

촉매습식산화에 의한 ethylene glycol의 분해

안상준 · 신현철 · 강혜정 · 최장승

한국염색기술연구소

I. 서론

우리나라에서는 1970년대 후반부터 PET계 섬유공업이 발달하기 시작하여 현재 세계 최대의 polyester섬유 생산국으로 발전하였으며, 특히 대구염색공단은 PET계 감량가공기지로서 세계 최대규모를 자랑하고 있다. 그러나, polyester 감량과정에서는 막대한 양의 폐수가 발생되며, 이 감량폐수에는 DST, TPA, EG, 미반응의 NaOH, oligomer류와 재직공정에서 첨가되는 호제류, 방사시에 소염제로 첨가되는 TiO_2 등이 혼합되어 있을 뿐만 아니라 강 알칼리성(pH 13~14)을 나타내고 있어 폐수처리에 상당한 어려움을 겪고 있는 실정이다¹⁾.

Polyester 감량폐수를 처리하는 방법으로는 생물학적처리, 막분리 등의 방법이 있는데, 미생물의 활성에 영향을 미치는 독성물질 및 난분해성 물질이 감량폐수 내에 고농도로 존재하기 때문에 기존의 생물학적처리(활성슬러지)방법으로 처리의 실효성을 기대하기 어려우며, 또한 막분리방법은 강 알칼리성에서 oligomer가 쉽게 단량체로 가수분해되어 분자량이 작아진 관계로 효과적이지 못할 뿐만 아니라, 고농도의 알칼리에서 장기간 사용하기에 적합한 분리막이 아직 보고되지 않아 그 실효성에 문제가 있는 실정이다. 그리고, 감량폐수 처리시에 엄청난 부하를 가져오는 오염물질의 감량화 차원에서 폐수내의 유효자원에 대한 재활용기술(crude TPA 회수)이 감량폐수처리의 기술과 병행하여 발전해 나가고 있으나, 그 여액에는 여전히 EG와 소량의 TPA가 그대로 함유되어 있다.

일반적으로 습식산화(wet air oxidation)는 폐놀 및 그 유도체들과 같은 난분해성의 유기오염물질들의 완전한 분해 또는 부분적인 산화에 효과적인 방법으로 알려져 있다. 그러나, 습식산화 기술을 통한 효과적인 오염물질들의 제거에는 매우 높은 온도(473~573K)와 압력(7~15MPa)이 요구되어지며, 이 혹독한 반응조건들은 매우 높은 운영비를 유도하고, 이 기술의 실제적인 적용에 많은 제약을 가하고 있다. 다양한 촉매를 이용하는 촉매습식산화에 대한 기술개발이 산화반응조건들의 혹독함을 줄이기 위해 시도되어지고 있으며, 촉매의 사용은 상당히 완화된 온도와 압력에서 높은 오염물질의 제거율을 이루는데 효과적인 것으로 알려져 있다²⁾.

따라서, 본 연구에서는 다양한 촉매들을 이용하여 polyester 감량폐수에서 대표적인 난분해성 물질로 간주되고 있는 EG에 대한 촉매습식산화반응을 EG의 분해능과 관련된 반응인자들의 영향 조사 측면에서 연구하고자 한다. 또한 촉매의 안전성(stability)이 연구되어졌다.

II. 실험

1. 재료

본 실험에 사용된 촉매는 1wt%Pt/Al₂O₃, 1wt%Pt/TiO₂, Mn/CeO₂(1/1), 5wt%Mn/Al₂O₃였으며, 이들 촉매들은 excess water impregnation법을 이용하여 직접 제조하였다. 그리고, EG는 상업품(Fisher Scientific)을 요구되어지는 농도로 각각 제조하여 사용하였다. pH조절은 1N HNO₃와 10N NaOH를 각각 제조하여 이용하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 반응장치(1L의 고압반응기(Parr Instrument, Model 4842))를 Fig. 1에 나타내었다.

