

## 폐 산업용 금속산화물계 촉매를 이용한 휘발성유기화합물의 제거

### Decomposition of Volatile Organic Compounds Using Regenerated Metal Oxide Catalysts

남 승 원 · 심 왕 근<sup>1)</sup> · 김 상 채\*

목포대학교 환경교육과, <sup>1)</sup>전남대학교 응용화학공학부

(2006년 4월 30일 접수, 2006년 6월 26일 채택)

Seung Won Nam, Wang Geun Shim<sup>1)</sup> and Sang Chai Kim\*

Department of Environmental Education, Mokpo National University

<sup>1)</sup>Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

(Received 30 April 2006, accepted 26 June 2006)

#### Abstract

Catalytic oxidation of benzene, toluene and xylene (BTX) using regenerated metal oxide catalysts (ZnO-CuO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CrO) were investigated in a fixed bed flow reactor to evaluate their feasibility for the purpose of removing volatile organic compounds (VOCs). Four kinds of pre-treatment methods such as gas (air and hydrogen), acid aqueous solution, alkali aqueous solution and cleaning agent were used to find out the optimal regeneration conditions. The physico-chemical properties of the used and regenerated catalysts were characterized by BET and TPR (Temperature Programmed Reduction). The used catalysts showed high conversion ratio and the catalytic ability of toluene oxidation was in the order of ZnO-CuO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiO > ZnO > CrO. We found that the acid aqueous pre-treatment (0.1 N HNO<sub>3</sub>) was the best way to enhance the catalytic activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In addition, air and hydrogen gas treatment were optimal for NiO and ZnO-CuO catalysts, respectively. Furthermore, the decomposition of BTX depends on the type of a catalyst and a gas molecule.

**Key words** : Catalytic oxidation, Pre-treatment, Regenerated metal oxide catalysts, VOCs

#### 1. 서 론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: 이하 VOCs라 한다)은 초휘발성유기화합물, 휘발성유기화합물 그리고 준휘발성유기화합물로 분류할 수

있으며, 여러 형태로 대기 중이나 수질 중에 존재하고, 돌연변이·발암 그리고 기형을 유발시키는 물질이다. 특히 다른 유해대기오염물질과 구분되는 VOCs의 가장 큰 특성은 대기 중에서 질소산화물의 존재 하에 하이드록시 라디칼(OH)과 연쇄반응에 관여하여 오존 생성을 포함한 광화학 반응을 일으키는 것으로, VOCs 규제를 대기질 관리 정책수단으로 이용하는 국가가 증가하고 있다. 1999년 유럽 및 북미

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)61-450-2781, E-mail : gikim@mokpo.ac.kr

35개 국가에서는 VOCs를 비롯한 대기오염물질 규제에 관한 의정서를 채택하여, 2010년까지 VOCs 배출량을 1990년 기준으로 40%를 줄이기로 하였다. 우리나라에서는 1999년부터 대기환경보전법 제8조 2항 규정에 의하여 대기환경 규제지역 내 (관리업종 : 석유화학 정제업, 자동차 제조업, 주유소, 자동차 정비업소, 세탁시설, 기타제조업 등 10개) VOCs를 규제토록 하고 있다(김명수, 2005; 환경부, 2004, 1999). 이와 같이 VOCs의 법적인 규제가 강화됨에 따라 배출사업장의 VOCs 처리 설비가 의무화되어 이에 대처하기 위한 기술개발이 시급하다.

현재 널리 이용되고 있는 대표적인 VOCs 제어 기술로는 직접 연소법, 흡착법, 생물여과법, 촉매연소법 등이 있다. 직접 연소법은 연료의 사용량이 많아 처리비용이 높으며 질소산화물이 많이 발생한다. 흡착법은 흡착질의 교체주기가 빈번하며 2차 오염물이 발생한다. 그리고 생물여과법은 운전비가 적고 NOx 생성이 없다는 장점이 있지만 설치면적이 크다. 이 중에서, 촉매 연소법은 비교적 낮은 농도의 VOCs 제거에 적합하며, 부분산화물의 생성량이 작고 낮은 반응온도(200~400°C)에서 운전이 가능하기 때문에 연간운전비가 적게 들어 경제적이다. 또한 적용규모 범위가 넓고 시스템이 체계적으로 구성되어 설비확장이 용이하며 폐열의 활용이 가능한 장점이 있다. 일반적으로 촉매 연소법에 사용되는 촉매는 보통 귀금속 촉매계, 귀금속과 금속산화물 혼합 촉매계 그리고 금속산화물 촉매계로 나뉘며, 이 중 금속산화물계 촉매는 주기율표에서 III B~II B 사이에 존재하는 물질로서 귀금속계 촉매보다 활성은 떨어지나 값이 저렴하여 경제적이고, 피독에 강한 내성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다(Everaert and Baeyens, 2004; Baek *et al.*, 2004; 서성규와 윤형선, 2004; 김상채와 서성규, 2002; Cordi *et al.*, 1997; USEPA, 1995; Ruddy and Carroll, 1993).

