

PE15) 폐 산업용 금속산화물계 촉매상에서 벤젠의 촉매산화반응 Catalytic Oxidation of Benzene Over Spent Metal Oxide Based Catalysts

문주현 · 남승원 · 심왕근¹⁾ · 김상채

목포대학교 환경교육과, ¹⁾전남대학교 응용화학공학부

1. 서 론

우리나라에서 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: 이하 VOCs라 한다)은 1996년 대기환경보전법 시행령 제39조에 최초로 정의되었고, 그 후 2002년 대기환경보전법 제2조에서 '휘발성유기화합물 이라 함은 탄화수소류 중 석유화학제품·유기용제 그 밖의 물질로서 환경부장관이 관계 중앙행정기관의 장과 협의하여 고시하는 것'이라고 정의하였다. 현재 대기환경보전법에서 규제하고 있는 VOCs 물질은 2007년에 개정되었으며, BTX(Benzene, Toluene, Xylene)을 포함한 37종의 물질이 포함되어 있다. 또한 여수국가산업단지, 울산·미포 온산 산업단지와 같은 대기환경규제지역 및 대기보전특별대책지역에서는 VOCs 규제를 엄격하게 규제하고 있다. 산업현장에서 적용되고 있는 VOCs 처리 기술에는 크게 연소법과 회수법으로 나눌 수 있다. 이 가운데 직접연소방법은 연소시 많은 연료가 소모되어 경제성이 낮을 뿐만 아니라 NOx 배출량도 많은 단점이 있다. 한편 흡착제를 이용한 회수방법은 활성탄과 같은 흡착체의 교체 주기가 빈번하며 2차 오염물질을 유발시키는 문제점이 있다. 그리고 촉매연소법은 귀금속 및 금속산화물계열의 촉매를 이용하며, 직접연소법에 비해 비교적 낮은 온도(200~400°C)에서 반응이 일어나기 때문에 경제성이 높고, NOx 생성물도 적게 배출되는 장점이 있다(Kim, 2002; Horsley, 1993; Ruddy and Carroll, 1993). 이 연구에서는 산업현장에서 활성이 감소하여 폐기되고 있는 산업용 금속산화물계 폐 촉매가 VOCs 연소 촉매로 재활용할 수 있는지 그 가능성을 살펴보았으며, 또한 폐 촉매의 재생 방법에 따른 VOCs 처리 특성을 비교 고찰하여 최적 재생 방법을 제시하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 여수 국가산업단지에서 공정 목적 수율에 도달하지 못해 폐기된 촉매 가운데 Fe계 촉매와 Ni-Mo계 촉매를 대상 촉매로 선정하였다. 활성이 저하된 폐 촉매를 재생하기 위하여 황산(H₂SO₄) 및 질산(HNO₃) 수용액과 스팀을 각각 이용하였다. 산수용액을 이용한 재생 처리에는 마개가 달린 50 ml 플라스크에 0.1N 농도의 산수용액 30ml를 넣고 24시간 교반하였다. 그리고 스팀을 이용한 재생 처리에는 고압멸균기(조건: 온도 121°C, 압력 1.5atm(1.5498kgf/cm²))를 사용하여 15분간 전처리하였다. 금속산화물계 폐촉매와 이를 재생 처리한 촉매의 벤젠 반응 활성을 살펴보기 위하여 고정층 상압 유통식 반응장치를 사용하였다. 촉매연소 반응 실험에서 사용한 수소, 공기 그리고 purge 가스로 사용한 질소는 고순도 가스를 사용하였고, MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 유량을 조절하였으며 MFC 전후에 filter와 check valve를 설치하였다. 그리고 벤젠의 완전 산화 정도와 생성물의 조성 분석을 위하여 GC(GC-14A, Simaduz, Japan)와 데이터 분석시스템을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

폐 산업용 금속산화물계 촉매(Fe계 촉매 및 Ni-Mo계 촉매)와 이를 산수용액 및 스팀을 이용하여 전처리한 촉매의 벤젠에 대한 완전산화 반응 특성을 비교하기 위하여 반응온도 180~500°C, 촉매 충전량 1.0g, 벤젠 농도 1000ppm, 전체유속 100cc/min인 조건에서 반응 실험을 수행하였다. 먼저, 그림 1(a)에 나타낸 것처럼 Fe계 폐 촉매의 벤젠 전화율은 산수용액의 종류 및 스팀 처리에 따라 차이가 있음을 알 수 있었다. 전처리하지 않은 Fe계 폐 촉매는 440°C에서 100%의 전화율을 보였으나 0.1N의 황산(H₂SO₄) 수용액으로 전처리 한 경우에는 이보다 40°C 낮은 400°C에서 100% 전화율을 나타내 가장 우수한 활성 결과를 보여 주었다. 질산(HNO₃)수용액으로 처리한 촉매 또한 400°C에서 전화율 100%를 보였으나 황산