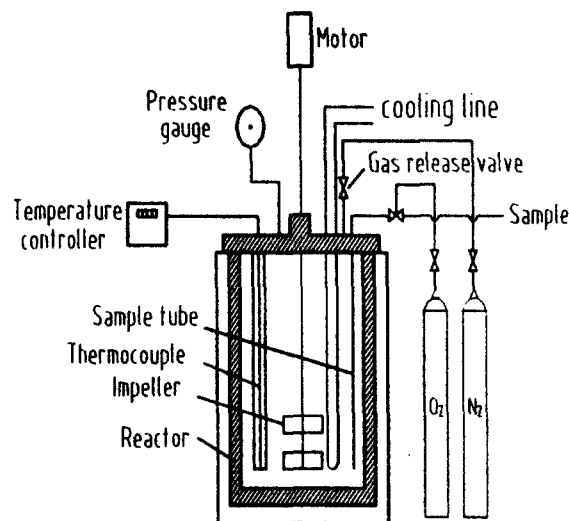


Figure 1. Apparatus for catalytic wet air oxidation of ethylene glycol.

반응기 내부는 부식을 방지하기 위하여 teflon liner을 설치하였고, 산화제로 사용된 순수산소(99.99%)는 실린더로부터 반응기로 공급되어지도록 하였다.

먼저, 요구되어지는 농도 제조된 EG(500ml)와 일정량의 촉매를 반응기에 넣고, 반응기를 밀봉한 후, heater를 작동시켜 요구되어지는 반응온도로 도달하게 하였다. 그런 후, 산화제인 산소를 주입하여 일정한 압력으로 맞춘 후, 반응이 진행되도록 하였으며, 이때를 zero time으로 하였다. 또한, 일정한 압력에 도달된 후 첫 샘플을 채취하고 나 후, 즉시 교반이 이루어지게 하였으며 교반속도는 400rpm이었다. 일정시간 간격으로 샘플이 채취 및 여과되어졌으며, 시료는 분석전 냉장고에 보관하였다. EG의 분해능은 Total Organic Carbon(TOC, Shimadzu 5000A TOC Analyzer)와 HPLC(Hewlett-Packard 1100series)로 평가되어졌다. 또한 촉매의 안전성 test는 ICP로 Al과 Pt를 측정함으로써 평가되어졌다.

II. 결과 및 고찰

1. 촉매종에 따른 EG의 분해

촉매종에 따른 EG의 분해능을 살펴보기 위해, excess water impregnation법을 이용하여 1wt%Pt/Al₂O₃, 1wt%Pt/TiO₂, Mn/CeO₂(1/1), 5wt%Mn/Al₂O₃ 촉매를 각각 제조하여 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

EG 농도는 5,000mg/l, 촉매사용량 3g, 반응온도는 180℃, 반응압력은 270psi이었다.

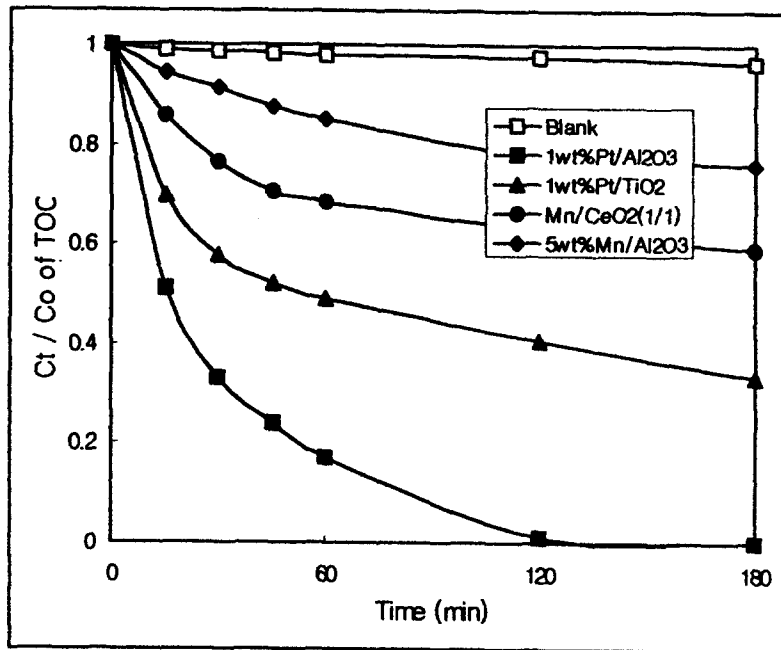


Figure 2. Effects of various catalyst in catalytic wet air oxidation of EG.

