

Cu wire 촉매를 이용한 촉매습식과산화공정에 의한 1,4-다이옥산의 분해

이동근*, 김둘선

경상대학교 화학공학과
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

(2016년 9월 5일 접수; 2016년 10월 7일 수정본 접수; 2016년 10월 7일 채택)

1,4-Dioxane Decomposition by Catalytic Wet Peroxide Oxidation using Cu Wire Catalysts

Dong-Keun Lee*, and Dul Sun Kim

Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University
501 Jinju Daero, Jinju City, Gyeongnam 52828, Korea

(Received for review September 5, 2016; Revision received October 7, 2016; Accepted October 7, 2016)

요 약

난분해성 1,4-다이옥산을 분해시키기 위하여 촉매습식과산화반응에 활성적인 Cu wire 촉매를 사용하였다. Cu wire 촉매를 사용함으로써 1,4-다이옥산의 완전한 분해가 가능하였으나, 분해된 1,4-다이옥산은 완전 무기화(CO₂와 H₂O로 전환)되지 못하고 중간생성물인 ethylene glycol diformate, oxalic acid, formic acid, formaldehyde, acetaldehyde 등으로 전환되었다. 1,4-다이옥산이 분해되어 없어짐에 따라 formaldehyde와 oxalic acid가 점진적으로 나타나기 시작하여 증가하다가 최고농도를 보인 후 다시 감소하였다. 이들 두 중간체의 최고농도 도달시점에 acetaldehyde의 농도가 급격히 증가하여 최고농도를 보인 후 다시 감소하였다. 이들 세가지 중간물질의 감소와 함께 ethylene glycol diformate, formic acid가 생성되기 시작하여 그 농도가 점진적으로 증가하였다. 이들은 연속적인 과정을 통해 생성되었다. Cu wire 촉매는 반응이 진행되는 동안 활성이 떨어지지 않고 매우 안정적이었다.

주제어 : 촉매습식과산화, 구리, 1,4-다이옥산, 히드록실 라디칼, 중간생성물

Abstract : Cu wire catalyst was highly reactive toward catalytic wet peroxide oxidation of the highly refractory 1,4-dioxane. While complete removal of 1,4-dioxane could be achieved with the catalyst, the removed 1,4-dioxane could not totally mineralized into CO₂ and H₂O. In accordance with the disappearance of 1,4-dioxane, formaldehyde and oxalic acid were formed gradually with reaction time and they went through maxima. At around the time of maximum concentrations of these two intermediates acetaldehyde concentration was increased drastically and showed maximum value. With the disappearance of these three intermediates, formic acid together with ethylene glycol diformate began to increase gradually. The Cu wire catalyst was proved also to be highly stable against deactivation during the reaction.

Keywords : Catalytic wet peroxide oxidation, Cu wire, 1,4-dioxane, Hydroxyl radical, Intermediates

1. 서 론

1,4-다이옥산은 최근 terephthalic acid와 ethylene glycol로부터 폴리에스테르 섬유를 합성하는 화학공장 주변의 강에서 검출되어 논란의 대상이 되어 왔다. 폴리에스테르 합성공정 중 1,4-다이옥산은 다음 반응식에서와 같이 과잉의 ethylene glycol

이 서로 결합되어 생성되기 때문에 주요 부산물이 된다.

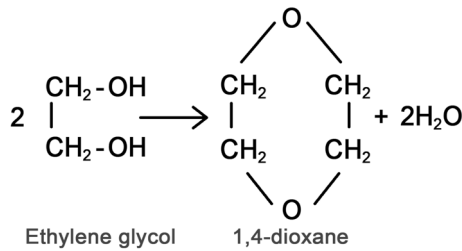
1,4-다이옥산은 간을 손상시키고 신부전을 유발하는 물질이며, 동물에게는 발암 물질로, 인간에게는 잠재성 발암물질로 알려져 있고[1], 이들은 특정수질 유해물질로 분류되어 있다. 1,4-다이옥산은 대칭적인 화학구조를 가지고 있어 생물학적으로 분해가 매우 어려운 물질로 알려져 있다. 따라서 활성

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: d-blee@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1782; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2016.22.4.281 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



슬러지법과 같은 전통적인 생물학적 폐수처리법으로는 1,4-다이옥산을 성공적으로 처리하기 힘들다.

