

# 1,2-Dichlorobenzene 및 질소산화물 동시제거를 위한 촉매연구

박광희 · 홍성창\* · †

경기대학교대학원 환경에너지시스템공학과, \*경기대학교 환경에너지시스템공학과  
(2009년 6월 11일 접수, 2009년 7월 13일 채택)

## A Study on Catalysts for Simultaneous Removal of 1,2-Dichlorobenzene and NOx

Kwang Hee Park and Sung Chang Hong\* · †

Department of Environmental Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea

\*Department of Environmental Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea

(Received June 11, 2009; accepted July 13, 2009)

다양한 금속(Ru, Mn, Co, Fe)을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CeO<sub>2</sub>에 담지한 촉매를 이용하여 1,2-Dichlorobenzene (1,2-DCB) 제거를 위한 촉매산화 실험을 실시하였다. 이와 더불어 동시에 NOx 제거가 이루어져 단일 촉매층에서 산화/환원 이원 기능이 가능한 촉매를 연구하고자 하였다. 실험결과 1,2-DCB 산화제거효율은 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn-Fe/CeO<sub>2</sub>, 상용촉매인 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 나타났다. 또한 1,2-DCB 산화제거효율이 가장 우수하였던 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Chlorobenzene (CB)의 분해실험에서도 VOC 제거에 있어서 잘 알려진 Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 우수한 활성을 나타내었다. 또한 Cl<sub>2</sub>와 같은 생성물에 의하여 활성의 저하 및 황에 대한 내피독성과 내구성에서 우수한 결과를 얻을 수 있었다. NOx제거에 있어서도 260 °C에서 NOx 전환율이 70% 정도로 나타났다.

The catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene (1,2-DCB) and simultaneous catalytic reduction of nitrogen oxides over the single catalyst has been investigated over various metals (Ru, Mn, Co and Fe) supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>. The activity of the different catalysts for catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene depended on the used metal, Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn-Fe/CeO<sub>2</sub> and Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (commercial catalysts) being the most active ones. In the catalytic oxidation of chlorobenzene (CB), Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is better than Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is the well-known catalyst good for VOC oxidation. Furthermore, it has a good durability on the deactivation by Cl<sub>2</sub> and sulfur. For nitrogen oxides (NOx) removal, NOx conversion was 70% at 260 °C.

**Keywords:** 1,2-Dichlorobenzene, chlorobenzene, nitrogen oxides, catalytic oxidation and reduction, durability

### 1. 서 론

폐기물 소각장에서 배출되는 대표적인 오염물질은 일산화탄소(CO), 염화수소(HCl), 황산화물(SOx), 질소산화물(NOx), 다이옥신(Dioxine) 등이 있다. 이 중 다이옥신(dioxine)은 두 개의 벤젠고리에 염소가 여러 개 붙어 있는 화합물 산소가 2개인 다인옥신류와 산소가 한 개인 퓨란류를 합하여 210종류가 존재한다. 이 다이옥신은 면역독성, 발암성, 심장기능장애, 축적성 및 난분해성 등이 있는 독성물질로 잘 알려져 있다[1]. 다이옥신을 제거하는 소각 후 기술(Post-Incineration Technology)은 초고온 플라즈마방식, 고온열분해 용융방식, 고온열분해방식, 촉매분해방식, 활성탄 흡착방식 등 다양한 방법이 존재하나 기존 소각로의 적용성과 경제성 측면에서 촉매를 이용한 방법이 가장 주목되고 있다.

이와 더불어 질소산화물(이하 NOx)은 시정장애 및 온실효과뿐 아니라, 산성비의 원인으로 작용하며, 자외선 존재 하에 산소와 결합하여 광화학 스모그 물질(오존, PAN 등)을 유발시키는 등 대기오염의

주요 원인으로 알려져 있다. 이에 따라 최근 NOx 관련 환경법규는 급격히 강화되고 있으며 NOx를 배출하는 산업공장 등에서는 한층 강화된 환경법규에 능동적으로 대처하기 위하여 환경 친화적, 경제적인 새로운 형태의 고효율 NOx 제거용 후처리 시스템에 대한 요구가 높아지고 있다. NOx를 제거하기 위한 기술적 안정성과 경제적인 측면에서 암모니아(이하 NH<sub>3</sub>)를 환원제로 이용한 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction: SCR)이 가장 널리 사용되고 있다[2].

