

# 폐 Ni-Mo 및 폐 Co-Mo계 촉매상에서 방향족 화합물의 촉매산화 : 물리화학적 전처리 효과

심왕근 · 강웅일\* · 김상재\*\*†

전남대학교 응용화학공학부 · \*전남도립대학 소방안전관리과 · \*\*목포대학교 환경교육학과  
(2009년 9월 29일 접수, 2009년 11월 5일 채택)

## Catalytic Oxidation of Aromatic Compounds over Spent Ni-Mo and Spent Co-Mo based Catalysts: Effect of Physico-chemical Pretreatments

Wang Geun Shim, Ung Il Kang\*, and Chai Kim\*\*†

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

\*Department of Fire Safety Management, Jeonnam Provincial College, Damyang 517-802, Korea

\*\*Department of Environmental Education, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

(Received September 29, 2009; Accepted November 5, 2009)

석유화학공업에서 발생한 2종류의 금속산화물계열 폐 촉매(Ni-Mo, Co-Mo)를 휘발성유기화합물(VOCs) 제거를 위한 촉매 연소 공정에 재이용하였다. 특히 폐 촉매의 재생방법에 따른 VOCs 제거효과를 검토하여 최적의 재생 조건을 살펴보았다. 폐 촉매는 1) 산 수용액, 2) 알칼리 수용액, 3) 세정액 및 4) 스팀(steam) 등을 이용하여 재생 처리하였고, 재생 처리 전-후의 이들 촉매의 물리화학적 특성 변화는 질소흡착등온선, X-선 회절분석기(XRD) 및 에너지분산 X-선 분광기(EDS)를 갖춘 주사현미경(SEM)으로 조사하였다. Benzene 산화반응 실험 결과 폐 촉매는 VOCs 연소 촉매로 재이용 가능성이 높았다. 그리고 이들 폐 촉매의 활성은 전처리 조건에 따라 다르게 나타났으나, 두 폐 촉매 모두 0.1 N C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 용액으로 처리할 때 활성이 가장 좋았다. 또한 최적 조건(0.1 N C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)에서 처리한 촉매는 다른 방향족 화합물(Toluene/Xylene) 처리에도 충분히 적용할 수 있었다.

Transition metal based spent catalysts (Ni-Mo and Co-Mo), which were scrapped from the petrochemical industry, were reused for the removal processes of volatile organic compounds (VOCs). Especially the optimum regeneration procedures were determined using the removal efficiency of VOCs. In this work, the spent Ni-Mo and spent Co-Mo catalysts were pretreated with different physico-chemical treatment procedure: 1) acid aqueous solution, 2) alkali solution, 3) chemical agent and 4) steam. The various characterization methods of spent and its regenerated catalysts were performed using nitrogen adsorption, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energy dispersive spectrometry (EDS). It was found that all spent catalysts were found to be potentially applicable catalysts for catalytic oxidation of benzene. The experimental results also indicated that among the employed physico-chemical pretreatment methods, the oxalic acid aqueous (0.1 N, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) pretreatment appeared to be the most efficient in increasing the catalytic activity, although the catalytic activity of spent Ni-Mo and spent Co-Mo catalysts in the oxidation of benzene were greatly dependent on the pretreatment conditions. The pretreated spent catalysts at optimum condition could be also applied for removing other aromatic compounds (Toluene/Xylene).

**Keywords:** spent catalyst, Ni-Mo, Co-Mo, pretreatment, VOCs, oxidation

### 1. 서 론

귀금속 및 금속산화물을 함유하고 있는 다양한 종류의 촉매가 석유 화학을 비롯한 화학공업, 자동차 및 환경 등 산업 전분야에서 핵심 소재로 널리 사용되고 있다. 더욱이 급속한 경제성장으로 인한 화학 및 환경 관련산업의 발달과 자동차 보급의 증대로 촉매의 사용량이 빠르게 증가하고 있으며, 그에 따른 폐 촉매 발생량도 더불어 증가하고 있

다. 국내에서 발생되고 있는 귀금속계 폐 촉매 발생량은 석유화학분야에서 백금 및 팔라듐 촉매가 연간 약 740톤과 약 520톤이었다. 그리고 자동차 배기가스용 정화분야에서는 신규 자동차 등록대수와 폐 자동차 발생량 및 폐 자동차 배기가스 정화장치 회수율을 고려하면 연간 45만개 정도가 재활용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 한편 금속산화물계 폐 촉매는 청정연료를 생산하기 위한 석유정제과정에서 가장 많은 양이 발생하고 있다. 예를 들어 국내 정유사의 증질유 경질화 공정 발생되는 폐 촉매량은 상압 및 감압 잔사유 수소화 탈황공정에서 연간 각각 3,000톤과 3,500톤이었으며, 잔사유 유동집축분해공정

† 교신저자 (e-mail: gikim@mokpo.ac.kr)

에서 약 20,000톤 그리고 수소화 분해공정에서 약 1,000톤이었다[1-4].

상업용 공정에서 발생하는 폐 촉매는 보통 재생처리 후 원공정에 재이용 및 다른 적용 가능 분야에 이용하거나 더 이상 활용할 수 없는 경우에는 매립과 같은 최종 처분을 한다. 이 가운데 폐 촉매의 재생은 공업적으로나 환경보호 측면에서 매우 중요한 기술이지만 폐 촉매가 조업조건에 따라 그 특성이 매우 다르기 때문에 체계적인 연구 및 기술개발이 매우 어렵다. 따라서, 미국, 일본 그리고 독일 등 기술 선진 각국은 촉매 특성이 우수한 촉매개발과 더불어 적절한 폐 촉매 재생 방법에 관한 연구개발에도 많은 노력을 경주하여 산업기술 재산권 등으로 관련 기술을 보호하고 있을 뿐만 아니라 일부 기술은 공개를 제한하고 있다. 또한 이들 국가에서는 이미 자동차 배기가스 정화용 폐 촉매와 석유화학 폐 촉매 등 상업용 폐 촉매로부터 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속과 유가금속을 추출 및 회수할 수 있는 기술을 개발하여 상업적으로 활용하고 있다. 우리나라의 경우에도 한국자원연구소를 비롯한 각 대학 및 연구소에서 폐 촉매로부터 유가금속 및 귀금속을 회수하고자 하는 연구를 중심으로 수행해 오고 있다. 그러나 화학 관련 공정에서 발생하는 폐 촉매는 대부분 몇몇 재활용 전문 처리 업체에서 위탁 처리하거나 산업폐기물로서 발생업체에서 직접 보관 처리하고 있다[1-3,5-14]. 한편, 상업용 공정에 이용하는 이들 귀금속 및 금속 산화물계 촉매는 대부분 휘발성유기화합물 처리에 매우 적합하다. 휘발성 유기화합물 처리에 있어 귀금속 계열 촉매는 금속산화물 계열 촉매에 비교해서 촉매 활성이 높고 낮은 온도에서 완전 산화반응이 일어나는 특징을 보여주는 반면 가격이 비싸기 때문에 경제적인 면에서는 단점이 된다. 그러나 금속 산화물계 촉매는 촉매활성이 귀금속계열 촉매에 비해 떨어지지만 활성 표면적이 높고 피독에 강한 내성을 지니고 있다. 그리고 금속 산화물계 폐 촉매는 귀금속 폐 촉매와는 다르게 유가금속을 회수하는 이외에는 대부분 특정 폐기물 처리, 시멘트 원료, 탈황 공정 촉매나 기타 용도에 재활용 및 매립과 같은 방법 등으로 처분되고 있다[1,2]. 따라서 이들 폐 촉매를 휘발성유기화합물 처리와 같은 촉매의 선택도에 대한 민감도가 비교적 낮은 반응으로 알려진 촉매연소 반응에 재활용할 수 있다면 환경 및 경제적인 측면에서 1) 에너지 자원의 수명 연장, 2) 폐기물 처리비용 절감 및 산업현장에서 공정 원가 절감 및 3) 환경오염 저감을 동시에 이룰 수 있을 뿐만 아니라, 기술적인 측면에서도 국내에서 발생하는 이들 폐 촉매의 새로운 재생기술 확보 및 기술 영역을 확대할 수 있다는 의미가 있다.