생물학적 폐수처리법의 대안으로써 촉매습식산화공정은 폐수 속에 함유되어 있는 다량의 유기오염물질을 제거하는 수많은 연구의 주제가 되어 왔다[1-7]. 촉매습식산화공정은 폐수 속의 유기물질이 촉매의 표면에서 산소(산소의 공급원으로서 주로 공기를 사용)와 반응하는 액상 산화공정이다. 촉매를 사용하게 되면 촉매를 사용하지 않는 비촉매습식산화공정의 반응조건을 완화시킬 수 있다. 그러나 촉매를 사용하는 촉매습식산화공정도 여전히 높은 온도(150 °C 이상)와 높은 압력(1-5 MPa)의 반응조건이 요구된다. 이런 엄격한 반응조건은 높은 장치비를 유도하게 되어 이들 공정의 실제 적용을 제한하게 된다.

촉매습식과산화공정(CWPO)은 과산화수소를 사용하는 액상촉매산화공정이다. 촉매습식과산화공정은 과산화수소의 산화능력이 분자산소보다 더 강하기 때문에 촉매습식산화공정보다 더욱 효과적인 산화공정이 될 수 있다. 더구나 반응조건은 과산화수소가 산화제로 사용될 때 80 °C, 1기압으로 더욱 낮아지게 되어[8,9], 에너지를 대량 소비하지 않고도 상당량의 오염물질을 처리할 수 있다. 이전의 논문에서, 구리촉매는 H₂O₂를 히드록실 라디칼(HO·)로의 분해를 촉진시키는 활성이 높은 촉매인 것으로 증명되었다[9]. 질산화구리(Copper nitrate), 염화구리(Copper chloride), 황산구리(Copper sulfate) 등의 균일촉매는 폐수중의 유기오염물질을 이산화탄소와 물로 완전 산화시키는 반응에 매우 효과적이다. 그러나 처리수를 방류하기 전에 구리 양이온을 제거하기 위한 분리공정이 추가적으로 필요하게 된다. 따라서 촉매습식과산화공정을 실제 적용하기 위해서는 구리를 함유하는 새로운 불균일촉매가 개발되어야 한다.

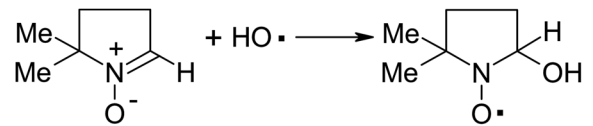
본 연구에서는 촉매로서 Cu wire를 사용한 1,4-다이옥산의 촉매습식과산화 공정을 회분식 반응기에서 수행하였고 이들 촉매의 성능에 대해서 조사하였다.

2. 실험방법

1,4-다이옥산 용액의 산화는 응축기, 교반기, 공기흐름 제어기가 장착된 1 L 용량의 유리반응기에서 수행되었다. 반응은 1기압, 80 °C에서 수행되었다. 공기는 반응 중에 용액 속으로 불어넣었고 공기의 유속은 200 mL min⁻¹으로 유지시켰다. 과산화수소는 34.5% H₂O₂를 0.9 mL (20 mM), 4.5 mL (100 mM), 6.8 mL (150 mM), 9 mL (200 mM) 및 11.3 mL (250 mM)로 하여 반응물과 함께 주입하여 실험하였다.