기존 배가스 다이옥신 후처리 방법으로는 활성탄을 사용하여 흡착제 후 연속해서 산화촉매를 통과시켜 제거하는 방법이 최선이며 현재 사용되고 있는 기술이다. 이 기술의 문제점은 다이옥신이 흡착된 활성탄의 재생 또는 폐기 시 어려움이 있다는 점과 산화촉매의 제거 효율이 낮다는 것이다. 그리하여 촉매를 이용한 다이옥신의 산화처리 효율을 높이기 위한 연구가 최근에 집중되고 있다. 현재까지 개발된 촉매로는 NOx 제거용으로 사용되는 바나듐산화물(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)를 주성분으로 하고 이의 조성을 변화시켜 산화력을 배가한 산화촉매가 현재 공정에 사용되고 있으나 NOx의 처리성능에서는 만족스러우나, 다이옥신 산화에 있어서는 활성이 낮다[3].

이러한 단점들로 인하여 다이옥신 산화촉매의 개발 분야에 연구 개

† 교신저자(e-mail: schong@kgu.ac.kr)

Table 1. Precursors and Supports of Catalyst Preparation

Components	Formula	Manufacturer	Product No.
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co	Cat. No. 19,996-6
NMO	-	호주산 망간광석	-
Pt	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Inuisho Precious Metals Co., LTD.	Lot No. 90301
Pd	PdCl <sub>2</sub>	Aldrich Chem. Co.	Cat. No. 20,588-5
Ru	RuCl <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	Aldrich Chem. Co.	Cat. No. 20,622-9
Ce	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Aldrich Chem. Co.	Cat. No. 39,2219-9
Zr	N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Zr	Fluka Chem. Co.	Cat. No. 96615
Mn	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Junsei	Cat. No. 11-254
Co	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Yakuri	Cat. No. 092122
W	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Aldrich Chem. Co.	Cat. No. 32,238-5
V	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.	Cat. No. 20,555-9

발 중에 있다[4]. 백금(Pt)과 금(Au)의 혼합물은 촉매의 가격 측면에서 활성금속의 주성분이 백금이므로 기존 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 상용 촉매에 비해서 오히려 고가가 될 수밖에 없는 상태에 있다. 또한 최근의 연구 결과에 의하면 백금계열의 촉매는 반응온도가 450 °C 이상으로 충분히 높지 않으면 Chlorobenzene (이하 CB) 산화반응에서 결합된 염소의 수가 증가된 PhCl<sub>x</sub>가 형성되어 도리어 TEQ (Toxicity Equivalent, 독성등가 환산농도)를 증가시킬 수 있다는 연구결과가 보고된 바 있으므로 충분한 대비가 필요하다[8].

따라서 본 연구에서는 300 °C 이하에서 2,3,7,8-TCDD (Tetrachlorodibenzo-p-dioxin)의 구조와 유사하여 산화촉매 개발과정에서 모델반응물로 채택되고 있는 1,2-Dichlorobenzene (이하 1,2-DCB)와 다이옥신의 생성과정에서 전구물질로 여겨지고 있는 CB 대한 산화능력 갖는 비 백금계 촉매의 활성 및 내구성을 연구하였으며 동시에 NO<sub>x</sub> 제어를 위한 촉매로서의 가능성을 확인하여 보고자 하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1. 촉매의 제조방법

망간광석 및 망간산화물촉매의 경우 망간광석을 볼밀(ball mill)로 분쇄한 후 40/50 mesh (0.359 mm) 표준체망으로 분리하였으며 입자들의 균일성을 얻고자 충분히 혼합하였고 시료의 표면 및 미세기공에 응축되어 있는 수분을 제거하기 위해 105 °C에서 24 h 이상 건조하여 사용하였다. 소성온도에 따른 망간산화물 중 MnO<sub>2</sub>의 형태가 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형태로의 변화하는 온도는 600 °C 이상의 온도이며[5] 이를 최소화하기 위하여 상온에서 24 h 건조 후 400 °C에서 12 h 동안 산소 분위기하에서 소성시켰다.

활성금속을 담지한 촉매의 제조 방법은 다음과 같다. 각 활성금속은 과잉용액침투법(wet impregnation method)으로 지지체에 분산하였다. 원하는 금속산화물의 함량이 되도록 일정량의 금속 전구체를 포함하는 산 또는 알칼리 용액을 제조한다. 이 때 용액의 부피는 담체 부피의 70%가 되도록 하여 담체에 흡수되지 않고 남은 액상의 부피를 최소화할 수 있도록 하였다. 준비된 용액에 담체를 투입한 다음 상온에서 30 min간 교반한 후 60 °C 진공회전 증발기에서 30 min 건조 후 105 °C에서 24 h 건조한다. 건조된 촉매는 350 °C 공기분위기에서 10 h 소성하여 산화물로 전환한다.