이 연구에서는 친환경적 자원화 기술 확립이라는 측면에서 국내 정유 공정의 증질유 분해 및 탈황 공정에서 많이 활용되고 있는 폐 Co-Mo 및 폐 Ni-Mo 촉매가 휘발성유기화합물 처리에 재활용할 수 있는 가능성이 있는지 살펴보았다. 특히 폐 촉매에 산-알칼리 수용액, 세정액 및 스팀(steam) 등의 재생처리법을 적용하여 휘발성유기화합물 처리 시스템에 적용할 수 있는 최적 재생 처리 조건을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료 및 방법

이 연구에 사용한 폐 촉매는 여수 국가산업단지 내에 있는 공장에서 공정의 목적 수율에 도달하지 못해 폐기된 금속산화물 계열 촉매 2종(Ni-Mo, Co-Mo)을 목적 촉매로 사용하였다. Figure 1과 Table 1에 실험에 사용한 폐 촉매의 모양과 기본 특성을 정리 하였다. 촉매는 피독, 탄소 침적, 활성 물질의 소실 그리고 소결에 의해 활성이 저하되므로, 물리·화학적 전처리 방법을 이용하여 폐 촉매를 재생하였다. 이 연구에서는 1) 산 수용액( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), 2) 알칼

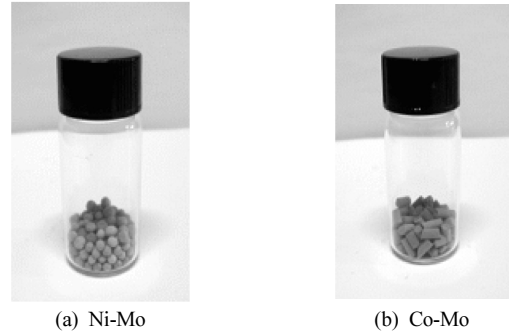


Figure 1. Photographs of spent Ni-Mo (a) and spent Co-Mo (b).

Table 1. Basic Properties of Spent Ni-Mo and Spent Co-Mo

Sample	Shape	Size (mm)	Color
Ni-Mo	Ball	3	Yellowshi green
Co-Mo	Pellet	2 × 5	Light purple

리 수용액(KOH), 3) 세정액(hexane)과 4) Steam을 이용하여 폐 촉매를 전처리 하였다.

산 및 알칼리 수용액처리를 위해 먼저 0.1 N 농도의 질산( $\text{HNO}_3$ ), 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 옥살산( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ), 구연산( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) 그리고 수산화칼륨(KOH) 수용액을 제조하였다. 그리고 제조한 수용액 125 mL를 폐 촉매와 함께 마개가 달린 250 mL 시험관에 넣고 교반 속도를 150 RPM으로 맞춘 교반기(KMC-8480SF, Vision Scientific Co., Korea)에서 12 h 동안 처리 하였다. 재생 처리한 촉매는 탈이온수를 이용하여 pH 7이 될 때까지 세척하고 120 °C의 건조기(MOV-212, SANYO Electric Co.)에서 하루 동안 건조하여 사용하였다. 세정액 처리는 hexane 용액 125 mL를 폐 촉매와 함께 삼각플라스크에 넣고 교반 속도를 150 RPM으로 맞춘 교반기를 이용하여 12 h 동안 처리 하였다. 그리고 이렇게 전처리 촉매는 건조기를 이용하여 120 °C에서 하루 동안 건조한 후 실험에 사용하였다. Steam 처리는 고압멸균기(HS-9041, Hanjin Medical Co., Korea)를 사용하여 120 °C, 1.5 atm (1.5498 kg/cm<sup>2</sup>)인 조건에서 폐 촉매를 30 min간 처리 하였다.

### 2.2. 촉매의 특성 조사

폐 촉매 및 재생 처리한 촉매의 표면형태와 각 촉매의 표면에 함유된 전이금속 및 피독 물질의 함량 및 성분은 에너지분산 X-선 분광기(EDS)를 갖춘 주사전자현미경(SEM-EDS, S-3500N, Hitachi)으로 조사하였다. 촉매의 구조 변화는 부피식 흡착량 측정 장치(Micromeritics, ASAP 2020)로 그린 질소흡착 등온선을 이용하였다. 액체 질소 온도(77 K)에서 측정된 질소 흡착등온선에 BET 식과 BJH 식을 각각 적용하여 촉매의 비표면적, 평균 기공 크기 및 기공 부피를 계산하였다.  $\text{CuK}\alpha$ 와 Ni-filter를 사용하는 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, Geigerflex)로 40 kV와 20 mA 조건에서 폐 촉매와 재생 처리한 촉매의 X-선 회절 패턴을 그려 촉매의 결정구조를 조사하였다.

