

## 망간산화물 촉매를 이용한 악취제거 Odors Removal by using Manganese Oxide Catalysts

서성규\* · 윤형선<sup>1)</sup> · 마충곤 · 류 의  
전남대학교 건설 · 환경공학부, <sup>1)</sup>한국산업단지공단 전남EIP사업단  
(2010년 6월 21일 접수, 2010년 8월 3일 수정, 2010년 8월 4일 채택)

Seong-Gyu Seo\*, Hyung-Sun Yoon<sup>1)</sup>, Zhong-Kun Ma and Yi Liu  
*Department of Civil & Environmental Engineering, Chonnam National University*  
<sup>1)</sup>*Jeonnam Eco-Industrial Park Development Division, Korea Industrial Complex Corporation*  
(Received 21 June 2010, revised 3 August 2010, accepted 4 August 2010)

### Abstract

The objective of this study was to assess the catalytic activities of manganese oxide (MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) catalysts for odors (acetaldehyde and propionaldehyde) removal. We used a fixed bed reactor as the experimental apparatus and the catalytic performance were carried out over the temperature range of 200~470°C. The properties and performance of catalysts were characterized by the X-ray diffraction (XRD) and Brunauer Emmett Teller (BET). The catalytic activities of manganese oxide catalysts for acetaldehyde combustion were in the order of MnO < MnO<sub>2</sub> < Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and it is similar to that of propionaldehyde combustion. We also confirmed that the reactions have well followed the kinetic model of Power-Rate Law and the reaction order (n) is 1 for both of the acetaldehyde and propionaldehyde combustion. In addition, the reaction activation energy of acetaldehyde and propionaldehyde combustion over Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were found to be 72.42 kJmol<sup>-1</sup> for 487~503 K and 51.14 kJmol<sup>-1</sup> for 473~533 K, respectively.

**Key words** : Catalytic activity, Mn oxides, Odors removal, Aldehydes, Power-rate law

### 1. 서 론

2010년 현재 국내의 악취방지법에서는 22개 악취 물질을 환경부령으로 정하여 규제하고 있다(KMOE, 2007a). 다양한 악취규제물질 중 알데히드류 발생원의 경우 석유화학계 기초제조공장, 사료·비료 제조 공장, 코크스 제조공장, 인쇄·도장 공장, 담배 제조

공장, 폐기물 처리장, 소각장 등에서 발생되며, 알데히드류의 악취규제 물질 중 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드는 석유화학공업에서 많이 발생하는 것으로 보고되어 있다(KMOE, 2007b; Seo, 2004). 또한 아세트알데히드와 프로피온알데히드 LEL (Low Explosive Limit)은 각각 4.0%, 2.6%이며, 처리 시 폭발가능성이 있어 LEL의 25% 이하로 희석한 후 처리하여야 한다(U.S. EPA, 1977). 국내사업장에서 적용되고 있는 악취 처리기술은 대부분 선진국에서 그대로 수입되거나 외국의 업체와 기술 제휴하

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)61-659-3264, E-mail : sseo@chonnam.ac.kr

고 있는 상황으로 사업장에서는 적절한 기술의 선택 및 적용방법에 대해 고심하고 있는 실정이다. 각종 산업분야에서 발생하는 악취는 각각의 발생원에 대한 농도, 조성, 가스량 및 온도에 따라 다르다. 악취를 효율적으로 제어하기 위해서는 각각의 조건 및 처리 목적에 따라 처리방식과 적절한 처리기술의 선정이 선행되어야 한다. 처리기술로는 크게 연소법, 흡수법, 흡착법, 생물탈취법, 마스크법 등이 있으며, 연소법중에서 촉매연소의 경우 저온(250~350°C)에서 촉매를 이용하여 대상물질을 완전연소 시키므로 경제적 부담이 적다는 장점이 있다(Faisal and Aloke, 2000; Harold, 1998). 현재 악취 처리용 촉매로는 귀금속(Pt, Pd 등) 및 금속산화물(Mn, Co, Cu 등) 촉매가 주로 사용되고 있으며, 촉매 가격이 저렴하고 효율이 높은 금속산화물 촉매를 선호하고 있는 경향이다(Yan *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2008; Zimowska *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2004; Seo and Yoon, 2004a). 그중 망간산화물(MnO<sub>x</sub>)의 경우 산소를 저장하는 능력이 우수하여 탄화수소물질 제어에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다(Stobbe *et al.*, 1999).