화학 관련공장의 많은 사업장에서는 각 공정 중 여러 종류의 촉매를 사용하고 있다. 사용되는 촉매는 일정시간 경과 후 원래의 활성이 완전하게 손실되지 않더라도 공정의 목적수율에 도달하지 못하여 활성이 감소되면 일반폐기물로 분류되어 폐기하고 있다. 이렇게 폐기된 촉매는 VOCs제거에 효과적인 것으로 알려져 있으며, 우리나라는 연간 2,000톤, 여수 산단 내에서는 연간 272톤의 많은 양이 발생하고 있

다. VOCs의 촉매 연소반응은 완전산화 반응으로써 선택도에 대한 민감도가 낮아 촉매의 상태에 따라서 크게 차이가 나지 않는 반응이므로 폐기된 촉매가 원래의 공정에서 선택도가 떨어졌다 하더라도 VOCs 처리에서는 95% 이상의 효율을 기대할 수 있다. 그러므로 폐기된 촉매를 재생하여 VOCs 처리를 위한 촉매연소공정에 활용한다면 환경적, 경제적 측면에서 크게 유익할 것이 예상되므로 이에 대한 연구가 절실하게 필요하다(Trimm, 2001).

따라서 이 연구에서는 석유화학공업에서 활성의 감소로 인해 폐기된 5종류의 산업용 금속산화물계 촉매 (ZnO-CuO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CrO)를 이용하여 폐 촉매의 재생 방법(공기, 수소, 산·염기수용액 그리고 세정액)에 따른 VOCs (BTX) 제거효과를 비교 검토한 후, 각 폐 촉매의 최적 재생방법을 도출하였다. 또한 폐 촉매와 재생 처리한 촉매의 표면 및 구조적 특성은 BET (Brunauer-Emmett-Teller)와 TPR (Temperature Programmed Reduction)에 의한 기기분석을 통하여 조사하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 촉매 및 촉매의 전처리 방법

촉매는 여수 석유화학공업단지에서 공정의 목적수율에 도달하지 못하여 폐기된 산업용 금속산화물 (ZnO-CuO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CrO)계 촉매로, 표 1에 각 폐 촉매의 기본 특성을 정리하였다. 이 실험에서는 폐 산업용 촉매를 재생시키기 위하여 400°C에서 공기와 수소 전처리를 실시하였다. 공기를 이용하여 전처리 할 경우에는 폐 산업용 촉매를 반응기에 충전한 후 400°C에서 50 cc/min의 유속으로 1시간 동안 처리를 하였으며, 또한 수소를 이용하여 전처리 할 경우에도 폐 촉매를 400°C에서 50 cc/min의 유속

Table 1. The basic properties of used metal oxide catalysts.

Catalyst	Shape	Size (mm)	Color
ZnO-CuO	Monolith	6×3	Black
NiO	Monolith	14×18	Light gray
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monolith	10×4	Black
ZnO	Monolith	10×4	Dark brown
CrO	Monolith	24×18	Dark pink

으로 1시간 동안 처리를 한 후 질소를 보내면서 반응온도까지 냉각시켰다. 또한 산 및 염기 처리한 촉매를 제조하기 위하여 0.1 N 농도의 HNO<sub>3</sub>와 KOH 수용액을 제조하였다. 이렇게 제조한 산 및 염기 수용액 30 mL를 폐 산업용 촉매와 함께 마개가 달린 50 mL 시험관에 넣고 shaker (KMC-8480SF, Vision Scientific Co., Korea)의 속도를 150 RPM으로 하여 12시간 동안 처리하였다. 산·염기 처리된 폐 촉매는 탈이온수로 pH 7이 될 때까지 세척하고 120°C의 건조기 (MOV-212, SANYO Electric Co., Japan)에서 하루 동안 건조하였다. 또한 세정효과를 살펴보기 위하여 헥산 용액 30 mL를 폐 산업용 촉매와 함께 삼각 플라스크에 넣고, 25°C에서 shaker의 속도를 150 RPM으로 하여 12시간 동안 처리한 후 100°C의 건조기에서 하루 동안 건조하여 사용하였다.

2.2 실험장치 및 방법

폐 촉매와 전처리 방법에 따른 VOCs의 촉매 활성을 살펴보기 위해 그림 1과 같은 고정층 상압 유통식 반응 장치를 이용하였다. 실험에서 사용한 공기, 수소 그리고 purge 가스로 사용한 질소는 고순도 가스를 사용하였고, 유량조절기 (UNIT CO. LTD)로 유량을 조절하였으며 유량조절기 전후에 filter와 check valve를 설치하였다. 실험에 사용한 Toluene (Fisher

