

OA5 전이금속촉매를 이용한 톨루엔의 제거에 따른 촉매산화 연구

천태진, 신장익, 김혜진, 김영은¹, 최성우, 이창섭¹
계명대학교 환경과학과, ¹화학과

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 오존형성의 전구체로서 작용하며, 햇빛과 반응하여 PAN(peroxyacetal nitrate), PBN(peroxybenzoyl nitrate) 등의 2차 광화학 오염물질을 발생시켜 인체 및 생태계에 미치는 영향이 증대되고 있는 물질이다. 특히 VOCs 중 벤젠, 톨루엔, 1,3-butadiene, 사염화탄소, 클로로포름(chloroform) 등은 강력한 발암성 물질로 알려져 있기 때문에 유해성 대기오염물질(hazardous air pollutants; HAPs)로 분류되고 있다. 대부분의 VOCs는 인간의 산업 활동에 의해 발생하는 인위적 배출원으로 도장시설이나 인쇄 및 섬유산업공정 등의 산업현장에서 유기용제 사용에 의해 약 50.5%, 도로 교통기관에서 45%, 석유시설에서 4.5%가 발생되어 이에 대한 대기오염방지기술이 매우 필요하다.(한화진, 1996; 구운서 등, 2002)

현재 산업현장에서 섬유산업은 값싼 유기용제인 톨루엔을 많이 사용하고 있으나 대부분 제거율이 미비한 경우가 많다. 톨루엔을 제어하기 위해 촉매산화(촉매소각), 고온산화(열소각), 흡착, 흡수, 냉각응축 등의 기술이 사용되며 이중 촉매산화는 에너지 사용관점과 장치 비용 면에서 가장 유용한 공정으로 평가 받고 있다.(김혜진, 2001; 이태진 등, 2003)

일반적인 VOCs 촉매산화반응은 주로 낮은 반응온도(250~400℃)에서 활성반응이 일어나 운전비용이 절감된다. 또한 적용범위가 넓고 간단한 system에 의해 설비확장이 용이하며 반응 후 폐열을 활용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 지금까지 촉매산화반응에 많이 연구된 Pt, Rh 등의 고가의 귀금속 촉매는 운전비용 상승 및 촉매독에 의해 경제적, 기술적 문제점을 수반한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 귀금속을 제외한 금속산화물을 중심으로 우수한 촉매 활성을 나타내는 촉매 개발이 시급한 실정이다.(Sangchai Kim, 2002)

따라서 본 연구에서는 섬유 공정내 유기용제로 많이 사용되는 톨루엔을 대상으로 고활성 및 촉매독에 저항성이 강한 전이금속촉매를 개발하기 위해 전이금속별 촉매활성도 및 표면특성을 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 촉매는 γ -Al₂O₃(Aldrich, ~150mesh)를 지지체로 하였으며, 전이금속촉매(Cu, Cr, Co, Fe, Ce, W, Sn, La, Zn)는 5 wt% 로 고정하여 회전증발기로 촉매를 제조하였다. 건조기에서 110℃, 10-12hr 조건으로 건조시킨 후 공기분위기하에서 400℃,

5hr 소성시켰다.

톨루엔의 촉매산화제거반응은 고정된 U형 반응기에서 수행하였다. 모사가스의 농도를 설정하기 위하여 N₂로 balance한 Toluene(200ppm)과 Air(O₂ 21%, N₂ 79%)를 사용하였으며 BROOKS 5850E SERIES의 MFC(Mass Flow Controller)와 GMC1000 Flow & Pressure Controller로 유량을 조절하였다. 모사가스는 Mixing Chamber에서 완전 혼합시킨 후 촉매층으로 유입되어 반응하도록 설계하였으며 반응기 설정온도가 되기 전에 충분히 흘러주어 반응기가 안정화된 상태에서 실험을 수행하였다. 반응기 내의 온도는 온도 조절기를 이용하였으며, GC-FID(HP 6890)로 제거효율을 연속적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

다양한 전이금속촉매는 5 wt% 로 고정하여 촉매를 제조하여 반응활성 실험을 실시하였다. Fig. 1은 전이금속촉매의 톨루엔 제거 효율을 각 반응온도별로 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응온도 160~640℃ 범위에서 톨루엔의 완전산화반응을 나타내었으며 Cu와 Cr 촉매는 340℃에서 99%로 가장 좋은 톨루엔 제거효율을 보여주었다. 이외의 촉매는 340℃에서 거의 활성을 나타내지 않았으며, 500℃ 이상의 고온에서 활성을 나타내었다. Fig. 2는 γ -Al₂O₃와 5 wt% Cr/ γ -Al₂O₃의 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Micrograph)을 측정된 결과로 지지체에 전이금속을 첨가 시 표면에 입자 크기에 미치는 영향과 균일성을 지니고 있는지를 파악하기 위하여 표면을 관찰한 결과이다. 지지체인 (a) γ -Al₂O₃ 의 표면에는 공극이 관찰되었는데 전이금속을 합성한 (b) 5 wt% Cr/ γ -Al₂O₃ 의 경우에는 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있었다.