다 성분계 촉매 제조는 담지체인 알루미늄에 활성금속 과잉용액을 함침하여 건조 및 소성을 위와 동일한 순서로 완료한 후 적절한 농도

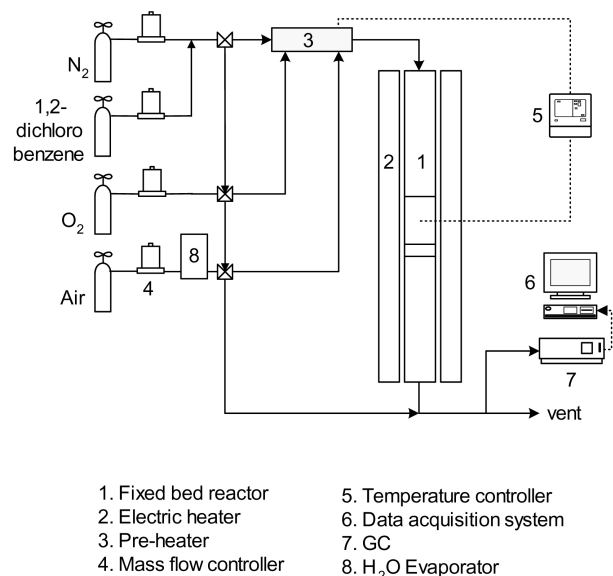


Figure 1. Schematic diagram a fixed bed reactor for Catalytic oxidation of 1,2-DCB.

를 갖도록 준비된 활성금속 용액으로 함침, 건조, 소성하여 완성한다. 사용한 담체 및 금속의 전구체는 상기 Table 1과 같다.

### 2.2. 실험방법

연구에 사용된 반응물은 다이옥신 중에서 가장 큰 독성을 갖는 2,3,7,8-TCDD (Tetrachlorodibenzo-p-dioxin)의 구조와 유사하여 산화촉매 개발과정에서 모델반응물로 채택되고 있는 1,2-DCB와 다이옥신의 생성과정에서 전구물질로 여겨지고 있는 CB를 모델 반응물로 사용하였다[6,7].

실험장치는 가스공급부, 반응기의 온도를 조절하는 전기로, 분석부분으로 구성되어 있다. 반응기 중간에 석영솜을 설치하여 촉매를 지지할 수 있도록 하였다. 온도는 고정층 하부에 장착된 K-type의 열전대로 측정되며 층의 온도가 일정하게 조절된다.

Figure 1과 같이 반응기에 공급되는 가스는 각 실린더로부터 반응기에 공급되며 유량은 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)와 유량계를 사용하여 조절하였다. 가스 공급관은 가열을 하여 일정하게 온도를 유지하였다. 액상의 반응물과 물은 파이렉스(pyrex) 재질의 포화기(saturator)에 넣고, 이를 항온수조(constant-temperature H<sub>2</sub>O tank)에 장착하여 증기

압을 조절하였다. 포화기를 통과한 가스에 산소 또는 질소를 혼합하여 일정농도가 되도록 하며, 이 때 수분의 함량 역시 반응물과 동일한 방법으로 공급하였다. 반응기로 유입되는 전체유입가스 중 질소와 산소의 유량비를 조절하여 산소의 농도를 조절하였다.

반응기의 온도를 설정하고 정상상태에 도달하여 1 h을 유지한 후 온라인(on-line)으로 연결된 가스크로마토그래피를 사용하여 3회의 분석을 실시하여 평균값으로 전환율을 얻었다.

촉매층의 전·후에서 반응물은 HP-5 모세관 컬럼(30 m × 320 μm ID)을 이용하여 분리한 후에 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector, FID)로 측정하였다(HP 5890). 분석은 150 °C 등온조건에서 실시하였으며 운송가스는 헬륨(He)을 사용하였다. 반응물은 촉매층 전·후에 장착된 6 port 밸브를 이용하여 시료를 250 mL 채취하여 주입하였다. 1회의 시료 분석 소요시간은 약 4.5 min이며 반응물의 전환율은 크로마토그램의 피크면적을 이용하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{(\text{Peakarea})_{\text{inlet}} - (\text{Peakarea})_{\text{outlet}}}{(\text{Peakarea})_{\text{inlet}}} \times 100$$

