

PA34) 폐 Pd 계 촉매상에서 BTX의 완전산화 The Complete Oxidation of BTX over Waste Pd-based Catalysts

김수진 · 김상채 · 서성규¹⁾

목포대학교 환경교육과, ¹⁾여수대학교 건설환경공학부

1. 서 론

VOCs는 독성이 있고 돌연변이성, 발암성, 기형성을 유발하는 물질로 알려져 있으며 특히 대기질에서는 오존과 광화학스모그의 전구체로서 대기환경오염의 주요지표로 이용하는 국가가 증가하는 추세이다. 우리나라에서는 1999년부터 대기환경보전법 제8조 2항 규정에 의하여 대기환경규제지역내 (석유화학 정제업, 자동차 제조업, 주유소, 자동차 정비업소, 세탁시설, 기타제조업등) VOCs를 규제토록 되어 있다(환경부, 1999). 폐촉매는 원래의 활성이 완전하게 손실된 것은 아니고 공정의 목적 수율에 도달하지 못하면 폐기되기 때문에 적절한 처리를 하여 VOCs 제거를 위한 촉매연소공정에 적용할 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구에서는 석유화학공업에서 발생된 Pd계 폐촉매를 BTX 제거를 위한 촉매연소공정에 사용하기 위하여 폐촉매의 재생방법에 따른 촉매의 VOCs 제거 효과를 검토하였다.

2. 연구 방법

반응실험은 통상의 고정층 상압유동식 반응장치를 사용하였다. 실험에서 산화제로 사용한 공기, purge 가스로 사용한 질소는 고순도가스를 사용하였고 유량조절기(UNIT CO. LTD)로 유량을 조절하였으며 유량조절기 전후에 filter 와 check valve를 설치하였다. 반응물인 벤젠(Fisher chemical), 톨루엔(Fisher chemical) 그리고 자일렌(Fisher chemical)은 저온항온조(Fisher Scientific, USA)내에 설치된 증발관을 통하여 공기에 의한 동반 증발로 반응기에 공급되도록 하였으며, 반응물의 농도는 항온조의 온도를 변화시키고 또한 공기회석관을 설치하여 조절되었으며 VOCs의 흡착을 방지하기 위하여 회석관을 80~90℃로 가열하였다. 반응기는 고정층반응기로서 Y자형의 석영관을 이용하였으며 Raschig ring 상의 석영 솜상에 1g의 촉매를 충전하였다. 반응온도는 촉매층의 중심부에 설치된 열전대 (chromel-alumel)와 PID 온도조절기를 이용하여 120~300℃ 범위에서 조절되었다. 폐촉매는 60cc/min의 공기로 1시간동안 200~400℃ 범위에서 전처리하고, 60cc/min의 수소로 1시간 동안 200~400℃ 범위에서 처리하였다. 처리후에 질소를 통과시키면서 반응온도까지 냉각시켰다. 반응물과 생성물의 분석은 GC(GC-14B, Shimadzu, Japan)와 data 분석시스템을 이용하였다.

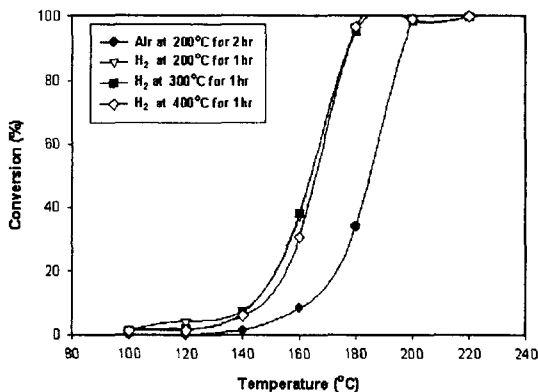


Fig. 1. Toluene conversion over Pd-based catalyst as a function of reaction temperature

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 Pd 계 폐촉매를 200℃에서 공기로 전처리한 촉매와 200℃에서 공기로 전처리한 촉매를 200~400℃의 온도범위에서 수소로 처리 할때의 처리온도에 따른 톨루엔의 전화율을 반응온도 100~220℃ 범위에서 나타내었다. 수소로 전처리하지 않은 Pd 계 폐촉매는 반응온도 160℃에서 8.3 %의 전화율을