chemical), Benzene (Fisher chemical) 그리고 Xylene (Fisher chemical)은 저온항온조 (Fisher Scientific, USA) 내에 설치된 증발관을 통하여 공기에 의한 동반 증발로 반응기에 공급되도록 하였다. 반응물인 VOCs의 농도는 항온조의 온도 변화와 공기 회석관을 설치하여 조절하였으며, VOCs의 흡착을 방지하기 위하여 회석관을 80~90°C로 가열하였다. 반응기는 고정층 반응기로 내경이 1.2 cm, 길이 35 cm인 Y 자형의 석영관을 이용하였으며, Rasching ring의 석영층 상에 1.0 g의 촉매를 충전하였다. 반응온도는 촉매층의 중심부에 설치된 열전대 (chromel-alumel)와 PID 온도 조절기를 이용하여 120~600°C의 범위에서 조절하였다. 증발관에서 G.C (Gas chromatograph)에 이르는 각 연결관은 반응물과 생성물의 응축을 방지하기 위하여 열선으로 감아 120°C를 유지하였으며, 반응물과 생성물의 분석은 5% bentone-34, 5% DNP/simalite (60~80 mesh, Φ 3 mm × 3 m)와 Porapak Q (50~80 mesh, Φ mm × 3 m) 및 Molecular sieve 5A (60~80 mesh, Φ 3 mm × 3 m)의 분석 컬럼을 장착한 Gas Chromatograph (G.C-14A, Shimadzu, Japan)와 data 분석시스템을 이용하였다.

폐 촉매와 전처리에 따른 촉매의 특성은 TPR (ChemBET 3000 TPR/TPD, USA) 그리고 비표면적은 질소 흡-탈착을 이용한 부피 흡착량 측정장치 (ASAP

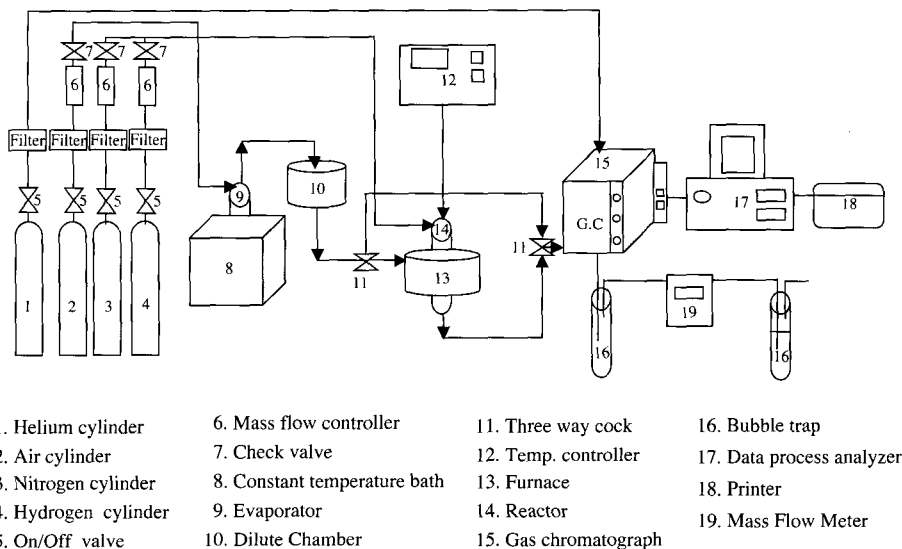


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

2020, Micromeritics, USA)로 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

폐 산업용 금속산화물계 촉매와 이를 전처리한 촉매에 의한 휘발성유기화합물인 톨루엔, 벤젠 그리고 자일렌의 완전산화 반응에 대한 촉매 활성을 비교하기 위하여 반응온도 200~500°C, 촉매의 충전량은 1.0 g, VOCs 농도 1,000 ppm 그리고 전체 유속 100 cc/min의 조건에서 실험을 실시하였으며, VOCs의 전화율(X)는 다음의 정의를 이용하여 정리하였다.

$$\text{Conversion (X)} = \frac{\text{반응한 VOCs의 몰수}}{\text{공급한 VOCs의 몰수}} \times 100 (\%)$$

#### 3.1 폐 금속산화물계 촉매의 반응성

폐 촉매와 이를 전처리한 촉매의 활성을 살펴보기 위한 실험을 실시하기 전에 반응기에 촉매를 충전시키지 않고 석영 반응기와 Rasching ring 그리고 석영솜만을 채운 상태에서 blank 실험을 실시하여, 열분해 반응에 의한 균일계 반응과 석영솜에 의한 불균일계 반응의 영향을 살펴보았다. Blank 실험결과, 이 연구의 주요 반응온도범위인 120~600°C에서는 전혀 반응이 일어나지 않았다. 따라서 반응기와 Rasching ring 그리고 석영솜의 반응성의 영향은 배제할 수 있었다.