### 2.3. 실험 장치 및 방법

촉매 완전 산화 반응 실험은 고정층 상압 유통식 반응장치에서 수행하였다[15]. 반응 장치는 1) VOCs 발생부, 2) 열 시스템에 결합된 고정층 반응부, 3) 반응물과 생성물 분석을 위한 분석부로 구성되어 있다. 반응기는 내경 1.0 cm, 길이 35 cm인 일자형 석영관이며, PID 제어장치에 의해 전기적인 열 시스템으로 제어되도록 하였다. 촉매의

**Table 2. Textural and Chemical Properties of Spent Ni-Mo and Spent Co-Mo**

Catalyst	Structural parameter		
	BET (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore diameter (nm)
Ni-Mo	136.3	0.36	10.5
Co-Mo	206.7	0.10	1.9

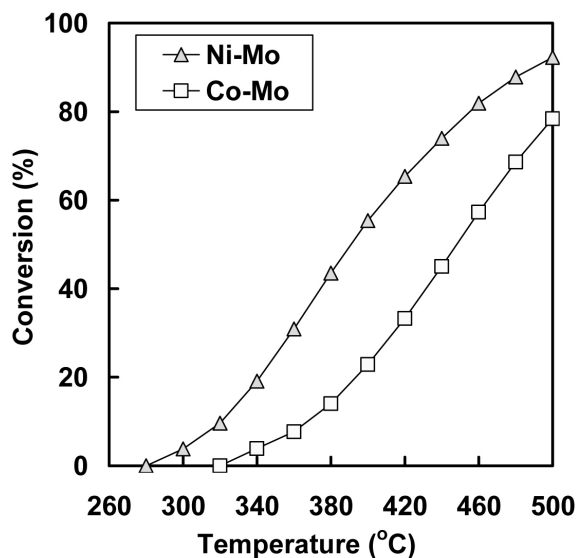
Catalyst	Chemical composition (wt%)									
	C	O	Al	Si	P	Cr	Ca	Ni	Co	Mo
Ni-Mo	3.78	39.85	47.97	0.59	-	0.06	0.13	2.33	-	5.29
Co-Mo	5.63	44.61	26.40	0.40	2.91	-	0.55	-	13.72	5.78

정확한 온도를 측정하기 위해 촉매 층에는 K-type 열전대를 설치하였다. 실험은 반응기 중심부에 석염층을 넣고, 그 위에 약 1.0 g의 촉매를 충전하여 수행하였다. 실험에 사용한 공기, 수소와 purge 가스로 사용한 질소는 고순도 가스를 사용하였으며, 유량조절기(UNIT CO. LTD)를 이용하여 이들 가스의 유량을 조절하였다. 특히 유량조절기 전·후에는 필터(filter)와 체크 밸브(check valve)를 설치하여 가스에 남아 있을 수 있는 불순물 제거와 가스의 원활한 흐름이 이루어지도록 하였다. VOCs (Benzene, Toluene, Xylene)는 저온 항온조(Fisher Scientific, USA) 내에 설치된 증발관을 통해 공기에 의한 동반 증발로 반응기에 공급하도록 하였으며, VOCs는 특별한 처리 없이 이용하였다. VOCs의 농도(1000 ppm)는 항온조의 온도를 변화시키고 또한 공기 희석관을 설치하여 조절하였다. 증발관에서 Gas Chromatograph (GC)에 이르는 각 연결관은 열선으로 감아 120 °C로 유지시켜 반응물과 생성물의 응축을 방지하였다. VOCs에 대한 폐 촉매와 재생 처리한 촉매의 촉매 활성을 비교 고찰하기 위한 완전 산화 반응 실험은 반응온도가 220~500 °C인 범위에서 수행하였으며, 실험 데이터는 실험 조건이 안정한 상태에 도달한 후 분석하였다. 반응물과 생성물의 분석을 위해 GC (GC-14A, Shimadzu)와 데이터 분석시스템을 이용하였으며, 분석 컬럼은 5% bentone-34, 5% DNP/simalite (60~80 mesh, 3 mm  $\phi$   $\times$  3 m)와 Porapak Q (50~80 mesh, 3 mm  $\phi$   $\times$  3 m) 및 Molecular sieve 5A (60~80 mesh, 3 mm  $\phi$   $\times$  3 m)를 사용하였다. 이 연구의 실험 조건에서 수행한 실험 결과, 대상 촉매계의 주 생성물은 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O이었으며 기타 부 생성물은 없었다. 따라서 VOCs의 전 화율(X)은 탄화수소 소비량을 이용하여 구하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. Ni-Mo와 Co-Mo계 폐 촉매

폐기된 금속산화물(Ni-Mo, Co-Mo)계 폐 촉매를 VOCs 처리를 위한 촉매연소 공정에 재이용 할 수 있는지 조사하였다. Table 2에 Ni-Mo와 Co-Mo 폐 촉매의 BET 비표면적, 기공 부피 그리고 평균 기공 크기를 이들 폐 촉매의 화학적 조성과 함께 정리하였다. 실험에 사용한 폐 촉매의 BET 비표면적은 Co-Mo 폐 촉매가 Ni-Mo 폐 촉매에 비해 약 70 m<sup>2</sup>/g 더 컸으나, 기공 부피는 Ni-Mo 폐 촉매가 Co-Mo 폐 촉매보다 약 3.6배 더 컸다. 한편, Ni-Mo 폐 촉매는 Al의 함유율이 약 48 wt%로 가장 많았으며, 주성분인 Ni와 Mo는 각각 2.33 wt%와 5.29 wt%로 Mo가 Ni보다 약 2.3배 이상 더 함유되어 있었다. 또한 C 침적량은 약 3.78 wt%이었으며, Si, Cr 및 Ca 성분도 소량 함유되어 있었으나 촉매의 주요 피독 성분 중 하나인 P는 함유되어 있지 않았다. Co-Mo 폐 촉매는 Mo (13.72 wt%)의 함유율이 Co (5.78 wt%) 보다



**Figure 2. Benzene conversion over spent Ni-Mo and spent Co-Mo as a function of reaction temperature (Reaction condition: benzene concentration = 1000 ppm, total flow rate = 100 cc/min).**

약 2.4배 더 많았고 Al의 함유율은 약 26.4 wt%이었다. 또한 탄소(C) 침적율은 Ni-Mo 폐 촉매 보다 약 1.5배 많은 5.63 wt%이었다. 그리고 Ni-Mo 폐 촉매의 성분조성과는 다르게 Si와 Ca 성분 이외 피독 성분인 P가 약 2.91 wt% 함유되어 있었다. 이는 Co-Mo 폐 촉매와 Ni-Mo 폐 촉매가 서로 다른 운전조건에서 운전되었기 때문에 피독 물질의 종류와 양이 차이가 나는 것으로 여겨진다.

