

재자원화기술

## 폐제올라이트 촉매를 이용한 톨루엔 산화반응

송민영, 박영권,\* 박성훈,† 전중기,†\* 고영수,‡ 정경열,‡ 임진형,‡\* 손정민\*‡

서울시립대학교 환경공학부  
130-743 서울시 동대문구 전농동 90

†순천대학교 토목환경공학부  
540-742 전남 순천시 중앙로 413

‡공주대학교 화학공학부, ‡신소재공학부  
34-701 충남 공주시 신관동 182번지

\*전북대학교 자원에너지공학과  
516-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14번지

(2008년 8월 26일 접수; 2008년 9월 24일 수정본 접수; 2008년 10월 16일 채택)

## Toluene Oxidation over Spent Zeolite Catalyst

Min-Young Song, Young-Kwon Park,\* Sung Hoon Park,† Jong-Ki Jeon,†\*  
Young Soo Ko,† Kyeong Youl Jung,† Jin-Heong Yim,‡ Jung Min Sohn\*‡

Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul  
90 Jeonnon-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea

†School of Civil & Environmental Engineering, Suncheon National University  
413 Jungangno, Suncheon, Jeollanam-do 540-742, Korea

‡Department of Chemical Engineering and ‡Division of Advanced Materials,  
Kongju National University  
182 Shingwan-dong, Gongju, Chungcheongnam-do 314-701, Korea

\*Department of Mineral Resources & Energy Engineering, Chonbuk National University  
664-14 deokjin-dong, deokjin-gu, Jeonju, Jeollabuk-do 561-756, Korea

(Received for review August 26, 2008; Revision received September 24, 2008; Accepted October 16, 2008)

## 요 약

본 연구에서는, 촉매 약취 제거 반응에서 폐제올라이트 촉매를 담체로 재사용할 수 있는지를 알아보려고 하였다. 약취 분해의 모델 반응을 위하여 톨루엔을 반응 물질로 선정하였다. 폐 HZSM-5와 폐 FCC 촉매에 구리를 10 wt% 담지 시켜, 활성을 비교하였다. 그 결과, Cu/폐 FCC 촉매보다 Cu/폐 HZSM-5가 더 높은 활성을 나타내었다. 이는 폐 HZSM-5가 폐 FCC 촉매보다 표면적이 더 크고, Cu를 담지한 촉매에서도 더 큰 표면적을 나타낸 것에 기인한 것으로 여겨진다. 이러한 결과들은 폐 HZSM-5가 톨루엔 제거에 값싼 촉매로 이용될 수 있음을 보여준다.

주제어 : 촉매 산화, 톨루엔, 폐촉매, Cu/폐 FCC, Cu/폐 HZSM-5

**Abstract** : In this work, the feasibility of spent zeolite catalyst for reusing as a support was investigated in catalytic odor removal reaction. As a model reaction for odor removal, toluene was selected as a reactant. 10 wt% Cu was impregnated on spent HZSM-5 catalyst and spent FCC catalyst. The catalytic activity of the spent

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail : catalica@uos.ac.kr or jkjeon@kongju.ac.kr

HZSM-5 was higher than that of spent FCC catalyst in toluene oxidation. This was due to the fact that the surface area of spent HZSM-5 was higher than that of spent FCC catalyst. These results may suggest that spent HZSM-5 can be reused as a cheap catalyst for toluene removal.

**Key words** :Catalytic oxidation, Toluene, Spent catalyst, Cu/spent FCC, Cu/spent HZSM-5

### 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. 사회구조가 변화함에 따라서 실내 및 자동차에서 생활하는 시간이 늘어남에 따라 실내 환경이 인간에게 미치는 영향 또한 커지고 있다. 사무실 등을 포함하는 인간생활 환경이나 산업시설내의 공기 오염물질은 입자상과 기체상으로 존재하고 있다. 입자상의 오염물질은 제거기술의 발달로 매년 줄어드는 추세에 있지만 가스 성분상의 오염물질은 증가하는 추세에 있다.

이러한 악취 성분 중에서 톨루엔은 자일렌, 메틸에틸케톤, 뷰틸아세테이트 등과 같이 악취방지법 시행에 의해 2008년 1월부터 악취물질로 지정되었으며 공장 안의 사업장일 경우 30 ppm (v/v) 이하, 그 외 기타지역 안의 사업장은 10 ppm (v/v) 이하의 배출허용기준을 만족해야한다. 톨루엔은 또한 악취 유발과 함께 대기오염물질이며 발암성을 지닌 독성 화학물질로서 광화학산화물의 전구물질이기도 하고 지구온난화의 원인 물질이기도 하다. 따라서 이러한 허용기준을 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 1000℃ 이상의 고온에서 화합물을 분해한다[1]. 그러나 1000℃ 이상의 고온에서 반응할 경우, 질소산화물, 디벤조퓨란 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 있다[1,2].

한편 제올라이트 촉매는 다양한 화학산업공정에서 산촉매로 널리 이용되고 있으며, 성능도 매우 우수하다. 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.

