

## 特許와 論文으로 본 廢觸媒 再活用 技術 動向

†李珍榮\* · 朴鍾震\*\* · 曹永柱\* · 曹奉圭\*

\*韓國地質資源研究院, \*\*漢陽大學校

### Trend on the Recycling Technologies for Waste Catalyst by the Patent and Paper Analysis

†Jin-Young Lee\*, Jong-Jin Pak\*\*, Young-Ju Cho\* and Bong-Gyoo Cho\*

\*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

\*\*Hanyang University

#### 요 약

2000년대 이후 화력발전소, 열병합발전소 및 소각로, 화학플랜트 등 고정 오염원의 질소산화물의 배출규제가 발효됨에 따라 대규모 배출업체를 시작으로 SCR(선택적 촉매 환원법) 탈질설비를 도입하고 있으며, 배출오염물 총량 규제 등 점차적으로 배출규제가 강화되고 적용 범위가 확대됨으로 인하여 SCR 탈질촉매의 사용량이 증가하는 추세이다. 발전소나 소각장 등에 이미 설치된 SCR 탈질촉매는 2010년을 기점으로 비활성화하여 새로운 촉매로 교체됨으로써 폐촉매가 폐기물이 아닌 자원으로써 재활용하기 위한 기술개발이 절실히 필요한 상황이다. 본 연구에서는 폐촉매 재활용 기술에 대한 특허와 논문을 분석하였다. 분석범위는 1975년 ~ 2012년까지의 미국, 유럽연합, 일본, 한국의 등록/공개된 특허와 SCI 논문으로 제한하였다. 특허와 논문은 키워드를 사용하여 수집하였고, 기술의 정의에 의해 필터링 하였다. 특허와 논문의 동향은 연도, 국가, 기업, 기술에 따라 분석하였다.

주제어 : 폐촉매 재활용, 특허, 논문, 분석, 기술 동향

#### ABSTRACT

Since the 2000s, to start inducement of SCR(Selective Catalytic Reduction) denitrification facility by large scale companies which are emitted large amount of nitrogen oxides such as power plants, combined heat and power plant, incinerators and chemical plants due to take effect the regulation of stationary sources of nitrogen oxide(NOx), and the total amount of discharged pollutants, such as regulatory gradually emissions regulations are being strengthened and the expanded coverage due to the use of SCR denitrification catalyst is a growing trend. Since 2010 due to the new catalysts to replace the already installed power plants and incinerators due to inactive, and catalytic denitrification SCR waste catalyst waste as a resource rather than the development of technologies for recycling situation is urgently needed. In this study, analyzed paper and patent for recycling technologies of waste catalyst. The range of search was limited in the open patents of USA (US), European Union (EP), Japan (JP), Korea (KR)

\* Received : December 6, 2012 · 1st Revised : January 2, 2013 · 2nd Revised : February 13, 2013 · Accepted : February 25, 2013

†Corresponding Author : Jin-young Lee (E-mail: jinlee@kigam.re.kr )

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124 Gwahang-no, Yuseong-gu Daejeon, 305-350 Korea

Tel : +82-42-868-3648 / Fax : +82-42-868-3421

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

and SCI journals from 1975 to 2012. Patents and journals were collected using key-words searching and filtered by filtering criteria. The trends of the patents and journals was analyzed by the years, countries, companies, and technologies.

**Key Word** : wast catalyst recycling, patent, paper, analysis, technical trend

## 1. 서 론

SCR(Selective Catalytic Reduction) 탈질촉매에서 희유금속 회수에 대한 연구는 선진국 뿐 아니라 국내에서도 전무한 실정이며, 현재 SCR촉매와 관련하여 폐기물을 줄이고 코스트를 줄이기 위해 활성기능이 저하된 촉매를 물리화학적 방법으로 재생하는 수준이다.

니켈 및 몰리브덴은 스테인리스강의 가공성과 내식성 향상에 필수적인 주요 합금원소로 현재 전량 수입에 의존하고 있다. 최근 이들 금속의 국제 시세가 불안정하여 국내 철강사들이 어려움을 겪었으며, 이들 금속의 안정적이며 경제적인 공급 방안을 마련하고자 노력하고 있다. 또한 바나듐은 철강의 강도와 내열성을 향상시키기 위해 첨가되는 원소로 최근 세계적으로 관심이 높아지는 에너지 절약, 환경보전을 위해 자동차의 경량화에 요구되는 핵심기술인 철강의 고강도화에 필수적인 원소이다.