Figure 2에 금속산화물(Ni-Mo, Co-Mo)계 폐 촉매를 물리·화학적 재생처리를 하지 않은 상태에서 수행한 benzene에 대한 산화반응 실험결과를 반응온도 260~500 °C의 범위에서 나타내었다. Figure에 나타난 것처럼, Ni-Mo 폐 촉매는 반응온도 300 °C에서 산화반응을 시작하지만, Co-Mo 촉매는 Ni-Mo 폐 촉매 보다 약 40 °C 높은 반응온도 340 °C에서 산화반응을 시작한다. 이들 폐 촉매에 대한 benzene의 전 화율 순서는 반응온도 500 °C에서 Ni-Mo 폐 촉매(95%) > Co-Mo 폐 촉매(85%)로 나타났다. Co-Mo 폐 촉매의 비표면적이 크지만, 상대적으로 기공부피가 더 큰 Ni-Mo 촉매의 벤젠에 대한 반응활성이 더 좋았다. 또한 탄소 침적율과 피독 물질인 P의 함유율이 큰 Co-Mo 폐 촉매의 반응활성이 Ni-Mo 폐 촉매에 비해 좋지 않았다. 따라서 금속산화물 폐 촉매의 촉매표면과 기공 내에 침적되어 있는 비활성화물질의 함유율이 VOCs 산화반응에 영향을 준다고 판단된다. 한편 이러한 실험결과는 실험에 사용한 산업용 금속산화물 폐 촉매가 본래의 공정에 더 이상 활용할 수 없지만, 이들 폐 촉매가 활성이 완전히 소실된 것은 아니기 때문에 VOCs를 처리하는 촉매 연소 공정에 충분히 목적 촉매로 재활용할 수 있음을 보여준다. 따라서 이러한 실험 결과를 바탕으로 Ni-Mo 폐 촉매와 Co-Mo 폐 촉매를 VOCs 처리 공정에 보다 효율적으로 적용하기 위해 필요한 최적의 물리·화학적 재생 처리 조건을 조사하였다.

#### 3.2. 금속산화물 계열 폐 촉매의 물리·화학적 재생 처리

활성이 저하된 Ni-Mo 폐 촉매와 Co-Mo 폐 촉매를 산·알칼리 수용액, 세정액 등의 화학적 처리방법과 steam을 이용하여 촉매 표면 및 기공에 남아있는 피독 물질을 제거하는 물리적 처리방법으로 전처리한 후, 이들 재생 처리한 촉매들이 휘발성 유기화합물 처리에 어떠한 특

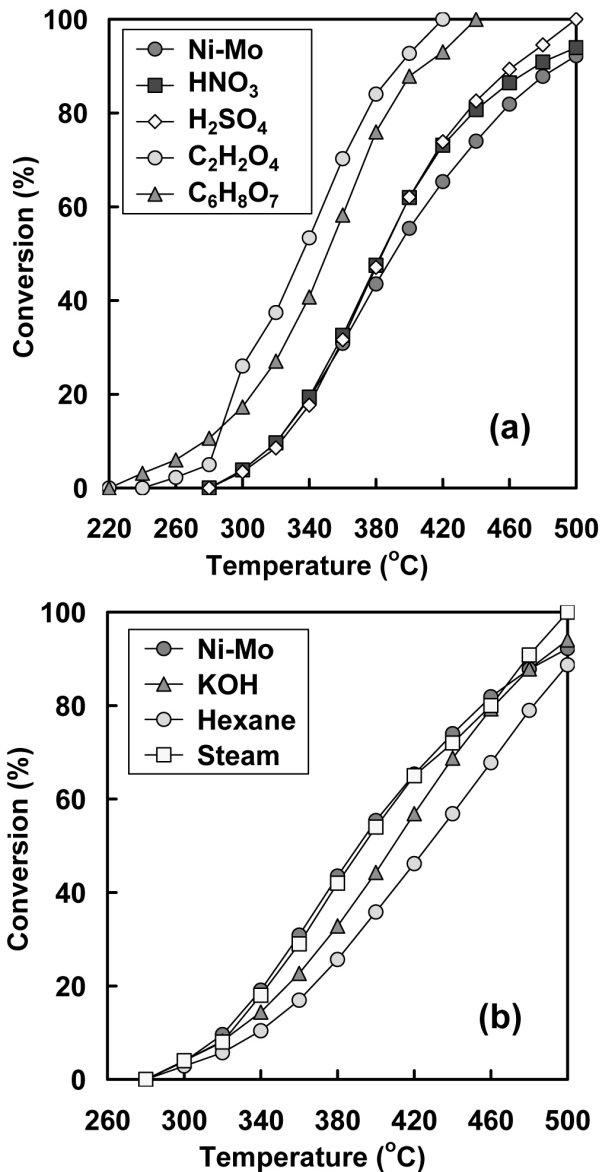


Figure 3. Benzene conversion over different acid aqueous pretreated Ni-Mo (a) and alkali aqueous pretreated Ni-Mo, chemical agent pretreated Ni-Mo and steam pretreated Ni-Mo (b) as a function of reaction temperature (Reaction condition : benzene concentration = 1000 ppm, total flow rate = 100 cc/min).

성을 보이는지 살펴보았다.

### 3.2.1. Ni-Mo 폐 촉매

Figure 3에 산제거가 서로 다른 4종류의 산수용액(농도-0.1 N HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)과 KOH 알칼리 수용액, hexane 세정액 및 steam을 이용하여 재생처리 한 Ni-Mo 촉매에 대한 benzene의 산화반응 실험결과를 재생 처리하지 않은 Ni-Mo 폐 촉매의 결과와 함께 각각 반응온도 220~500 °C (Figure 3(a))와 260~500 °C (Figure 3(b))의 범위에 나타냈다. 산수용액을 이용하여 재생 처리한 Ni-Mo 촉매는 산의 종류에 관계없이 촉매의 반응활성이 Ni-Mo 폐 촉매에 비해 향상되었다. 그러나 알칼리 수용액 및 hexane 세정액 등의 방법을 이용하여 재생 처리한 Ni-Mo 촉매는 반응활성이 Ni-Mo 폐 촉매에 비해 오히려

Table 3. Textural Properties of Oxalic Acid Aqueous Pretreated Ni-Mo and Steam Pretreated Ni-Mo

Catalyst	BET (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore diameter (nm)
Oxalic acid aqueous pretreated Ni-Mo	151.2	0.37	9.8
Steam pretreated Ni-Mo	145.0	0.33	9.1

감소하였다.

Benzene의 산화 반응이 일어나는 온도는 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 수용액으로 재생 처리한 경우 240 °C로 산수용액 처리 방법 가운데 가장 낮았으며, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액으로 재생 처리한 Ni-Mo 촉매는 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 수용액 처리보다 20 °C 높은 약 260 °C에서 산화반응을 시작하였다. 그리고 HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH 수용액과 hexane 세정액으로 재생 처리한 촉매와 Ni-Mo 폐 촉매는 반응온도 300 °C에서 benzene에 대한 산화 반응을 시작하였으며, steam으로 재생 처리 한 촉매는 가장 높은 온도인 320 °C에서 산화 반응을 시작하였다. 한편 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 수용액으로 재생 처리한 Ni-Mo 촉매가 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액으로 재생 처리한 Ni-Mo 촉매보다 낮은 온도에서 산화 반응을 시작하였지만, 100% 전환율에 도달하는 온도는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액으로 재생 처리한 Ni-Mo 촉매가 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 수용액으로 재생 처리한 Ni-Mo 촉매 보다 20 °C 낮은 420 °C에서 100% 전환율에 도달하였다. 반응온도 400 °C에서 재생 처리 방법에 따른 benzene의 전환율 순서는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (93%) > C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (88%) > HNO<sub>3</sub> ≈ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (63%) > Ni-Mo 폐 촉매(55%) ≥ steam (53%) > KOH (44%) > hexane (36%)이었다. 산 수용액 처리 방법 가운데서는 유기산인 옥살산(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; pKa = 1.19)과 구연산(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>; pKa = 3.06)으로 재생 처리한 Ni-Mo 촉매의 반응활성이 무기산인 질산(HNO<sub>3</sub>; pKa = -1.3)과 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; pKa = -6.62)으로 재생 처리한 Ni-Mo 촉매의 반응활성보다 우수하였다. 이러한 결과는 폐 촉매의 친환경 재생기술의 개발이라는 관점에서 매우 의미 있는 결과이다.

