

CT9)

아세트알데히드 촉매 연소에 대한 자동차 폐촉매의 산처리 효과

Acid Treatment Effect of Waste Automotive Catalyst on Catalytic Combustion of Acetaldehyde

서성규·문정선

여수대학교 건설환경공학부

1. 서론

자동차 보급의 증가에 의한 심각한 대기오염으로 인하여 국내 제작차(휘발유 자동차)의 경우 1987년부터 자동차 배기가스 정화용 촉매 전환기의 장착을 의무화하였다(환경부, 1998). 자동차용 촉매로 많이 사용되는 귀금속은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh)이며, 수요비율은 백금이 전체 수요의 39%, 팔라듐이 16%, 로듐이 96%로 자동차용으로 많은 귀금속이 사용되고 있음을 알 수 있다(Harkonen, M. et al., 1994). 자동차용 촉매는 주행거리에 따라 촉매활성이 저하되며, 주요한 요인으로는 poisoning, coking 또는 fouling, sintering을 들 수 있고 그 외에 masking, loss of the active element via volatilization, erosion 및 attrition등을 고려할 수 있다(Pio F., Luca L., 1999). 비활성화된 촉매는 주로 용매추출, 침전, 흡착, 이온교환 방법 등(Lee, S. H. et al., 1999)에 의한, 회수분야에 치중되어 있으나 경제성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 모델 VOC로서 피혁, 알콜제조 공장, 특히 석유화학공업지역의 레진이나 유기합성 제조 공정에서 많이 발생되며, 자극적인 냄새가 있는 무색의 액체로서 반응성이 큰 아세트알데히드를 선정하였다. 자동차 폐촉매를 재생하기 위하여 산처리를 이용하였으며, 촉매활성의 증가, 소규모의 아세트알데히드 배출원 제어 및 비활성화된 촉매의 재활용 가능성에 관하여 연구하였다.

2. 연구 방법

촉매는 지름이 0.8cm이고 무게는 0.25g으로 반응관에 맞도록 제작하였으며, 전처리로서 산처리를 하였다. 산의 종류로는 HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH, H₃PO₄, Thiourea의 6종류를 사용하여, 0.01M, 0.05M, 0.1M, 0.5M 농도로 제조하였다. 촉매와 산처리 액 30ml를 100ml beaker에 넣고 sealing하여 각각 0.5hr, 1hr, 3hr, 5hr 동안 shaking speed 6.5에서 산처리 하였다. 산처리 된 촉매는 증류수에 하루정도 담근 후 여러번 세척하여 100±5°C에서 항량이 될 때까지 건조하여 촉매 시편으로 사용하였다.

산처리에 따른 자동차 폐촉매의 아세트알데히드(AR-1048, Lot No. 021074, Tedia Company, USA) 연소활성을 조사하기 위하여 상압 유통식 반응장치를 이용하였으며, 반응물과 생성물의 분석은 GC(GC-8A, Shimadzu, Japan)와 Data processor (C-R6A, Shimadzu, Japan)를 이용하였다. 산처리에 따른 폐촉매 중의 귀금속 함량은 ICP-AES(ICPS-1000III, Shimadzu, Japan)분석을 통하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

산의 종류에 따른 촉매 연소 활성을 그림 1에 나타내었다. 각각 0.01M의 농도로 0.5hr 동안 산처리한 경우 반응온도 280°C에서의 연소활성은 산 종류에 따라 거의 차이가 없었으나, 산처리하지 않은 촉매보다는 훨씬 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이는 촉매에 침적된 carbon이나 촉매독 성분이 산에 의해 어느 정도 제거되어 촉매활성의 증가를 가져오는 것으로 생각된다.

그림 2는 HCl을 이용하여 산처리 시간에 따른 영향으로 250°C에서의 촉매 활성 결과를 나타내었다. 산처리 하지 않은 촉매와 0.5hr 동안 산처리한 촉매는 각각 42.39%와 58.73%의 전환율을, 1hr 동안 산처리한 촉매는 73.37%로 가장 우수한 활성을 보여주고 있다. 1hr 이상 산처리 했을 경우에는 촉매활성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 촉매에 함유되어 있는 오염물질 뿐만 아니라 활성 성분인 귀금속의 추출에 따른 것으로 생각해 볼 수 있다.