환경적 측면에서 석유화학 폐촉매는 환경부령 제128조의 폐기물관리법에 지정된 지정폐기물의 처리계획에 따라 처리해야하는 어려움이 있어서 재활용되지 못할 경우에는 해외로 수출을 하거나, 매립 또는 시멘트의 부재료로 활용되는 것이 현실이다. 폐촉매의 해외 유출은 유가금속의 손실이라는 측면 이외에도 환경 폐기물의 거래라는 측면에서 향후 국가 간의 분쟁의 씨앗을 제공할 수 있기 때문에 국내 발생 석유화학 폐촉매를 전량 처리할 수 있는 보다 경제적이고 친환경적인 재활용 기술을 확립할 필요가 있다.

연구에 앞서, 특허 및 논문 분석에 의한 기술동향 파악은 기존에 수행되었던 관련기술의 연구내용뿐만 아니라,

향후 연구의 방향을 설정하는데 중요한 자료로 활용되고 있으며, 연구내용이 중복되는 것을 사전에 막아주는 역할을 한다. 이에 본 연구에서는 폐촉매 재활용 기술에 대하여 일본, 미국, 유럽 그리고 한국의 특허정보와 논문정보를 분석함으로써 기술의 동향을 파악하고자 하였다.

## 2. 기술 검색대상 및 분석기준

### 2.1. 특허 및 논문검색 대상

폐촉매 재활용 기술과 관련된 특허와 논문을 분석하기 위하여 관련된 모든 특허와 논문을 검색하여 분석하는 것이 이상적이지만 모든 것을 수집하는 데는 한계가 있으므로 우선자료의 검색 범위를 설정할 필요가 있다. 본 논문에서는 2012년 10월까지의 기간에 등록 또는 공개된 특허와 발표된 논문을 수집 대상으로 하였으며, Table 1과 같은 검색 DB를 사용하여 진행하였다. 논문은 Scopus DB를 사용하였으며 특허는 WIPS DB를 사용하여 한국, 미국, 일본, 유럽연합, PCT특허로 제한하였다. 본 연구에서는 검색된 특허와 논문의 초록 및 요약문을 검토하여, 선정된 특허 98건과 논문 11건을 대상으로 분석하였다. 특허의 경우, 출원 후 1년 6개월

**Table 1.** Main content of patent and paper analysis

	Patent	Paper
The name of search database	WIPS	Scopus
The number of analysis	98	11
The date of search	from 1975 to 2012	

**Table 2.** Search key word of recycling for wast catalyst

Classification	Key word
Patent	((탈황 desulfur* 탈질 denitr* 차 car vehicle automo*) and (촉매 cataly*) and (희유금속 희유금속 (희유 adj 금속) (rare adj metal) rare-matal 바나듐 바나디움 바나디엄 바나듐 버네이디엄 vanadium 텅스텐 tungsten 티타니아 타이타니아 티타니아 타이테이니아 티타니아 티테이니아 titania).ti,ab,cla. and (재활용 재자원 회수 리사이클* 리사이클* 재이용 재사용 재생 recycl* reus* recover* reclaim* reutiliz* regenerat*))
Paper	TITLE-ABS-KEY((desulfur* denitr* car vehicle automo*) and (cataly*) and ((rare w/l metal) rare-matal vanadium tungsten titania) and (recycl* reus* recover* reclaim* reutiliz* regenerat*))

**Table 3.** Technical clarification of recycling for wast catalyst

The name of technology	Technical classification
Recycling for wast catalyst	Separation and Recovery
	Materialization for the catalyst

이후에 공개되는 특허제도의 특성상 2011년도부터 미공개특허가 존재하므로 분석결과의 유효기간은 2010년까지로 볼 수 있다.

**2.2. 데이터 구축**

DB구축은 Table 2와 같이 폐촉매 재활용 기술과 관련된 키워드의 조합으로 조사되었으며, Table 3과 같이 분리회수, 촉매소재화 기술에 관한 2개의 기술 분야로 나누어 분석하였다.