Table 3에 benzene에 대한 반응활성이 가장 좋았던 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액으로 처리한 Ni-Mo 촉매와 반응활성이 Ni-Mo 폐 촉매와 비슷하였던 steam을 이용하여 처리한 Ni-Mo 촉매의 BET 비표면적, 기공 부피 및 평균 기공 크기를 Ni-Mo 폐 촉매의 결과와 함께 정리하였다. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액으로 재생 처리한 Ni-Mo 촉매는 Ni-Mo 폐 촉매보다 비표면적 및 기공 부피가 각각 14.9 m<sup>2</sup>/g과 0.01 cm<sup>3</sup>/g 정도 증가하였다. 그리고 steam으로 재생 처리한 Ni-Mo 촉매는 Ni-Mo 폐 촉매에 비해 비표면적이 약 8.7 m<sup>2</sup>/g 증가하지만, 기공부피는 약 0.03 cm<sup>3</sup>/g이 감소하였다. 평균기공크기는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액 및 steam으로 재생 처리한 경우 모두 Ni-Mo 폐 촉매에 비해 작아졌다. 이 결과는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액을 이용한 재생 처리가 steam 재생 처리에 비해 Ni-Mo 폐 촉매의 표면 및 기공 내부에 남아있는 피독 물질을 더 효과적으로 제거해 준다는 것을 보여준다.

Figure 4(top)와 Figure 4(bottom)는 Ni-Mo 폐 촉매와 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액 및 steam으로 재생 처리한 Ni-Mo 촉매의 XRD 구조 및 SEM 결과이다. XRD 분석 결과(Figure 4(top))에서는 비교 대상 촉매 모두  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 특성 피크를 제외한 Ni와 MO의 결정상은 확인 할 수 없었다. 따라서 이들 촉매에서 Ni와 Mo는 무정형 상태로  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에 고르게 분산되어 있을 것으로 판단된다. 또한 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액 및 steam 재생 처리에 따른 촉매의 결정구조도 변화가 없었다. Figure 4(bottom)에 나타난 SEM 사진에서 steam을 이용하여 재생 처리한 Ni-Mo 촉매의 표면은 Ni-Mo 폐 촉매 보다 작은 미세 입자들이 제거되어 촉매의

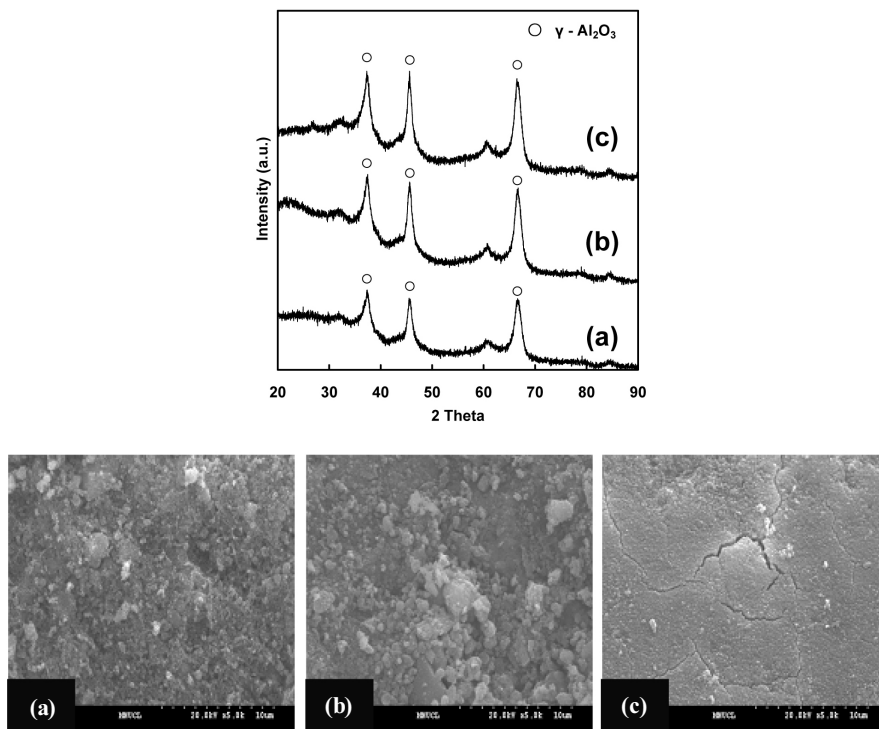


Figure 4. XRD patterns (top) and SEM photos (bottom) of spent Ni-Mo (a), steam pretreated Ni-Mo (b) and oxalic acid aqueous pretreated Ni-Mo (c).

표면이 상대적으로 깨끗해졌지만 큰 덩어리 형태의 입자들 또한 촉매 표면에 많이 남아 있음을 보여 주었다. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액으로 재생 처리한 Ni-Mo 촉매는 폐 촉매 표면에 남아 있던 크고 작은 오염 물질의 상당 부분이 제거되어 매우 깨끗한 표면 상태를 유지하고 있었다. 따라서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액을 이용한 재생 처리 방법은 Ni-Mo 폐 촉매의 표면 및 기공 내부에 침적되어 있는 다양한 형태의 피독 물질을 효과적으로 제거해 주므로 활성이 저하된 Ni-Mo 폐 촉매의 활성 향상에 도움을 주는 것으로 판단 된다.

