

## PE9) VOCs 처리를 위한 망간산화물 촉매 활성 Catalytic Activity of Mn Oxides for VOCs Removal

서성규 · 윤형선 · 김상채<sup>1)</sup>

여수대학교 공과대학 건설·환경공학부, <sup>1)</sup>목포대학교 환경교육과

### 1. 서론

VOCs 처리 기술로서 촉매연소의 경우 저온에서 처리가 가능하여 처리비용 절감 등의 효과를 고려할 때 가장 경제적인 방법으로 평가되고 있다. 촉매연소를 이용한 VOCs 처리는 고가의 귀금속(Pt, Pd 등)을 담지한 담체(carbon black, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등)형 촉매가 사용되고 있다(Guisnet, *et al.*, 1999). 한편 다양한 형태의 금속 산화물 중에서 Mn 산화물은 다른 산화물에 비해 상대적으로 낮은 volatility 때문에 탄화물 형성과 sintering 발생이 적은 산화물로 알려져 있으며, 산소저장능력이 뛰어나 연소하기 어려운 CO나 CH<sub>4</sub> 산화에도 매우 효과적인 것으로 알려져 있다(Ferrandon, *et al.*, 1999; Stobbe, *et al.*, 1999). 본 연구에서는 VOCs 연소용 금속산화물 촉매를 탐색하기 위해, 산소저장능력이 뛰어난 Mn 산화물과 Mn-Phthalocyanine(PC)을 출발물질로 선택하여, 산화물의 표면특성 및 촉매활성에 대해 검토하였다. 모델 VOCs로는 석유화학관련시설에서 많이 배출되는 물질로 알려진 아세트알데히드 및 메탄올을 선택하였으며, 이 물질들은 환경부 고시(제2001-36호)에서 언급한 37개 VOCs 규제제품 및 물질에 해당된다.

### 2. 연구 방법

본 실험에서 사용한 Mn산화물(MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 및 Mn-PC는 각각 Aldrich와 Fluka에서 구입하여, 더 이상의 정제 과정 없이 사용하였다. VOCs로는 아세트알데히드(Fluka, Lot No. 417869/1, Switzerland)와 메탄올(Riedel-de Haen AG-D-30926, Lot No. 41260, Germany)을 이용하였으며, 촉매연소 실험은 상압유동식 반응장치를 이용하였다. Mn-PC 및 Mn 산화물에 대한 물리화학적 특성조사는 BET(ASAP 2400, Micromeritics, USA) 및 XRD(Geigerflex, Rigaku Co., Japan) 등을 통하여 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fresh, air 전처리 및 재산화 실험 후 Mn-PC와 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 촉매에 대한 물성의 변화를 그림 1에 나타내었다. Mn-PC의 경우 전처리와 재산화 실험을 통해 비표면적과 기공의 부피가 계속적으로 증가되는 것을 알 수 있었으며, 반대로 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 비표면적과 기공의 부피가 계속 감소되고 있음을 알 수 있었다. 또한, Mn-PC는 air로 전처리 하는 경우 fresh 조건의 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 비표면적이 동일함을 알 수 있었다.

그림 2는 Mn-PC의 결정구조 변화를 나타내었다. A)fresh한 경우, 상대적인 회절강도를 살펴보면, 2θ=7.74, 25.71, 26.57, 23.64의 순서로 주요한 peak들이 관찰되고 있다. air 분위기에서 처리한 B)의 경우 2θ=36.05, 32.27, 59.80에서 주요 peak들이 관찰되었으며, air와 메탄올 혼합물의 분위기에서 처리한 C)의 경우 2θ=36.06, 32.29, 59.84에서 주요 peak들이 관찰되고 있다. B)와 C)의 전처리 조건에서는 분위기가 스에 관계없이 서로 동일한 새로운 회절각의 peak가 관찰되고 있어 같은 물질로 변화되는 것을 확인하였다. 그림 3은 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 대한 결정구조 변화를 나타내었다. 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 있으며, 2θ=36.06, 38.02, 44.42에서는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 일부 회절각이 공존하고 있음이 관찰되었다. 따라서 전처리 과정에서 관찰되는 이러한 주요 회절선들의 상대적인 강도와 회절각을 기준으로 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 비교한 결과, Mn-PC는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 hausmannite sys. 결정구조, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조로 전이되는 것을 확인 할 수 있었다.