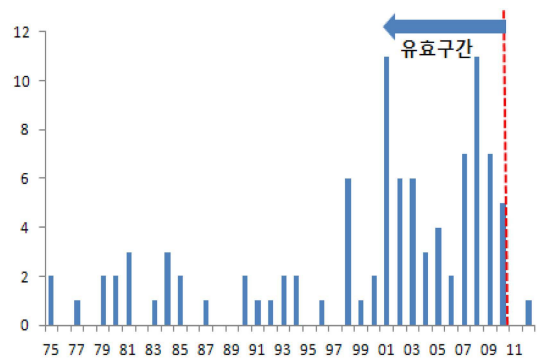
**3. 폐촉매 재활용 기술 관련 특허 동향 분석**

**3.1. 연도별 동향**

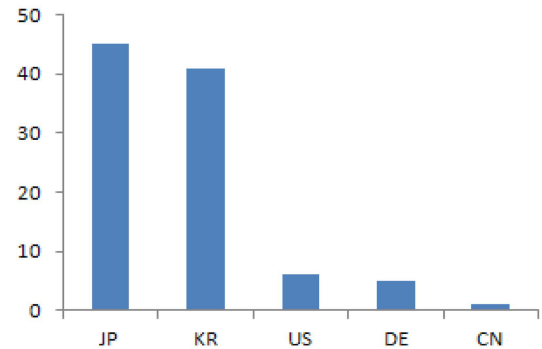
폐촉매 재활용 기술의 연도별 특허출원 건수를 Fig. 1에 나타내었다. 폐촉매 재활용 기술 관련 특허는 1975년에 처음 출원되어, 1990년대 중반까지는 미미하였으나, 1990년대 후반에 들어서면서 출원건수가 대폭적으로 증가하였다. 2001년과 2008년에는 가장 많은 11건의 특허가 출원된 것으로 나타났다.

**3.2. 국가별 동향**

Fig. 2는 특허의 출원인 국적별 특허출원 건수를 나타낸 그래프이다. 폐촉매 재활용 기술 관련 전체특허



**Fig. 1.** Trend of the applied patent by the year.



**Fig. 2.** The numbers of patent by the country.

98건 중 일본국적 출원인이 45건으로 45.9%의 가장 큰 점유율을 차지하였으며, 한국국적 출원인은 41건 (41.8%), 미국국적 출원인은 6건(6.1%) 등의 순으로 나타났다.

국가별 출원동향을 살펴보면, 일본특허와 미국특허가

**Table 4.** Main applicants of patent

Main applicant	The number of patent	Technology
BABCOCK HITACHI(JP)	13	Materialization for the catalyst
SK(KR)	12	Separation and Recovery, Materialization for the catalyst
MITSUBISHI HEAVY(JP)	8	Separation and Recovery, Materialization for the catalyst
CATALYSTS & CHEM IND(DE)	5	Separation and Recovery, Materialization for the catalyst
김만주(KR)	4	Separation and Recovery
문상우(KR)	4	Materialization for the catalyst
한국지질자원 연구원(KR)	4	Separation and Recovery
한국전력공사 (KR)	3	Materialization for the catalyst
HITACHI ZOSEN(JP)	3	Materialization for the catalyst

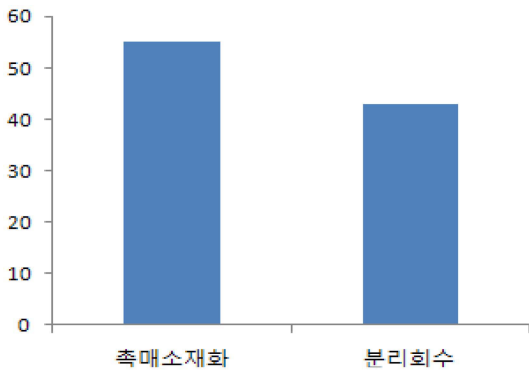


Fig. 3. The numbers of patent for detailed technologies.

Table 5. The number of applied patent by nationalities of applicants in each technology

Nationality	Materialization for the catalyst	Separation and Recovery
JP	29	16
KR	21	20
US	2	4
DE	2	3
CN	1	-

1975년에 가장 먼저 출원되었으며, 일본특허가 45건으로 45.9%의 가장 큰 점유율을 차지하였고, 한국특허는 34건(34.7%), 미국특허 15건(15.3%), 유럽특허 4건(4.1%)의 순으로 나타났다.