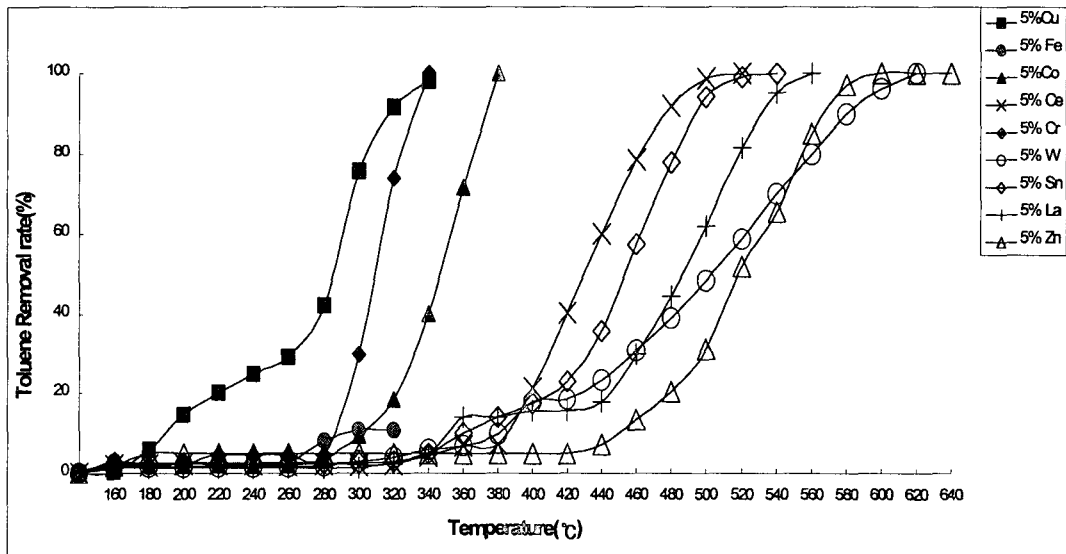
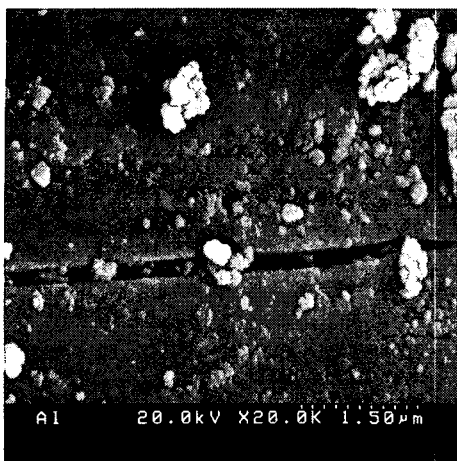


Fig. 1. Toluene removal as a function of temperature over the various transition metals/ γ -Al₂O₃ catalysts.



(a)



(b)

Fig. 2. FE-SEM photograph of transition metal catalysts. (a) γ - Al_2O_3 (b) 5%wt Cr/ γ - Al_2O_3

4. 요약

현재 섬유산업에서 배출되는 톨루엔을 제어하기 위해 고가의 귀금속을 제외한 다양한 전이금속촉매를 사용하여 촉매산화반응을 모사가스로 평가하였다. 전이금속촉매의 톨루엔 촉매산화반응 및 표면특성을 요약 정리하면 다음과 같다.

반응온도 160~640°C 에서 톨루엔의 완전산화반응을 나타내었으며 이중 Cu와 Cr 촉매는 340°C에서 99% 이상의 제거효율을 보여주는 활성이 우수한 촉매로 평가되었다. 또한 γ - Al_2O_3 와 5%wt Cr/ γ - Al_2O_3 의 FE-SEM을 측정된 결과 전이금속을 첨가 시 지지체 표면에 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부에서 시행한 지역전략산업 석·박사 연구 인력 양성사업비에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국산업기술재단에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 구윤서, 김기현, 목영선, 이병규, 이정주, 이학성, 정봉진, 정일래, 하상안, 함성원, 2002, 신제 대기오염방지공학, 향문사, pp. 321
- 한화진, 1996, Strategies for VOC Control at Sources, Advanced Environmental Technology June, pp. 1~7
- 김혜진, 비극성 용매를 이용한 VOC의 물질전달특성 평가, 2001, 계명대학교 석사학위논문, pp. 3~5
- 이태진, 이종대, 장원철, 2003, VOC 배출 제어를 위한 톨루엔의 산화분해반응에 관한 연구, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 14, No. 4, June 2003, pp. 519-525
- Sang Chai Kim, 2002, The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide, J. Hazardous Materials, Vol. 91, Issues 1-3, pp. 285-299