

## PE11) 폐촉매를 이용한 톨루엔 산화반응

### Catalytic Oxidation of Toluene over used Catalysts

송민영 · 정세진 · 박영권

서울시립대학교 환경공학과

#### 1. 서 론

악취는 인간의 후각을 자극하여 심리적, 정신적 피해를 야기하는 감각공해물질들을 통합적으로 일컫는 용어이다. 2007년까지 12종의 물질들이 악취물질로 지정되어 있으며, 2008년에는 톨루엔을 포함한 5개의 물질이 추가로 악취 물질로 포함되었다. 이 중 VOCs는 악취 유발과 함께 광화학 대기오염에 기여하여 인체에 유해하게 작용한다. 더욱이 VOCs의 악취오염물질은 대부분이 자동차와 주유소, 세탁소, 석유정제 및 석유화학 제조시설, 인쇄, 출판시설, 도장시설, 페인트의 중발, 유기용제 제조시설, 중합물 및 음식 제조 등에 의한 산업 활동에 의해 인위적으로 배출되는 것으로 알려져 있어 대기오염 감소의 주요 대상으로 VOCs 계열 악취오염물질의 감소를 세계 각국에서 추진하고 있다. 또한 대기오염물질이며 발암성을 지닌 독성 화학물질로서 광화학산화물의 전구물질이기도 하고, 지구온난화의 원인물질이기도 하다. VOCs는 증기압이 낮아 대기 중으로 쉽게 휘발되는 유기물들을 통칭하며, 화학적 특성에 따라 악취 유발물질, 오존생성 전구물질, 특정 유해대기오염물질로 분류되어 특별 관리 및 규제의 대상이 되고 있다.

현재 VOCs를 제어하기 위해 열 소각(고온산화), 촉매산화, 흡수, 흡착, 냉각응축 등의 기술이 사용되며, 이 중 열 소각 반응은 현재 가장 많이 사용되는 방지기술로 1,000°C 이상의 고온에서 화합물을 분해한다. 그러나 1,000°C 이상의 고온에서 반응할 경우, 질소산화물, 디벤조 퓨란 및 다이옥신과 같은 부산물이 생성되어 인체에 악영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 반면 촉매산화 반응은 VOCs를 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 전환시키는 기술로 에너지 사용관점과 장치 비용 면에서 가장 유용한 공정으로 평가 받고 있는 반면에 높은 비용의 부담에 따른 단점이 있기도 하다. 이 때문에 촉매 비용을 낮추기 위해 촉매를 재사용함으로써 이러한 단점을 해결 할 수도 있다고 본다.

본 연구에서는 기존에 버려지고 있는 산업용 폐촉매(HZSM-5, HY)를 이용해 톨루엔 산화반응을 수행하였다. 또한 Cu를 담지한 촉매도 활성 비교를 위하여 반응을 수행하였다.

#### 2. 연구 방법

본 논문에서는 L사의 석유화학공정에서 사용 후 버려지고 있는 폐촉매(HZSM-5, HY)를 이용하였다. 또한 폐촉매의 활성을 높이기 위해 폐촉매에 incipient wetness method로 Cu를 함침시켰다. 그 후, 건조 및 소성을 거쳤다.

Used HY 및 Cu/Used HY의 기공 부피, 기공크기, 표면적 등을 측정하기 위해서 250°C에서 12시간 전처리 과정을 거치고 77K에서 BELSORP-MINI(BEL Japan, Inc.)로 질소 흡-탈착 등온 곡선을 얻어 이로부터 비표면적, 기공크기, 기공부피를 BET(Brinnaur-Emmett-Teller)로 측정하였으며 합성된 촉매의 기공구조와 결정성을 분석하기 위해서 Rigaku diffractometer(3kW, 30kV, 40mA) Cu를 광원으로 하여 X-ray 회절 그래프를 측정하였다. X-ray 회절 분석법은 물질의 구조분석에 있어서 매우 보편화된 분석 방법으로 기공의 크기나 정렬 구조 등을 알 수 있다.

본 연구에 사용된 실험 장치는 톨루엔은 (주)유니온에서 제조한 톨루엔(200ppm/Air)을 사용하여 총 유량 50mL를 mass flow controller로 조절하였다. 톨루엔의 응축을 막기 위해 외부로 노출 되어 있는 관의 길이를 최소화 하고 furnace의 온도는 촉매의 calcination 온도에 따라 최소 120°C에서 최대 420°C 까지 60°C 간격으로 설정하였고, 각 온도별로는 2시간씩 유지하도록 하였다. 반응기는 quartz reactor로 quartz wool 사이에 촉매를 채워 반응시키고 촉매의 양은 0.1g을 사용한다. 반응성을 확인하기 위해 반

용 전·후의 비를 분석하여 반응성의 정도와 전환율을 얻는다.

### 3. 결과 및 고찰

구리 산화물 촉매의 기공 부피, 기공크기, 표면적 분석 결과를 표 1에 나타내었다. 구리를 담지한 전후 표면적이 거의 일정함을 알 수 있다.

그림 1에서 보는 바와 같이 300°C 이하에서는 활성이 낮았으나 420°C에서 보면 구리를 담지한 촉매의 활성이 더 높음을 알 수 있다. 추후 다양한 구리 촉매상의 틀루엔 분해 반응 결과는 제시될 예정이다.

Table 1. BET surface area of various copper catalysts.

| Catalysts          | BET surface area( $m^2/g$ ) | Total pore volume( $cm^3/g$ ) |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Used HY            | 144.29                      | 0.0995                        |
| 0.1wt% Cu/Used HY  | 135.49                      | 0.0888                        |
| Used HZSM-5        | 148.12                      | 0.1734                        |
| 0.1wt% Used HZSM-5 | 143.84                      | 0.1653                        |

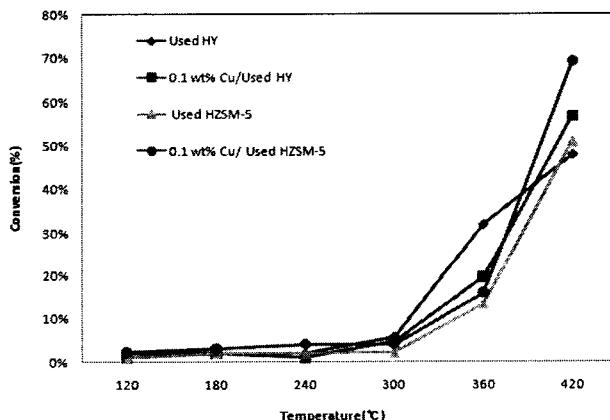


Fig. 1. Toluene conversion over various catalysts.

### 사사

이 논문은 2008년도 환경부 환경기술인력양성지원사업으로 지원되었습니다.

### 참고문헌

- 이혜영 (2006) Pd-Cu/USY 제올라이트 상에서 틀루엔 연소반응 연구, 한국화학공학회, 44, 404-409.  
Kim, S.C., and W.G. Shim (2007) Recycling the copper based spent catalyst for catalytic combustion of VOCs, Applied catalysis, 79, 149-156.  
Boximg, S. and W. Chunfei (2007) Pyrolysis of waste types with zeolite USY and ZSM-5 catalysts, Applied catalysis, 73, 150-157.