### 3.3. 주요 출원인

Table 4는 특허로부터 도출된 주요 출원인(Top 9) 현황을 나타낸 표이다. 일본 BABCOCK HITACHI가 13건의 가장 많은 특허를 출원하였고, 한국 SK가 12건, 일본 MITSUBISHI HEAVY가 8건 등의 순으로 나타났다. 폐촉매 재활용 기술 관련 특허 상위 9위권 내의 출원인 중 한국국적 소속이 5개 기관으로 기술을 주도하고 있는 것으로 보인다.

### 3.4. 기술별 동향

Fig. 3은 폐촉매 재활용 기술 분야 특허의 기술별 건수를 나타낸 그래프이다. 기술별 점유율을 살펴보면, 촉매소재화 기술 관련 특허가 55건으로 56.1%의 가장 큰 점유율을 차지하였으며, 분리회수 기술 관련 특허가 43건(43.9%)으로 나타났다.

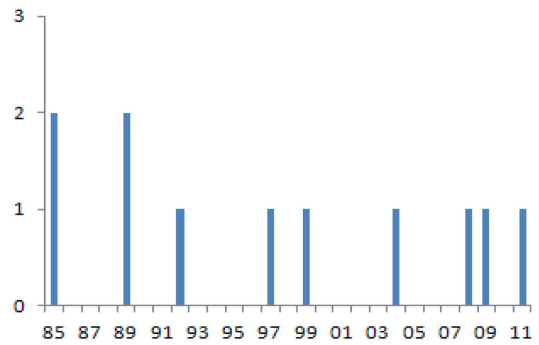


Fig. 4. Trend of the published paper by the year.

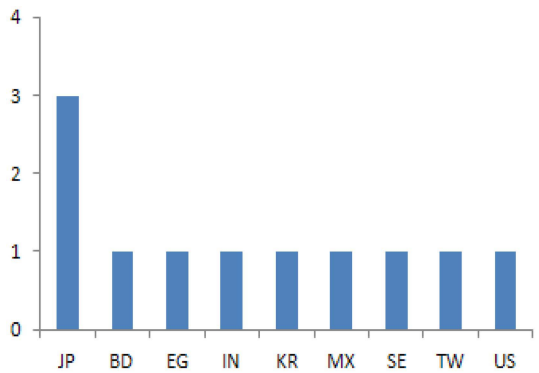


Fig. 5. The numbers of paper by the country.

출원인 국적별 특허건수를 비교해보면, 일본이 촉매소재화 기술, 한국이 분리회수 기술에서 가장 큰 점유율을 차지한 것으로 나타났다. 이를 Table 5에 정리하였다.

## 4. 폐촉매 재활용 기술 관련 논문 동향 분석

### 4.1. 연도별 동향

폐촉매 재활용 기술의 연도별 논문게재 건수를 Fig. 4에 나타냈다. 폐촉매 재활용 기술 관련 논문은 1985년에 처음 게재되었으며, 총 건수 11건 중 1985년과 1989에 각각 가장 많은 2건의 논문이 게재된 것으로 나타났다.

### 4.2. 국가별 동향

Fig. 5는 논문의 저자국적별 게재건수를 나타낸 그래프이다. 폐촉매 재활용 기술 관련 전체논문 11건 중 일본이 3건으로 27.3%의 가장 큰 점유율을 차지한 것으로 나타났다.

**Table 6.** The number of applied patent by nationalities of applicants in each technology

nationality	Separation and Recovery	Materialization for the catalyst
JP	3	-
BD	1	-
EG	1	-
IN	1	-
KR	1	-
MX	1	-
SE	1	-
TW	1	-
US	1	-

Table 6은 저자국적별 기술별 게재논문 현황을 나타낸 표이다. 폐촉매 재활용 기술 관련 저자국적별 기술별 게재논문 현황을 살펴보면, 일본이 분리회수 기술에서 가장 큰 점유율을 차지했으며, 촉매소제화 기술 관련 논문은 게재되지 않은 것으로 나타났다.

**4.3. 기술별 동향**

논문의 기술별 건수를 살펴보면, 11건 모두 분리회수 기술 관련 논문인 것으로 나타났다.

**4.4. 게재기관**

Table 7은 논문으로부터 도출된 논문 게재기관 현황을 나타낸 표이다. 일본 Nippo Metal Engineering이 2건으로 가장 많은 논문을 게재하였다.

**5. 폐촉매 재활용 기술 관련 특허 및 논문의 심층 분석**

Table 8은 기술적 중요도를 기준으로 해당기술 전문가에 의해 선별된 주요특허와 주요논문을 출원인 국적별로 정리하여 나타내었다.