NOx의 환원력 실험방법은 각 가스의 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분의 공급은 다이옥신 실험과 동일한 방법을 사용하였다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며 NOx와 NH<sub>3</sub>가 반응하여 생기는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>와 같은 염의 생성을 방지하고 반응가스 중의 수분이 응축되지 않기 위하여 열선을 감아 180 °C로 일정하게 유지하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산 적외선 가스분석기(Uras 10E, Hartmann & Braun Co.)를 사용하였으며, SO<sub>2</sub>는 화학 발광 분석기(43C HL, Thermo Ins.) 사용하였다. 또한 NO<sub>2</sub>의 농도와(9L, GasTec. Co.) NH<sub>3</sub>의 농도는(3M, 3La, 3L, GasTec. Co.) 검지관을 사용하였다. 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분은 저온순환 수조로 영하 40 °C를 유지하여 수분을 제거한 후 유입하였으며, NOx의 전환율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{NOx conversion}(\%) = \frac{(\text{NOx concentration})_{\text{inlet}} - (\text{NOx concentration})_{\text{outlet}}}{(\text{NOx concentration})_{\text{inlet}}} \times 100$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 촉매분해

다이옥신의 전구체이며 분해과정에서 중간물질로 알려진 있으며 다이옥신 제거용 산화촉매 개발과정에서 모델반응물로 채택되고 있는 1,2-DCB의 제거효율을 여러 가지 금속산화물로 제조된 촉매를 대상으로 측정하였다. 일반적으로 촉매의 활성을 증가시키기 방법으로 활성물질을 첨가하는 방법을 주로 사용하고 있으며, 활성물질이란 촉매 활성을 증가시키기 위하여 첨가하는 귀금속, 전이금속 및 금속산화물들이 있으며, 이들의 선정은 반응경로, 반응기구를 고려하여 선정하거나 흡착상태나 반응 중간체에 관점을 두고 선정하거나, 촉매의 피독성 및 내구성 등을 고려하여 선정하여야 한다. 1,2-DCB 산화반응에 있어서는 HCl 및 Cl<sub>2</sub>가 생성될 수 있으므로 이에 대한 피독성을 가지는 활성물질과, 실제 조업조건에서 발생할 수 있는 촉매독(할로겐물질, 황화합물, 유기산 등) 등이 고려되어 선정되어야 한다.

이러한 관점에서 1,2-DCB 산화반응의 촉매에 첨가되는 활성물질은 할로겐에 대한 피독성이 우수하고 산화력이 우수한 백금계 및 소각로 배가스 처리의 촉매에 주로 사용되는 금속들을 첨가하는 것이 바람직

Table 2. 1,2-DCB Conversion (%) of Various Catalysts

Catalyst	1,2-DCB conversion (%)
*V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	51
*Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93
*Pt-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
Ru/Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55
Ru/V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51
Ru/Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98
Ru/Mn-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50
Mn-Fe/CeO <sub>2</sub>	94
Mn-Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49

하다. 기존 연구에서는 천연망간광석(NMO)에 활성금속을 담지하여 Ru/NMO, Ce/NMO, Zr/NMO, Co/NMO 촉매를 제조하였다. 활성금속 중 Ru와 Zr를 첨가한 촉매의 경우 천연망간광석(NMO) 자체의 산화력보다 산화제거효율이 증가하였으며 Ce, Co를 첨가한 촉매에서의 산화제거효율은 오히려 감소하는 결과를 얻은바 있다[8]. 담체로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 이용하여 기존 연구에서 천연망간광석을 담체로 사용하였을 때 1,2-DCB 산화제거효율이 가장 우수하였던 활성금속인 루테튬(Ru)을 주성분으로 하여 산화력의 배가가 예상되는 타 금속성분에 따른 효과의 측정하는 방법으로 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 Ru/Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 산화력이 우수한 것으로 알려진 망간(Mn) 계열로서 Mn-Fe/CeO<sub>2</sub>와 Mn-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 Mn과 코발트(Co) 두 물질의 혼합형태로서 Ru/Mn-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대하여 검토하였다. 활성비교평가를 위하여 상용제품으로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 활성의 기준치로 사용하였다. 특히 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>는 현재 국내의 많은 소각로의 다이옥신 산화제거촉매로 사용되고 있다.

실험조건은 전환율의 차이를 충분히 확인할 수 있는 1,2-DCB 650 ppm, H<sub>2</sub>O 2.1 vol%, GHSV (STP) = 1.0 × 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> 20 vol%로 유지하였다. 실험은 반응물을 공급하면서 반응기의 온도를 260 °C까지 상승, 1 h 유지 후에 1,2-DCB의 배출농도를 측정하였다.