그림 2는 5종류의 폐 산업용 금속산화물계 촉매를 전처리 하지 않은 상태에서 수행 한 톨루엔의 전화율을 반응온도 220~500°C 범위에서 나타낸 것이다. 실험한 모든 촉매계에서 CO<sub>2</sub>와 물만 생성되었으며, 다른 부생성물은 관찰되지 않았다. 먼저 ZnO와 CrO 촉매는 반응온도 500°C에서 10% 이하의 전화율로 활성을 거의 나타내지 않았으며, NiO 촉매는 500°C에서 82.5%의 전화율을 나타내었다. 그리고 ZnO-CuO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 각각 300°C와 440°C의 온도에서 100% 전화율을 나타내었다. 각 금속산화물계 폐 촉매에 따른 톨루엔 전화율 순서는 ZnO-CuO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiO > ZnO > CrO으로 나타났다. Zn계 촉매는 활성이 좋지 않은 것으로 알려져 있으나, 이 연구 결과에서는 Zn-Cu 혼합 촉매가 활성이 가장 좋은 것으로 나타난 것으로 보아, 혼합 촉매의 경우 서로 촉

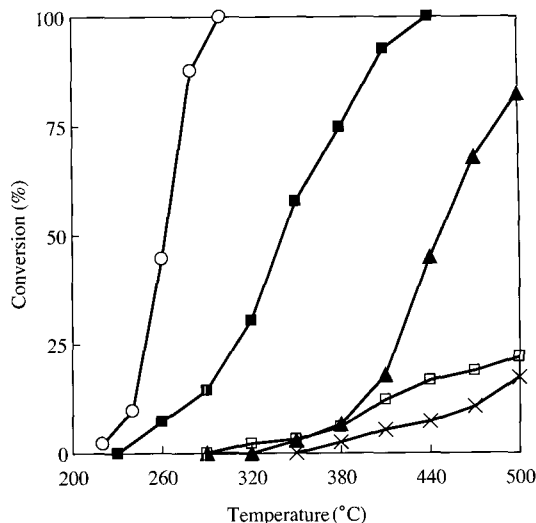


Fig. 2. Toluene conversion as a function of temperature over different used metal oxide catalysts. Reaction condition: catalyst weight 1.0 g, toluene concentration 1,000 ppm, total flow rate 100 cc/min. ○ ZnO-CuO, ■ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲ NiO, □ ZnO, × CrO

매 활성에 상승 효과를 주는 것으로 판단되었다. 또한 귀금속계열 촉매의 VOCs 반응 범위가 150~300°C인 것을 감안하면, 금속 산화물계 촉매 가운데 Cu가 첨가된 ZnO-CuO 촉매는 귀금속계열의 촉매를 대체할 수 있을 만큼의 우수한 촉매 반응 활성을 보여 주었다. 그리고 다른 금속산화물계 촉매도 활성이 감소되어 폐기되었지만, 촉매의 활성이 완전히 소실된 것은 아님을 보여 주었다. 따라서 이 실험 결과는 폐 금속산화물계 촉매를 VOCs 제어 공정에 충분히 활용할 수 있음을 보여 주는 것이라 할 수 있었다. 그리고 표 2에는 폐 금속산화물계 촉매의 BET 비표면적을 나타내었다. 표에 나타난 것처럼 실험에서 사용한 폐 촉매의 비표면적 범위는 3~67 m<sup>2</sup>/g이었으며, 비표면적과 톨루엔 전화율과는 상관관계가 없었다. 본 연구에서는 이상의 결과를 바탕으로 ZnO-CuO, NiO 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 촉매를 중심으로 전처리 효과를 고찰하였다.

#### 3.2 공기 그리고 수소 전처리의 영향

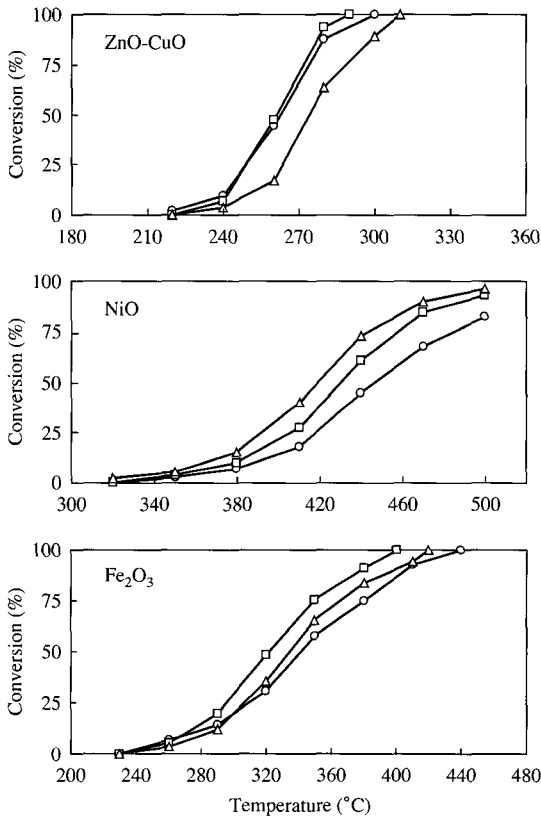
그림 3에 ZnO-CuO, NiO 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3가지 폐 산업용 촉매를 전처리 하지 않은 경우와 전처리

**Table 2. BET specific surface area of used catalysts.**

Catalyst	BET surface (m <sup>2</sup> /g)
ZnO-CuO	18.3
NiO	67.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.6
ZnO	16.3
CrO	3.1