Table 4는 Ni-Mo 폐 촉매의 활성을 향상 시키는 데 가장 효과적인 방법인 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액으로 재생 처리한 촉매와 반대로 Ni-Mo 폐 촉매의 활성을 감소 시켰던 steam으로 재생 처리한 촉매의 표면 구성 성분을 에너지분산 X-선 분광기로 분석한 결과이다. Ni-Mo 촉매의 구성 성분은 재생 처리방법에 따라 많은 차이가 났다. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액으로 처리한 Ni-Mo 촉매는 피독 물질인 C 성분이 steam을 이용하여 재생 처리한 촉매 및 Ni-Mo 폐 촉매보다 적고, Ni 및 Mo 성분의 함량은 피독 물질의 효과적인 제거로 인해 Ni-Mo 폐 촉매 및 steam으로 처리한 Ni-Mo 촉매 보다 더 높았다. 전처리 전-후 주축성분인 Ni 및 Mo의 함유율 순서는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액 처리 > Steam 처리 > Ni-Mo 폐 촉매 이었다. 이 결과는 Ni-Mo 폐 촉매 및 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액 및 steam으로 처리한 Ni-Mo 촉매를 이용하여 수행한 benzene의 반응활성 실험결과와 일치하는 것이다. 따라서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액을 이용한 재생 처리방법은 steam을 이용한 재생 처리 방법에 비해 Ni-Mo 촉매 표면 및 기공 내부에 남아 있는 피독 물질을 효과적으로 제거해 주기 때문에 촉매의 활성이 더 크게 향상되었다고 판단된다.

### 3.2.2. Co-Mo 폐 촉매

Ni-Mo 폐 촉매의 경우와 동일한 재생처리방법으로 Co-Mo 폐 촉매를 처리한 후, 이들 촉매를 이용하여 benzene에 대한 산화 반응 실험

Table 4. Chemical Compositions of Oxalic Acid Aqueous Pretreated Ni-Mo and Steam Pretreated Ni-Mo

Catalyst	Chemical composition (wt%)								
	C	O	Al	Si	P	Cr	Ca	Ni	Mo
Oxalic acid aqueous pretreated Ni-Mo	1.71	39.06	48.71	0.45	-	0.23	0.06	3.79	5.99
Steam pretreated Ni-Mo	2.17	39.82	48.64	0.51	-	0.11	0.14	3.17	5.44

을 수행하여 반응온도 220~500 °C의 범위에서 Figure 5에 정리하였다. Co-Mo 폐 촉매는 Ni-Mo 폐 촉매와는 달리 모든 재생 처리 방법이 Co-Mo 폐 촉매의 활성을 향상시키는데 효과가 있었다. 각 재생 처리 방법에 따른 benzene의 전화율 순서는 반응 온도 480 °C에서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ≈ HNO<sub>3</sub> (93%) > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ≈ C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (86%) > KOH (84%) > hexane ≈ steam > Co-Mo 폐 촉매로 나타났다. 전반적으로 Ni-Mo 폐 촉매의 결과와 비슷하게, 산수용액으로 재생 처리한 Co-Mo 촉매가 다른 재생 처리 방법으로 처리한 Co-Mo 촉매에 비해 반응활성이 더 우수하였다. 산수용액으로 재생 처리한 경우, Ni-Mo 촉매의 결과와 동일하게 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액으로 처리 하였을 때 반응활성이 가장 좋았다. 재생 처리 방법에 따른 benzene의 전화율 순서는 대체로 산 수용액 > 알칼리 수용액 > 세정액 > steam의 순서로 나타났다.

이상의 실험결과를 이용하여 Co-Mo 폐 촉매의 반응 활성 향상에 영향을 주는 인자를 조사 하였다. Co-Mo 폐 촉매의 반응 활성을 가장 크게 향상 시킨 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액 처리법과 가장 미미한 비율로 Co-Mo 촉매의 활성을 향상 시킨 steam 재생 처리법 그리고 Co-Mo 폐 촉매를 선정하여 재생 처리 전-후의 BET 비표면적, 기공 크기, 기공 부피 및 촉매의 결정상 변화(XRD)를 조사하여 Table 5와 Figure 6에 각각 정리하였다. Table 5에 나타난 것처럼, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액과 steam으로 재생

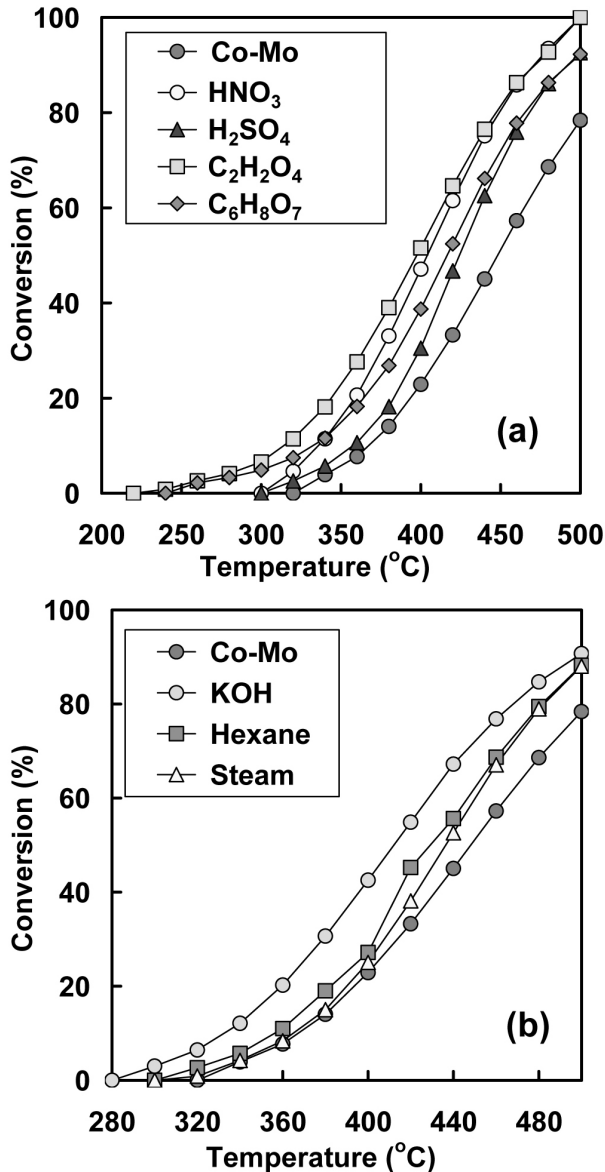


Figure 5. Benzene conversion over different acid aqueous pretreated Co-Mo (a) and alkali aqueous pretreated Co-Mo, chemical agent pretreated Co-Mo and steam pretreated Co-Mo (b) as a function of reaction temperature (Reaction condition: benzene concentration = 1000 ppm, total flow rate = 100 cc/min).

