

PE5) 폐 자동차 촉매에서 전처리 조건이 톨루엔 완전산화반응에 미치는 영향

Influence of Pretreatment Conditions on Toluene Complete Oxidation over Aged Commercial Automotive Catalysts

문주현 · 남승원 · 심왕근¹⁾ · 김상채

목포대학교 환경교육과, ¹⁾전남대학교 응용화학공학부

1. 서 론

우리나라는 1987년부터 대기오염을 줄이기 위하여 자동차 배기가스 정화용 촉매 전환기의 장착을 의무화하였다. 환경부 자료에 의하면 배기가스 정화용 촉매 도입 후 폐 자동차 촉매의 발생량은 지난 1996년 489천대에서 2005년에는 541천대로 약 11%가 증가하였으며 2010년 발생량은 2005년보다 37% 가량 증가한 74만대로 예상된다. 자동차 정화장치의 연간회수율을 살펴보면 1996년 발생량의 60% 수준인 22,000~26,000개이었으며, 백금족 가격의 상승함에 따라 점차 회수율이 증가하여 현재 90% 이상 되는 것으로 추정되고 있다.

한편 폐기된 자동차에서 발생하는 배기가스정화용 촉매는 주로 VOCs 제거 반응에 효율적으로 알려진 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 그리고 로듐(Rh) 등과 같은 귀금속계로 구성되어 있기 때문에 적절한 재생 공정으로 처리하면 충분히 VOCs 처리에 활용할 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 연구에서는 폐 자동차 촉매를 재생 처리하는데 효과적인 방법으로 알려진 산수용액을 이용하여 전처리 조건에 따른 폐 자동차 촉매의 재생 특성과 대표적인 휘발성 유기화합물인 톨루엔을 이용하여 촉매의 반응 활성을 조사하였다.

2. 연구 방법

전처리 조건에 따른 특성을 고찰하기 위해 이 연구에서는 국내 자동차 시장에서 가장 널리 보급되었고, 약 130,000km 주행 후 폐기된 H사 S차종의 폐 배기가스정화용 촉매(H-S-13)를 이용하였다. 시험용 촉매 시편을 제작하기 위해, 먼저 배기 정화용 촉매 전환기의 housing을 전동 전달기로 제거한 후, housing 내에 장착된 촉매로부터 촉매 시편의 무게가 약 1.0g이 되도록 제작하였다. 활성이 감소된 촉매를 재생 처리 하기 위해 0.1~0.4N 농도의 황산과 아세트산 수용액을 제조하여 산 수용액 30ml를 폐 자동차 촉매와 함께 마개가 달린 50ml 시험관에 넣고 12시간 동안 처리하였다. 그리고 폐 자동차 촉매 및 재생 처리된 촉매의 톨루엔 반응 활성을 살펴보기 위해 고정층 상압 유통식 반응장치를 사용하였다. 실험에서 사용한 공기, 수소 그리고 purge 가스로 사용한 질소는 고순도 가스를 사용하였고 유량조절기로 유량을 조절하였으며 유량조절기 전후에 filter와 check valve를 설치하였다. GC를 이용하여 반응물과 생성물의 조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

산수용액 농도에 따른 자동차 폐 촉매의 활성변화를 살펴보기 위해 대표적인 황산(H_2SO_4 , $pK_a = -6.62$)과 약산인 아세트산(CH_3COOH , $pK_a = 4.76$)을 선정하여, 산수용액 농도를 0.1~0.4N 변화시키면서 전처리 한 후 톨루엔 완전 산화 반응 실험을 실시하였다. 자동차 폐 촉매를 이용하여 휘발성 유기화합물인 톨루엔의 완전산화 반응에 대한 촉매 활성을 비교하기 위해 반응온도; 140~240°C, 촉매 충전량; 1.0g 톨루엔 농도; 1,000ppm, 전체유속; 100cc/min의 조건에서 반응 실험을 수행하였다. 그림 1(a)와 (b)에 나타난 것처럼 톨루엔의 전화율은 산수용액의 농도에 따라 차이가 있음을 알 수 있었다. 황산(H_2SO_4) 수용액의 경우, 0.1N 농도로 처리한 촉매가 가장 좋은 활성을 보여 주었으며, 농도가 증가하면