**Table 3. BET specific surface area of regenerated catalysts.**

Catalyst	Pretreatment	BET surface (m <sup>2</sup> /g)
ZnO-CuO	400°C Air	18.7
	400°C H <sub>2</sub>	18.4
	0.1 N-HNO <sub>3</sub>	19.3
	0.1 N-KOH	21.9
	Hexane	19.8
NiO	400°C Air	71.2
	400°C H <sub>2</sub>	73.4
	0.1 N-HNO <sub>3</sub>	114.6
	0.1 N-KOH	89.5
	Hexane	74.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400°C Air	16.2
	400°C H <sub>2</sub>	15.9
	0.1 N-HNO <sub>3</sub>	17.8
	0.1 N-KOH	17.0
	Hexane	16.8



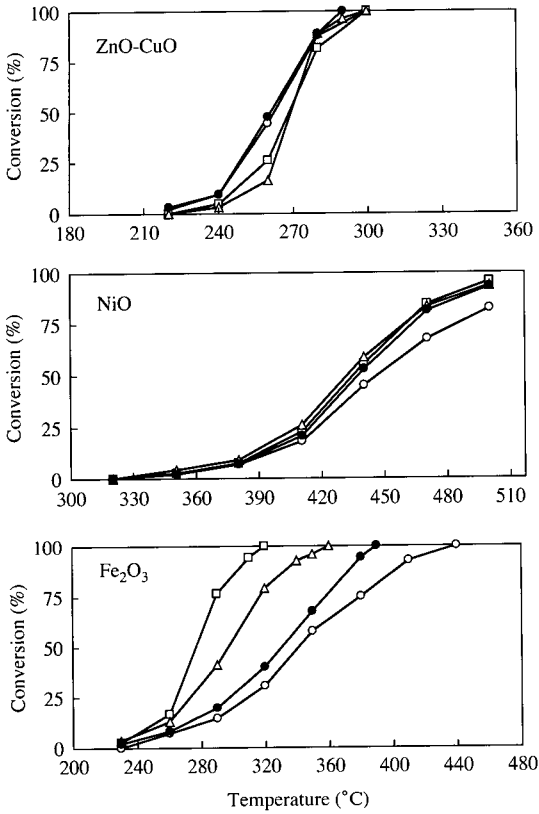
**Fig. 3. Toluene conversion as a function of temperature over air and hydrogen regenerated metal oxide catalysts. Reaction condition: catalyst weight 1.0 g, toluene concentration 1,000 ppm, total flow rate 100 cc/min. ○ Parent, □ Air 400°C, △ H<sub>2</sub> 400°C**

온도 400°C에서 공기 그리고 수소 처리한 경우의 톨루엔 전환율을 반응온도 220~500°C 범위에서 나타내었다. 전처리하지 않은 ZnO-CuO 폐 촉매는 반응온도 280°C에서 87.7%의 전환율을 나타내었으며, 400°C의 온도에서 공기 그리고 수소 전처리한 경우에는 각각 93.7, 63.7%의 전환율을 보여주었다. 공기

와 수소를 이용해 전처리한 Pt계 폐 촉매와의 반응 활성 결과와는 달리(김상재와 서성규, 2002), 수소로 전처리한 폐 촉매의 활성은 크게 감소하였으며, 공기로 전처리 한 경우 폐 촉매 활성은 좋아지기는 하지만 그 영향은 크지 않았다. NiO 폐 촉매상에서 톨루엔의 전환율은 반응온도 440°C에서 45%의 전환율을 보여주었으며, 공기와 수소로 전처리한 촉매는 각각 60.8, 73.1%의 전환율을 나타내었다. 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 폐 촉매의 경우 전처리 하지 않은 촉매는 반응온도 440°C에서 100% 전환율을 기록한 반면, 공기와 수소로 전한 촉매는 각각 400°C와 420°C에서 100% 전환율을 보여주었다. NiO계 촉매와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 촉매의 경우에는 ZnO-CuO계 촉매의 전처리 실험 결과와는 다르게, 수소 및 공기 전처리 방법 모두 폐 촉매의 활성 향상에 크게 도움을 주었다. 표 3에는 각 폐 촉매와 공기와 수소 전처리를 한 촉매의 BET 비표면적 측정 결과를 나타내었다. 전처리를 경험한 폐 촉매의 비표면적 변화는 크지 않았지만 상대적으로 증가하였으며, 톨루엔 전환율 순서와 일치하는 경향을 보여주었다.