그림 3의 경우는 동일한 산처리 시간에서 산의 농도에 따른 영향을 나타내었으며, 0.05M로 산처리 했

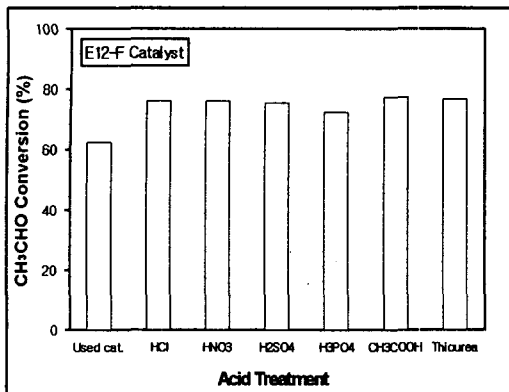


Fig. 1. Catalytic activity of the E12-F catalyst with acid type.
 Acid treatment conditions: 0.01M, 30ml, 0.5hr, shaking speed=6.5.
 Reaction conditions: pretreatment=air, 60cc/min, 400°C, 1hr, catalyst weight=0.25g, CH₃CHO=0.52mole% in air, reaction temp.=280°C, total flow rate=60cc/min.

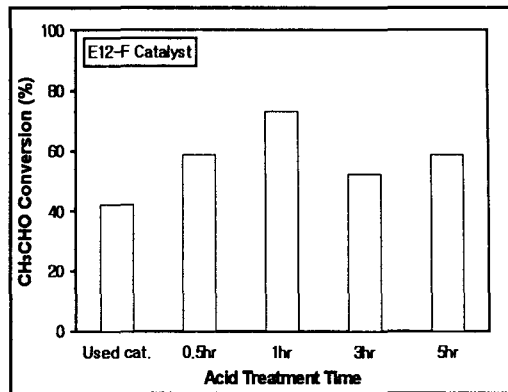


Fig. 2. Catalytic activity of the E12-F catalyst with acid treatment time.
 Acid treatment conditions: 0.01M HCl, 30ml, shaking speed=6.5.
 Reaction conditions: pretreatment=air, 60cc/min, 400°C, 1hr, catalyst weight=0.25g, CH₃CHO=0.52mole% in air, reaction temp.=250°C, total flow rate=60cc/min.

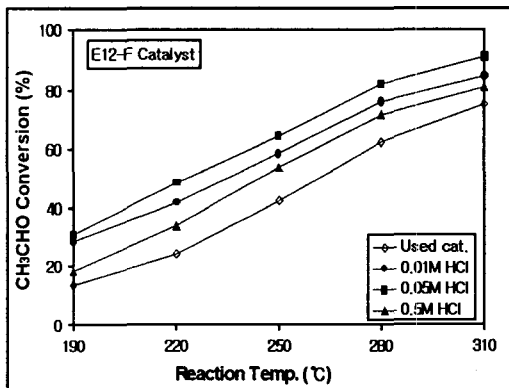


Fig. 3. Catalytic activity of the E12-F catalyst with acid concentration.
 Acid treatment conditions: HCl, 30ml, shaking speed=6.5.
 Reaction conditions: pretreatment=air, 60cc/min, 400°C, 1hr, catalyst weight=0.25g, CH₃CHO=0.52mole% in air, total flow rate=60cc/min.

을 경우 가장 높은 활성을 보였다. 또한, 산처리 농도가 높을수록 촉매 활성이 떨어지는 이유는 산처리 시간의 증가에 따른 원인과 마찬가지로 활성 성분의 소실로 생각된다.

따라서 본 실험조건 하에서, 산처리 할 경우 촉매활성은 증가되었으며, 산처리 시간에 따른 영향은 1hr, 농도에 따른 영향은 0.05M로 처리했을 때 가장 우수한 촉매 활성을 보였다.

참고 문헌

- 환경부 (1998) 환경백서(행정간행물 등록번호: 38000-67030-06-51), 남형문화(주), 서울, 316~317
- Harkonen, M. et al. (1994) Performance and durability of Palladium only metallic three-way catalyst, SAE paper No. 940935
- Pio F. and L. Luca (1999) Catalyst deactivation, Catalysis Today, Vol.52, 165~181
- Lee, S. H., K.R. Kim, C.H. Jung and H. Chung (1999) Ion Exchange Characteristics of Palladium from Nitric Acid Solution by Anion Exchanger, Korean J. Chem. Eng., Vol. 16, No. 5, 571~575