

PE2) 톨루엔 제거를 위한 폐 귀금속 및 전이금속 촉매의 혼합효과

Effect of Spent Noble and Transition Metal Based Catalysts Mixing on the Removal of Toluene

남승원 · 김상희 · 심왕근¹⁾ · 김상채

목포대학교 환경교육과, ¹⁾전남대학교 응용화학공학부

1. 서 론

석유화학관련 사업장 및 자동차 배기가스 정화 분야에서는 다양한 종류의 촉매를 사용하고 있으며 일정시간 경과 후에 활성이 감소하여 더 이상 활용할 수 없을 경우 일반폐기물로 분류하여 폐기하고 있다. 이렇게 폐기된 촉매는 VOCs 제거에 효과적인 것으로 알려진 귀금속계(Pd, Pt, Rh 등)와 금속산화물계(Fe, Cu, Ni, Mo 등) 촉매가 주류를 이루고 있다. 현재 이들 촉매로부터 유가 금속의 회수에 대한 연구가 주류를 이루고 있으며, 아직까지 산업용 폐촉매를 이용하여 VOCs 제거 공정의 촉매로 활용한 연구는 미흡한 실정이다(Kim et al., 2007). 따라서 이 연구에서는 이들 산업용 귀금속 및 전이금속 폐 촉매를 이용하여 VOCs에 대한 반응 특성을 비교 고찰하였다. 한편, 많은 연구자들이 단일 지지체에 이중 금속을 혼합하여 각 금속이 지니고 있는 단점은 최소화 하고 장점은 최대화 하여 촉매의 능력을 향상시키고자 하는 연구를 활발히 수행해 오고 있다. 따라서 이 연구에서도 각각의 폐 촉매가 가지고 있는 특성을 활용해 보고자 폐 귀금속 및 전이금속 촉매를 혼합하여 톨루엔에 대한 반응 특성을 조사 하였다.

2. 연구 방법

이 연구에서는 휘발성 유기화합물 처리 특성을 고찰하기 위해 여수 석유화학공업단지에서 공정의 목적 수율에 도달하지 못하여 폐기된 산업용 촉매 가운데, 귀금속 계열(Pd, Pt) 촉매 2종류와 전이금속(Cu)계열 촉매 1종류를 선정하였다. 그리고 질소 흡-탈착을 이용한 부피 흡착량 측정장치(ASAP 2020, Micromeritics, USA)와 ICP(Perkin Elmer OPTIMA 4300D, USA)를 이용하여 폐 촉매의 BET 비표면적과 폐 촉매의 성분을 조사하였으며 그 결과를 표 1에 정리하였다. 또한 폐 촉매를 재생시키기 위해 처리온도 300°C에서 수소를 이용한 가스 처리를 실시하였다(Kim et al., 2007). 촉매반응 실험은 통상의 고정층 상압 유통식 반응장치를 사용하였다. 실험에서 사용한 수소 그리고 purge 가스로 사용한 질소는 고순도 가스를 사용하였고 유량조절기(UNIT CO.LTD)로 유량을 조절하였다(Kim et al., 2007). 그리고 촉매 충전 순서에 따른 휘발성 유기화합물의 반응 특성을 살펴보기 위해 1)귀금속(Pd)-귀금속(Pt)간 혼합과 2)귀금속(Pd)-전이금속(Cu)간 혼합을 선정하여 촉매의 충전 순서를 바꾸어 가며 반응 실험을 실시하였다.

Table 1. Basic properties of the spent noble and transition metal based catalyst.

