

## Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹촉매와 오존을 이용한 아닐린의 분해특성

박병기<sup>†</sup> · 서정권 · 이정민  
한국화학연구원 화학공정연구센터  
(2004년 11월 30일 접수; 2005년 2월 3일 승인)

### Decomposition Characteristics of Aniline Treated in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported γ-Alumina Catalyst and O<sub>3</sub>

Byung-Ki Park,<sup>†</sup> Jeong-Kwon Suh, and Jung-Min Lee

Center of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea  
(Received November 30, 2004; Accepted February 3, 2005)

#### 초 록

비정질알루미나와 기공형성제에 물을 혼합하여 원통형으로 성형하고 수화한 다음, 건조 및 소성하여 직경 5 mm, 평균 길이 약 10 mm의 γ-알루미나 펠릿을 제조하였다. 이를 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 용액과 CH<sub>3</sub>COOH 혼합용액에 침적시켜 200°C 온도로 3시간 수열처리한 후, 건조하고 소성하여 촉매를 제조하였다. 이와 같이 수열법에 의해 제조된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹촉매를 환경촉매로 적용하기 위해, 아닐린과 같은 난분해성물질을 촉매를 사용하지 않는 오존단독공정과 촉매를 사용하는 촉매오존(catalytic ozonation)공정으로 구분하여 OH<sup>·</sup> 라디칼 전환반응 개시제로서의 기능과 그 분해특성을 비교하였다.

#### ABSTRACT

We prepared the cylindrical γ-alumina pellets of 5 mm in diameter and 10 mm in average length using amorphous alumina and pore generating agent. The pellets were immersed in an aqueous solution of the mixture of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>COOH. They were then hydrothermally treated at 200°C for 3 h in autoclave, dried and calcined. For the application as an environmental catalyst, we investigated the decomposition characteristics of aniline and the initiation characteristics of OH<sup>·</sup> conversion action in O<sub>3</sub> environment with or without the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported γ-alumina catalyst and O<sub>3</sub> molecule.

**Key words :** γ-alumina, Catalytic support, Iron oxide catalyst, Aniline decomposition, Catalytic ozonation

#### 1. 서 론

최근 산업의 고도화에 따라 다양한 종류의 화학물질 사용과 배출이 증가하고 있으며, 세계적인 환경규제 강화에 따라 이들 화학물질의 안정적 처리가 요구되고 있다. 특히 2,4-클로로페놀, 아닐린 등과 같은 난분해성 화학물질은 기존의 화학적 처리 방법으로는 분해가 지극히 어려워 고도처리 처리에 대한 다양한 연구가 필요한 실정이다. 현재 이들 화학물질의 처리방법으로 오존과 촉매, 또는 오존과 촉매 그리고 UV를 혼합하여 처리하는 공정에 대한 연구가 진행되고 있으며, 오존을 산화력이 한층 강한 OH<sup>·</sup> 라디칼로 전환시키기 위한 촉매에 대한 연구도 병행하여 진행되고 있다.<sup>20)</sup>

화학적 조성이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O(0 < n < 0.6)인 γ-알루미나는

충분한 비표면적(100~600 m<sup>2</sup>/g)과 제조방법에 따라서는 30~1,000 Å 정도의 수많은 기공을 포함하고 전체 기공부피가 0.3~1.1 cc/g 정도 되며, 표면화학적 활성, 분산성 및 물리적, 기계적 특성이 아주 우수하다. γ-알루미나는 이와 같은 특성으로 인해 활성금속과 금속산화물을 담지시켜 화학반응 및 환경촉매로 많이 사용되고 있다.<sup>1-6)</sup> γ-알루미나 펠릿에 질산철과 초산용액을 침적시켜 수열처리하면 충분한 비표면적(100~300 m<sup>2</sup>/g)과 100~1,000 Å 사이의 수많은 기공을 포함하며, 전체기공부피가 0.8~1.2 cc/g 정도 되고, 기계적 강도 및 내열특성이 상당히 향상된 산화철 담지 γ-알루미나 촉매를 제조할 수 있다. 또한 γ-알루미나 고유의 산점 이외에 새로운 산점이 형성되어 표면화학적 활성이 증가하기 때문에 화학반응 촉매 또는 오존의 OH<sup>·</sup> 라디칼 전환반응을 이용한 수 처리용 환경촉매로 이용하는데 매우 유리하다.<sup>1-3,5,8,9)</sup>

γ-알루미나 펠릿 담체의 기공부피 및 기계적 강도 등과 같은 물리적 특성을 향상시키고, 새로운 산점을 형성시켜 촉매의 화학적 활성을 향상시키기 위해서 초산과 같은 산

<sup>†</sup>Corresponding author : Byung-Ki Park  
E-mail : bkpark@kriect.re.kr  
Tel : +82-42-860-7022 Fax : +82-42-860-7590

용액에서 수열처리 하는 것이 바람직하다.<sup>26,27)</sup> 초산은  $\gamma$ -알루미나의  $Al^{3+}$  이온과 결합하여 수열분위기에서 무정형의 겔을 형성시키고, 시간의 증가와 함께 유사베마이트로 재결정 되면서 기공부피를 증가시키는 역할을 한다.  $\gamma$ -알루미나 펠릿 담체에  $Fe^{2+}$  산화철을 담지시키기 위해 질산철( $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ )을 사용하였고, 초산의 양을 조절하여 공침시킴으로써 최적의 기공구조, 기계적 강도를 갖는 촉매를 제조하고자 하였다. 수열과정에서 초산의 작용에 의해 가역적으로 유사베마이트로 재결정 되었던 담체를 산화분위기에서 다시 400~650°C로 소성하면 X-선 회절강도가 증가한  $\gamma$ -알루미나가 생성되고, 질산철은  $Fe^{2+}$ 로 산화되어 산화철 담지  $\gamma$ -알루미나 촉매가 제조된다.<sup>22,26,27)</sup>

본 연구에서는 이와 같이 수열법에 의해 제조된 산화철 담지  $\gamma$ -알루미나 촉매를 환경촉매로 적용하기 위해 아닐린과 같은 난분해성 유기물질을 촉매를 사용하지 않는 오존단독공정과 촉매를 사용하는 catalytic ozonation공정으로 구분하여  $OH^{\cdot}$  라디칼 전환반응 개시제로서의 기능과 그 분해특성을 조사하였다.