실험결과 Table 2에서와 같이 현재 국내 많은 소각로의 다이옥신 산화제거 촉매로 가장 널리 상용화되어 사용되고 있는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 1,2-DCB 산화제거효율은 51%였으나 대부분의 Ru와 Mn을 활성금속으로 제조된 촉매는 51% 혹은 그 이상의 활성을 나타내었다. 그 중 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mn-Fe/CeO<sub>2</sub> 촉매의 1,2-DCB 산화제거효율은 90% 이상으로서 고효율을 나타내고 있으며 상용촉매로는 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 93%의 높은 효율을 나타내었다. Ru와 Mn계열의 활성금속이 다이옥신 산화제거용 촉매로 적절하며, 특히 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 매우 우수한 활성을 나타내었다.

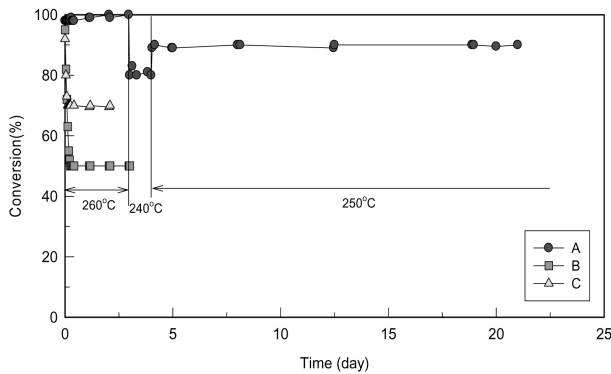
또한, 다이옥신 전구체 및 분해과정에서 생성되는 중간체인 CB의 산화력을 평가하기 위하여 1,2-DCB에 대한 활성은 낮지만 기존 휘발성 유기화합물의 산화촉매로서 기능이 우수한 것으로 알려진[9] Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 1,2-DCB 활성이 가장 우수하였던 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 온도에 따른 CB 산화력을 비교 수행하였다.

실험조건은 CB 420 ppm, H<sub>2</sub>O 2.15 vol%, GHSV (STP) 1.0 × 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>을 유지하였다. 실험은 반응물을 공급하면서 반응온도로 가열, 1 h 유지 후 각 반응물의 배출농도 측정하였다.

실험결과 Table 3에 보는 바와 같이 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 상대적인 활성으로 판단할 때 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 다이옥신의 중간체의 한 종류인 CB의 산화촉매로서 Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 산화제거능력이 우수한 촉매임을 알 수 있다.

**Table 3. CB Conversion (%) of Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Catalyst	Temperature (°C)	Conversion (%)
Pt-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	275	50
	305	90
Ru/Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220	99.8
	180	95

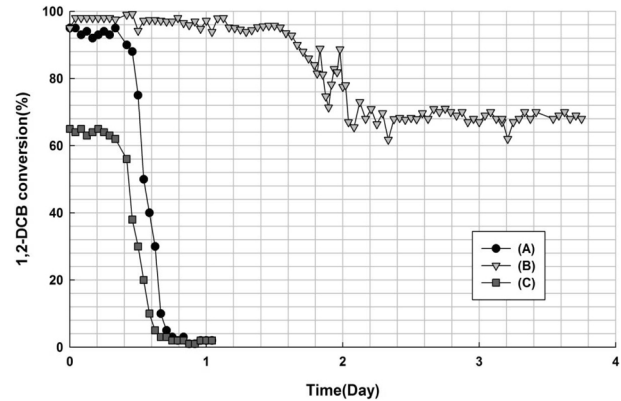
**Figure 2. Activity of (A) Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) Mn-Fe/CeO<sub>2</sub>, (C) Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for 1,2-DCB oxidation at 240~260 °C, as a function of time on-stream (Condition: 1,2-DCB 650 ppm, H<sub>2</sub>O 1.5 vol%, GHSV (STP) 10000 h<sup>-1</sup>).**

### 3.2. 촉매의 내구성

다이옥신과 같이 Cl 성분이 포함된 반응물은 산화과정에서 Cl<sub>2</sub>와 같은 생성물에 의하여 활성의 저하가 발생[10,11]될 수 있기 때문에 적합한 촉매 성분 도출을 목적으로 초기활성이 매우 높게 나타나는 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn-Fe/CeO<sub>2</sub> 촉매에 대한 1,2-DCB 산화력 내구성을 측정하였다.