초기 1,4-다이옥산 농도 780 mg L⁻¹로 제조된 1,4-다이옥산

용액 500 mL를 촉매습식과산화공정에 사용하였다. 액상시료는 채취한 즉시 여과한 후 잔존하는 1,4-다이옥산과 중간물질(주로 ethylene glycol diformate (EGDF), carboxylic acid, aldehyde) 및 총유기탄소(TOC)를 분석하였다. 1,4-다이옥산은 MSD (Agilent Technologies 5973N) 검출기를 사용한 GC (Agilent Technologies 6890N)로 분석하였다. EGDF는 GC/FID (Agilent Technologies 6890N)을 사용하여 분석하였다. Carboxylic acid와 aldehyde는 UV-visible 검출기와 HPLC로 각각 분석하였다. TOC는 Shimadzu 5000A TOC 분석기를 사용하여 측정하였다. 촉매습식과산화 반응 동안 생성된 HO·의 electron paramagnetic resonance (EPR) spin trapping은 Varian E-4 spectrometer를 사용하여 수행하였다. 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO, purchased from Aldrich Co.)은 HO·의 trapping 시약으로 사용되었다. 왜냐하면 이것은 DMPO/HO· 첨가물을 생성하는 다음 반응에 의해서 HO·를 효과적으로 제거하기 때문이다. DMPO/HO·은 특징적인 EPR spectrum을 나타낸다[9,10].



H₂O₂농도는 UV/Visible DMS 90 Varian spectrophotometer를 사용하는 colorimetric 방법으로 측정하였다[11]. Copper wire는 직경 0.1 mm, 길이 0.5 cm인 것을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

1,4-다이옥산의 비촉매산화 정도를 알아보기 위하여 1기압, 80 °C에서 촉매와 H₂O₂를 사용하지 않고 습식산화를 수행하였다. 1,4-다이옥산 용액의 초기농도는 780 mg L⁻¹로 하였다. Figure 1에서와 같이 비촉매상태에서 1,4-다이옥산은 산화되

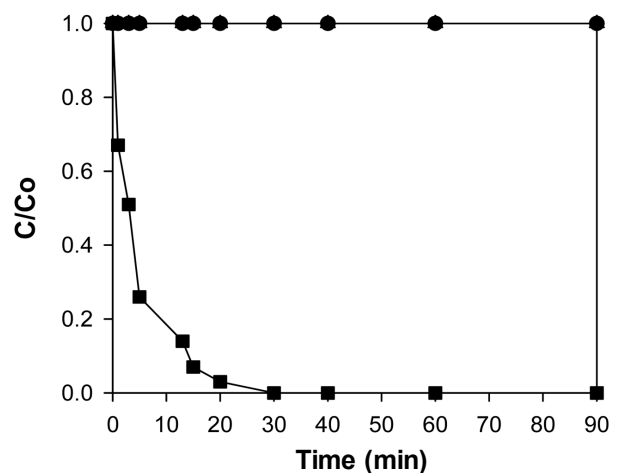


Figure 1. Changes in 1,4-dioxane concentration during the reaction with 10 g copper wire (●:uncatalyzed oxidation (without catalyst and H₂O₂), ▲:catalytic wet oxidation (with 10 g Cu wire in the absence of H₂O₂), ■:catalytic wet peroxide oxidation (with 10 g Cu wire and 200 mM H₂O₂).

지 않았다. 10 g의 copper wire만을 사용하였을 때에도 전혀 산화반응이 일어나지 않았다. 그러나 H₂O₂ 200 mM을 첨가할 경우 1,4-다이옥산의 산화반응이 진행되어 대부분의 1,4-다이옥산은 30분 이내에 성공적으로 분해될 수 있었다. 습식과산화공정에 H₂O₂를 첨가하게 되면 짧은 시간에 산화반응이 일어날 수 있도록 반응속도가 증가하게 된다[12]. 비촉매산화와 공기에 의한 촉매습식산화와 달리 H₂O₂를 사용한 촉매습식산화의 반응속도가 빠른 것은 H₂O₂가 두 개의 히드록실 라디칼로 분해되어 이들이 용액 속의 1,4-다이옥산과 반응하기 때문이다.