현재 폐촉매를 사용하여 악취 물질 제거에 적용한 예는, 폐산화물 촉매를 이용한 것으로, 이러한 폐산화물 촉매를 톨루엔 산화반응에 적용한 결과 톨루엔의 제거효율이 뛰어난 것으로 나타났다[3]. 하지만 제올라이트계열의 폐촉매는 악취 및 VOC 제거에 전혀 이용이 되고 있지 않는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 처음으로 폐제올라이트를 이용하여

악취나 VOC등의 산화반응에 적용할 수 있는 가능성을 알아보고자 하였다. 사업장 및 실내 대기 중에 나오는 대표적 악취 물질인 톨루엔을 모델 반응 물질로 선정하였으며, 폐제올라이트 촉매 (HZSM-5, HY)에 활성도를 높이기 위해 Cu를 담지하여 톨루엔 산화반응을 수행하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1. 촉매 제조

본 연구에서는 폐제올라이트 촉매 중 폐 FCC는 SK 에너지(주)에서, 폐 HZSM-5는 현대석유화학(주)에서 반응 후 폐기되는 것을 사용하였다.

폐제올라이트의 활성도를 높이기 위해 각각의 폐제올라이트 촉매에 incipient wetness method 로 Cu를 함침 시켰다. 그 후, 110℃ 24시간 건조 후 550℃에서 4시간 소성을 거쳤다.

#### 2.2. 촉매 특성 분석

폐제올라이트(폐 FCC, 폐 HZSM-5), 촉매의 기공 부피, 기공 크기, 표면적 등을 측정하기 위해서 200℃에서 12시간 이상 전처리 과정을 거치고 77K에서 BELSORP-MINI (BEL Japan, Inc.)로 질소 흡-탈착 등은 곡선을 얻어 이로부터 비표면적, 기공크기, 기공부피를 BET로 측정하였으며 기공구조와 결정성을 분석하기 위해서 Rigaku diffractometer를 3 kW, 30 kV, 40 mA Cu를 광원으로 하여 X-ray 회절 그래프를 측정하였다.

#### 2.3. 반응시스템

Figure 1은 톨루엔의 산화반응을 평가하기 위한 고정층 실험 장치를 도식적으로 표현한 그림이다.

본 연구에 사용된 실험 장치는 톨루엔은 bath circulator를 사

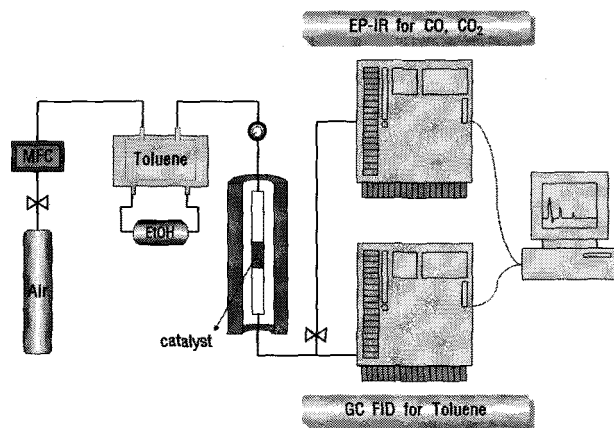


Figure 1. Schematic of the experimental apparatus.

**Table 1. Surface area and pore volume of various catalysts**

Catalysts	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
Fresh HZSM-5	325
Spent HZSM-5	311
10 wt% Cu/spent HZSM-5	282
Spent FCC	154
10 wt% Cu/spent FCC	137

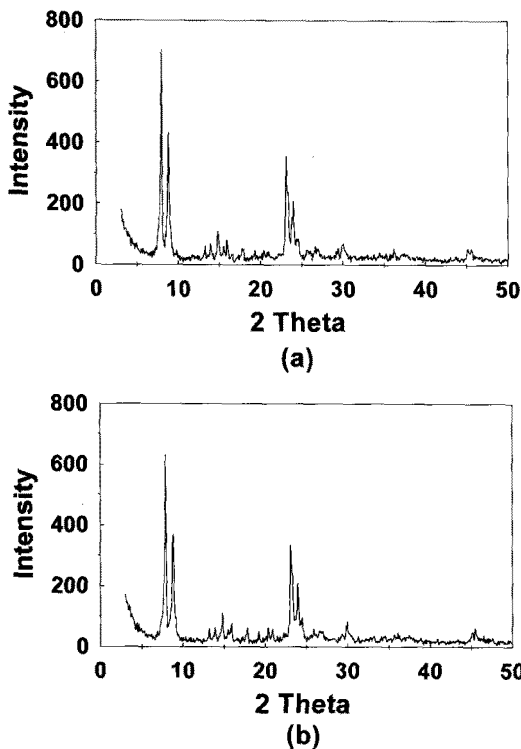
용해 온도 제어하여 약 3000 ppm (v/v) 으로 유지되어 흐르게 한다. Jacket 안의 톨루엔을 반응기로 운반하는 역할을 하는 공기는 mass flow controller를 이용하여 50 ml/min으로 유지한다.

