

3B5) 금속/FCC 폐촉매를 이용한 톨루엔 산화반응

Catalytic Oxidation of Toluene over Metal/FCC Used Catalysts

송민영 · 정세진 · 박영권 · 김신도 · 전종기¹⁾

서울시립대학교 환경공학과, ¹⁾공주대학교 화학공학화

1. 서 론

현재 사회적분위기는 건강과 환경에 대한 관심이 점점 높아져감에 따라 인간에게 직면되는 실내 공기의 질 및 악취에 대한 문제가 사회적으로 중대한 이슈화 되고 있다. 이러한 악취 성분 중에서 톨루엔은 자일렌, 메틸에틸케톤, 부티르아세테이트 등과 같이 악취방지법 시행에 의해 2008년 1월부터 악취물질로 지정되었으며 공장 안의 사업장일 경우 30ppm 이하, 그 외 기타지역 안의 사업장은 10ppm 이하의 배출 허용기준을 만족해야한다. 톨루엔은 또한 악취 유발과 함께 대기오염물질이며 발암성을 지닌 독성 화학 물질로서 광화학산화물의 전구물질이기도 하고 지구온난화의 원인물질이기도 하다. 따라서 이러한 허용 기준을 만족하기 위해서는 적절한 제어 기술을 적용해 제거해야 한다.

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℃ 이상의 고온에서 화합물을 분해한다(천태진 등, 2005). 그러나 1,000℃ 이상의 고온에서 반응할 경우, 질소산화물, 디벤조 퓨란 및 다이옥신과 같은 부산물이 생성되어 인체에 악영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 반면 촉매산화 반응은 VOCs를 CO₂와 H₂O로 전환시키는 기술로 에너지 사용관점과 장치 비용 면에서 가장 유용한 공정으로 평가 받고 있다(이혜영, 2006; 천태진 등, 2005).

한편 제올라이트 촉매는 다양한 화학산업공정에서 산촉매로 널리 이용되고 있으며, 성능도 매우 우수하다. 하지만 연간 20,000톤 FCC 폐촉매가 발생한다. 사용 후 발생하는 폐제올라이트 촉매는 산업폐기물로서 발생업체에서 보관, 처리하거나 폐기물 처리업체에 위탁하여 처리 하고 있다. 또한 폐제올라이트 촉매를 매립할 경우 제올라이트에 함유된 중금속이 용출되어 지하수 등을 오염시키는 문제를 야기할 수 있다. 이 때문에 사용 후 버려지는 폐제올라이트 촉매를 이용해 촉매로서 역할이 가능하다면 친환경적이며 촉매의 비용 또한 줄일 수 있다고 보여 진다. 따라서 본 연구에서는 폐제올라이트를 이용하여 악취물질의 산화반응에 적용할 수 있는 가능성을 알아보고자 하였다. 2008년에 새롭게 지정된 대표적 악취 물질인 톨루엔을 모델 반응 물질로 선정하였으며, 폐제올라이트 촉매에 활성도를 높이기 위해 다양한 전이 금속들을 담지 하여 톨루엔 산화반응을 수행하였다.

2. 연구 방법

본 논문에서는 S사의 석유화학공정에서 사용 후 버려지고 있는 폐제올라이트를 이용하였다. 또한 폐촉매의 활성을 높이기 위해 폐촉매에 incipient wetness method 로 다양한 전이금속을 담지 시켰다. 담지량은 5wt%로 고정하여 실험하였다.

폐제올라이트의 기공 부피, 기공크기, 표면적 등을 측정하기 위해서, 250℃에서 12시간 전처리 과정을 거쳐 77K에서 Micromeritics 사의 TriStar를 사용하여 질소 흡-탈착 등온 곡선을 얻어 이로부터 비표면적, 기공크기, 기공부피를 BET(Brunauer-Emmett-Teller)로 측정하였으며 합성된 박막의 기공구조와 결정성을 분석하기 위해서 Rigaku diffractometer(3kW, 30kV, 40mA)를 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)를 사용하여 총 유량 50mL를 mass flow controller로 조절하였다. furnace의 온도는 촉매의 calcination 온도에 따라 최

소 150℃에서 최대 400℃까지 50℃간격으로 설정하였고, 각 온도별로는 3시간씩 유지하도록 하였다. 반응기는 1/4 sus 316 반응기로 quartz wool 사이에 촉매를 채워 반응 시키고 촉매의 양은 0.1g을 사용한다. 반응성을 확인하기 위해 반응 전·후의 비를 분석하여 반응성의 정도와 전환율을 얻는다. 아래의 그림 1은 촉매의 산화 반응 실험을 위한 장치도이다.