따라서 본 연구에서는 석유화학공장에서 주로 배출되는 아세트알데히드와 프로피온알데히드를 악취 대상물질로 선정하고, 악취제거용 촉매로서 망간산화물(MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)의 적용가능성을 고찰하였다. 또한 망간산화물의 물리화학적 특성변화는 X-ray diffraction (XRD) 및 Brunauer Emmett Teller (BET)분석을 이용하여 조사하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 망간산화물로는 MnO (99%, Aldrich, Lot No. 09526HS, USA), MnO<sub>2</sub> (99%, Aldrich, Lot No. 02221DR, USA), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.999%, Aldrich, Lot No. 00724MQ, USA) 및 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (97%, Aldrich, Lot No. 14617PR, USA)를 사용하였다. 악취물질로는 아세트알데히드(AR-1048 Tedia, Lot No. 021074, USA) 및 프로피온알데히드(Aldrich, Lot No. 14904CB, USA)를 이용하였으며, 촉매연소 실험은 자체 제작한 상압 유통식 반응장치를 이용하였다. 망간산화물의 물리화학적 특성조사를 위해 결정구조는 XRD(Geigerflex, Rigaku Co., Japan), 비표면적 분석은 BET (ASAP

2400, Micromeritics, USA)를 이용하여 조사하였다. 한편, 망간산화물의 전처리조건은 처리시 촉매활성이 우수한 것으로 보고된 방법을 선택하였다(Seo and Yoon, 2004b). 반응물의 전화율(Conversion)은 다음 식(1)과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\text{전화율(Conversion)} = \frac{\text{반응한 반응물의 몰수}}{\text{공급한 반응물의 몰수}} \times 100(\%) \quad (1)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 아세트알데히드 및 프로피온알데히드 연소

다양한 산화상태의 망간산화물(MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)촉매에 대한 아세트알데히드 및 프로피온알데히드의 촉매연소특성을 나타내었다. 그림 1은 아세트알데히드의 경우로서, MnO는 반응온도 380°C에서 63.5%의 낮은 전화율을 보였으며, MnO<sub>2</sub>는 380°C에서 92.0%, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 380°C에서는 97.9%의 전화율을 나타내었다. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 260°C에서 92.9%의 높은 활성으로, 망간산화물 중 가장 우수한 활성을 나타내었다. 그림 2는 프로피온알데히드의 경우로서 아세트알데히드의 연소 패턴과 유사한 촉매활성이 나타났다. MnO의 경우 반응온도 350°C에서 77.5%의 낮은 전화율을, MnO<sub>2</sub>는 350°C에서 92.4%의 전

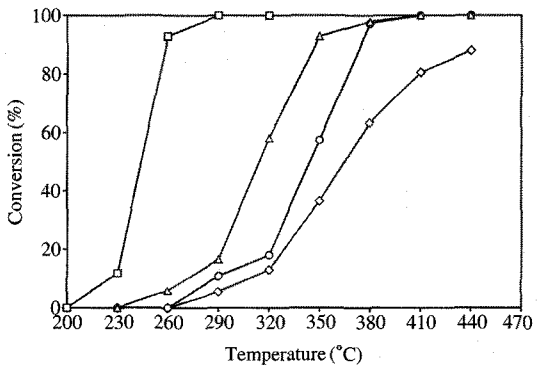


Fig. 1. Acetaldehyde conversion as a function of reaction temperature. (◇): MnO, (○): MnO<sub>2</sub>, (△): Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (□): Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Reaction condition: pretreatment=[Air (450°C, 1 hr, 60 cc/min)], CH<sub>3</sub>CHO=1.00 mole% in air, SV=37900 h<sup>-1</sup>.

