

PD2) 폐 산업용 Platinum계 촉매를 이용한 톨루엔의 완전산화 Complete Oxidation of Toluene using Spent Industrial Platinum-based Catalyst

남승원 · 안상운 · 최하준¹⁾ · 심왕근²⁾ · 김상채

목포대학교 환경교육과, ¹⁾키이엔지니어링, ²⁾전남대학교 응용화학공학부

1. 서 론

휘발성유기화합물(VOCs)은 증기압은 높고, 용해도는 낮은 물질로서 다양한 형태로 자연계에 분포하고 있으며, 광화학 스모그 생성 및 지구 온난화와 성층권의 오존층을 파괴하는 등 지구환경생태계에 심각한 영향을 주고 있다. 따라서 효율적인 VOCs 관리를 위한 배출저감대책수립을 비롯하여 사후관리 측면에서 적절한 회수 및 처리기술개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다.

현재 산업현장에서 널리 적용 및 검토 되고 있는 VOCs 방지기술은 크게 흡착법을 비롯한 회수기술과 촉매산화 및 연소를 이용한 파괴기술 및 그 외 신기술로 구분할 수 있다. 이 가운데 촉매연소법은 낮은 반응온도에서 운전이 되므로 1)연료소비량이 적어 연간 운영비가 적게 들며, 2)질소산화물등의 2차 오염물질 생성이 적고, 3)다양한 종류의 VOCs에 대해 높은 파괴효율을 보여주는 장점이 있다. 촉매연소 기술의 핵심은 VOCs의 성분, 농도 및 조작 조건등에 관계없이 안정성을 가지고 높은 처리효율을 지니는 촉매의 개발이라 할 수 있겠다 (Horsley J.A., 1993).

한편 국내 석유 및 화학 관련 사업장에서 특정 공정의 목적 수율에 도달하지 못해 폐기되고 있는 수많은 종류의 폐촉매 가운데 VOCs 처리에 높은 효율을 보여주는 귀금속계(Pt, Pd등)열이 주류를 이루고 있다 (Kim S.C., 2002). 각 공정에서 폐기된 촉매는 활성이 완전하게 손실된 것은 아니므로, 적절한 재생 처리과정을 이용할 경우 충분히 VOCs 촉매연소공정에 적용할 수 있다. 따라서 이 연구에서는 폐자원의 재활용을 통한 경제적이며 친환경적인 재생공정개발이라는 측면에서 폐 귀금속 촉매 가운데 Pt촉매를 선정하여 각 재생 방법에 따른 VOCs 처리효율을 조사하였다.

2. 연구 방법

촉매는 석유화학공업에서 공정의 목적 수율에 도달하지 못해 폐기된 산업용 Pt계 촉매 3종류를 선정하였으며, 촉매의 기본 특징은 표 1에 정리하였다. 폐기된 촉매의 효율적인 재활용을 위해 환경친화적인 재생 기술을 개발하기위해 이 연구에서는 실제 공정에서 탄소침적, 피독, 소결등으로 활성이 감소된 촉매를 200~400°C의 온도 범위에서 공기 및 수소를 이용하여 전처리 하였다. 또한 0.1N 농도의 HNO₃, CH₃COOH, H₂SO₄, HCl 그리고 H₃PO₄ 용액을 각각 제조하여 각각의 수용액 30ml에 폐촉매와 함께 시험관에 넣은 후 교반기에 넣고 12시간 동안 처리하였다. 산처리된 촉매는 탈이온수로 pH7이 될 때까지 세척하고 120°C의 건조기에 하루동안 건조하여 사용하였다. 톨루엔의 완전산화반응에 대한 각 폐촉매의 활성을 비교하기 위하여 고정층 상압 유통식 반응 장치를 사용하였으며, 반응물과 생성물의 분석은 5% bentone-34, 5% DNP/simalite와 Porapak Q 및 Molecular sieve 5A가 충전된 GC(GC-14A, Shimadzu, Japan)와 data 분석시스템을 사용하였다.

Table 1. The basic properties of the spent Pt-based catalysts.