1,4-다이옥산은 30분 이내에 완전히 분해되었으나 TOC는 완전 제거되지 않고 초기 TOC의 20% 이상 여전히 남아 있었다(Figure 2). 이것은 1,4-다이옥산이 CO₂와 H₂O로 완전히 산

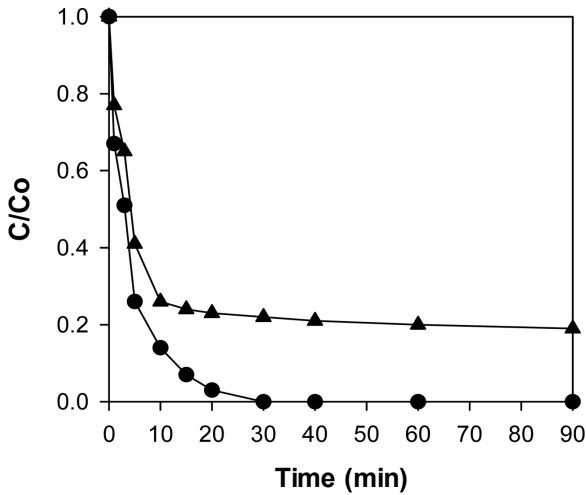


Figure 2. Correlations between the relative concentrations of 1,4-dioxane(●) and TOC(▲) observed during the reaction with 10 g copper wire and 200 mM H₂O₂.

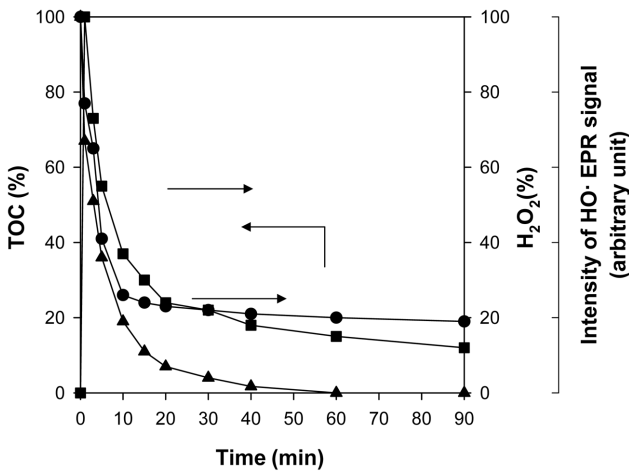


Figure 3. Correlation between TOC removal(●), H₂O₂ consumption(▲) and HO· formation(■) during the catalytic wet peroxide oxidation of 1,4-dioxane with 10 g Cu wire and 200 mM H₂O₂.

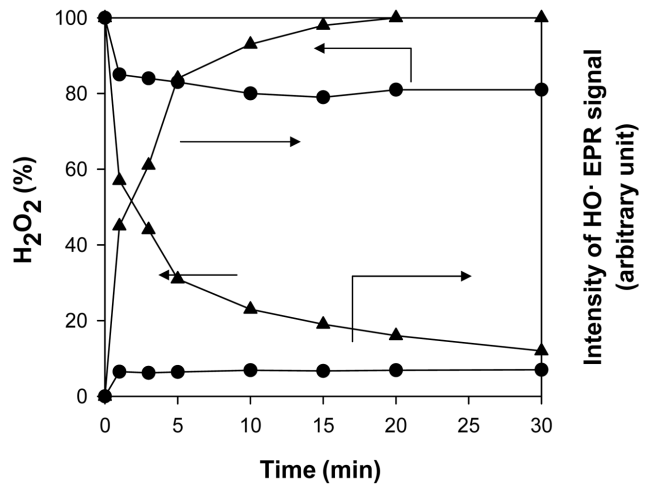


Figure 4. Time dependence of H₂O₂ conversion and HO· formation during H₂O₂ decomposition in the absence of the catalyst (●) and in the presence of 10 g Cu wire(▲).