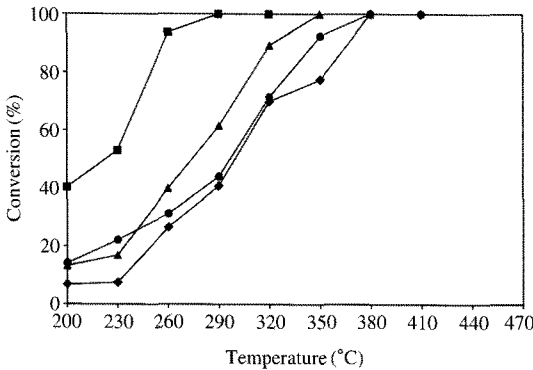


Fig. 2. Propionaldehyde conversion as a function of reaction temperature. (◆): MnO, (●): MnO<sub>2</sub>, (▲): Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (■): Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Reaction condition: pretreatment=[Air (450°C, 1 hr, 60 cc/min)], CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO=0.63 mole% in air, SV=37900 h<sup>-1</sup>.

화율을 나타내었다. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 320°C에서 89.2%의 전 화율을 보였으며, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 260°C 93.7%의 높은 활성으로 망간산화물중 가장 우수한 활성을 나타내었다. 따라서 아세트알데히드 및 프로피온알데히드의 연소에 대한 망간산화물의 촉매활성 서열은 MnO < MnO<sub>2</sub> < Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 순으로 나타났다.

### 3. 2 결정구조분석

전처리에 따른 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 결정구조 변화를 조사하였다. 그림 3은 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>이며, A) fresh한 경우로 2θ=36.06, 32.29, 59.84 등에서 주요 회절각이 관찰되었다. B)와 C)의 경우는 2θ=32.91, 55.14, 65.69에서 새로운 회절각들이 관찰되고 있다. 따라서 전처리에 따라 관찰되는 이러한 주요 회절선들의 상대적인 강도와 회절각을 기준으로 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (1997)와 비교한 결과 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조로 전이되는 것을 확인할 수 있었다. 그림 4는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며 전처리 후에도 결정구조의 변화가 없는 것으로 나타났다.

한편, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우는 전처리 조건에서 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정구조를 보이며 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 우수한 활성을 나타내고 있다. Azzoni *et al.* (1999)이 밝힌 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 열적 안정성 및 결정구조변화의 연구결과를 보면 저온(300~425°C)에서 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 천천히 열분해 하는 경우 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>의 결정구조, 그 이상의 고온(727°C)에서는 뚜렷한 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조를 갖는 것으로

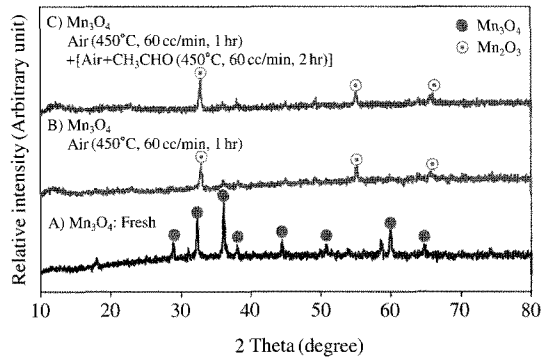


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with pretreatment process.

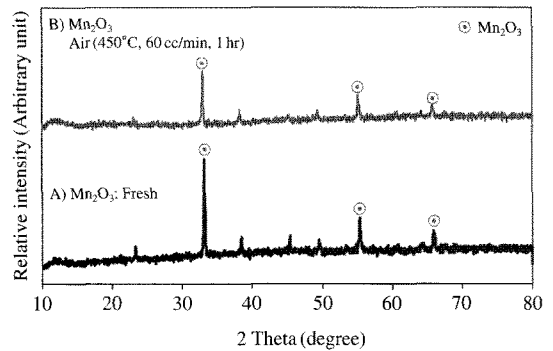


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with pretreatment process.