아닐린과 같은 난분해성 유기물의 catalytic ozonation 반응에서 산화철 담지  $\gamma$ -알루미나 촉매의  $Fe^{2+}$ 는  $O_3$  분자를 산화력이 한층 더 강한  $OH^{\cdot}$  라디칼로 전환시키는 개시제로 작용하는 것으로 알려져 있다.<sup>20,28)</sup> 따라서 오존분자 단독으로는 제거가 곤란한 난분해성 유기물질도  $OH^{\cdot}$  라디칼로는 제거가 가능하기 때문에 촉매오존에 의한  $OH^{\cdot}$  라디칼 생성반응에 있어서  $OH^{\cdot}$  라디칼의 전환효율을 높일 수 있는 촉매연구 및 반응장치의 설계가 필요하다. 촉매에 있어서는 오존과 유해물질이 잘 접촉되도록 100~1,000 Å 사이의 기공분포도를 높였으며, 전체기공부피가 1.2 cc/g 정도 되도록 제조하였다. 또한 불균일 표면(heterogeneous surface)을 형성시켜 촉매의 접촉효율을 높이기 위해 펠릿 표면에 수많은 개기공이 형성되도록 하였다. 촉매반응장치에 있어서는 오존이 용액 속에서 잘 분산되도록 촉매 담 하단에 미세기포장치를 설치하였으며, 오존 공급관을 반응탑 중간에 설치하여 오존 및 유해물질의 유속 차이에 의한 접촉효율 저하를 방지하였다.

본 연구에서는 산 용액에서 수열 처리하여 제조한 산화철 담지  $\gamma$ -알루미나 촉매의 특성을 조사하기 위해 아닐린 용액에서  $Fe^{2+}$  담지  $\gamma$ -알루미나 촉매가 오존과 반응하여 난분해성 유기물의 분해반응에 어떻게 기여하는가를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. $\gamma$ -알루미나 펠릿의 제조

겟사이트를 급속 열분해하고 이를 분쇄하여 평균입자 3  $\mu m$  크기의 비정질알루미나 분말을 제조하였다. 비정질알루미나 분말에 아자카 활성탄 분말과 폴리에틸렌 분말

**Table 1.** Physical Properties of  $\gamma$ - $Al_2O_3$  Pellet and  $Fe_2O_3$  Supported  $\gamma$ - $Al_2O_3$  Pellet

Analysis item	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$Fe_2O_3/\gamma$ - $Al_2O_3$
Phase of $Al_2O_3$	$\gamma$	$\gamma$
BET surface area ( $m^2/g$ )	215	159
Pore volume ( $cc/g$ )		
>10,000 Å	0.17	0.05
5,000~10,000 Å	0.07	0
1,000~5,000 Å	0.30	0.04
100~1,000 Å	0.34	0.86
<100 Å	0.39	0.17
Total	1.26	1.13
Pellet diameter (mm)	5.15	5.05
Crushing strength (MPa)	1.06	1.29
Average pore diameter (Å)	170	233
Porosity (%)	84	82

을 첨가하고 고속믹서에서 잘 혼합한 다음, 물을 첨가하여 사출성형기에서 직경 5 mm의 펠릿으로 성형하였다. 펠릿을 수분챔버에서 120°C로 숙성하고 90°C 물속에서 5 시간 수화한 후, 150°C로 건조하고 650°C에서 소성하여 시료용  $\gamma$ -알루미나 펠릿을 제조하였다. 이에 대한 기본적인 물성 값은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 수열법에 의한 $Fe_2O_3/\gamma$ - $Al_2O_3$ 세라믹촉매 제조

촉매의 기공부피 감소를 최소화 하고 촉매반응 효율을 고려하여 10 wt%의  $Fe_2O_3$ 를 담지시키기 위해 전구물질로써  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  2.55 몰을 28.57%  $CH_3COOH$  용액에 용해시켰다. 이를  $\gamma$ -알루미나 펠릿 1.7 kg과 함께 rotary evaporator에 넣고 상온에서 진공상태로 3시간 동안 침적시켜 기포를 완전히 제거하였다. 계속 진공을 유지하면서 60°C까지 승온하여 산용액/ $Al_2O_3$  무게 비가 1.05가 되도록 증류한 후, 시료를 유리병에 넣고 잘 밀봉하였다. 유리병을 물이 들어 있는 고압반응기 속에 넣고 200°C 온도로 3시간 유지하여 수열처리를 실시한 다음, 상온으로 냉각하였다. 시료를 꺼내어 150°C에서 3시간 건조하고  $Fe_2O_3/\gamma$ - $Al_2O_3$  세라믹촉매를 제조하기 위해 650°C 온도로 2시간 소성하여 물성의 변화를 분석하였으며, 결과를 Table 1에 나타내었다.<sup>26,27)</sup> 실험의 과정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같으며 제조한  $Fe_2O_3/\gamma$ - $Al_2O_3$  세라믹촉매는 Fig. 2와 같다.

### 2.3. 촉매오존 반응탑 설계 및 장치제작

$Fe^{2+}$  산화철 촉매를 오존 분해반응의 개시제로 사용하여 오존을 hydroperoxide radical( $HO_2^{\cdot}$ )과 superoxide anion radical( $O_2^{\cdot-}$ )로 전환시켜 분해반응을 촉진시킴으로써 고효율의  $OH^{\cdot}$  라디칼을 생성시킬 수 있는 촉매반응 시스템을 Fig. 3과 같이 제작하였다. 원료가스는 산소 또는 공기를