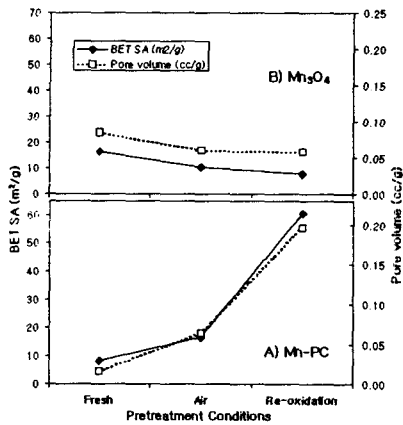


Fig. 1. Surface area and pore volume change of Mn-PC and  $Mn_3O_4$  catalysts.

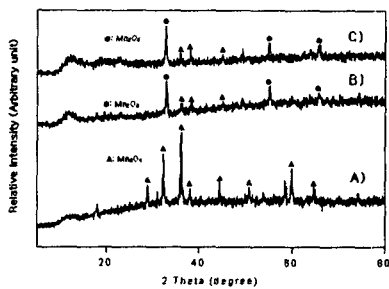


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $Mn_3O_4$  catalysts. A)  $Mn_3O_4$ : fresh, B)  $Mn_3O_4$ : air, 450°C, 60cc/min, 1hr, C)  $Mn_3O_4$ : (air, 450°C, 60cc/min, 1hr)+(air+ $CH_3CHO$ , 450°C, 60cc/min, 2hr).

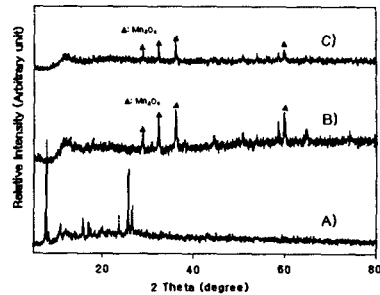


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Mn-PC catalysts. A) Mn-PC: fresh, B) Mn-PC: air, 450°C, 60cc/min, 1hr, C) Mn-PC: air+ $CH_3OH$ , 450°C, 60cc/min, 1hr.

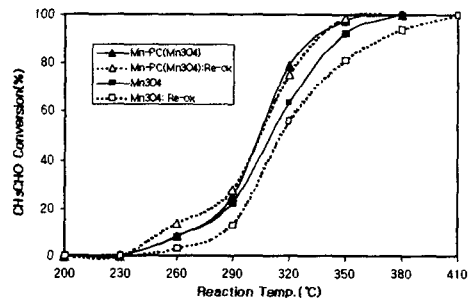


Fig. 4. Catalytic activity of Mn-PC( $Mn_3O_4$ ) and  $Mn_3O_4$  catalysts. Reaction conditions: pretreatment=air, 450°C, 60cc/min, 1hr,  $CH_3CHO=0.96\text{mole}\%$  in air,  $W/F=0.074\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{hr}/\text{g}\cdot\text{mole}$ .

그림 4는 Mn-PC를 처리하여 얻은  $Mn_3O_4$ 와 시판용  $Mn_3O_4$ 에 대해 동일한 접촉시간(W/F)으로 반응 온도에 따른 재산화 실험의 결과를 나타내었다. Mn-PC( $Mn_3O_4$ )의 경우 재산화 과정을 거치더라도 촉매 활성이 그대로 유지되고 있었으며,  $Mn_3O_4$ 는 촉매 활성이 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 BET 및 XRD 결과에서 나타낸바와 같이 Mn-PC( $Mn_3O_4$ )와 시판용  $Mn_3O_4$ 를 전처리 할 경우 비표면적의 변화와 관계되는 것으로 보이며, 향후 구체적 연구 수행을 통하여 규명할 예정이다.

#### 참고 문헌

- Guisnet, M., P. Dege, and P. Magnoux (1999) Catalytic oxidation of volatile organic compounds 1. Oxidation of xylene over a 0.2wt% Pd/HFAU(17) catalyst, Appl. Catal. B, Vol. 20, pp. 1-13.
- Ferrandon, M., J. Carno, S. Jaras, and E. Bjornbom (1999) Total oxidation catalyst based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: Characterisation, Appl. Catal. A, Vol. 18 0, pp. 141-151.
- Stobbe, E. R., B. A. Boer, and J. W. Geus (1999) The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, Catalysis Today, Vol. 47, pp. 161-167.