화되지 않고 산화반응에 안정한 다른 부산물의 형태로 전환되어 완전히 분해되지 않기 때문이다. Figure 3은 10 g의 copper wire를 사용한 1,4-다이옥산 분해반응에서 TOC의 제거와 함께 소비된 H₂O₂의 농도와 생성된 HO· 농도를 나타낸 것이다. TOC의 제거는 HO·로 분해될 H₂O₂의 농도변화와 상당한 연관성을 보여주었다.

H₂O₂의 분해실험을 1,4-다이옥산을 사용하지 않고 별도로 같은 조건에서 수행하였다. H₂O₂의 농도는 Figure 3의 조건과 같이 하고 반응 동안 H₂O₂와 HO·의 농도변화를 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 반응에서 H₂O₂가 소비됨에 따라 HO·이 생성되는 것을 알 수 있었다. H₂O₂의 소비속도와 HO·의 생성속도는 Cu wire을 사용함으로써 크게 증가되었다. 이것은 Cu wire가 H₂O₂의 분해와 연속적인 HO·생성 활성도를 증가시키는 중요한 역할을 하기 때문이다. Figure 4에서 생성된 HO·과 Figure 3에서 남아있는 HO· 농도 차이만큼 줄어든 HO·양이 1,4-다이옥산의 산화에 참여한 것으로 판단된다.

Figure 4의 결과로부터 알 수 있듯이 Cu wire 촉매는 HO·의 생성속도를 크게 증가시킬 수 있었다. 이것은 촉매의 사용이 1,4-다이옥산 용액의 산화 속도를 더욱 증가시킬 수 있다는 것을 보여준다. Figure 5는 Cu wire의 양을 다르게 사용한 촉매습식과산화의 결과를 서로 비교한 것이다. 사용한 Cu wire의 양이 증가할수록 1,4-다이옥산 산화반응속도가 상당히 증가하는 것으로 나타났다. 1,4-다이옥산의 약 84% 제거는 5 g Cu wire를 가지고 15분에 가능하였고, 반면에 30 g Cu wire를 사용하였을 때는 1,4-다이옥산의 완전한 제거가 같은 시간에 얻어졌다.

Figure 6은 10 g Cu wire를 사용하고 5개 다른 H₂O₂ 초기농도에서 1,4-다이옥산의 농도변화를 나타낸 것이다. H₂O₂의 초기농도를 20 mM로 하였을 때 초기 1,4-다이옥산 농도의 약 70%가 반응시간 90분까지 남아 있었으나 250 mM를 사용하였을 때는 1,4-다이옥산의 완전한 제거가 단지 20분에 일어났

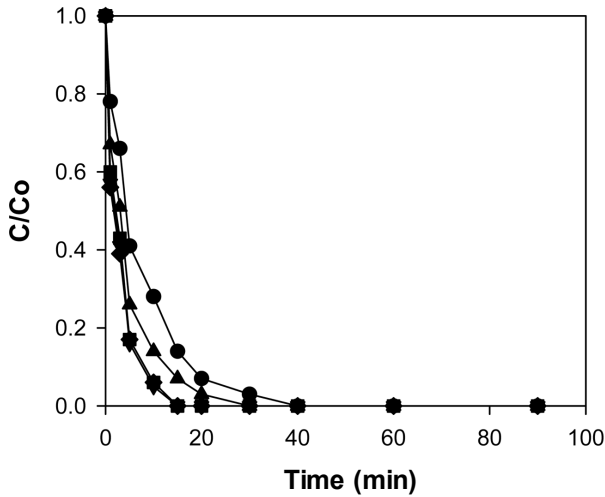


Figure 5. Effects of the amounts of Cu wire on the removal of 1,4-dioxane(●:5 g, ▲:10 g, ■:15 g, ▼: 20 g, ◆: 30 g).