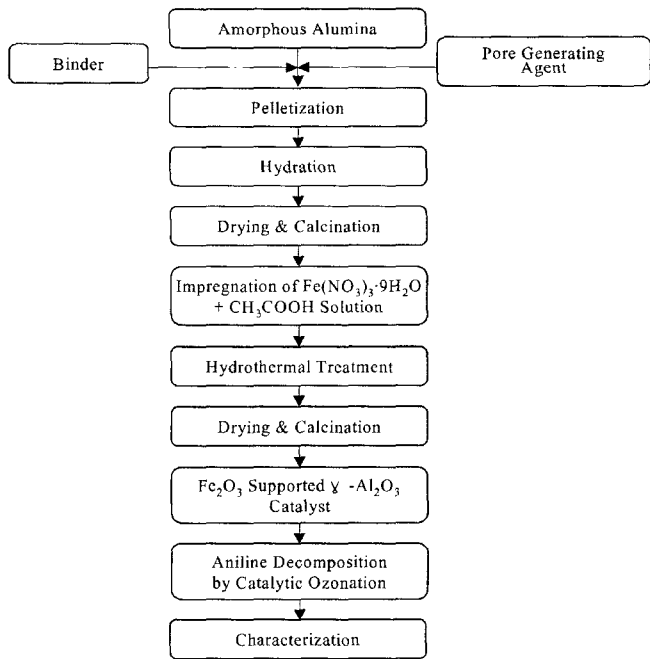


Fig. 1. Flow diagram for preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet by hydrothermal treatment and aniline decomposition by catalytic ozonation.

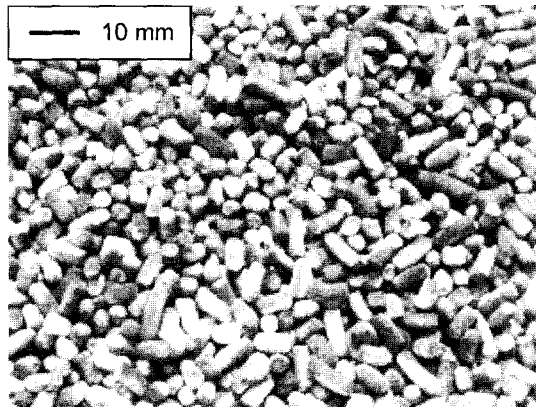


Fig. 2. Photograph of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by hydrothermal method.

사용할 수 있는데, 고농도의 오존을 사용할 경우에는 산소를 사용하고, 저농도일 경우는 공기를 사용할 수 있도록 제작하였다. 원료가스는 실리카겔이 채워진 수분제거 trap을 통과시켜 가스 속에 포함된 수분을 제거한 후, mass flow controller로 유량을 정확히 제어하여 오존발생기에 공급되도록 하였다. 공급된 원료가스는 오존발생기에서 코로나 방전을 통하여 오존이 발생되는데, 오존발생기는 산소를 사용하였을 경우 2.2 g/h의 오존을 생산할 수 있는 용량의 제품을 사용하였다. 촉매반응기에 오존의 공급은 반응기 중앙에 직경 50 mm의 deep pipe를 거쳐 촉매반응기 하단의 glass distributor에서 미세하게 분산 될 수 있도록

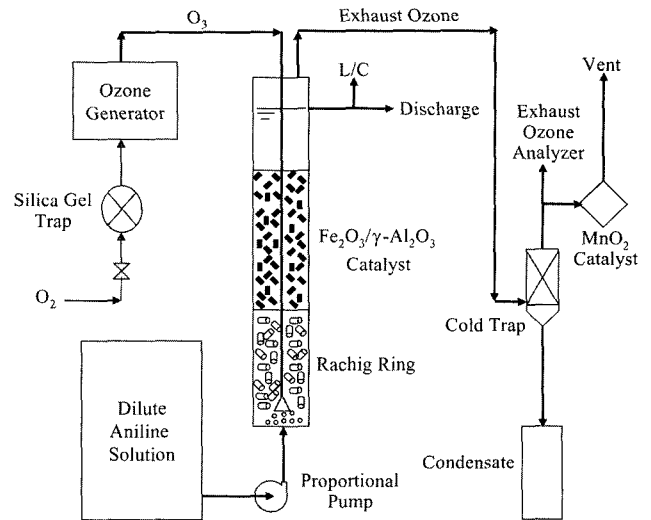


Fig. 3. Schematic diagram of catalytic ozonation system for aniline decomposition.

특 하였으며, raschig ring을 설치하여 불균일 표면을 만들어 줌으로써 오존의 용존 효율을 높일 수 있도록 하였다. Raschig ring column을 통과한 가스는 촉매 층을 통과하면서 분해가 촉진될 수 있도록 설계하였으며, 분해 후 배오존의 농도를 분석함으로써 공급오존의 분해효율을 측정할 수 있도록 시스템을 구성하였다. 촉매 층을 통과하여 배출되는 가스는 산소, 이산화탄소, 질소산화물 및 미분해 오존과 다량의 수분이 포함되어 있기 때문에 이를 직접 오존농도분석기로 분석할 수 없다. 따라서 shell & tube type의 cold trap을 거쳐 수분을 완전히 제거할 수 있도록 설계하였으며, 미분해 배오존은 MnO<sub>2</sub> 촉매탑에서 완전히 파괴시켜 배출하였다.

2.4. 회분식 반응에 의한 아닐린의 분해

제조한 촉매에 대한 오존의 OH· 라디칼 전환특성을 평가하기 위해 model organic으로써 난분해성 화학물질인 아닐린을 선정하였다. 1,000 ppm 아닐린을 100 l 제조한 다음, 회분식 반응으로 분해시켜 촉매를 사용하지 않았을 경우와 촉매를 사용하였을 경우를 비교하였다. 사용된 공급가스의 오존농도와 유량은 각각 20 g/m<sup>3</sup> 및 2.0 l/min이었고, 아닐린 용액은 2.3 l/min로 순환하여 공급하였으며, 촉매는 1.7 kg을 충전시켰다. 시간의 경과에 따른 공급가스 오존농도와 배오존의 농도 변화를 비교 측정하고 아닐린의 농도를 분석하여 분자오존 및 촉매오존에 의한 1,000 ppm 아닐린의 회분식 분해효율을 측정하였다.