톨루엔의 응축을 막기 위해 외부로 노출되어 있는 관의 길이를 최소화 하고 furnace의 온도는 촉매의 calcination 온도에 따라 최소 120℃에서 최대 460℃까지 60℃ 간격으로 설정하였고, 각 온도별로는 2시간씩 유지하도록 하였다. 반응기는 quartz reactor로 quartz wool 사이에 촉매를 채워 반응시키고 촉매의 양은 0.1 g을 사용한다. 반응성을 확인하기 위해 반응 전과 후의 비를 분석하여 반응성의 정도와 전환율을 얻는다.

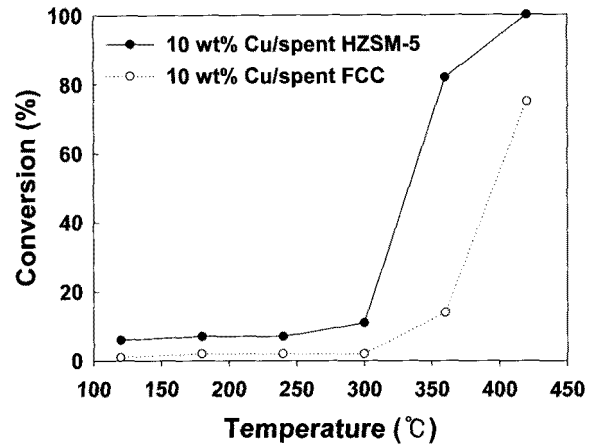
### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 촉매 특성 결과

Table 1에 본 실험에 사용된 여러 가지 폐제올라이트 촉매



**Figure 2. XRD patterns for the catalysts. (a) fresh HZSM-5, (b) spent HZSM-5.**



**Figure 3. Toluene conversion over various catalysts.**

들의 표면적을 나타내었다. 그 결과, 새 HZSM-5 > 폐 HZSM-5 > 10 wt% Cu/폐 HZSM-5 > 폐 FCC > 10 wt% Cu/폐 FCC 의 순서로 표면적이 감소함을 알 수 있다. 특히 새 HZSM-5에 비하여 폐 HZSM-5의 표면적이 조금 감소한 것을 알 수 있으며, 폐제올라이트에 구리를 담지한 결과 표면적은 줄어드는 것을 알 수 있다.

또한 Figure 2에서 볼 수 있듯이, 폐 HZSM-5의 XRD 피크는 새 HZSM-5에 비해서 조금 낮게 나타났다. 이는 폐 HZSM-5가 새 HZSM-5의 결정도를 거의 그대로 보유하고 있음을 나타내준다.

#### 3.2. 산화 반응결과

Figure 3은 폐제올라이트(폐 FCC, 폐 H-ZSM-5)에 10 wt% Cu를 담지 하여 3000 ppm (v/v) 톨루엔에 대한 산화반응을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 10 wt% Cu/폐 HZSM-5 촉매가 10 wt% Cu/폐 FCC 보다 활성이 좋았다. 10 wt% Cu/폐 FCC 촉매는 표면적이 낮기 때문에, 톨루엔 산화반응에 대한 전환율이 낮은 것으로 여겨진다. 반면 10 wt% Cu/폐 HZSM-5는 10 wt% Cu/폐 FCC에 비해 표면적이 2배 이상 커서 톨루엔 산화반응에서 활성이 우수한 것으로 여겨진다. 이에 대한 결과로 폐제올라이트가 Cu의 담체로 사용될 수 있는 가능성을 확인 하였으며, 이에 대한 자세한 연구는 현재 진행 중이다.

### 4. 결론

10 wt% Cu/폐 HZSM-5 및 10 wt% Cu/폐 FCC를 대상으로 하여 톨루엔 산화반응을 실험한 결과, 톨루엔은 10 wt% Cu/폐 FCC를 사용 했을 때 420℃에서 75% 전환율을 나타낸 반면, 10 wt% Cu/폐 HZSM-5를 사용 하였을 때 420℃에서 100% 전환율을 나타내었다. 이는 10 wt% Cu/폐 HZSM-5가 높은 표면적을 가지고 있는 것에 기인한다.

이 결과, 폐기되는 HZSM-5를 재활용하여 촉매의 담체로 사용하면, 환경 친화적이고 경제성이 있을 것으로 여겨진다.

### 감 사

이 논문은 2008년도 환경부 환경기술인력양성지원사업으로 지원되었습니다.

### 참고문헌

1. Cheon, T. J., Kim, H. J. and Choi, S. W., "Toluene Catalytic

Oxidation by Manganese Oxide (1) Activity and Characterization," *J. KOSAE*, **21**, 161-168 (2005).

2. Spivey, J. J., "Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2165-2180 (1987).

3. Kim, S. C., and Shim W. G., "Recycling the Copper Based Spent Catalyst for Catalytic Combustion of VOCs," *Appl. Catal. B: Environmental*, **79**, 149-156 (2008).