나타내었다. 200℃, 300℃ 그리고 400℃의 온도에서 전처리한 Pd 계 폐촉매의 전환율은 각각 37.6 %, 38.1 % 그리고 37.8 %의 전환율을 나타내었다. 반응온도 180℃에서는 수소로 전처리하지 않은 Pd 계 폐촉매는 34.3 %의 전환율을 나타내었으며, 200℃, 300℃ 그리고 400℃의 온도에서 전처리한 Pd 계 폐촉매의 전환율은 각각 96.6 %, 95.3 % 그리고 96.6 %의 전환율을 나타내었다. 따라서 200~400℃의 수소 전처리온도가 증가함에 따라 전환율은 거의 같았으며, 전처리 실험범위내에서 400℃가 최적의 처리 온도 범위에서는 전처리 온도가 전환율에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

Table 1. BET surface area of Pd-based catalyst

Catalyst	Pretreatment temperature with hydrogen for 1hr.(℃)	BET surface area (m ² /g)
Pd-based catalyst	without pretreatment	115.3
	200	116.1
	300	115.9
	400	116.0

Table. 1에 이들 촉매의 BET 표면적 측정결과를 나타내었다. 200℃에서 공기로 전처리한 촉매와 200℃에서 공기로 전처리한 촉매를 200~400℃의 온도범위에서 수소로 처리 할때의 BET 표면적은 전처리 온도가 증가하여도 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 수소로 전처리 시는 환원분위기에 기인한 유효 활성점의 증가에 의하여 반응활성이 증가하는 것으로 판단된다.

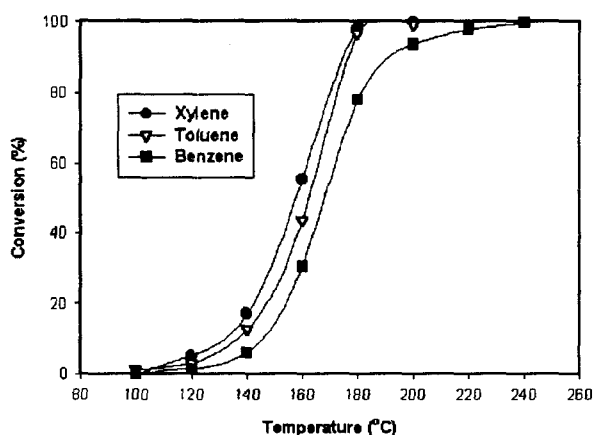


Fig. 2. Toluene conversion over Pd-based catalyst as a function of reaction temperature.

Fig. 2에 200℃에서 공기로 전처리한 후 400℃의 온도에서 수소로 처리 한 Pd 계 폐촉매의 반응온도에 따른 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 전환율을 나타내었다. Barrisi와 Baldi(1994)는 Pt계 촉매상에서 메틸기가 있는 방향족 화합물이 벤젠 보다 산화되기 어렵다고 보고하였으나, Beker와 Forster(1998)는 벤젠(9.24 eV)에 비하여 톨루엔(8.82 eV)과 자일렌(8.56 eV)은 메틸기에 기인한 더 낮은 이온화포텐셜에너지 때문에 반응활성이 높다는 상반된 결과를 보고하였다. 본 연구에서는 반응온도 160℃에서 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 전환율은 각각 30.6%, 43.6% 그리고 55.5% 이었고 180℃에서는 각각 78.0%, 96.6% 그리고 98.1%로서 반응물에 따른 활성순서는 자일렌>톨루엔>벤젠임을 알 수 있었다. 따라서 Beker와 Forster(1998)의 결과와 일치함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- Barresi, A.A., and G. Baldi(1994) 「Deep Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixtures: Reciprocal Inhibition Effects and Kinetics」, Ind. Eng.Chem.Res., Vol.33, 2964-2974.
- Becker, L., and H. Forster(1998) 「Oxidative Decomposition of Benzene and Its Methyl Derivatives Catalyzed by Copper and Palladium Ion-Exchanged Y-type Zeolites」, Appl.Catal. B: Environmental Vol.17, 43-49.