2.5. 연속식 반응에 의한 아닐린의 분해

연속반응을 통한 오존의 OH· 라디칼 전환특성을 평가하기 위해 25 ppm 아닐린 용액을 제조하고, 이를 1.15 l/min

속도로 연속공급하면서 촉매를 사용하지 않고 분자오존만을 이용하여 분해한 경우와 촉매를 사용하여 분해하였을 경우로 구분하여 분해효율을 비교 측정하였다. 또한 유량의 변화에 따른 아닐린의 분해거동을 관찰하기 위해 2.3 l/min로 유량을 증가시켜 분해효율을 측정하였으며, 이때 사용된 촉매의 양과 공급가스의 오존농도는 각각 1.7 kg과 20 g/m<sup>3</sup>이었으며, 오존의 공급량은 2.0 l/min로 하였다. 시간의 경과에 따른 공급가스 오존농도와 배오존의 농도 변화를 비교하고, 아닐린의 농도를 분석하여 분자오존 및 촉매오존에 의한 25 ppm 아닐린의 연속식 분해효율을 측정하였다.

2.6. 분석 및 관찰

원료와 각 반응조건에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석기(XRD : D/MAX-III B, Rigaku, Japan)를 사용하였고,  $\gamma$ -알루미나 펠릿과 산화철 담지  $\gamma$ -알루미나 촉매의 비표면적은 N<sub>2</sub> BET법(ASAP 2000, Micro. Inst.)으로 측정하였으며, 기공크기와 기공부피는 수은침투법(Porosimeter, AutoPore IV 9500 Micro. Inst.)에 의해 측정하였다. 기계적 강도 측정은 grain crushing test(Geomechanic)를 이용하여 1개 시료 당 20개씩 취하여 파괴강도를 측정하였으며, 최고 값과 최하 값을 버린 나머지를 평균하여 구하였다. 공급가스의 오존농도와 배출가스의 오존농도는 자외선 감응방식의 오존분석기(OKITRONICS, UV Ozone Monitor)를 사용하여 시간이 경과함에 따라 일정한 값에 수렴하는 수치를 측정하고 이들 값을 plotting하여 분석하였다. Model organic으로 사용한 아닐린의 반응 전·후 농도분석은 액체크로마토그래피(GILSON, HPLC)로 분석하였다. 이때 UV 파장은 280 nm였으며, column은 Water Spherisorb 5  $\mu$ m ODS2 4.6  $\times$  150 mm를 사용하여 측정하였다.

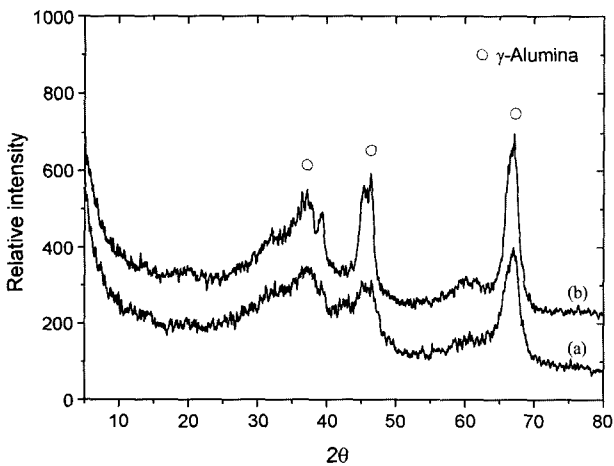


Fig. 4. XRD patterns of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet (a) before and (b) after hydrothermal treatment.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수열반응에 의한 촉매의 물성변화

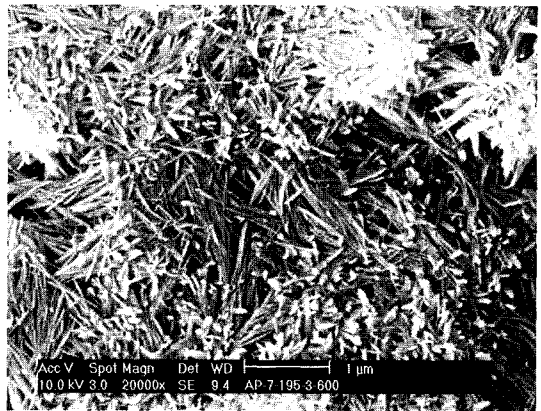
$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O와 CH<sub>3</sub>COOH 용액을 침적시킨 후 수열처리하고 650°C로 다시 소성하면 Fig. 4의 XRD에 나타난바와 같이 X선 회절강도가 증가한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조를 나타내며, Fig. 5의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 결정의 형태도 약 200 nm 크기의 판상형에서 1  $\mu$ m 정도의 침상형으로 변화된다. 이 과정에서 Fig. 6 및 Table 1에서 보는 바와 같이 비표면적은 감소하지만 촉매로서 필수적인 100~1,000 Å 크기의 mesopore가 발달하면서 기공부피는 크게 증가한다. 또한 기공부피의 증가로 인해 Fig. 7과 같이 질소흡착 용량이 증가하며, 동일한 상대압에서 흡착과 탈착이 불일치하여 나타나는 이력곡선의 폭이 감소하게 된다. 이 이외에도 기계적 강도가 증가하고 활성점으로 작용하는 새로운 산점이 생성되게 된다.<sup>26,27)</sup>

3.2. 회분식 반응에 의한 아닐린의 분해거동

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 존재 하에서 오존의 분해반응은



(a)



(b)

Fig. 5. SEM photographs of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet (a) before and (b) after hydrothermal treatment.

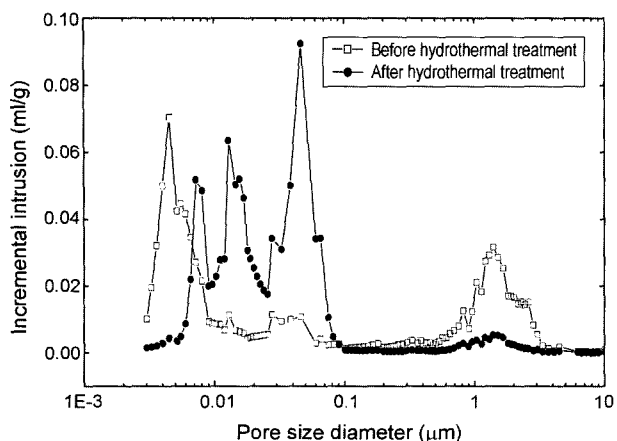


Fig. 6. Pore size distributions of γ-alumina pellets before and after hydrothermal treatment.