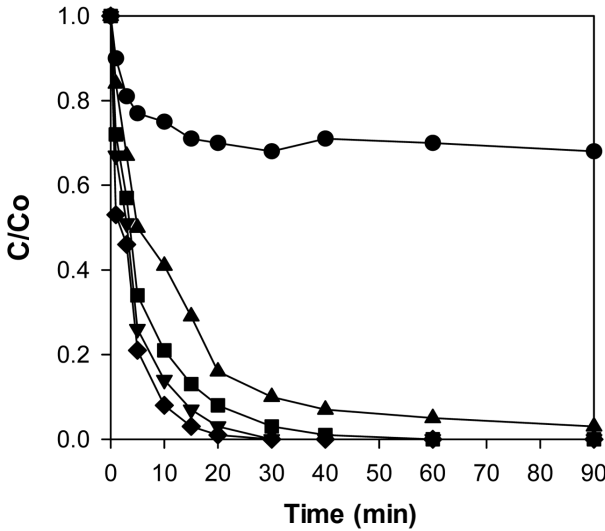


Figure 6. Effects of H₂O₂ dosage on the removal of 1,4-dioxane (20 mM(●), 100 mM(▲), 150 mM(■), 200 mM(▼) and 250 mM(◆)H₂O₂ solution).

다. 1,4-다이옥산을 완전히 제거하기 위해서는 H₂O₂ 산화제의 충분한 공급이 반드시 필요하다는 것을 알 수 있었다.

10 g Cu wire와 20 mM H₂O₂의 조건에서 산화반응이 일어나는 동안 1,4-다이옥산과 TOC 농도변화를 동시에 나타내었을 때 다른 흥미로운 특성을 관찰되었다(Figure 7). 1,4-다이옥산의 농도는 서서히 감소되다가 최종 농도가 초기 농도의 약 70%가 되는 반면에, TOC 값은 초기 TOC값에서 거의 변화되지 않고 남아 있었다. 이것은 H₂O₂가 줄어들어 1,4-다이옥산을 즉시 분해시키지 않고 일차적으로 다른 유기물로 전환 된다는 또 다른 증거를 제공하는 것이다.

많은 종류의 분해 부산물들은 반응 중에 소량 생성되었고 주요 중간물질은 ethylene glycol diformate (EGDF), oxalic acid, formic acid, formaldehyde, acetaldehyde였다. 다른 성분들도

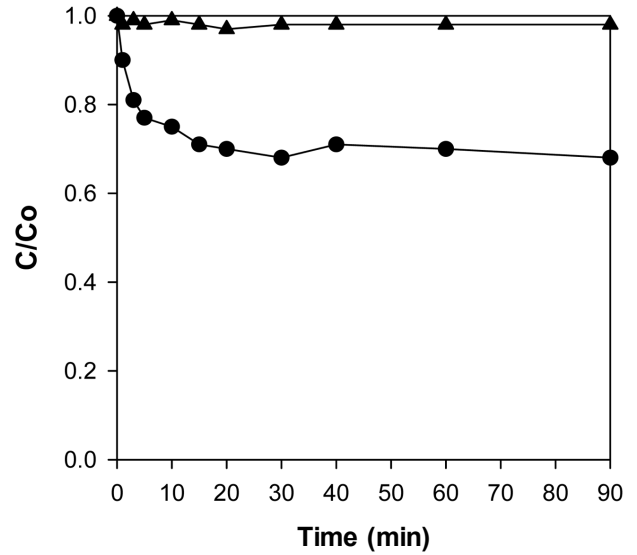


Figure 7. Time dependence of 1,4-dioxane(●) and TOC(▲) concentration during the reaction with 10 g Cu wire and 20 mM H₂O₂

