

PS43(CT22) 금속-프탈로시아닌을 이용한 오존전구물질의 촉매연소 Catalytic Combustion of Ozone Precursor Using Metal -Phthalocyanine Catalyst

서 성 규 · 윤 형 선 · 김 상 채¹⁾

여주대학교 건설·환경공학부, ¹⁾목포대학교 환경공업교육과

1. 서 론

VOCs(volatile organic compounds)는 대기중에서 질소산화물과 함께 광화학반응에 참여하여 인체 및 동식물에 유해한 오존 등 2차 오염물질인 광화학산화물을 형성하는 전구물질로 작용한다. 1998년 8월 미국 EPA에서는 휘발성유기화합물과 지표 부근의 오존 또는 스모그의 발생량을 감소 시키기 위해 페인트, 세제 및 살충제의 제조공법에 관한 새로운 규칙을 발표하여 휘발성 용제 사용 규제를 강화하고 있다(과학기술부, 1998). 지표상의 오존은 질소산화물과 VOCs의 혼합물이 태양광선을 받을 때 형성되며, 오존은 폐조직을 손상시키며 기도를 붓게 하고 염증을 일으키기 때문에 이를 호흡한 사람은 결국 호흡기능을 잃을 수도 있다. 미국 TRI 보고서를 보면 석유화학 관련시설에서 대기상으로 방출되는 물질중 메탄올과 아세트알데히드가 석유화학관련시설에서 많이 방출되는 것으로 보고 되어 있다(U.S. EPA, 1996). 또한, 석탄연소 및 목재연소 과정에서 아세트알데히드가 배출되고 있으며(U.S EPA, 1991), 국내의 경우 여천 및 울산국가산업단지에서 메탄올의 오염도가 크게 나타나고 있다(국립환경연구원, 1997; 나광삼 등, 1998). 따라서 본 연구에서는 오존전구물질로 메탄올과 아세트알데히드를 모델 VOCs 물질로 선정하여 금속-프탈로시아닌(금속-PC, metal-phthalocyanine) 촉매의 연소 활성 및 특성에 관하여 연구하였다.

2. 연구방법

모델 VOCs 물질의 연소활성 실험은 상압유동식 반응장치에서 수행하였으며, GC(GC-8A, Shimadzu, Japan)와 Data Processor(C-R6A, Shimadzu, Japan)를 함께 이용하였다. 분리관은 Porapak T(ID: 3mm, SS, 2m, 50~80mesh)와 Molecular Sieve 5A(ID: 3mm, SS, 3m, 60~80mesh)를 사용하였다. 촉매의 물리화학적 특성조사로 열안정성은 TG/DTA(SSC-5200, Seiko, Japan)를, 촉매의 스펙트럼분석은 UV-Vis(Spectronic 3000 Array, Milton, USA)을 이용하여 조사 하였다. 촉매의 연소활성을 비교하기 위해 모델물질의 전화율(X) 및 생성물의 선택율(S)은 각각 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

Conversion(X)=(반응한 모델물질의 몰수/공급한 모델물질의 몰수)×100(%)

Selectivity(S)=(생성된 원하는 물질의 몰수/반응한 모델물질의 몰수)×100(%)

3. 결과 및 고찰

금속-PC 촉매의 기본구조로 metal free-PC구조(I)와 중심금속이 Co인 Co-PC구조(II)를 그림 1에 나타내었다. 촉매의 열안정성을 조사하기 위한 TG/DTA 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 금속-PC의 종류에 따른 최대 발열 피크의 온도를 보면, 금속을 함유하지 않은 metal free PC의 경우 667.7℃로 가장 높게 나타나 열 안정성이 가장 우수하였으며, 금속-PC중에서는 Zn-PC가 580.9℃로 열 안정성이 가장 높게 나타났다. 열 안정성의 순서는 metal free PC 중의 배위자인 질소(N)와 결합을 형성하는 금속의 전자적 특성에 따라 Fe-PC <Co-PC <Cu(α)-PC <Zn-PC의 순서로 나타나는 것으로 판단된다. 아세트알데히드의 LEL(Lower Explosive Limit)은 4%이며, LEL의 25% 이하로 희석하여 반응온도에 따른 영향을 그림 3에 나타내었다. 반응온도 260℃까지는 반응이 진행되지 않았으며, 290℃에서는 전화율이 15.2%로 활성을 보였으며, 380℃에서는 100%의 완전연소를 나타내었다. 완전연소 생성물인 CO₂의 경우 290℃에서 83.4%의 높은 선택율을 나타내었다. 부분연소생성물질인 HCHO와 CO는 350℃에서 각각 1.5%, 9.9%의 선택율을 나타내었으며, 380℃에서는 거의 생성되지 않았다.