**3. 3 산, 염기 그리고 세정액 전처리의 영향**

그림 4에 ZnO-CuO, NiO 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3가지 폐 산업용 촉매를 0.1 N HNO<sub>3</sub> 산 수용액, 0.1 N KOH 염기 수용액 그리고 헥산 세정액을 이용하여 처리한 경우의 톨루엔 전환율을 반응온도 200~500°C 범위



**Fig. 4. Toluene conversion as a function of temperature over acid aqueous, alkali aqueous, and cleaning agent regenerated metal oxide catalysts. Reaction condition: catalyst weight 1.0 g, toluene concentration 1,000 ppm, total flow rate 100 cc/min. ○ Parent □ HNO<sub>3</sub>, △ KOH, ● Hexane**

에서 나타내었다. ZnO-CuO 폐 촉매는 전처리 하지 않은 경우 220°C에서 HNO<sub>3</sub>, KOH 그리고 헥산으로 처리한 촉매는 20°C 높은 240°C에서 산화반응을 시작하였다. 전처리에 따른 톨루엔 전화율 순서는 Hexane > ZnO-CuO > HNO<sub>3</sub> > KOH로 나타났다. 헥산 세정액을 이용한 처리만이 폐 촉매의 활성을 향상시켰지만 그 차이는 크지 않았으며, 산 및 염기 수용액을 이용한 전처리는 오히려 촉매의 활성을 크게 감소시켰다. NiO 폐 촉매는 산, 염기 그리고 세정액을 이용한 전처리 방법 모두 촉매의 반응 활성이 증가하였음을 알 수 있었다. 반응 온도 440°C에서 각 처리 방법에 따른 전화율은 전처리하지 않은 NiO 폐 촉매는 44.9%, HNO<sub>3</sub>, 처리한 폐 촉매는 55.8% 그리

고 KOH, Hexane처리한 촉매는 각각 58.9, 53.1%의 전화율을 보여 주었으며, 각 처리방법에 따른 전화율 순서는 KOH > HNO<sub>3</sub> > Hexane > NiO이었다. 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 폐 촉매의 경우 반응 온도 320°C에서의 각 처리 방법에 따른 전화율 순서를 살펴보면 HNO<sub>3</sub> (100%) > KOH (79.1%) > Hexane (40.1%) > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30.6%)이었다. 이 결과에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 폐 촉매의 경우 440°C의 반응온도에서 100% 전화율을 나타냈으나, HNO<sub>3</sub> 수용액으로 전처리한 경우 120°C 낮은 320°C의 반응 온도에서 100% 전화율을 보여주었다. 또한 염기 수용액 그리고 헥산 세정액으로 전처리한 촉매는 모두 반응온도 390°C 이하에서 100% 전화율을 나타냈다. 따라서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 폐 촉매는 산 수용액, 염기 수용액 그리고 헥산 세정액을 이용하여 재생처리한 후 VOCs 제거 공정에 활용한다면, 높은 에너지 비용을 줄일 수 있을 것으로 판단되었다. 이렇게 전처리한 촉매의 BET 비표면적 결과를 표 3에 공기와 수소 전처리를 한 촉매의 BET 비표면적 측정 결과와 함께 정리 하였다. BET 비표면적 측정 결과 전처리한 폐 촉매는 BET 비표면적이 증가하였으며, 이는 폐 촉매의 표면과 기공에 쌓여있던 각종 피독 물질이 제거되었음을 보여주는 것이었다. 또한 가스 전처리 결과와 동일하게 톨루엔 전화율 순서는 BET 비표면적 크기 순서와 일치하는 경향을 보여주었다.

산화반응에 특별한 활성을 보이는 금속 산화물 촉매에서, 금속 산화물의 산소가 가장 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 산소를 매개로 하는 금속 산화물 표면의 산화-환원 특성을 이해하는데 있어 TPR 측정은 매우 유용한 결과를 제공한다 (Afzal *et al.*, 2000; Kim and Kim, 1999). 실험에 사용한 폐 촉매 가운데 전처리를 수행하여 촉매 활성이 가장 크게 향상된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대한 TPR 분석을 실시하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 전처리 하지 않은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 폐 촉매의 경우 260°C 부근에서 주피크를 보이며, 산 및 염기성 수용액 그리고 헥산 세정액으로 전처리한 폐 촉매의 경우 환원과정의 피크가 250°C 부근에서 1개에서 2개의 피크(HNO<sub>3</sub>=217°C · 253°C, KOH=247°C · 267°C, Hexane=257°C · 267°C)로 나누어지는 것을 볼 수 있었다. 산 및 염기성 수용액으로 전처리한 폐 촉매는 전처리하지 않은 폐 촉매에 비하여 환원이 시작되는 온도가 약 10°C 정도 낮았으며, 헥산 세정액으로 전처리한 경우 약

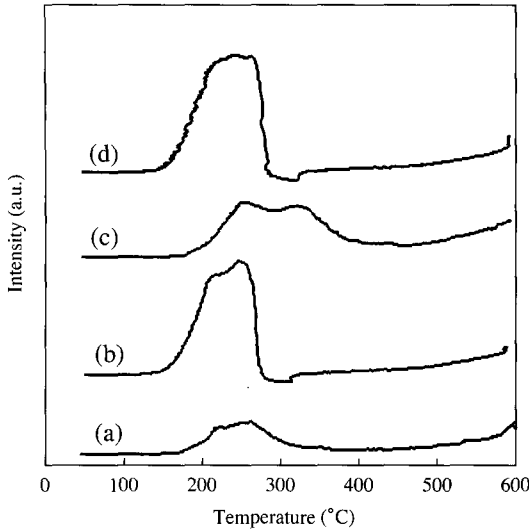


Fig. 5. TPR profiles measured for different pretreated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. (a) Parent, (b) HNO<sub>3</sub>, (c) Hexane, (d) KOH

50°C 높은 온도에서 환원이 시작되었다. TPR 피크의 면적은 금속산화물의 존재량을 나타내는데, 전처리한 경우의 피크면적이 크게 증가했음을 볼 수 있었으며, 피크의 면적과 전화를 결과와 일관성이 있는 것으로 나타났다.