한국국적 출원인의 주요특허를 살펴보면, 김만주는 용매인 물에 용질인 가성소다와 폐촉매의 비율을 조절하여 투입하고 비점을 상승시켜 135°C이상에서 반응시켜 폐촉매를 용해하고 미반응물인 산화니켈 등은 음이온으로 변하지 않는 금속류 즉, 알칼리와 반응하지 않는 금속을 분리하는 방법에 관한 “석유의 탈황용 폐촉매에서 저온배소로 귀금속(바나듐, 몰리브덴)을 98%이상 회수

**Table 7.** Main organizations of paper

Main organization	The number of paper
Nippo Metal Engineering(JP)	2
Atomic Energy Authority(EG)	1
Institute of Minerals and Materials Technology(IN)	1
Lund University(SE)	1
National Autonomous University of Mexico(MX)	1
National Cheng Kung University(TW)	1
Phillips Petroleum(US)	1
Rajshahi University Bangladesh (BD)	1
Taiwa(JP)	1
Yeungnam University(KR)	1

분리하는 방법 (A recovering method of 98% of precious metals including vanadium and molybdenum from discarded desulfurization catalyst used in oil via lower temperature roaster)” 특허를 한국에 공개하였다.

서안켄텍은 석유 탈황폐촉매 중에 함유되어 있는 바나듐 및 몰리브덴 성분을 각각 오산화바나듐 및 삼산화몰리브덴 형태로 높은 수율로 용이하게 추출하는 방법에 관한 “탈황 폐촉매로부터 바나듐 및 몰리브덴의 분리, 추출 방법 (A PROCESS FOR SEPARATING VANADIUM AND MOLYBDENUM FROM DESULFURIZATION WASTE CATALYST)” 특허를 한국에 등록하였다. 그리고 성일엔지컴은 석유정제시 발생되어 폐기배출되는 바나듐, 몰리브덴 등의 유가금속이 함유된 석유탈황 폐촉매로부터 유가금속을 고효율로 회수하기 위하여, 폐촉매 물질과 여기에 함께 함유되어 있는 석유나 석유찌꺼기 등 인화성물질 함유 폐촉매 물질을 미세하게 파쇄한 후 200메쉬(mesh)망으로 이를 체질하여 통과된 파쇄입자에 일정량의 탄산나트륨과 혼합시켜 회전로 또는 전기로에서 배소하도록 하는 방법에 관한 “폐촉매로부터의 유가금속 회수 방법 (Process for recovering valuable metals from residual waste including catalyst)” 특허를 한국에 공개하였다.

유정근은 폐탈질촉매 중에 함유되어 있는 유가금속 성분인 바나듐, 텅스텐, 티타늄을 알칼리용액을 이용한 침출 공정에 의해 분리회수하는 공정에 관한 “폐탈질 촉매로부터 바나듐, 텅스텐, 티타늄 성분의 분리회수 방법

Table 8. The list of core patents &amp; papers

Technical classification	[Country]Patent (Publication)Number/ Volume, Page	Patent(Publication)Date/ Publication Year	Applicant/Organization
Separation and Recovery	[KR]2007-0043736	2007.04.25	김만주(한국)
	[KR]0674438	2007.01.19	서안캠텍(한국)
	[KR]2007-0033122	2007.03.26	성일엔지컴(한국)
	[KR]2003-0083558	2003.10.30	유정근(한국)
	[KR]2003-0089401	2003.11.21	
	[KR]2011-0038765	2011.04.15	지앤에프(한국)
	[KR]2009-0114619	2009.11.04	코캣(한국)
	[KR]0277503	2000.10.10	한국자원연구소(한국)
	[KR]1187301	2012.09.25	한국지질자원연구원(한국)
	[KR]1107010	2012.01.11	
	[KR]1041378	2011.06.08	
	[US]6602818	2003.08.05	SK(한국)
	[US]4382068	1983.05.03	AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY(일본)
	[JP]1982-095830	1982.06.14	
	[JP]2003-183745	2003.07.03	JAPAN METALS & CHEM(일본)
	[US]4145397	1979.03.20	Marubeni(일본)
	[US]4615991	1986.10.07	MITSUBISHI JUKOGYO(일본)
	[JP]1977-052896	1977.04.28	MITSUI MINING & SMELTING(일본)
	[JP]2011-094219	2011.05.12	NIPPON CATALYST CYCLE(일본)
	[JP]3913587	2007.02.09	
	[JP]1981-078431	1981.06.27	NIPPON JIRYOKU SENKO(일본)
	[JP]1983-009821	1983.01.20	SUMITOMO METAL MINING(일본)
	[JP]1993-156375	1993.06.22	TAIYO KOUKOU(일본)
	[US]7182926	2007.02.27	YSK TECHNO SYSTEM(일본)
	[JP]3703813	2005.07.29	
	[US]4087510	1978.05.02	AKZONA INCORPORATED(미국)
	[KR]0615773	2006.08.17	SHELL OIL(미국)
	[JP]1997-235628	1997.09.09	CATALYSTS & CHEM IND(독일)
	[JP]1994-192760	1994.07.12	
	[JP]1992-114747	1992.04.15	
38, 4624-4628	1999	National Autonomous University of Mexico	
31, 487-490	1992	Phillips Petroleum	
14, 219-230	1985	Rajshahi University Bangladesh	