Catalyst	Shape	Size (mm)	BET surface area (m ² /g)	Color
Pt 1	Pellet	2.5 × 3.0	90.46	갈색
Pt 2	Pellet	2.5 × 3.0	190.83	진한회색
Pt/C	Powder	-	301.90	검정색

3. 결과 및 고찰

각기 다른 공정에서 사용된 후 폐 처리된 3종류의 Pt계 촉매의 촉매활성을 살펴보기 위해 상압유통식 반응장치를 이용하여 톨루엔 농도 1000ppm, 전체유속 100cc/min 그리고 반응온도 범위 120-270°C의 조건에서 실험을 수행하여 그림 1에 나타내었다. 실험에 사용한 폐 촉매 가운데 Pt 2촉매는 다른 Pt계 촉매에 비해 40~50°C 정도 낮은 210°C에서 100% 전환율을 나타내어 가장 좋은 활성을 보여 주었다. 또한 Pt 1과 Pt/C는 전환율 10% 지점인 210°C까지는 유사한 경향을 보여 주지만, 반응 온도가 올라 갈수록 Pt 1는 급격한 산화반응을 보이다가 점차 반응속도가 느려지면서 270°C에 이르러 100% 전환율을 보여 주었으며, Pt/C는 지수 모양의 완만히 상승하는 전환율 곡선을 나타내면서 260°C에서 100% 전환율을 나타내었다. Pt 계 폐촉매의 100% 전환율에 이르는 순서는 Pt 2 > Pt 1 > Pt/C로 나타났으며, 이 결과는 BET 표면적과 상관관계가 없었다.

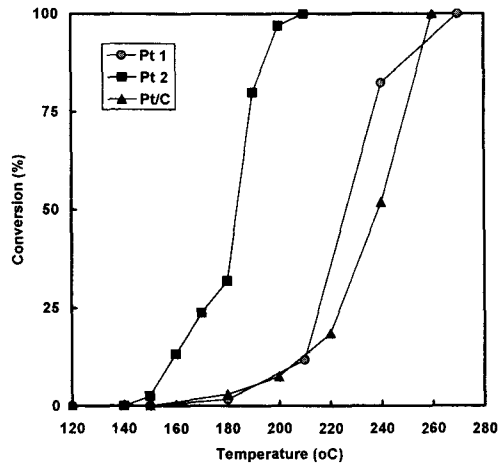


Fig. 1. Toluene conversion over Pt-based catalyst as a function of reaction temperature (Reaction condition: catalyst weight=1.0g, toluene concentration=1000 ppm, total flow rate=100 cc/min)

폐 촉매의 전처리에 따른 촉매 활성을 살펴보기 위해 3종류의 촉매가운데 Pt 1 촉매를 선정하여 300°C에서 공기와 수소를 이용한 가스 전처리한 경우와 5종류의 용액을 이용하여 산처리한 촉매를 가지고 톨루엔 산화반응실험을 수행한 결과를 살펴보면 반응온도에 따른 촉매 활성경향은 $H_2 > HNO_3 > HCl > Pt 1 = CH_3COOH = Air > H_2SO_4 > H_3PO_4$ 이었다. 또한, 산화반응온도 210°C에서 Pt 1촉매와 가스 및 산을 이용해 전처리한 촉매의 톨루엔 전환율을 표 2에 정리하였다. 전체적으로 Pt 1 촉매의 활성은 채택한 전처리 방법 가운데 수소 처리했을 때 가장 좋은 결과를 보여 주었으며, 산처리의 경우 산의 종류에 따라 각기 상이한 결과를 나타내었다. 따라서 이 연구의 결과는 Pt 계 폐촉매가 VOCs 촉매 연소 공정에 충분히 적용될 수 있음을 보여 주었으며 또한 수소를 이용한 전처리 공정을 채택할 경우 폐촉매의 활성을 증진시켜 VOCs의 연소 능력을 크게 향상 시킬 수 있음을 보여 주었다.

Table 2. Comparison of the conversions of toluene over Pt 1 at 210°C

Catalyst	Parent	H ₂	Air	CH ₃ COOH	H ₃ PO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
Pt 1 (%)	11.7	25.5	6.9	8.5	6.8	10.0	7.0	12.3

참 고 문 헌

- Horsley, J.A. (1993) Catalytica Environmental Report No. E4, Catalytica Studies Division, Mountain View, CA, USA.
- Kim, S.C. (2002) The Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds over Supported Metal Oxide, J. of Hazardous Materials, B91, 285-299.