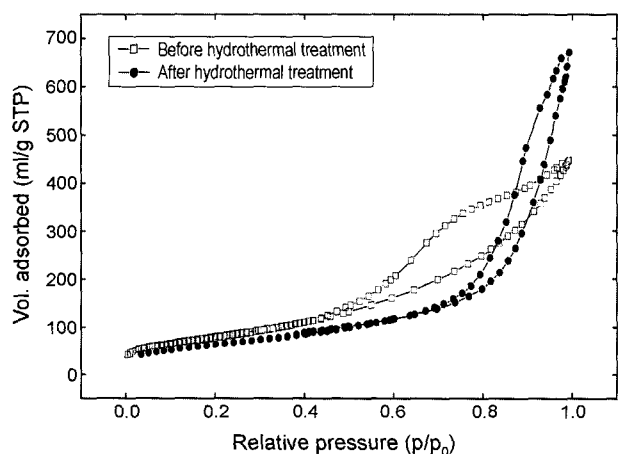


Fig. 7. N<sub>2</sub> ads./des. isotherms of γ-alumina pellet before and after hydrothermal treatment.

식 (1)~(6)의 과정을 수반한다고 보고되고 있다.<sup>30)</sup> Fe<sup>2+</sup>는 오존분자와 반응하여 FeO<sup>2+</sup>와 O<sub>2</sub>를 생성하고, FeO<sup>2+</sup>는 물과 반응하여 Fe<sup>3+</sup>와 OH<sup>·</sup> 및 OH<sup>-</sup>을 생성시키는 일련의 반응이 개시반응에 앞서 진행되는 것으로 예상된다. 이 반응에서 생성된 OH<sup>-</sup>은 O<sub>3</sub> 반응하여 hydroperoxide radical (HO<sub>2</sub><sup>·</sup>)과 superoxide radical anion(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)을 생성시키고, HO<sub>2</sub><sup>·</sup>는 다시 O<sub>2</sub><sup>-</sup>와 H<sup>+</sup>로 이온화되는 개시반응이 뒤따르는 것으로 보여진다. 이와 같은 개시반응은 연속반응을 수반하면서 오존이 HO<sub>2</sub><sup>·</sup>와 O<sub>2</sub><sup>-</sup>로 용해되고, O<sub>2</sub><sup>-</sup>는 다른 오존분자에 전자를 제공하여 O<sub>3</sub><sup>-</sup> radical을 형성시키며, O<sub>3</sub><sup>-</sup>은 H<sup>+</sup> 이온과 결합하여 HO<sub>3</sub>를 만들고, HO<sub>3</sub>는 O<sub>2</sub> 분자를 배출함으로써 OH<sup>·</sup>을 생성시키는 것으로 판단된다.

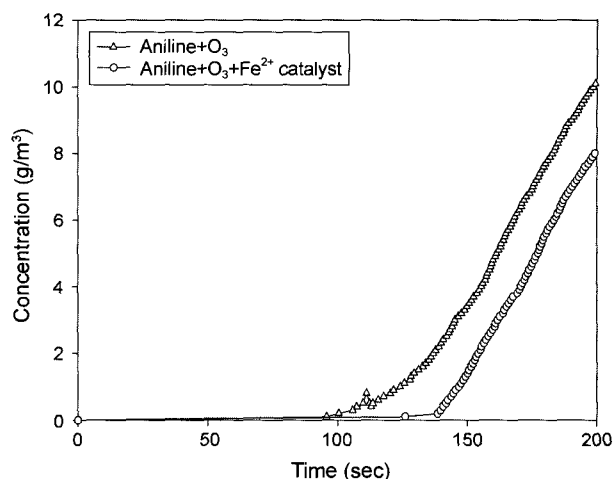
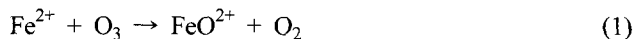


Fig. 8. The O<sub>3</sub> concentration profiles for exhaust gas through the aniline solution of 1,000 ppm in batch operation reaction.



식 (1)~(6)과 같이 일련의 OH<sup>·</sup> 라디칼 생성반응은 용액 내에 OH<sup>·</sup> 라디칼 scavenger인 아닐린과 같은 유기물이 존재할 때 더욱 촉진될 것으로 보이며, 이러한 반응은 Hoigne 등이 나타낸 바와 같이 cyclic 반응형태로 계속 발생할 것이다.<sup>5)</sup>

pH 7인 100 l의 1,000 ppm 아닐린 용액을 회분식 반응으로 2.3 l/min의 속도로 순환시키면서 촉매를 사용하지 않는 경우와 촉매를 사용하는 경우로 구분하여 실험하였다. 1,000 ppm 아닐린 용액은 분해반응 전에는 무색을 나타내다 오존 및 OH<sup>·</sup> 라디칼과 반응을 시작하면 점차 진홍색을 띠게 된다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 촉매를 사용하지 않았을 경우 반응 시작 90분 후부터 배오존의 농도윤곽이 나타나기 시작하는 것을 알 수 있다. 이는 반응이 시작되면서 90분까지는 대부분의 분자 오존이 아닐린과 반응하여 소모된다는 사실을 나타내는 것이다. 촉매를 사용하였을 경우는 125분 이후에 배오존의 윤곽이 나타나는데, 이는 아닐린이 분해되면서 생성되는 CHOOH 등과 같은 유기물이 분해되지 않은 아닐린과 공존할 때 분자오존으로는 더 이상 분해반응이 이루어지지 않는다는 것을 나타낸다. 따라서 촉매를 사용하였을 경우, 배오존의 농도윤곽이 나타나는 시간이 늦은 것은 오존이 산화력이 더욱 우수한 OH<sup>·</sup>로 전환되어 아닐린 및 아닐린이 분해되어 생성되는 COOH와 같은 OH<sup>·</sup> scavenger와 계속적으로 반응한다는 사실을 뒷받침 하는 것이다.