(Method for seperating V, W, and Ti components from waste de-Nox catalyst)” 특허와 폐탈질촉매 중에 함유되어 있는 유가금속성분인 바나듐, 텅스텐, 티타늄을 산용액을 이용한 침출공정에 의해 분리회수하는 공정에 관한 “폐탈질촉매로부터 바나듐, 텅스텐, 티타늄 성분의 분리회수 방법 (Recovery of V, W, and Ti components from waste de-Nox catalyst)” 특허를 한국에 공개하였다.

지엔에프는 탄소잔사 함유 폐촉매 입자를 산소 함유 가스 중에서 400~600°C 온도 하에 배소시키고, 배소시킨 촉매 입자를 15분 이상 최초 pH 9.5, 이후 pH 9.5 이상으로 유지시키고, 최초 과산화수소 농도 0.2~0.2 M인 암모니아, 암모늄염 및 과산화수소의 수용액과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 “원유탈황공정 촉매로부터 코발트, 몰리브덴, 니켈 및 바나듐의 침출 방법 (Method of recovery Cobalt, Molybdenum, Nickel or Vanadium from Desulfate process catalyst)” 특허를 한국에 공개하였다. 코캣은 소성, 환원, 침출, 분리, 회수 공정에 몰리브덴 농축공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 “석유탈황 폐촉매로부터 금속을 분리 회수하는 방법 (A Separation and Recovery Process of Metals from Petroleum Desulfurization Waste Catalyst)” 특허를 한국에 공개하였다. 한국자원연구소는 석유 탈황폐촉매를 저온산화배소 및 황산암모늄을 침출한 용액 중에서 니켈성분을  $\text{NiSO}_4$  형태로 분리회수하고, 니켈 성분을 회수한 폐촉매를 다시 고온산화배소, 침출 및 침전시켜  $\text{V}_2\text{O}_5$ 와  $\text{CaMoO}_4$  형태로 분리회수하는 방법에 관한 “석유탈황 폐촉매로부터 니켈 및 바나듐과 몰리브덴의 분리, 회수 방법 (A separation, collection process of Ni, V and Mo from petroleum desulfurization waste catalyst)” 특허를 한국에 등록하였다.

한국지질자원연구소는 유기용매로서 트리카프릴리 메틸암모늄 클로라이드, 희석제 및 침전방지제가 혼합된 것을 특징으로 하는 탈황폐촉매로부터의 유가금속 회수 방법에 관한 “회수 및 분리 효율이 우수한 탈황폐촉매로부터의 유가금속 회수 방법 (SELECTIVE METHOD OF RECOVERING VALUABLE METAL FROM WASTE CATALYST OF DESULFURIZATION WITH EXCELLENT RECOVERY AND SEPARATION EFFICIENCY)” 특허와, 탈황폐촉매와 황산을 고액비 10~40%로 하여, 황산농도 1M인 조건에서 산소를 3.5~5.0cc/min 공급하면서 반응온도 30~50°C에서 5~180분간 반응시켜 유가금속을 침출시키는 것을 특징으로 하는 “탈황 폐촉매의 전처리 및 황산을 이용한

유가금속 회수 방법 (Recovery method of valuable metals by pretreatment of spent petroleum catalyst and sulphuric acid)” 특허, 그리고 분쇄단계는 세척, 건조된 탈황폐촉매를 45~106  $\mu\text{m}$ 의 입도로 분쇄하는 것을 특징으로 하는 “탈황 폐촉매로부터 유가금속 및 황의 회수 방법 (Recovery method of valuable metals and sulfur from spent petroleum catalyst)” 특허를 한국에 등록하였다. SK는 탈황폐촉매로부터 바나듐, 니켈, 몰리브덴 회수법에 관한 “Method for preparing a catalyst for selective catalytic reduction of nitrogen oxides” 특허를 미국에 등록하였다.