실험조건은 1,2-DCB 650 ppm, H<sub>2</sub>O 1.5 vol%, GHSV (STP) 10000 h<sup>-1</sup>, 반응온도 240~260 °C 에서 진행하였다. 실험결과 Figure 2에서 볼 수 있는 바와 같이 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 초기활성은 1,2-DCB 전환율 90%에 달하나 반응시간 5 h 내에 전환율 70%로 감소되는 현상을 나타냈다. Mn-Fe/CeO<sub>2</sub> 촉매 역시 초기활성은 90% 이상에 달하나 7 h 내에 잔여활성 50%에 도달하였다. 그러나 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 반응 48 h 경과 시점까지 전환율의 감소 없이 초기활성이 유지되었다. 반응온도를 240 °C 로 감소시켜서 온도에 따른 영향을 본 결과 80%의 전환율이 유지되었다. 반응온도를 250 °C 로 상승시킴에 따라서 1,2-DCB의 전환율은 90%로 상승하여 17일간 유지할 때 동일한 전환율을 나타냈다. 이와 같이 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 활성을 장기간 진행한 결과 1,2-DCB 650 ppm을 처리할 때 활성의 저하는 없었다. 따라서 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 촉매가 1,2-DCB 산화제거효율과 내구성이 우수하였음을 알 수 있다.

다이옥신의 발생을 보면 1차적으로 생활쓰레기 소각로를 들 수 있다. 소각로 배기가스 중에는 다량의 SO<sub>2</sub>가 포함되어 이를 석회 등을 이용한 탈황공정이 있으나 NO<sub>x</sub>, 다이옥신제어용 반응기로 10 ppm 미만의 함량이 포함된 반응물이 공급된다. 따라서 초기 활성이 매우 우수하고 다이옥신과 같이 염소(Cl)계 성분이 포함된 반응물은 산화 시 내구성이 우수하여도 SO<sub>2</sub> 존재 하에서 내구성에 문제가 발생할 수 있다. 또한 영향이 있을 경우 잔여활성의 수준이 매우 중요한 의미를 갖는다. 따라서 이에 대한 1,2-DCB 650 ppm, H<sub>2</sub>O 1.4 vol%, O<sub>2</sub> 20 vol%, SO<sub>2</sub> 14 ppm, GHSV (STP) 1.0 × 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>의 조건에서 시간에 따른 촉매의 1,2-DCB 산화제거효율의 변화를 측정하였다. Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Figure 3. Activity of (A) Ru/Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (C) Ru/NMO catalysts for 1,2-DCB oxidation at 260 °C, as a function of time on-stream with SO<sub>2</sub>. (Condition: 1,2-DCB 650 ppm, H<sub>2</sub>O 1.4 vol%, O<sub>2</sub> 20 vol%, SO<sub>2</sub> 14 ppm, GHSV (STP) 1.0 × 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>).**

와 천연망간광석(NMO)에 활성금속으로 Ru를 담지한 Ru/NMO 촉매에 활성실험을 실시한 결과 Figure 3과 같이 Ru/NMO 촉매는 15 h 내에 잔여활성이 1~2%에 불과할 정도로 영향이 매우 심각하게 나타났다. Ru/Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Ru/NMO 촉매와 같이 17 h 내에 잔여활성이 1~2%에 불과할 정도로 영향이 매우 심각하게 나타났다. 반면에 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 반응시간 30 h 경과 시점부터 1,2-DCB의 전환율이 서서히 감소하여 48 h 동안 잔여활성 68~72%의 전환율을 갖는 평형값(residual activity)이 도달하였다. 이러한 원인은 반응물 중에 포함된 SO<sub>2</sub>가 촉매의 표면에 흡착되어 SO<sub>3</sub>로 산화될 때 탈착[12]이 진행될 수 있으므로 SO<sub>2</sub>의 산화속도에 따라서 촉매의 활성점이 자유로울 수 있게 되며 결국 1,2-DCB의 산화반응이 자유롭게 진행될 수 있다. 따라서 1,2-DCB 650 × 0.3 = 195 ppm을 처리할 수 있는 반응 활성점이 S의 산화 활성점으로 작용되고 있는 것으로 추정할 수 있다. 반대로 1,2-DCB는 일정 농도 이하(455 ppm)에서는 SO<sub>2</sub>의 영향 없이 안정적으로 산화 촉매로서의 기능이 있을 것으로 판단된다.