Fig. 9는 회분식 반응기에서 촉매를 사용하였을 경우와

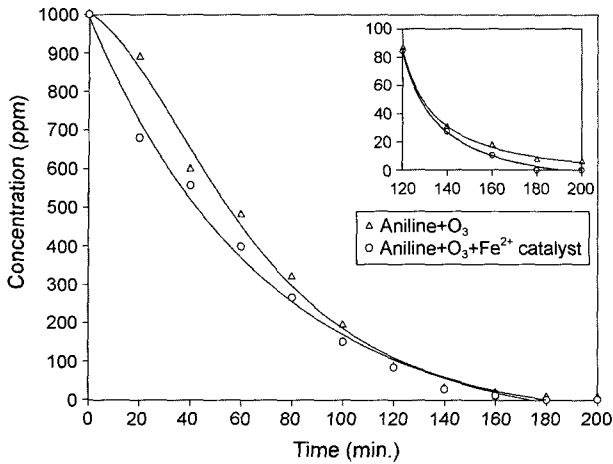


Fig. 9. Comparison of aniline concentration profiles in batch operation reaction.

촉매를 사용하지 않았을 경우를 비교하여 1,000 ppm 아닐린 용액의 분해시간을 나타낸 그림이다. 먼저 촉매를 사용하여 분해했을 경우는 약 190분 후에 아닐린이 완전히 분해되었지만, 촉매를 사용하지 않았을 경우는 200분이 경과할 때까지도 완전한 분해가 이루어지지 않았고 이후로도 0 ppm까지의 분해는 이루어지지 않았다. 이와 같은 사실로 볼 때 아닐린과 같은 난분해성 유기물은 분자 오존으로는 완전한 분해가 어렵기 때문에 촉매를 이용하여 오존을 OH<sup>·</sup>로 전환시켜 분해하여야 한다는 매우 중요한 사실을 알 수 있다. 촉매를 사용하였을 경우 완전분해가 이루어진 190분이 경과했을 때 오존의 소모량은 7.6 g이었다. 그러나 촉매를 사용하지 않았을 경우는 완전분해가 이루어지지 않기 때문에 촉매를 사용하였을 경우와 오존소모량에 대한 산술적인 비교가 불가능하다.

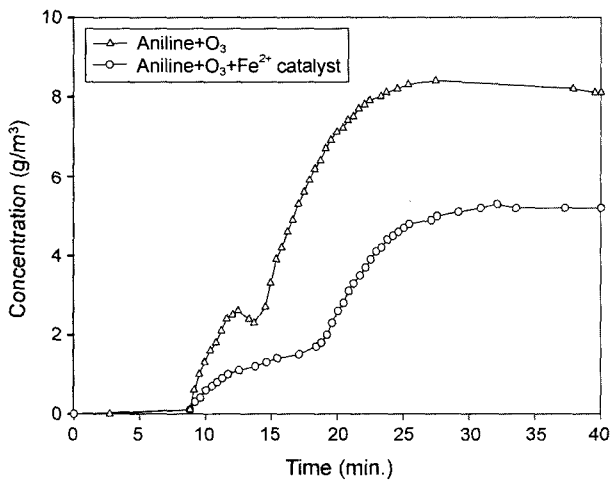


Fig. 10. The O<sub>3</sub> concentration profiles for exhaust gas through the aniline solution of 25 ppm in continuous operation reaction.

### 3.3. 연속식 반응에 의한 아닐린의 분해거동

Fig. 10은 25 ppm의 아닐린을 1.15 l/min의 속도로 공급하면서 촉매를 사용한 경우와 촉매를 사용하지 않은 경우를 비교하여 나타낸 배오존 농도윤곽 그림이다. 촉매를 사용하지 않았을 경우는 약 8 g/m<sup>3</sup>의 값을 나타내지만, 촉매를 사용하여 분해했을 경우는 약 5 g/m<sup>3</sup>의 배오존 농도를 나타내었다. 이는 20 g/m<sup>3</sup>의 오존을 공급하여 각각 12 g, 15 g의 오존을 소모하여 촉매를 사용하지 않은 경우는 60%의 분해효율을, 촉매를 사용한 경우는 75%의 오존 분해효율을 나타내었다.

Fig. 11은 촉매를 사용하여 25 ppm 아닐린의 유량을 변화시켰을 때 분해효율을 나타낸 그림이다. 그림에서 2.3 l/min로 공급했을 때 반응탑을 통과한 용액의 아닐린 농도는 약 5.2 ppm이었고, 1.15 l/min 속도로 공급했을 경우는 약

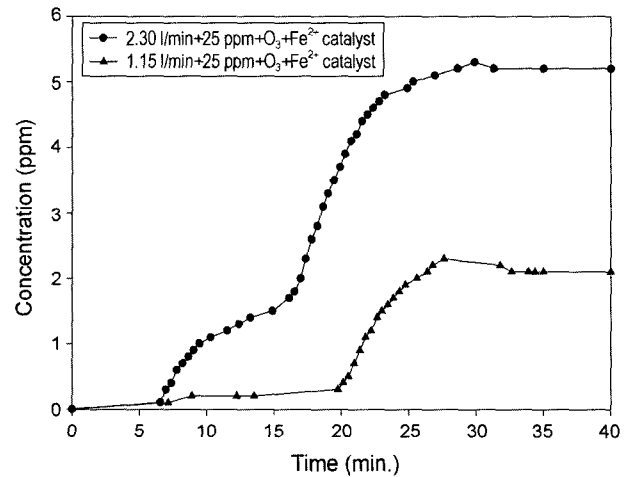


Fig. 11. The aniline concentration profiles through the catalyst column according to the flow rate in continuous operation reaction.

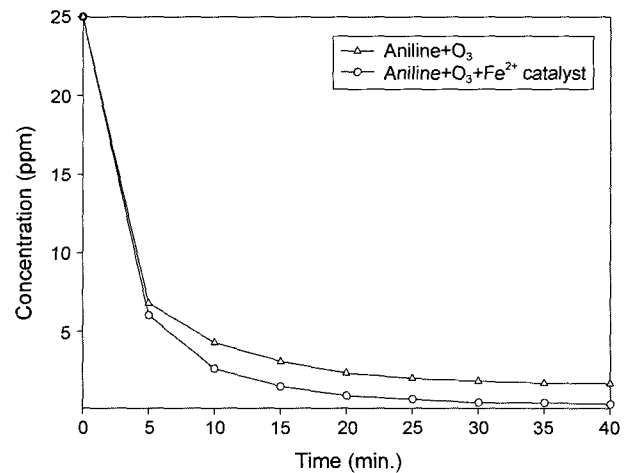


Fig. 12. Comparison of aniline concentration profiles in continuous operation reaction.