습식산화반응에서 촉매의 사용은 EG의 분해능을 상당히 증가시킬 수 있었으며, 사용된 촉매 중 1wt%Pt/Al₂O₃ 촉매가 가장 우수한 EG 분해능을 보여, 이하의 실험에서는 1wt%Pt/Al₂O₃ 촉매를 사용하였다.

2. 온도의 효과

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

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

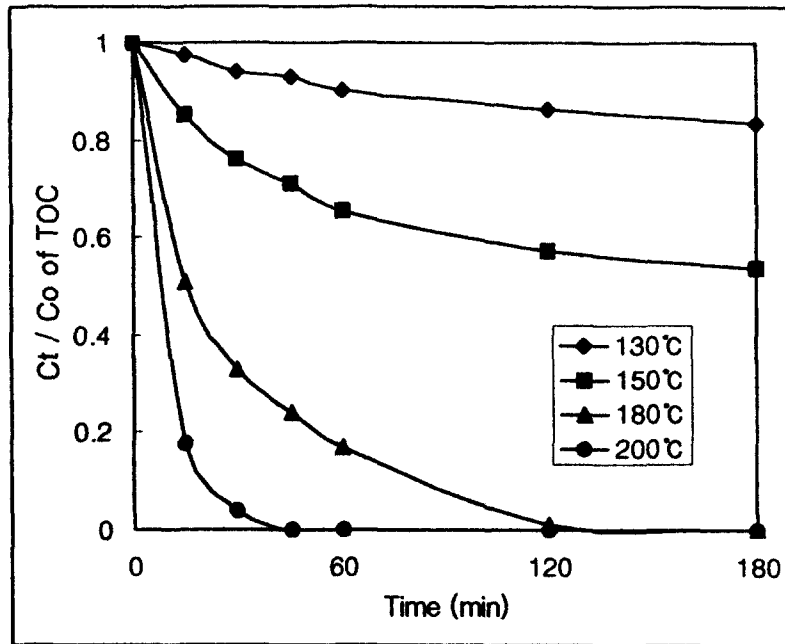


Figure 3. Effects of reaction temperature in catalytic wet air oxidation of EG using 1wt%Pt/Al₂O₃ catalyst.

3. EG 농도의 효과

반응온도 180°C, 촉매사용량 1g, 반응압력 270psi에서, 초기 EG 농도를 1,000~5,000mg/l으로 각각 달리하였을 경우 초기 농도가 EG 분해율에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. EG의 제거 경향은 초기 EG농도가 낮을수록 빠른 감소폭을 나타내었으나, 시간절대적인 제거량은 EG의 초기 농도가 높을수록 증가하였다.

Fig. 5는 초기 EG 농도를 달리할 때, EG분해에 대한 초기반응율(initial rate)을 나타내고 있다. 초기 EG 농도 변화에 따른 촉매습식산화 분해 결과를 시간을 횡축, $-\ln(C_t/C_0)$ 를 종축으로 도시하여 본 결과 직선을 나타내었는데, 이와 같은 결과는 초기 EG농도의 측면에서 EG의 촉매습식산화 분해반응이 1차 반응에 따른다는 것을 의미한다. 활성탄/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용하여 페놀의 분해를 연구한 Fortuny 등은 페놀의 습식산화는 페놀 농도의 측면에서 1차반응임을 보고하였으며, Safia등도 1wt%Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매와 Mn/Ce(7/3) 촉매를 이용한 페놀의 습식산화반응에서 페놀농도가 1차반응에 따름을 보고하였다³⁾.