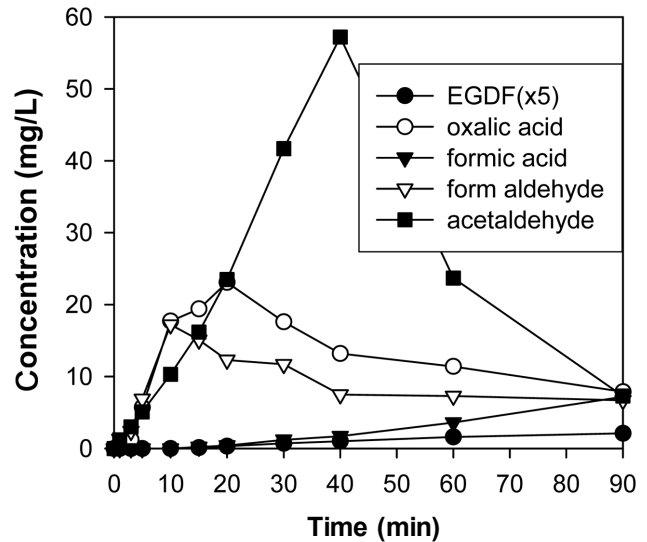


Figure 8. Concentration profiles of the main intermediates during the oxidation of 1,4-dioxane with 10 g Cu wire and 200 mM H₂O₂.

역시 미량 관찰되었으나 성공적으로 측정할 수는 없었다. Figure 8과 같이 중간생성물질의 농도를 모두 같은 그래프에 나타내었을 때 중간생성물질이 연속적으로 생성된다는 것을 알 수 있었다. 1,4-다이옥산의 농도가 점진적으로 감소됨에 따라 form-aldehyde와 oxalic acid가 나타나기 시작하였다. Formaldehyde는 최고농도를 보이다가 감소하기 시작한 반면, oxalic acid는 계속 생성되다가 최고농도를 보인 후 점진적으로 감소하였다. Acetaldehyde는 반응초기부터 formaldehyde와 oxalic acid이 함께 생성되다가 약 40분에 최고농도에 도달하였다가 다시 감소하였다. Acetaldehyde가 최고농도를 나타낼 시점에 소량의

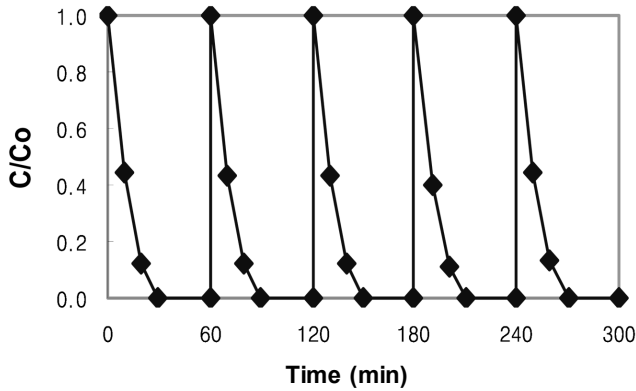


Figure 9. Repeated performances of Cu wire catalysts during the peroxide oxidation of 1,4-dioxane (10 g Cu wire and 200 mM H₂O₂).

EGDF와 formic acid가 함께 나타나기 시작하여 점차적으로 증가하였다. 이상의 중간물질 생성저동을 살펴볼 때 1,4-다이옥산은 formaldehyde, oxalic acid 및 acetaldehyde로 전환되는 것으로 판단되고 반응시간이 경과할수록 이들을 EGDF 및 formic acid로 점진적으로 전환되는 것으로 믿어진다. 보다 상세한 1,4-다이옥산의 분해경로를 파악하기 위해서는 이들 중간물질을 이용한 별도의 분해실험이 필요할 것으로 판단된다.