2 ppm을 나타내었다. 아닐린의 완전한 분해를 이루기 위해서는 촉매탑의 길이를 늘려 촉매와 용액 간의 접촉시간을 길게 하는 것이 바람직하다.

Fig. 12는 25 ppm의 아닐린 용액을 1.15 l/min 속도로 연속 공급했을 때 촉매의 사용여부에 따라 분해효율을 나타낸 그림이다. 촉매를 사용하지 않았을 경우 배출되는 용액의 아닐린 농도는 약 2 ppm을 나타내었고, 촉매를 사용했을 경우는 약 0.2 ppm을 나타내어 촉매를 사용한 경우 99.2%의 분해효율을, 촉매를 사용하지 않은 경우는 약 92%의 분해효율을 나타내었다.

아닐린의 catalytic ozonation 분해반응기구를 종합하면 식 (1) 및 식 (6)과 같은 반응경로를 거치면서 Fe<sup>2+</sup>가 오존의 OH· 분해반응에 기여하여 Fe<sup>3+</sup>로 되고, Fig. 13과 같이 아닐린이 O<sub>3</sub>와 직접적 반응, 또는 OH·와 반응하여 benzoquinonimine을 생성한다. Roser Sauleda 등에 의하면 이때까지의 아닐린의 분해반응속도는 O<sub>3</sub>와 OH·와 유사하지만 이후에 생성되는 중간체는 OH·에 의해 더욱 강력하게 반응한다고 하였다.<sup>20)</sup> 따라서 catalytic ozonation에 의한 아닐린의 분해반응 속도는 중간체의 분해속도에 많

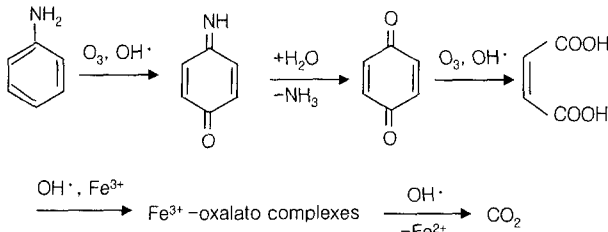


Fig. 13. General reaction pathway proposed for the aniline mineralization by O<sub>3</sub> and ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>.

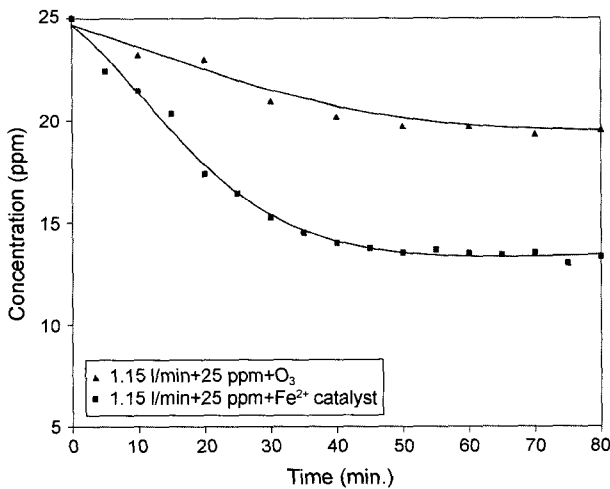


Fig. 14. Comparison for TOC concentration profiles in continuous operation reaction of 25 ppm aniline solution.

은 영향을 받을 것으로 보여진다. Benzoquinonimine은 용액 속에서 NH<sub>3</sub>를 방출하면서 가수분해 되어 p-benzoquinone을 생성하고, 계속해서 O<sub>3</sub>와 OH·와 반응하면서 maleic acid로 변하게 되며, maleic acid는 OH·와 Fe<sup>3+</sup>와 반응하여 Fe<sup>3+</sup>와 oxalic complexes를 형성한다. 이와 같은 oxalic complexes는 Fig. 13에 나타낸 바와 같이 OH· 라디칼에 의해 CO<sub>2</sub>로 분해되고, Fe<sup>3+</sup>도 OH· 라디칼에 의해 Fe<sup>2+</sup>로 환원되어 아닐린을 cyclic reaction 형태로 계속 분해하는 것으로 판단된다.

Fig. 14는 25 ppm의 아닐린 용액을 1.15 l/min 속도로 공급하며 촉매를 사용했을 때와 사용하지 않았을 때의 TOC 농도를 나타낸 그림이다. 그림에서 촉매를 사용했을 때 14 ppm의 TOC 농도를 나타내었고, 촉매를 사용하지 않았을 때는 약 20 ppm의 TOC 농도를 나타내어 TOC 분해효율이 각각 44%와 20%를 나타내어 촉매를 사용하지 않았을 경우는 아닐린이 분해되면서 생성되는 중간체에 대한 분해가 지극히 어렵다는 사실을 알 수 있다. 따라서 촉매를 사용할 경우는 아닐린과 함께 아닐린이 분해되면서 생성되는 중간체인 유기물의 분해도 원활히 이루어진다는 것을 알 수 있다.

이와 같은 사실에서 촉매를 사용한 경우에 있어서는 촉매의 양을 늘리면 완전한 분해가 가능하지만 촉매를 사용하지 않고 오존만을 사용했을 때는 완전분해가 어렵다는 결론을 얻을 수 있다.

#### 4. 결 론

Catalytic ozonation에 의한 아닐린의 분해는 Fe<sup>2+</sup>가 오존을 OH·로 분해시켜 Fe<sup>3+</sup>로 되고, O<sub>3</sub> 또는 OH·와 반응함으로써 benzoquinonimine을 경유하여 p-benzoquinone을 생성시켰으며, p-benzoquinone은 OH·에 의해 분해되어 maleic acid를 생성하였다. 이후 maleic acid는 OH·와 Fe<sup>3+</sup>와 반응하여 Fe<sup>3+</sup>-oxalato complexes를 형성하였으며 OH· 라디칼에 의해 CO<sub>2</sub>로 분해되었다. 이 과정에서 Fe<sup>3+</sup>는 OH· 라디칼에 의해 Fe<sup>2+</sup>로 환원되어 미분해 된 아닐린을 cyclic reaction 형태로 계속 분해하는 촉매로 작용하였다. 반응 조건에 따른 결과는 다음과 같이 나타났다.