XRD분석과 Raman 분석결과를 보고한 바 있다.

### 3. 3 비표면적 분석

다양한 전처리 조건에서 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 대한 BET 비표면적 분석결과를 그림 5에 나타내었다. Fresh한 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 16.3 m<sup>2</sup>/g, 전처리 후에는 10.3 m<sup>2</sup>/g, 재전처리 (Re-oxidation)는 7.7 m<sup>2</sup>/g으로 나타나 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 계속적으로 전처리를 할 경우 비표면적이 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 Fresh한 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 1.6 m<sup>2</sup>/g으로 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>보다 아주 낮은 비표면적을 보이고 있어, 비표면적이 촉매활성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

### 3. 4 반응속도 해석

초기농도법 (power-rate law) 모델, Mars and van Kre-

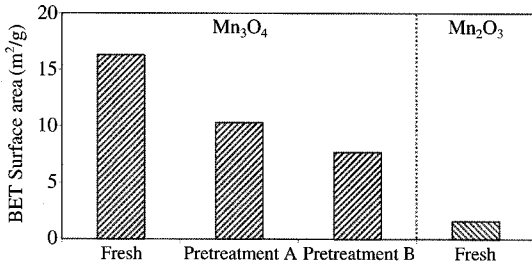


Fig. 5. BET surface area of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Pretreatment A: [Air (450°C, 1 hr, 60 cc/min)], Pretreatment B: [Air (450°C, 1 hr, 60 cc/min), Re-Oxidation].

velen 모델과 Langmuir-Hinshelwood 모델은 촉매반응 속도 평가에 많이 사용되고 있다(Tseng and Chu, 2001). 초기농도범모델의 경우 간단한 모델로서 주로 반응차수 산출에 많이 사용한다(Picasso Escobar *et al.*, 2004; Chu and Horng, 1998). 본 연구의 경우, 초기농도범모델을 이용하여 망간산화물의 아세트알데히드와 프로피온알데히드 반응차수를 산정하였다. 초기농도범모델은 아래 식(2)와 같다.

$$-r_i = \frac{dC_i}{dt} = k C_i^n C_{O_2}^m \quad (2)$$

$-r_i$  = 아세트알데히드와 프로피온알데히드의 반응 속도 (mol/cm<sup>3</sup>/s)

$k$  = 반응 속도 상수 [(mol/cm<sup>3</sup>)<sup>1-n-m</sup>/s]

$C_i$  = 아세트알데히드와 프로피온알데히드의 농도 (mol/cm<sup>3</sup>)

$C_{O_2}$  = O<sub>2</sub> 농도 (mol/cm<sup>3</sup>)

$n, m$  = 반응차수

촉매연소반응 진행시 산소 농도가 약취 농도보다 매우 높다. 즉  $C_{O_2} \gg C_i$ ,  $C_{O_2}$ 는 상수로 간주하였으며, 식(2)를 다시 정리하면 식(3)과 같다.

$$-r_i = k' C_i^n \quad (3)$$

아래 식(4)를 이용하여 반응 속도를 계산할 수 있다.

$$-r_i = \frac{F_{i0}}{V} X_i = \frac{F_{i0}}{V} \left( \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \right) \quad (4)$$

$F_{i0}$  = 아세트알데히드와 프로피온알데히드의 초기유속 (mol/s)

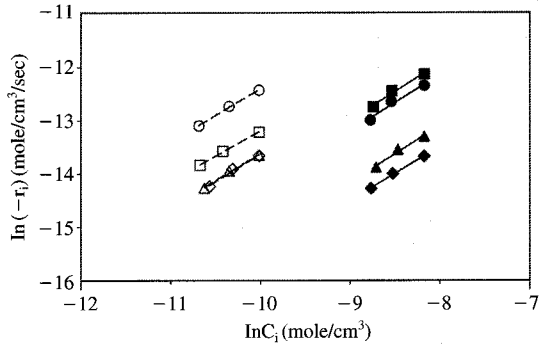


Fig. 6. Linear fitting of kinetic data for the power-rate law. Acetaldehyde: [(◇): MnO, (○): MnO<sub>2</sub>, (△): Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (□): Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], Propionaldehyde: [(◆): MnO, (●): MnO<sub>2</sub>, (▲): Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (■): Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], Reaction condition: pretreatment=[Air (450°C, 1 hr, 60 cc/min)], CH<sub>3</sub>CHO = 1.00 mole% in air, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO = 0.63 mole% in air.