Cu wire촉매의 내구성을 조사하기 위하여 반응이 60분에 완결되었을 때 748 mg의 1,4-다이옥산과 200 mM H₂O₂을 추가적으로 반응기 내부에 4번 반복하여 주입해서 실험하였다. 반복되는 성능곡선이 서로 매우 유사하게 나타났다(Figure 9). 이것은 촉매가 반응 동안 활성이 떨어지지 않고 매우 안정적이라는 것을 의미한다.

4. 결론

1,4-다이옥산의 촉매습식산화를 1 L용량의 회분식 반응기에서 수행하였고 Cu wire를 촉매로 사용되었다. 780 mg L⁻¹ 농도의 1,4-다이옥산은 10 g Cu wire와 200 mM H₂O₂을 사용하여 30분 이내에 완전히 제거되었다. 그러나 TOC값은 1,4-다이옥산 값보다 훨씬 높게 나타났다. 이것은 1,4-다이옥산이 CO₂와 H₂O로 완전히 산화되지 않고 산화분해에 매우 안정적인 다른 형태의 중간물질로 전환이 되어 완전한 분해가 일어나지 않기 때문인 것으로 여겨진다. 주요 중간생성물은 ethylene glycol diformate (EGDF), oxalic acid, formic acid, formaldehyde, acetaldehyde인 것으로 관찰되었다. 1,4-다이옥산이 분해되면서 formaldehyde 생성이 두드러졌다. 일차적으로는 주로 form-

aldehyde 및 oxalic acid가 생성되는 것으로 판단되며 oxalic acid는 추가로 acetaldehyde로 전환되는 것으로 생각된다. Cu wire 촉매는 반응 동안 활성이 떨어지지 않고 매우 안정적인 것을 알 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 주식회사 도화엔지니어링 지원을 받아 수행한 과제입니다.

References

- Luck, F., "A Review of Industrial Catalytic Wet Air Oxidation Processes," *Catal. Today*, **27**, 195-202 (1996).
- Levec, J., and Pintar, A., "Catalytic Oxidation of Aqueous Solutions of Organics. An Effective Method for Removal of Toxic Pollutants from Waste Waters," *Catal. Today*, **24**, 51-58 (1995).
- Pintar, A., and Levec, J., "Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions: I. Kinetics of Phenol Oxidation," *J. Catal.*, **135**, 345-357 (1992).
- Gallezot, P., Laurain, N., and Isnard, P., "Catalytic Wet-air Oxidation of Carboxylic Acids on Carbon-Supported Platinum," *Appl. Catal. B: Environ.*, **9**, L11-L17 (1996).
- Duprez, D., Delanoë, F., Barbier, J., Isnard, P., and Blanchard, G., "Catalytic Oxidation of Organic Compounds in Aqueous Media," *Catal. Today*, **29**, 317-322 (1996).
- Lee, D.-K., and Kim, D.-S., "Catalytic Wet Air Oxidation of Carboxylic Acids at Atmospheric Pressure," *Catal. Today*, **63**, 249-255 (2000).
- Mishra, V. S., Mahajani, V. V., Joshi, J. B., "Wet Air Oxidation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(1), 2-48 (1995).
- Nerud, F., Baldrian, P., Gabriel, J., and Ogbeifun, D., "Decolorization of Synthetic Dyes by the Fenton Reagent and the Cu/Pyridine/H₂O₂ System," *Chemosphere*, **44**, 957-961 (2001).
- Lee, D.-K., Kim, D.-S., and Kim, S.-C., "Catalytic Wet Oxidation of Reactive Dyes in Water," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **133**, 297 (2001).
- Sargent, E. P., and Grady, E. M., "Spin Trapping of Radicals Formed during Radiolysis of Aqueous Solutions. Direct Electron Spin Resonance Observations," *Can. J. Chem.*, **54**, 275 (1976).
- Eisenberg, G., "Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide," *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**(5), 327-328 (1943).
- Lin, S. H., and Wu, Y. F., "Catalytic Wet Air Oxidation of Phenolic Wastewaters," *Environ. Technol.*, **17**, 175 (1996).