Sample	Concentration(wt%)	BET surface area(m ² /g)
Pd-S	0.24	34.5
Pt-F	0.19	190.8
Cu	7.9	156.1

3. 결과 및 고찰

그림 1에 Pd계 폐 촉매와 Pt계 폐 촉매 및 Pd계 폐 촉매와 Cu계 폐 촉매를 1:1로 충전하여 톨루엔의 활성을 개별 촉매의 결과와 함께 비교하여 나타내었다. 수소를 이용하여 300°C에서 전처리한 Pd와 Pt촉매와 이를 혼합한 촉매의 톨루엔 산화특성을 살펴보면 전화율이 25% 아래인 지점에서는 혼합 촉매인

Pt-F(T)/Pd-S(B)가 다른 혼합 촉매(Pd-S(T)/Pt-F(B)) 및 개별 촉매보다 더 우수한 촉매 활성을 보여주었다. 그리고 반응온도 180°C에서 톨루엔의 전화율 순서를 살펴보면 Pd-S(76%)>Pt-F(T)/Pd-S(B)(67%)>Pt-F(49%)>Pd-S(T)/Pt-F(B)(34%)이었다. 또한 촉매를 충전하는 순서에 따라 촉매의 반응 활성이 달라짐을 알 수 있었다. 즉 촉매를 혼합하지 않은 경우 Pd-S 촉매가 Pt-F촉매보다 활성이 우수하였지만 이들 촉매를 혼합할 경우에는 Pt-F촉매를 위에 충전했을 때가 Pd-S 촉매를 위에 충전 했을 때 보다 톨루엔 산화반응 활성이 더 좋았다. 그러나 귀금속 촉매간의 단순 혼합은 촉매 활성에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다. 한편, 수소를 이용하여 300°C에서 전처리한 Pd-S및 Cu촉매와 이를 혼합한 촉매의 톨루엔 전화율 순서는 Pd-S>Cu(T)/Pd-S(B)≥Pd-S(B)/Cu(T)≫Cu이었다. 그림에 나타난 것처럼 귀금속-전이금속을 단순 혼합하면 반응활성이 Pd-S 촉매만 사용한 경우보다는 조금 감소하지만 Cu 촉매만을 사용한 경우 보다는 크게 향상됨을 알 수 있었다. 즉, Cu 촉매만을 이용한 경우 반응온도 200°C를 넘어서 톨루엔 산화반응이 시작 되지만 Pd 촉매와 1:1 혼합 경우 촉매의 충전 순서에 관계없이 반응온도 200°C에서 100% 전화율에 도달하였다. 따라서 귀금속 촉매와 전이금속 촉매가 지니는 장단점을 고려해 볼 때, 귀금속-귀금속 혼합보다는 귀금속-전이금속 촉매의 혼합이 각 촉매가 지니는 장점을 보다 더 활용할 수 있는 좋은 방법임을 확인할 수 있었다.

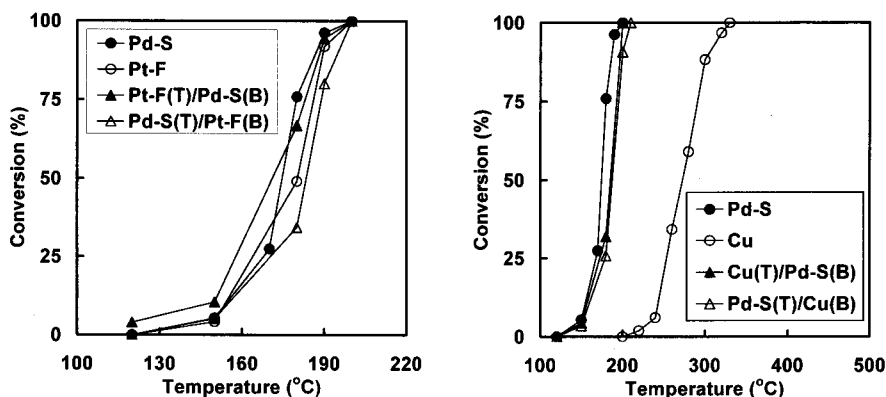


Fig. 1. Toluene conversion as a function of temperature over the spent noble(Pd-S and Pt-F) and transition metal(Cu) based catalysts(Reaction condition: toluene concentration=1,000ppm, total flow rate=100cc/min).

사 사

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업 (Eco-technopia 21 project)에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Kim, S.C., S.W. Nahm, W.G. Shim, J.W. Lee, and H. Moon (2007) Influence of physicochemical treatments on spent palladium based catalyst, J. Hazard. Mater., 141, 305-314.