소각시스템의 연소로 배출 다이옥신 농도는 2~3.5 ng/Nm<sup>2</sup>에 불과하다. 물론 이 값은 사람에게 있어서는 치명적인 농도이나 촉매의 활성점 수와 비교한다면 상대적으로 매우 적은 값이다. 이러한 연유로 보통 다이옥신 제어촉매의 활성 검토 시 반응물의 농도를 1 ppm 전후가 되도록 유지하여 실험을 실시한다[2]. 따라서 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대하여 반응물을 1,2-DCB 100 ppm으로 낮게 주입하고 SO<sub>2</sub> 10 ppm에 대한 장기간의 활성 변화를 측정하였다. 이때의 실험조건은 반응온도 260 °C, GHSV (STP) 1.0 × 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O 1.2 vol%, O<sub>2</sub> 20 vol%이다.

그 결과 Figure 4에서 볼 수 있는 바와 같이 33일 경과 시점까지 초기활성인 99.9% 이상의 전환율을 나타내고 있다. SO<sub>2</sub> 10 ppm에 대한 영향은 받지 않으므로 실제 시스템에 적용 시 SO<sub>2</sub> 영향은 배제할 수 있으며 또한 1,2-DCB 100 ppm 정도의 반응물은 안정적으로 처리할 수 있으므로 ppb 단위를 갖는 다이옥신의 산화촉매로서 사용 가능하리라 판단된다.

### 3.3. NO<sub>x</sub>제거

소각로에서 발생하는 오염가스로는 Dioxin, NO<sub>x</sub>, CO, VOC, SO<sub>2</sub>, 미세분진, HCl, 중금속 등이 주류를 이룬다. 현재까지 상용화 장치 또는 연구결과를 보면 Dioxin류 및 NO<sub>x</sub> 저감방법 이외의 것들은 대부분이 완성된 기술로 받아들여지고 있다. 즉 다이옥신과 NO<sub>x</sub>의 처리가 소각로 시스템의 오염물중에서 미결의 항목으로 이에 대한 연구가 집중적으로 진행되고 있다. NO<sub>x</sub> 억제용으로 기 개발된 촉매의 주류는 SCR

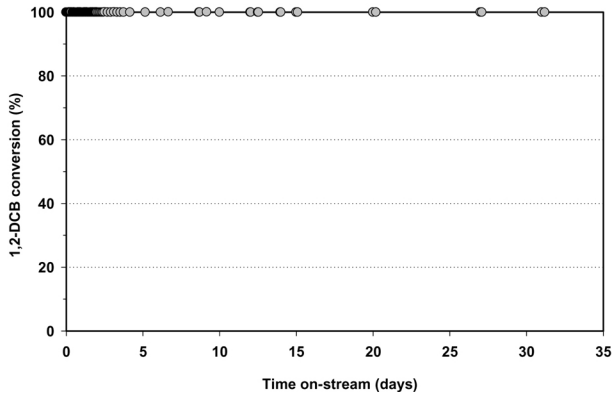


Figure 4. Activity of Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for 1,2-DCB oxidation at 260 °C, as a function of time on-stream. (Condition: 1,2-DCB 100 ppm, H<sub>2</sub>O 1.2 vol%, O<sub>2</sub> 20 vol%, SO<sub>2</sub> 10 ppm, GHSV (STP) 1.0 × 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>).

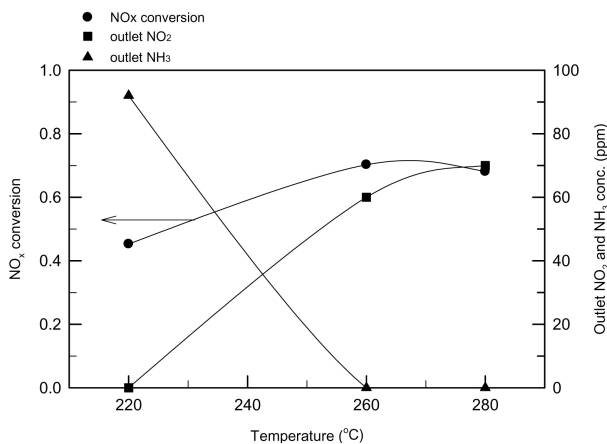


Figure 5. The effect of temperature on NO conversion, outlet NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> over Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NO<sub>x</sub> 464 ppm, NH<sub>3</sub> 470 ppm, O<sub>2</sub> 3 vol%, GHSV (STP) 3.0 × 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>).

촉매 즉 NH<sub>3</sub>를 환원가스로 사용하며[13] V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>계 촉매가 상용화되어 사용되고 있다. 또한 Dioxin은 기존 SCR 촉매인 바나듐계 촉매의 산화력을 강화한 제품을 2단으로 설치하여 처리하고자 하는 연구들이 진행 중에 있다. 이러한 점으로 볼 때 다이옥신 산화력과 NO<sub>x</sub>의 환원력을 동시에 갖추게 될 때 여러 가지로 경쟁력이 기대된다.