### 3. 4 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 반응성 비교

금속 산화물계 폐 산업용 촉매의 최적의 재생 조건을 찾기 위해 다양한 전처리 방법을 적용하여 톨루엔 산화반응을 실시하였으며, 이 결과를 바탕으로 벤젠과 자일렌에 대한 반응성을 조사하였다. 그림 6 에는 톨루엔 산화반응 실험에서 결정된 최적의 전처리 조건을 이용하여 전처리한 각각의 촉매 (ZnO-CuO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 대하여 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 반응성 실험 결과를 나타내었다. 그리고 각 촉매의 최적의 전처리 조건과 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 각 촉매별 반응활성 순서는 표 4에 정리하였다. 먼저, ZnO-CuO 폐 촉매는 400°C 공기 전처리, NiO 폐 촉매는 400°C 수소 전처리 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 0.1 N HNO<sub>3</sub> 수용액을 이용한 전처리법이 가장 우수한 재생 조건이었다. 그림 6에 나타낸 것과 같이 BTX의 반응활성 실험 결과를 살펴보면, ZnO-CuO

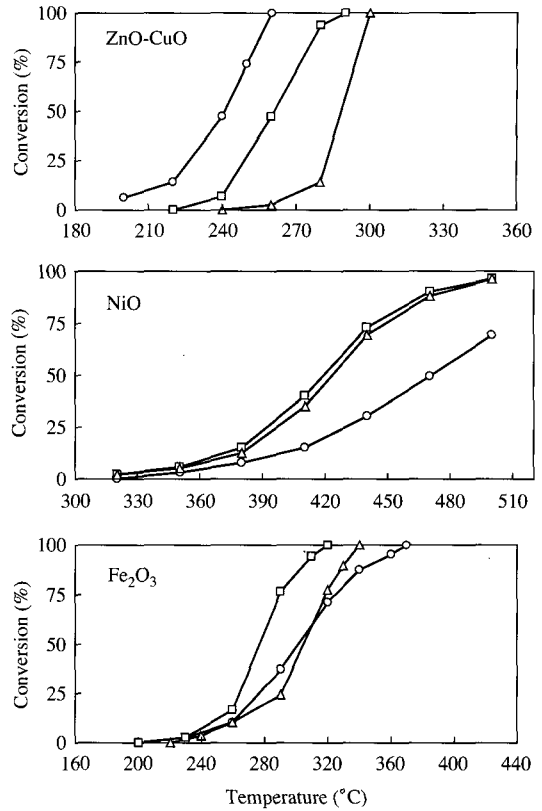


Fig. 6. BTX conversion as a function of temperature over used metal oxide catalysts regenerated at different optimal conditions. Reaction condition: catalyst weight 1.0 g, toluene concentration 1,000 ppm, total flow rate 100 cc/min. ○ Benzene, □ Toluene, △ Xylene

Table 4. Comparison of BTX conversion over regenerated metal oxide catalysts.

Sample	Conditions	Order of reaction
ZnO-CuO	400°C Air	Benzene > Toluene > Xylene
NiO	400°C H <sub>2</sub>	Toluene > Benzene > Xylene
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1 N-HNO <sub>3</sub>	Toluene > Benzene > Xylene (Conversion < 50%)
		Toluene > Xylene > Benzene (Conversion > 50%)

촉매의 경우 반응온도 260°C에서 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 전화율은 각각 100, 47.6% 그리고 2.6% 이었으며, 반응물에 따른 활성 순서는 벤젠 > 톨루엔

>자일렌이었다. NiO 촉매는 반응온도 440°C에서 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 전화율은 각각 30.1, 73.1% 그리고 69.3%이었으며, 톨루엔과 자일렌의 반응활성이 벤젠에 비해 좋았다 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 폐 촉매의 경우에는 전화율이 50%에 도달할 때까지는 반응물에 따른 활성 순서가 NiO 촉매와 동일한 톨루엔>벤젠>자일렌의 순서로 나타났으나, 전화율이 50%를 넘어서면 벤젠과 자일렌의 활성 순서가 역전되는 현상을 볼 수 있었다. Barresi와 Baldi (1994), Chu와 Windawi (1996) 그리고 김상채와 서성규 (2002)는 Pt 계 촉매의 경우에는 메틸그룹이 있는 방향족 화합물인 톨루엔과 자일렌이 벤젠보다 산화하기 어렵다고 보고하였으며, Becker와 Forster (1998), Kim (2002) 그리고 Wang *et al.* (2006)은 팔라듐과 Cu계 촉매상에서 이온화 포텐셜 에너지 값이 작은 톨루엔과 자일렌이 벤젠보다 반응활성이 높다고 주장하였다. 그러나 이 연구에서 보여준 반응활성 순서는 문헌에 알려진 경향과 일치 않았다. 따라서 금속산화물계 촉매의 BTX 반응활성은 반응물의 물리화학적 특성 보다는 각 촉매 계에 따른 촉매의 특성이 반응활성에 더 큰 영향을 주는 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