처리한 Co-Mo 촉매는 Co-Mo 폐 촉매에 비해 BET 비표면적, 기공 부피 및 평균 기공 크기 모두 증가하였다. BET 비표면적 및 기공부피 크기의 순서는  $C_2H_2O_4$  수용액 처리 > steam 재생 처리 > Co-Mo 폐 촉매로 나타났으며, 이 결과는 benzene에 대한 각 재생처리 방법에 따른 Co-Mo 촉매의 반응활성순서와 일치하였다. 따라서  $C_2H_2O_4$  수용액 및 steam 재생 처리 방법은 Co-Mo 폐 촉매의 표면에 기공에 쌓여 있는 각종 피독 물질을 효과적으로 제거해 주므로, 폐 촉매의 활성을 증가시키는 것으로 판단된다. Figure 6에 Co-Mo 폐 촉매와  $C_2H_2O_4$  수용액 및 steam으로 처리한 Co-Mo 촉매의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 분석에 사용한 세 촉매 모두  $\gamma-Al_2O_3$ 의 특성 피크를 보여 주며,  $C_2H_2O_4$  수용액과 steam으로 재생 처리한 Co-Mo 촉매가 Co-Mo 폐 촉매에 비해 피크의 결정상이 더 분명하게 나타났다. 피크의 세기 순

Table 5. Textural Properties of Oxalic Acid Aqueous Pretreated Co-Mo and Steam Pretreated Co-Mo

Catalyst	BET ( $m^2/g$ )	Total pore volume ( $cm^3/g$ )	Average pore diameter (nm)
Oxalic acid aqueous pretreated Co-Mo	254.2	0.13	2.1
Steam pretreated Co-Mo	225.9	0.11	2.1

Table 6. Chemical Compositions of Oxalic Acid Aqueous Pretreated Co-Mo and Steam Pretreated Co-Mo

Catalyst	Chemical composition (wt%)								
	C	O	Al	Si	P	Cr	Ca	Co	Mo
Oxalic acid aqueous pretreated Co-Mo	2.91	44.98	27.84	0.38	-	-	-	5.78	13.72
Steam pretreated Co-Mo	4.48	44.73	26.79	0.37	2.59	-	0.41	6.10	14.53

서와 촉매의 반응활성 순서 및 BET 비표면적 및 기공 부피 순서는 비교적 일치하였다.

Table 6에 Co-Mo 폐 촉매의 활성향상에 가장 효과적이었던  $C_2H_2O_4$  수용액으로 재생 처리한 Co-Mo 촉매와 Co-Mo 폐 촉매의 활성향상에 미미한 영향을 주었던 steam으로 재생 처리한 Co-Mo 촉매의 에너지 분산 X-선 분광기 분석 결과를 정리하였다. 탄소(C) 침적물 함량은 Co-Mo 폐 촉매가 5.63 wt%이었으나  $C_2H_2O_4$  수용액과 steam으로 처리한 Co-Mo 촉매는 각각 2.91 wt% ( $C_2H_2O_4$ )와 4.48 wt% (steam)이었다. 그리고  $C_2H_2O_4$  수용액 및 steam으로 처리한 Co-Mo 촉매는 Co-Mo 폐 촉매에 비해 피독 물질인 P와 Ca의 함량이 Co-Mo 폐 촉매에 비해 상대적으로 적었다. 또한 steam 처리한 Co-Mo 촉매와는 다르게  $C_2H_2O_4$  수용액으로 처리한 Co-Mo 촉매는 주요 피독 물질인 P와 Ca를 함유하고 있지 않았다. Ni-Mo 촉매의 경우와 동일하게 전처리 전후의 피독 물질인 C 그리고 주성분인 Co 및 Mo의 함유율 순서와 이들 촉매의 benzene의 반응활성 순서는 서로 일치하였다. 따라서 이상의 결과로부터, Co-Mo 촉매의 활성순서와 피독 물질 제거율간에 상관관계가 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.3. 전이금속 계열 폐 촉매의 BTX 반응 활성 비교

이 연구에 사용한 2종류의 금속산화물 계열 폐 촉매(Ni-Mo, Co-Mo)는  $C_2H_2O_4$  수용액으로 처리했을 때 촉매의 활성이 가장 크게 향상되었다. 따라서 이 결과를 바탕으로, 최적 처리 조건에서 재생 처리한 촉매가 benzene 이외의 다른 VOCs 물질을 제거하는데도 적용이 가능한지 살펴보았다. Benzene과 구조가 비슷한 toluene과 xylene을 대상 물질(BTX)로 선택하여 이들 촉매에 대한 반응성을 고찰하였다. Figure 7에  $C_2H_2O_4$  수용액으로 처리한 Ni-Mo 촉매와 Co-Mo 촉매에 대한 BTX 전환율 결과를 나타내었으며, Table 7에는 각 대상 촉매별 BTX 반응활성 순서를 정리 하였다.

Figure 7(a)에 Ni-Mo 촉매상에서 BTX의 반응활성 결과를 나타내었다. 모든 반응물이 반응온도 420 °C에서 100% 전환율에 도달하였으며, 반응물의 활성순서는 반응온도에 따라 달라졌다. 반응온도 340 °C에서 BTX의 전환율은 각각 58% (benzene), 55% (xylene) 그리고 50% (toluene)로 나타났지만, 반응온도 380 °C에서 BTX의 전환율은 각각 93% (toluene), 90% (xylene) 그리고 85% (benzene)로 나타났다. 전환율이 약 20%와 65%를 기준으로 하여 BTX의 반응 활성 순서가 서로

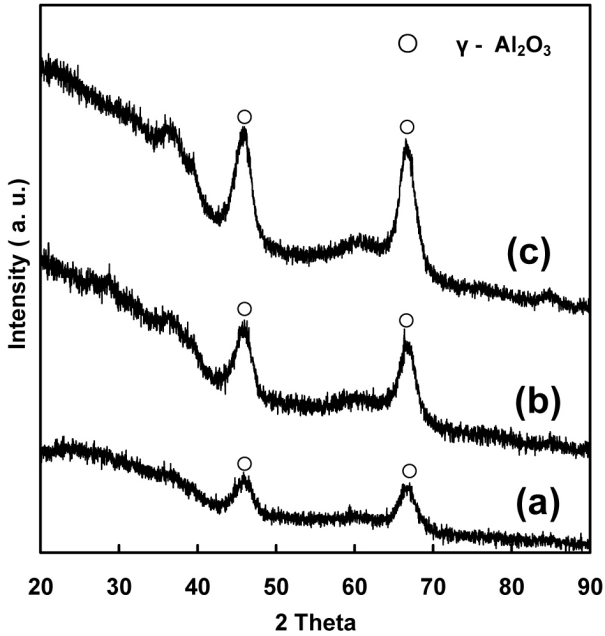


Figure 6. XRD patterns of spent Co-Mo (a), steam pretreated Co-Mo (b) and oxalic acid aqueous pretreated Co-Mo (c).