(H₂SO₄) 수용액 처리한 촉매 보다는 전체적으로 활성이 조금 낮게 나타났으며, 전처리를 하지 않은 Fe계 촉매와 반응활성은 유사한 경향을 보여 주었다. 그리고 고온 고압을 이용하여 스팀 처리한 촉매는 전처리 하지 않은 Fe계 폐 촉매보다 오히려 활성이 크게 저하 되었다. 전처리에 따른 벤젠 전환율 순서는 H₂SO₄ > Fe (Parent) ≥ HNO₃ > Steam 으로 나타났다. 이러한 실험결과는 산수용액을 이용한 전처리법 중 질산보다 산해기가 강한 황산이 활성이 저하된 Fe계 폐 촉매 표면 및 기공내부에 침적되어 있던 피독물을 더 효과적으로 제거하여 폐 촉매의 활성을 증진 시켜주기 때문인 것으로 판단되었다.

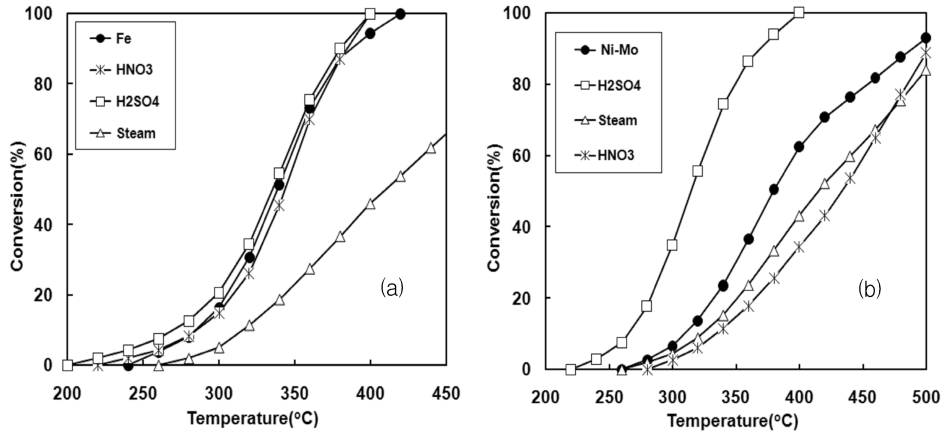


Fig. 1. Benzene conversion as a function of temperature over acid aqueous and steam pretreated spent metal oxide catalysts(a: Fe, b: Ni-Mo).

그림 1(b)에는 Ni-Mo계 폐 촉매와 이를 산수용액 및 스팀을 이용하여 전처리한 촉매에 대해 벤젠의 전환율을 비교하였다. Ni-Mo계 폐 촉매 또한 Fe계 폐 촉매와 마찬가지로 황산(H₂SO₄) 수용액을 이용하여 전처리한 촉매가 가장 좋은 반응 활성을 보여 주었다. 전처리 하지 않은 Ni-Mo계 촉매는 반응온도 500°C에서도 전환율이 100%에 도달하지 못했지만, 황산(H₂SO₄) 처리한 촉매의 경우에는 원촉매에 비해 100°C가 낮은 400 °C에서 100%의 전환율을 보여주었다. 그러나 Fe계 폐 촉매의 경우와는 다르게, 질산(NH₃)으로 전처리한 Ni-Mo계 촉매는 전처리 하지 않은 원촉매와 스팀 전처리한 촉매 보다 반응활성이 좋지 않았다. 각 전처리방법에 따른 벤젠 전환율 순서는 H₂SO₄ > Ni-Mo(Parent) > Steam > NHO₃이었다. 이러한 실험 결과로부터 Fe계 및 Ni-Mo계 폐 촉매 모두 VOCs 제거용 촉매로 활용할 수 있다는 것과 폐 촉매의 활성을 향상 시키는 방법으로는 산수용액 처리 방법 가운데 황산(H₂SO₄)을 이용한 전처리법이 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 지식경제부에서 시행한 생태산업구축사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

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(2002) 285-299.
- Ruddy, E.N. and L.A. Carroll (1993) Select the best VOC control strategy, Chem. Eng. Prog., 89, 28-35.