1. 1,000 ppm의 아닐린 용액을 회분식으로 완전 분해했을 때, 촉매를 사용한 경우는 190분이 소요되었지만 촉매를 사용하지 않았을 때는 분해시간을 계속 증가시켜도 완전분해가 이루어지지 않았다.

2. 25 ppm의 아닐린 용액을 1.15 l/min 속도로 연속적으로 분해했을 때, 촉매를 사용하지 않았을 경우는 92% 이상의 분해효율을 기대할 수 없지만 촉매를 사용했을 경우는 99.2% 이상의 분해효율을 나타내었고, 촉매의 양을 늘릴 경우 완전한 분해가 가능함을 알 수 있었다.

## REFERENCES

1. B. C. Lippens and J. J. Steggerda, "Active Alumina," *Phys. and Chem. Aspects of Adsorbents and Catalysts*, **4** 171-211 (1970).
2. R. K. Oberlander, "Aluminas for Catalysts-Their Preparation and Properties," *Appl. Ind. Catalysis*, **3** 63-111 (1984).
3. P. Nortier and M. Soustelle, "Alumina Carriers for Automotive Pollution Control," pp. 275-300, in *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Ed. by A. Cruq and A. Frennet, Elsevier Sci., Amsterdam, B.V. (1987).
4. T. Yoshida, "Selection and Design of Advanced Granulation Machine," *KICHE Sym.*, **129** (1988).
5. B. Langlais, D. A. Reckhow, and D. R. Brink, "Ozone in Water Treatment," *Application and Engineering*, 2nd ed., American Water Works Association Research Foundation: Compagnie (1991).
6. H. J. Chun, "Catalysis an Introduction," 3rd Ed. (1995).
7. R. B. Bagwell and G. L. Messing, "Critical Factors in the Production of Sol-Gel Derived Porous Alumina," *Key Eng. Mater.*, **115** 45-64 (1996).
8. C. Misra, "Aluminum Oxide (Hydrate)," *Encyclopedia of Chem. Tech.* 4th Ed., **2** 317-30 (1992).
9. L. K. Hudson, C. Misra, and K. Wefers, "Aluminum Oxide," *Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem.*, 5th Ed., **A1** 557-94 (1985).
10. R. D. Woosley, "Activated Alumina Desiccants," pp 241-250, in *Alumina Chemicals*, 2nd ed., Ed. by L. D. Hert, *Am. Ceram. Soc.*, Vidalia, LA (1990).
11. D. K. Kim, J. M. Lee, and B. S. Lee, "The Study Using Rotating Pan Granulator on Growth of Spherical Particles," *J. Kor. Chem. Eng.*, **29** [2] 159-65 (1991).
12. S. Y. Kim and Y. S. Kim, "Formation Mechanism of Amorphous Alumina by Rapid Calcination of Gibbsite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [9] 1065-75 (1995).
13. S. Y. Kim and Y. S. Kim, "Properties of Amorphous Alumina as Precursor of Catalyst Support," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [1] 92-100 (1996).
14. N. Jovanovic, T. Novakovic, J. Janackovic, and A. Terlecki-Baricevic, "Properties of Activated Alumina Obtained by Flash Calcination of Gibbsite," *J. Coll. Interface. Sci.*, **150** [1] 36-41 (1992).
15. Z. J. Galas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszczyk, and M. Zawadzki, "Morphological and Phase Changes of Transition Aluminas During Their Rehydration," *J. Mat. Sci.*, **28** 2075-78 (1993).
16. C. C. Huang and H. O. Kono, "Granulation and Rehydration of Rehydratable Alumina Powders," *Ind. End. Chem. Res.*, **28** 910-19 (1989).
17. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "The Rehydration Properties of Amorphous Alumina Powder in Low Water/Alumina Ratio," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1085-93 (1998).
18. M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, and Al-Zaid, "Effect of Acidic and Basic Vapors on Pore Size Distribution of Alumina under Hydrothermal Conditions," *Appl. Catalysis A: General*, **101** 117-28 (1993).
19. C. Cooper and R. Burch, "An Investigation of Catalytic Ozonation for the Oxidation of Halocarbon in Drinking Water Preparation," *Wat. Res.* **33** [18] 3695-700 (1999).
20. R. Sauleda and E. Brillas, "Mineralization of Aniline and 4-Chlorophenol in Acidic Solution by Ozonation Catalyzed with Fe<sup>2+</sup> and UVA Light," *Appl. Catalysis B: Env.*, **29** 135-45 (2001).
21. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "The Characteristic of Amorphous Alumina Hydrated in Alkali Solution," *Kor. Ceram. Soc.*, **P-9** 101 (2001).
22. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of High-Capacity Ceramic Catalytic Support from Gibbsite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 245-51 (2002).
23. H. J. Noh, J. K. Lee, D. S. Seo, and K. H. Hwang, "Preparation of Zirconia Nanocrystalline Powder by the Hydrothermal Treatment at Low Temperature," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 308-14 (2002).
24. J. Y. Yun, H. D. Kim, and C. H. Park, "Fabrication of Double-Layered Porous Materials," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [10] 919-27 (2002).
25. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of Mesoporous Boehmite Nano Particles by Hydrothermal Synthesis," *Kor. Ceram. Soc.*, **F7** 65 (2002).
26. B. K. Park, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported  $\gamma$ -Alumina Catalyst by Hydrothermal Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [7] 683-89 (2003).
27. B. K. Park, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Effect of CH<sub>3</sub>COOH Concentration on Characteristics of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported  $\gamma$ -Alumina Catalyst by Hydrothermal Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 758-64 (2003).
28. E. Peral, J. C. Calpe, E. Brillas, X. Domenech, and J. Peral, "2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Degradation by Catalysed Ozonation: TiO<sub>2</sub>/UVA/O<sub>3</sub> and Fe(II)UVA/O<sub>3</sub> Systems," *Appl. Catalysis B: Env.*, **27** 169-77 (2000).
30. B. K. Park, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Decomposition Characteristics of 4-Chlorophenol Treated in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported  $\gamma$ -Alumina Catalyst and O<sub>3</sub>," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [6] 485-92 (2004).