이 연구에서는 산업 현장에서 활성이 저하되어 폐기된 폐 산업용 촉매를 소규모 VOCs 발생 사업장의 VOCs 처리에 재활용하기 위하여 촉매의 안정성이 우수한 것으로 알려진 금속산화물 촉매 가운데 ZnO-CuO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CrO계 촉매를 모델 촉매로 선정하여 최적의 재생 조건 및 물리화학적 특성을 조사하고, 이들의 VOCs 연소 활성을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 폐 산업용 촉매의 VOCs 완전연소 촉매로서의 적용 가능성을 검토하기 위하여 전처리를 하지 않고 실험한 반응활성 결과는 폐 산업용 금속산화물 촉매가 VOCs 처리 공정에 충분히 이용될 수 있음을 보여주었으며, 각 금속산화물계 폐 촉매에 따른 톨루엔 전화율 순서는 ZnO-CuO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiO > ZnO > CrO으로 나타났다.

2. 각 폐 촉매별 최적조건은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 폐 촉매의 경우 0.1 N HNO<sub>3</sub> 수용액 전처리법이 가장 우수한 활성을

보여주었으며, NiO와 ZnO-CuO 폐 촉매는 각각 가스 처리법인 공기와 수소를 이용한 전처리법이 좋은 활성을 보여주었다.

3. 최적 재생 처리 조건에서 전처리한 촉매의 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 반응활성 결과를 살펴보면, ZnO-CuO 촉매는 벤젠의 활성이 가장 좋았으며, NiO 촉매는 이온화 포텐셜 값이 상대적으로 작은 톨루엔의 반응성이 벤젠보다 좋았다. 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 어느 특정한 전화율에 도달하면 벤젠과 자일렌의 반응성 순서가 서로 역전되는 현상을 보여주었다. 이러한 결과로부터 BTX계 VOCs의 반응활성은 각 금속산화물계 촉매에 따른 촉매의 고유 특성에 의해 좌우되는 것으로 판단되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 김명수 (2005) 유럽의 연소공정에 의한 폐VOC (휘발성유기 화합물) 처리기술 1, 환경기술정보, 28, 9-13.
- 김상채, 서성규 (2002) 폐 산업용 촉매를 이용한 휘발성유기 화합물의 제거-Pt 계촉매의 전처리효과, 한국대기환경학회지, 18(3), 205-212.
- 서성규, 윤형선 (2004) 구리 프탈로시아닌 촉매의 VOCs 산화 특성, 한국대기환경학회지, 20(4), 515-521.
- 환경부 (1999) 고시 제1999-45호
- 환경부 (2004) 환경백서.
- Afzal, M., G. Yasmeeen, M. Saleem, and J. Afzal (2000) Temperature programmed reduction of metal-exchanged zeolite-A Catalysts. *J. Therm. Anal and Calori.* 62, 277-284.
- Baek, S.W., J.R. Kim, and S.K. Ihm (2004) Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites. *Catal Today*, 93-95, 575-581.
- Barresi, A.A. and G. Baldi (1994) Deep catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures: reciprocal inhibition effects and kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2964-2974.
- Becker, L. and H. Forster (1998) Oxidative decomposition of



- benzene and its methyl derivatives catalyzed by copper and palladium ion-exchanged Y-type zeolites, *Appl. Catal B: Environ*, 17, 43-49.
- Chu, W. and H. Windawi (1996) Control VOCs via catalytic-oxidation, *Chem. Eng. Prog*, 92, 37-43.
- Cordi, E.M., P.J. O'Neill, and J.L. Falconer (1997) Transient oxidation of volatile organic compounds on a CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Appl. Catal. B: Environmental* 14, 23-36.
- Everaert, K. and J. Baeyens (2004) Catalytic combustion of volatile organic compounds, *J. Hazard Material*, B109, 113-139.
- Kim, H.Y. and H.I. Kim (1999) Redox property of transition metal oxides in catalytic oxidation, *J. Korean. Ind. Chem*, 10, 1161-1168.
- Kim, S.C. (2002) The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. *J. Hazard Material*, B91, 285-299.
- Ruddy, E.N. and L.A. Carroll (1993) Select the best VOC control strategy. *Chem. Eng. Prog*. 89, 28-35.
- Trimm, D.L. (2001) The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts, *Appl. Catal. A: General*, 212, 153-160.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1995) Survey of Control Techniques for Low Concentration Organic Vapor Gas Streams, EPA-456/R-95-003.
- Wang, C.H., S.S. Lin, C.L. Chen, and H.S. Weng (2006) Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons, *Chemosphere*, in press.