxidized by 1 g of KMnO₄/silica-alumina [mg/g].

θ : Integrated evaluation factor of KMnO₄ utility efficiency.

e : Ethylene quantities' proportion between KMnO₄/silica-alumina made in this work and the commercialized scatalyst.

Reaction conditions: ethylene 0.2% in air balance, flow rate = 10 cc/min, GHSV = 1,125 h⁻¹, relative humidity 50%.

40 °C에서 에틸렌 산화량 10.16 (mg/g)으로 반응온도 150 °C의 에틸렌 산화량 5.8 (mg/g)보다 약 2배로 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

에틸렌 제거용 촉매를 제조하여 공존 수증기의 영향 및 제거 반응 온도에 따른 촉매 성능변화를 비교하였다. 실리카 함량이 많은 담체를 사용하여 제조한 촉매가 수분의 영향을 적게 받음을 확인하였는데, 이는 실리카가 소수성을 갖는 고유한 성질로 인하여 수분이 공존하여도 상대적으로 우수한 촉매 성능을 보이는 것으로 해석된다. 반응온도를 높이면 촉매성능이 감소함을 확인하였는데, 이는 흡착이 발열반응이므로 반응온도를 증가시키면 반응물의 흡착량이 감소하고, 그로 인하여 촉매 활성이 저하되는 것으로 해석된다.

감 사

본 연구는 산업기술연구회의 연구비 지원에 의하여 수행되었다(과제 번호 KK-0901-A2).

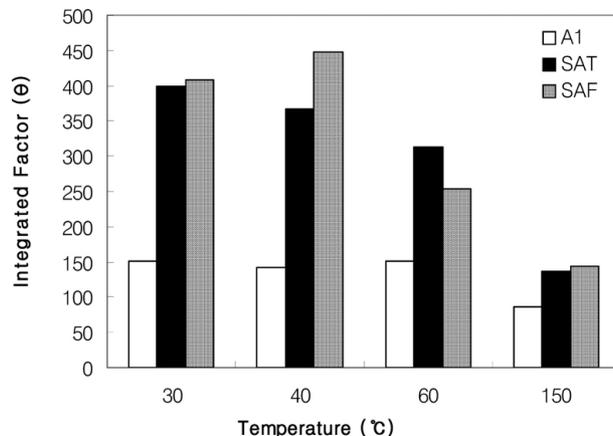


Figure 5. Comparative integrated evaluation factor of KMnO₄ utility efficiency over A1 (KMnO₄/alumina, Si/Al = 0:1), SAF (KMnO₄/silica-alumina, Si/Al = 1:5) and SAT (KMnO₄/silica-alumina, Si/Al = 1:10) at various temperature.

Reaction conditions: ethylene 0.2 mol% in air balance, flow rate = 10 cc/min, GHSV = 1,125 h⁻¹, relative humidity 50%.

참 고 문 헌

- S. A. Saltveit, *Postharvest Biol. Tech.*, **15**, 279 (1999).
- K. Y. Kim, J. H. Kim, and J. E. Yie, *Applied Chem.*, **2**, 258 (1998).
- S. I. Kim, T. Aida, and H. Niiyama, *Separ. Technol.*, **45**, 174 (2005).
- J. H. Park, H. K. Lee, S. S. Han, J. N. Kim, and S. H. Cho, *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 467 (2002).
- P. F. Apostolos and S. T. Kostas, *Catal. today*, **127**, 148 (2007).
- B. M. Sheher, T. Michael, and J. R. Heinz, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5229 (1988).
- Z. X. Liu, J. N. Park, S. H. R. Abdi, S. K. Park, Y.-K. Park, and C. W. Lee, *Topic in Catal.*, **39**, 3 (2006).
- Z. X. Liu, M. W. Cho, J. O. Baeg, and C. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **27**, 2064 (2006).
- Z. Wu, S. S. Han, S.-H. Cho, J. N. Kim, K. T. Chue, and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2749 (1997).
- D. Torres, N. Lopez, and F. Illas, *J. Catal.*, **243**, 404 (2006).
- C. G. P. M. Bernardo and J. A. N. F. Gomes, *J. Mol. Struct.*, **542**, 263 (2001).
- E. M. Stuve and R. J. Madix, *J. Phys. Chem.*, **89**, 105 (1985).
- Y. H. Mun, D. Y. Kim, J. S. Maeng, D. G. Lee, J. S. Park, and J. Y. Lee, *Korean Patent* 0,083,666 (2003)
- U. A. Paulus, Y. Wang, H. P. Bonzel, K. Jacobi, and G. Ertl, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 2139 (2005).
- W. S. Dong, H. S. Roh, K. W. Jun, S.-E. Park, and Y. S. Oh, *Appl. Catal. A.*, **226**, 63 (2002)
- J. L. Li, T. Takeguchi and T. Inui, *Appl. Catal. A.*, **139**, 97 (1996).
- N. R. Reddy and R. G. Reddy, *J. Power Sources*, **124**, 330 (2003).
- Y. G. Park, W. L. Yoon, J. W. Park, Y. W. Rhee, J. H. Jeong, and D. K. Lee, *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 564 (2003).
- Y. R. Son, S. S. Han, J. H. Park, J. N. Kim, S. H. Cho, and T. J. Lee, *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 749 (2003).