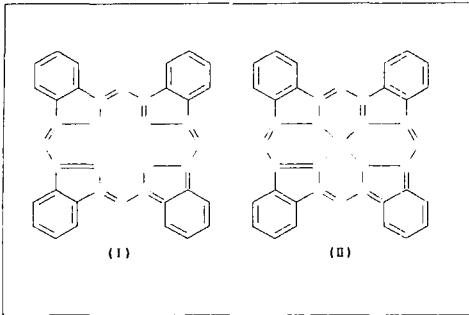


Fig. 1. Typical structure of metal free-PC and Co-PC catalyst.

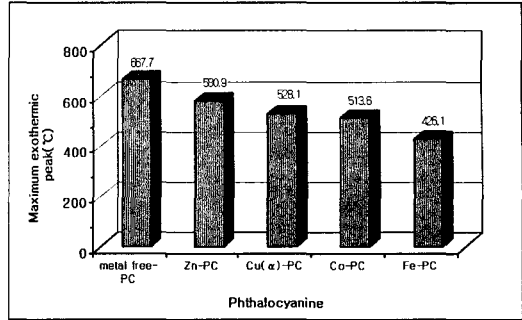


Fig. 2. Thermal analysis of metal-PC catalyst.

반응온도가 증가할 수록 완전연소생성물인 CO₂의 선택율은 증가하고, 부분연소생성물인 HCHO와 CO의 선택율은 감소하였다. 메탄올에 대한 다양한 금속-PC 촉매의 연소 활성을 그림 4에 나타내었다. 촉매의 활성은 Zn-PC < Fe-PC < Cu(α)-PC < Co-PC 촉매의 순서로 증가하는 경향을 나타내었다.

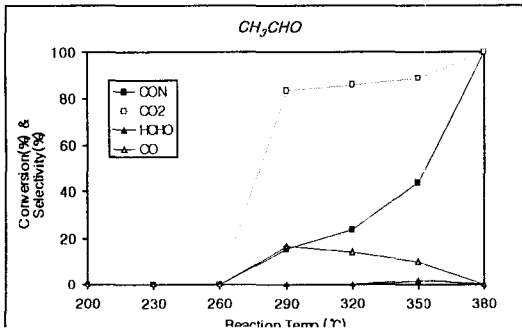


Fig. 3. Catalytic activity of Co-PC with reaction temperature.
Reaction conditions: pretreatment=air, 450°C, 60cc/min, 1hr, CH₃CHO=0.81mole% in air, cat. weight=0.1g, flow rate=230cc/min.

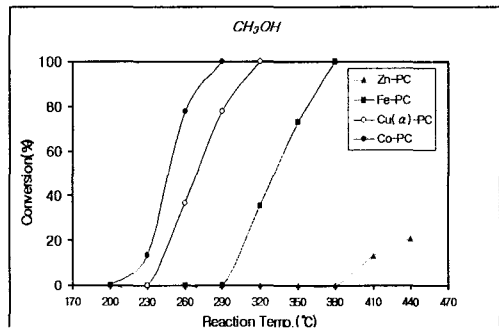


Fig. 4. Catalytic activity of metal-PC with reaction temperature.
Reaction conditions: pretreatment=air+CH₃OH, 450°C, 60cc/min, 1hr, CH₃OH=1096ppm in air, cat. weight=0.1g, flow rate=60cc/min.

4. 결론

오존생성 및 광화학 산화물 생성의 전구물질 발생을 감소 시키기 위해 VOCs 모델물질로서 메탄올과 아세트알데히드를 선택하여 금속-PC 촉매상에서의 연소활성 및 특성을 조사하였다. 금속-PC 촉매의 열적 안정성은 Zn-PC 촉매가 가장 우수하였지만, 촉매활성은 매우 낮았다. 메탄올의 촉매연소에 대한 촉매 활성 서열은 Zn-PC < Fe-PC < Cu(α)-PC < Co-PC의 순서로 나타났다.

참고문헌

U.S. Environmental Protection Agency (1991) Handbook: Control Technologies for Hazardous Air Pollutants, EPA/625/6-91/014.

U.S. Environmental Protection Agency (1996) Mississippi Toxics Release Inventory Report.

과학기술부 (1998) 해외과학기술동향, 제328호.

국립환경연구원 (1997) 여천공단 환경오염대책 마련을 위한 오염실태 정밀조사 사업.

김용표, 나광삼, 문길주 (1999) 울산공단지역의 휘발성유기화합물농도, 한국대기환경학회춘계발표, 48-49.