오히려 촉매의 활성이 감소하였다. 또한 0.2N 이상의 농도에서는 촉매의 활성의 변화가 크지 않았다. 반면, 아세트산(CH_3COOH) 수용액은 황산 수용액에 비하여 촉매 활성 변화정도가 컸다. 촉매 활성은 아세트산(CH_3COOH) 수용액 농도 0.2N을 기준으로 두 부분으로 나눌 수 있었다. 0.1N과 0.2N의 촉매 활성이 비슷하였으며, 아세트산(CH_3COOH) 농도가 0.3N 이상이 되면 반응온도가 올라가면서 톨루엔 전환율이 크게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 따라서 이상의 결과로부터 이 연구에서는 산수용액 농도가 낮을수록 촉매 활성이 좋다는 것을 알 수 있었으며, 최적 농도는 산의 종류에 관계없이 0.1N이었다.

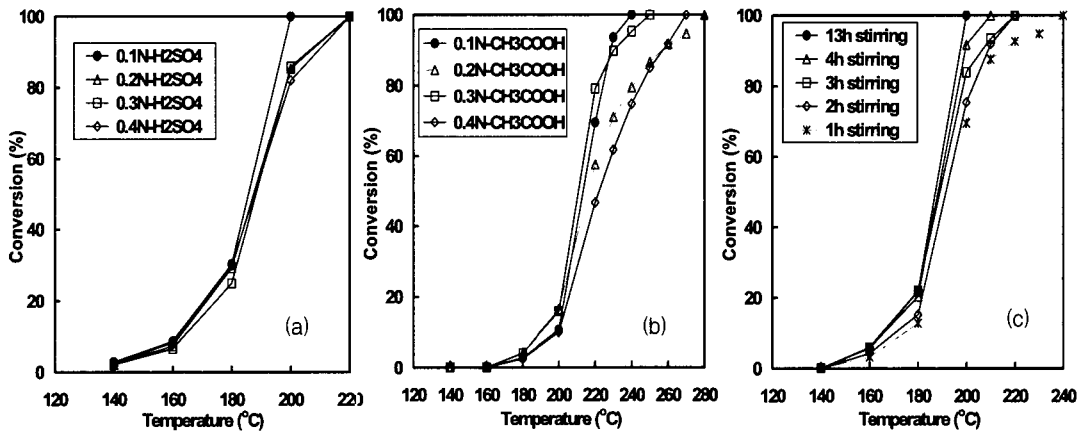


Fig. 1. Effect of acid aqueous concentrations (a: H_2SO_4 , b: CH_3COOH) and stirring time (c) on the toluene conversion.

자동차 폐 촉매를 산 수용액 전처리를 수행하는 경우 교반시간에 따라 촉매의 활성이 차이가 날 수 있으므로, 교반시간에 따른 톨루엔의 전환율을 그림 1(c)에 나타내었다. 자동차 폐 촉매를 재생시키는데 있어, 최적의 전처리 농도인 황산(H_2SO_4) 수용액 0.1N을 제조하여 H-S-13-F 촉매를 넣고 교반시간을 1~13h 변화시켜 교반한 후 톨루엔 산화반응 결과를 반응온도 120~240°C의 범위에서 나타낸 것이다. 교반시간에 따른 톨루엔 전환율은 산화반응 온도가 낮은 범위(<180°C)에서는 그 차이가 미미하였으나, 반응 온도가 올라가면서 점차 큰 차이가 남을 알 수 있었다. 그리고 교반 4시간까지는 톨루엔 전환율이 크게 증가하지만, 4시간이 넘어가면 톨루엔 제거율 차이가 크지 않았다. 따라서 황산(H_2SO_4) 수용액을 이용하여 자동차 폐 촉매를 전처리 하는 경우에는 최소 4시간 이상 교반을 해주어야 최적의 재생처리 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

사 사

차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)으로 지원받은 과제입니다.

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 aromatic hydrocarbons over supported metal oxide, J. Hazard Material B91 285-299.
- Kim, S.C., S.W. Nahm, W.G. Shim, S.G. Seo, and J.W. Lee (accepted) Regeneration of Spent Three-WayCatalysts with Nano-structured Platinum Group Metals by Gas and Acid Treatment, J. Nanosci Nanotech.