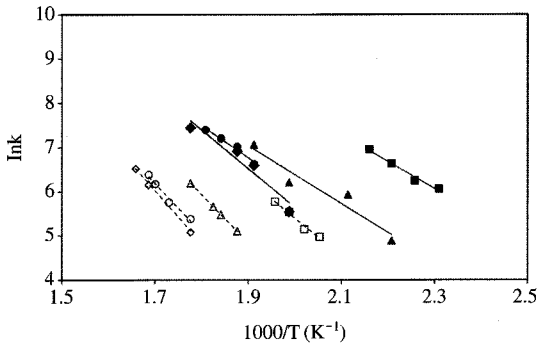


Fig. 7. Arrhenius plot for acetaldehyde and propionaldehyde combustion. Acetaldehyde: [(◇): MnO, (○): MnO<sub>2</sub>, (△): Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (□): Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], Propionaldehyde: [(◆): MnO, (●): MnO<sub>2</sub>, (▲): Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (■): Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], Reaction condition: pretreatment=[Air (450°C, 1 hr, 60 cc/min)], CH<sub>3</sub>CHO = 1.00 mole% in air, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO = 0.63 mole% in air.

$V$  = 반응기의 용량 (cm<sup>3</sup>)

$X_i$  = 아세트알데히드와 프로피온알데히드의 전환율

$C_{in}, C_{out}$  = 아세트알데히드와 프로피온알데히드의 입구 및 출구 농도 (ppm)

반응차수( $n$ )는 그림 6을 이용하여 계산하였다. 본 연구의 경우 아세트알데히드(0.939 ≤  $n$  ≤ 1.080)와 프로피온알데히드(0.968 ≤  $n$  ≤ 1.052)의 촉매연소 반응차수( $n$ )는 거의 1에 가깝게 나타났다. 이와 같은 초

**Table 1. Activation energies of acetaldehyde and propionaldehyde combustion.**

Catalyst	Acetaldehyde		Propionaldehyde	
	$E_a$ (kJmol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$E_a$ (kJmol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
MnO	99.52	0.994	72.83	0.929
MnO <sub>2</sub>	92.62	0.977	60.03	0.968
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90.87	1.000	54.76	0.925
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	72.42	0.977	51.14	0.979

기능도법모델은 망간산화물을 이용한 아세트알데히드와 프로피온알데히드 연소반응에 적용 가능하다. 연소반응을 통한 Arrhenius plot과 활성화 에너지는 그림 7과 표 1에 각각 정리하였다. 망간산화물촉매의 활성화 에너지를 보면 위에서 언급한 아세트알데히드와 프로피온알데히드의 연소 결과와 일치하고 있다. 즉, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 다른 망간산화물보다 촉매활성이 더 우수한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

석유화학공장에서 주로 배출되는 아세트알데히드와 프로피온알데히드를 악취대상물질로 선정하고, 악취제거용 촉매로서 망간산화물(MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)의 적용가능성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 다양한 망간산화물의 촉매활성 서열은 MnO < MnO<sub>2</sub> < Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 순서로 나타났다.
- 2) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 아세트알데히드 및 프로피온알데히드 연소시 반응온도 260°C에서도 높은 전환율을 나타내어, 악취물질 제거에 우수한 촉매활성을 보였다.
- 3) XRD 분석결과, 전처리 후 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조를 갖는 새로운 금속산화물로 진이되었다.
- 4) 반복적인 전처리 시 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 비표면적은 계속 감소하였으나, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다는 상대적으로 높은 비표면적을 가지고 있어, 촉매활성에 영향을 미친 것으로 판단된다.
- 5) 망간산화물의 활성화 에너지는 아세트알데히드와 프로피온알데히드의 촉매연소반응 결과와 일치하였으며, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 촉매활성은 다른 망간산화물보다 더 우수한 것으로 판단된다.
- 6) 아세트알데히드와 프로피온알데히드에 대한