Table 7. Comparison of BTX Conversion Over Oxalic Acid Aqueous Pretreated Ni-Mo and Oxalic Acid Aqueous Pretreated Co-Mo

Catalyst	Order of activity
	- Xylene > Toluene ≅ Benzene (conversion < 20%)
Ni-Mo	- Benzene > Xylene > Toluene (20% < conversion < 65%)
	- Toluene > Xylene > Benzene (conversion > 65%)
Co-Mo	- Toluene > Xylene > Benzene

역전되었다. 전환율이 약 20%에 이를 때까지는 xylene의 반응활성이 toluene과 benzene에 비해 컸지만, 전환율이 20~65%인 구간에서는 benzene의 반응속도 증가율이 증가하면서 benzene의 반응활성이 xylene에 비해 커지며, 다시 전환율이 약 65%를 넘어서게 되면 toluene의 반응속도 증가율이 증가하고 benzene은 반응온도가 증가하면서 반응속도 증가율이 다시 점차 감소하였다. Co-Mo 촉매의 경우(Figure 7(b))에는 Ni-Mo 촉매와는 다르게 반응온도에 따른 반응물의 반응활성 역전현상은 없었다. 반응온도 360 °C에서 Co-Mo 촉매의 반응활성 순서는 Toluene (77%) > Xylene (67%) > Benzene (27%)으로 나타났으며, 반응온도가 증가함에 따라 benzene의 반응활성은 크게 감소하면서 toluene과 xylene에 비해 약 80~120 °C 높은 반응온도 500 °C에서 100% 전환율에 도달하였다. 이 결과로부터 최적 처리 조건(0.1 N, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)에서 재생 처리한 촉매가 benzene 이외 다른 방향족 화합물 처리에 충분히 활용될 수 있다는 것과 촉매산화반응에서 반응물의 반응활성은 반응물과 대상 촉매의 특성에 따라 차이가 난다는 것을 확인 할 수 있었다.

#### 4. 결 론

석유화학공업에서 활성 감소로 인해 더 이상 본래의 공정에 사용할 수 없어 폐기되고 있는 금속산화물계열 폐 촉매(Ni-Mo, Co-Mo)를 VOCs 처리 공정에 재활용 하였다. 전처리 없이 수행한 benzene 반응

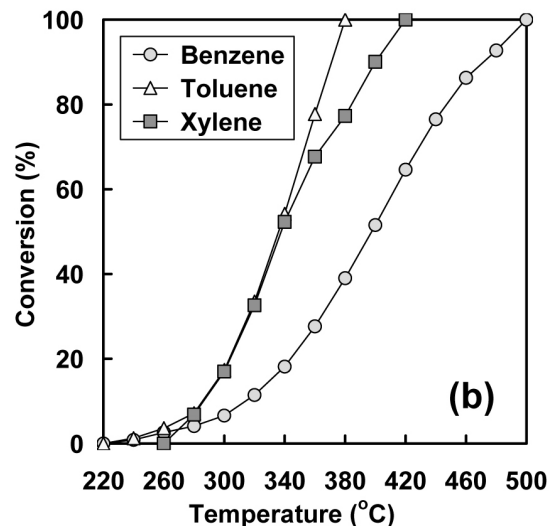
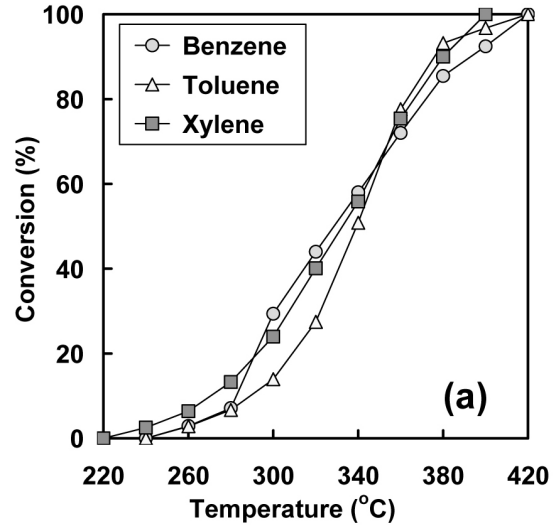


Figure 7. BTX conversion as a function of temperature over oxalic acid aqueous pretreated Ni-Mo (a) and oxalic acid aqueous pretreated Co-Mo (b).

실험은 이들 폐 촉매가 원래의 공정에는 재이용되기 어렵지만 VOCs 제거 촉매로 충분히 재이용 될 수 있음을 보여주었다. 폐 촉매의 활성은 전처리 방법에 따라 달랐다. Ni-Mo 폐 촉매의 경우에는 산 수용액 처리를 제외한 알칼리 수용액, 세정액 및 스팀 처리시 촉매의 활성이 저하 되었으나, Co-Mo 폐 촉매는 모든 재생 처리 방법 Co-Mo 촉매의 활성을 향상 시켜주었다. 그리고 Ni-Mo 폐 촉매와 Co-Mo 폐 촉매 모두 0.1 N의 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액으로 재생 처리시 촉매의 활성이 가장 크게 향상되었다. 최적조건에서 재생처리 한 촉매에 대한 산화반응특성은 대상 촉매와 반응물에 따라 다르게 나타났지만, 이들 재생 촉매가 방향족 화합물 제거 공정에는 목적 촉매로 충분히 재활용될 수 있음을 보여 주었다.

#### 감 사

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업에 의하여 지원되었으며, 이에 감사 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. 신현길, 정유산업 폐 촉매의 활용, 화학공학연구정보센터 (2002).
2. 한국지질자원연구원, 핵심소재자원 유통분석과 지질자원 법제화 연구, 국무총리 비서실 (2003).
3. 산업폐기물재활용기술개발사업단, 리사이클링 백서, 서울, 청문각 (2004).
4. 환경부 보도자료 (2006).
5. D. L. Trimm, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **53**, 41 (1990).
6. E. Furimsky and F. E. Massoth, *Catal. Today*, **17**, 537 (1993).
7. E. Furimsky, *Catal. Today*, **30**, 223 (1996).
8. D. L. Trimm, *Appl. Catal. A. General*, **212**, 153 (2001).
9. J. Lee, J. Jeong, B. S. Kim, M. S. Kim, and Y. S. Chon, *J. Korean Inst. of Resources Recycling*, **13**, 14 (2004).
10. H. S. Lee, Y. S. Oh, and W. C. Lee, *J. Korean Inst. of Resources Recycling*, **13**, 3 (2004).
11. J. Lee, J. Jeong, M. S. Kim, B. S. Kim, and C. K. Kim, *J. Korean Inst. of Resources Recycling*, **13**, 28 (2004).
12. M. A. Kim, J. Lee, C. K. Kim, M. S. Kim, B. S. Kim, and K. Yoo, *J. Korean Inst. of Resources Recycling*, **15**, 3 (2006).
13. Y. Chen, Q. Feng, Y. Shao, G. Zhang, L. Ou, and Y. Lu, *Minerals Eng.*, **19**, 94 (2006).
14. M. Marafi and A. Stanislaus, *Resources, Conservation and Recycling*, **52**, 859 (2008).
15. S. C. Kim, *J. Hazard. Mater.*, **B91**, 285 (2002).