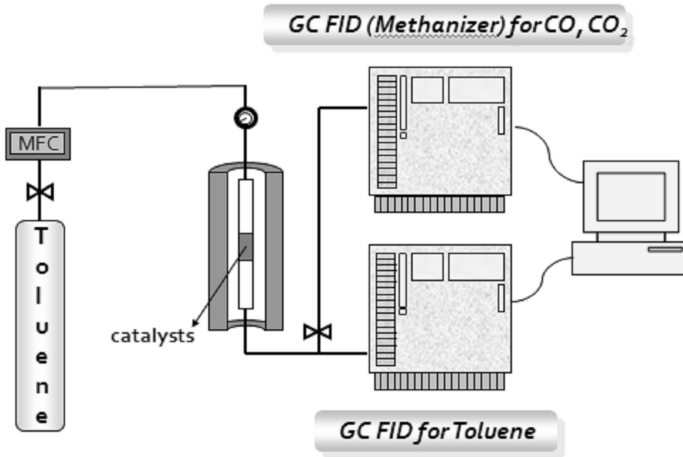


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 폐제올라이트에 다양한 전이금속을 담지하여 200ppm의 톨루엔에 대한 산화반응을 수행한 결과이다. 폐제올라이트 촉매에 다양한 전이금속을 담지 시켜 톨루엔 산화반응 활성을 비교 수행한 결과 5wt% Cu/ Used FCC 가 가장 높은 활성을 나타내었다.

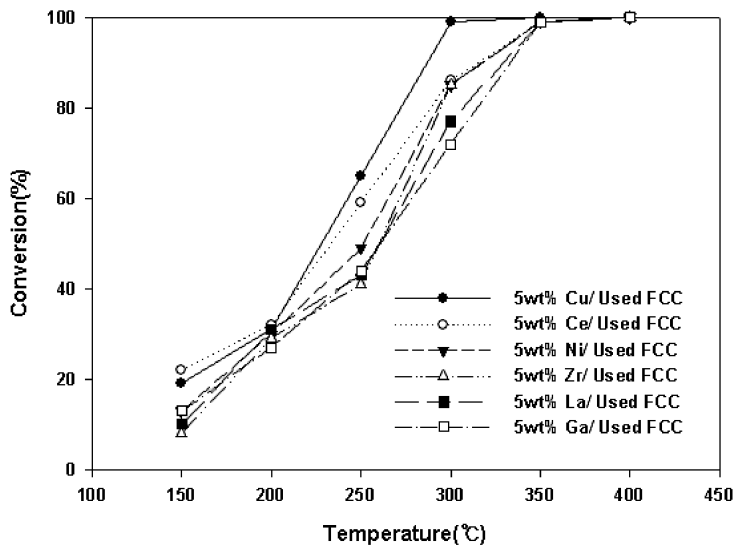


Fig. 2. Toluene conversion as a function of temperature on various catalysts.

사 사

이 논문은 2008년도 환경부 환경기술인력양성지원사업으로 지원되었습니다.

참 고 문 헌

- 이혜영 (2006) Pd-Cu/USY 제올라이트상에서 톨루엔 연소반응 연구, 한국화학공학회, 44, 404-409.
천태진, 김혜진, 최성우 (2005) 망간산화물에 의한 톨루엔 촉매 산화반응, 한국대기환경학회지, 21, 161-168.
Kim, S.C. and W.G. Shim (2007) Recycling the copper based spent catalyst for catalytic combustion of VOCs, Applied catalysis, 79, 149-156.