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>촉매의 활성화 에너지는 각각 72.42 kJmol<sup>-1</sup> (487~503 K) 및 51.14 kJmol<sup>-1</sup> (473~533 K)였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009년 환경부지정 전남지역환경기술개발센터(JETeC)의 연구비 지원에 의해 수행된 연구과제이며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

Azzoni, C.B., M.C. Mozzati, P. Galinetto, A. Paleari, V. Massarotti, D. Capsoni, and M. Bini (1999) Thermal stability and structural transition of metastable Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>: in situ micro-Raman study, *Solid State Communications*, 112, 375-378.

Chu, H. and K. Horng (1998) The kinetics of the catalytic incineration of CH<sub>3</sub>SH and (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S over a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *The Science of the Total Environment*, 209, 149-156.

Escobar, G.P., A.Q. Beroy, M.P.P. Iritia, and J.H. Huerta (2004) Kinetic study of the combustion of methyl-ethyl ketone over  $\alpha$ -hematite catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 102(2), 107-117.

Faisal, I.K. and K.G. Alope (2000) Removal of volatile organic compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, 527-545.

Harold, J.R. (1998) *Odor and VOC control handbook*, McGraw-Hill Professional, first edition.

Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1997) JCPDS-International centre for diffraction data, PCPDFWIN, 1.30.

KMOE (2007a) *Offensive Odor Prevention Law*, Korean Ministry of Environment (KMOE).

KMOE (2007b) *Odor Management Handbook*, Korean Ministry of Environment (KMOE).

Li, W.B., W.B. Chu, M. Zhuang, and J. Hua (2004) Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions, *Catalysis Today*, 93-95(1), 205-209.

Seo, S.G. (2004) *Final Report: Investigation of Odor Emission and Management at Yeosu Petrochemical Industrial Complex (I-III)*. Jeonnam Regional Environmental Technology Development Center (JETeC), Republic

- of Korea. (in Korean with English abstract)
- Seo, S.G. and H.S. Yoon (2004a) Combustion of VOCs over heat-treated metal-PC catalyst, *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, 3(2), 83-87. (in Korean with English abstract)
- Seo, S.G. and H.S. Yoon (2004b) Characteristics of VOCs oxidation using copper phthalocyanine catalysts, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 20(4), 515-521. (in Korean with English abstract)
- Stobbe, E.R., B.A. de Boer, and J.W. Geus (1999) The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, *Catalysis Today*, 47(1-4), 161-167.
- Tseng, T.K. and H. Chu (2001) The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *The Science of the Total Environment*, 275, 83-93.
- U.S. EPA (1977) Control of volatile organic emissions from existing stationary sources, EPA-450/Z-77-008.
- Wang, L.F., T.P. Tran, D.V. Vo, M. Sakurai, and H. Kameyama (2008) Design of novel Pt-structured catalyst on anodic aluminum support for VOC's catalytic combustion, *Applied Catalysis A: General*, 350, 150-156.
- Yan, F.W., S.F. Zhang, C.Y. Guo, F.B. Li, F. Yan, and G.Q. Yuan (2009) Total oxidation of toluene over Pt-MCM-41 synthesized in a one-step process, *Catalysis Communications*, 10(13), 1689-1692.
- Zimowska, M., A. Michalik-Zym, R. Janik, T. Machej, J. Gurgul, R.P. Socha, J. Podobiński, and E.M. Serwicka (2007) Catalytic combustion of toluene over mixed Cu-Mn oxides, *Catalysis Today*, 119(1-4), 321-326.