1,2-DCB, CB의 산화활성과 SO<sub>2</sub>에 대한 내구성이 가장 우수하였던 Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 NO<sub>x</sub> 환원력을 측정하였다. 실험은 NO<sub>x</sub> 464 ppm, NH<sub>3</sub> 470 ppm, O<sub>2</sub> 3 vol%, GHSV (STP) 3.0 × 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>, 조건에서 실시하였다. 그 결과 Figure 5와 같이 260 °C에서 NO<sub>x</sub>의 전환율 70%, 미반응 NH<sub>3</sub> 0 ppm의 결과를 확인할 수 있었다. 따라서 이 촉매의 NO<sub>x</sub>의 SCR반응에 의한 환원제거 능력도 우수하였으며, 기존 상용시스템에서 채택하는 NO<sub>x</sub> 농도 75%의 암모니아가 공급되나 본 실험에서는 100%의 암모니아를 공급하였음에도 불구하고 260 °C 이상의 온도에서는 암모니아의 배출이 전혀 나타나지 않을 정도로 암모니아에 대한 산화력이 우수하므로 기존 바나듐계 SCR 촉매와의 차별성을 갖는 것을 알 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구는 다양한 금속을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CeO<sub>2</sub>에 담지하여 촉매를 제조하여 1,2-DCB와 CB 산화력, 내구성, NO<sub>x</sub>의 제거에 대하여 살펴보고자 하였다.

1) 1,2-DCB 산화제거효율에 있어서는 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn-Fe/CeO<sub>2</sub>, Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 효율이 우수하였다.

2) 1,2-DCB 산화제거효율이 가장 우수하였던 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 CB의 산화에 있어도 매우 우수하였다.

3) Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn-Fe/CeO<sub>2</sub>, Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 내구성 실험에 있어서도 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 가장 우수함을 확인하였으며 SO<sub>2</sub>에 대한 영향도 상대적으로 적게 받았다. 또한 NO<sub>x</sub> 제거에 있어서도 260 °C에서 NO<sub>x</sub>의 전환율 70%, 미반응 NH<sub>3</sub> 0 ppm의 결과를 확인할 수 있었다.

다이옥신과 NO<sub>x</sub> 동시제거를 위한 촉매로서 Ru/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 가장 적합한 촉매라 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. W. W. Jung, Korea Institute of Science and Technology, Research for the Environment, DIOXIN HANDBOOK, ed. Dong Hwa Technology Publishing, Seoul (1996).
2. R. Weber, T. Sakurai, and H. Hagenmaier, *Appl. Catal. B: Env.*, **20**, 249 (1999).
3. U. S. Patent, 5,783,515 (1998).
4. R. W. van den Brink, R. Louw, and P. Mulder, *Appl. Catal. B: Env.*, **16**, 219 (1998).
5. A. H. T. Jang, Y. K. Park, Y. S. Ko, and W. S. Cha, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 498(2008).
6. S. Krishnamoorthy and M. D. Amiridis, *Catal. Today*, **51**, 203 (1999).
7. S. Krishnamoorthy, J. P. Baker, and M. D. Amiridis, *Catal. Today*, **40**, 39 (1998).
8. S. C. Hong, *A Collection of Papers Presented at Kyonggi University*, **50**, 1 (2006).
9. M. Legawiec-Jarzyna, A. Śrębowata, W. Juszczyk, and Z. Karpiski, *Appl. Catal. A: Gen.*, **271**, 61 (2004).
10. C. Marecot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, M. Prigent, and J. Barbier, *Appl. Catal. B: Env.*, **3**, 283 (1994).
11. C. H. Cho, Ph. D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Korea (2001).
12. J. J. Spivey and J. B. Butt, *Catal. Today*, **11**, 465 (1992).
13. H. Bosch and F. Janssen, *Catal. Today*, **2**, 369 (1988).
14. M. A. Larrubia and Guido Busca, *Appl. Catal. B: Env.*, **39**, 343 (2002).
15. Y. Liu, Z. Wei, Z. Feng, M. Luo, P. Yang, and C. Li, *J. Catal.*, **202**, 200 (2001).
16. G. Wielgosiński, A. Grochowalski, T. Machej, T. Pająk, and W. Ćwiakalski, *Chemosphere*, **67**, S150 (2007).
17. S. Albonetti, S. Blasioli, R. Bonelli, J. E. Mengou, S. Scirè, and F. Trifirò, *Appl. Catal. A: Gen.*, **341**, 18 (2008).