4. 촉매의 안전성(stability) test

활성금속(Al 및 Pt)의 leaching의 측면에서 1wt%Pt/Al₂O₃ 촉매의 안전성을 조사하기 위하여, 다양한 온도에서 주기적인 간격으로 샘플이 채취되어졌다. 활성금속인 Pt의 leaching량은 각각 1.296mg/l ~ 2.691mg/l범위였으며, 이것은 반응기 속으로 부가된 원 촉매량(3g)의 1.71% 및 1.485%에 해당되는 양이다. 이와 같이 높은 pH조건(평균 pH 12)에서 활성금속이 반응액중으로 leaching 되는 현상은 촉매의 활성을 저하시켜 촉매의 수명을 단

축하는 것으로 알려져 있다²⁾.

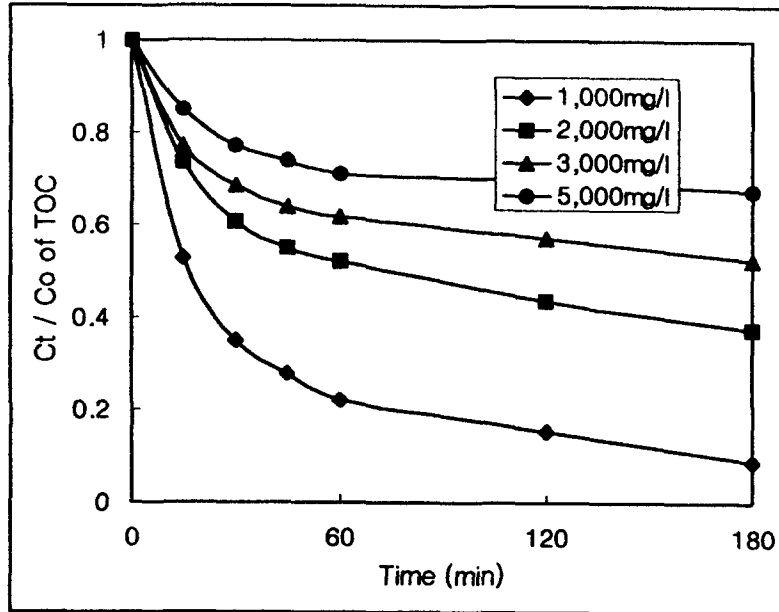


Figure 4. Effects of initial EG concentration in catalytic wet air oxidation of EG using 1wt%Pt/Al₂O₃ catalyst.

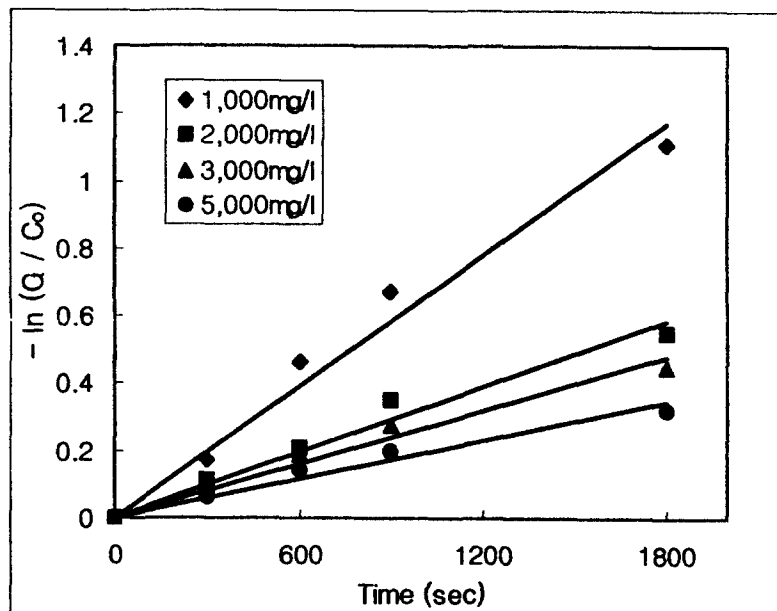


Figure 5. Semi-log plots EG concentration versus time.

참고문헌

1. 과학기술처. PET 알칼리 감량가공공정의 공해 저감 연구, 1994
2. Pintar, A. and Levec, J., "Catalytic liquid phase oxidation of refractory organics wastewater", Chem Eng. Sci., **47**, 2395(1992)
3. Safia, M. and Shende, R., "Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions", J. Catal., **135**, 345(1993)