일본국적 출원인의 주요특허를 살펴보면, AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY는 전처리 공정을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 폐촉매로부터 몰리브덴과 바나듐의 선택적 회수 방법에 관한 “Method for selective recovery of molybdenum and vanadium values from spent catalysts” 특허를 미국에 등록하였고, 전처리 공정을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 탈황폐촉매로부터 바나듐과 몰리브덴 추출 방법에 관한 “EXTRACTING METHOD FOR MOLYBDENUM AND VANADIUM FROM WASTE DESULFURIZATION CATALYST” 특허를 일본에 공개하였다. JAPAN METALS & CHEM은 환원제로서 알루미늄을 첨가하는 것을 특징으로 하는 폐촉매로부터 유가금속 회수 방법에 관한 “METHOD FOR SEPARATELY RECOVERING VALUABLES FROM USED CATALYST” 특허를 일본에 공개하였고, Marubeni는 약 600~950°C의 온도에서 탈황폐촉매로부터 몰리브덴, 바나듐, 코발트, 니켈을 회수하기 위한 공정에 관련된 “Process for recovering molybdenum, vanadium, cobalt and nickel from roasted products of used catalysts from hydrotreatment desulfurization of petroleum” 특허를 미국에 등록하였으며, MITSUBISHI JUKOGYO는 옥살산수용액으로 세척하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매로부터 금속 성분 회수 방법에 관한 “Method for recovering denitrating catalyst” 특허를 미국에 등록하였다. MITSUI MINING & SMELTING은 탈황폐촉매로부터 바나듐 추출 과정에 관한 “PROCESS FOR RECOVERING VANADIUM FROM WASTE CATALYST OF DESULFURIZATION” 특허를 일본에 공개하였고, NIPPON CATALYST CYCLE은 희석제가 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소를 함유하는 것을 특징으로 하는 “바나듐의 추출 용액 및 바나듐

의 용매 추출법” 특허를 일본에 공개하였으며, 탈황폐촉매로부터 유기금속 회수 방법에 관한 “사용 완료 촉매 처리용 킬른의 조업 방법” 특허를 일본에 등록하였다. NIPPON JIRYOKU SENKO는 탈황폐촉매로부터 바나듐, 몰리브덴, 코발트, 니켈의 추출에 관한 “RECOVERY OF VANADIUM, MOLYBDENUM, COBALT AND NICKEL FROM WASTE OF DESULFURIZATION CATALYST OR ITS EXTRACTION RESIDUE” 특허를 일본에 공개하였고, SUMITOMO METAL MINING은 탈황폐촉매로부터 바나듐과 몰리브덴 침출법에 관한 “RECOVERY OF VALUABLE METALS FROM WASTE CATALYST FOR DESULFURIZATION” 특허를 일본에 공개하였다. TAIYO KOUKOU는 탈황폐촉매로부터 바나듐, 몰리브덴, 니켈, 코발트 등 귀금속의 고순도 및 고수율로 회수 가능한 침출법에 관한 “METHOD FOR LEACHING VALUABLE METAL FROM WASTE CATALYST” 특허를 일본에 공개하였고, YSK TECHNO SYSTEM은 바나듐, 몰리브덴의 분리회수 방법에 관한 “Process for separating and recovering valuable metals” 특허를 미국에 등록하였다.

미국국적 출원인의 주요특허를 살펴보면, AKZONA INCORPORATED는 탈황촉매로부터 바나듐과 몰리브덴의 추출을 위한 과정과 관련된 “Process for extracting metals from spent desulphurization catalysts” 특허를 미국에 등록하였고, SHELL OIL은 침출이 60°C 이하의 온도 및 10~13의 pH 범위에서 수행되는 폐촉매로부터 알칼리 침출에 의한 몰리브덴, 바나듐 및 기타 수소 처리탈황 금속의 재생방법에 관한 “소모된 촉매로부터 알칼리 침출에 의한 몰리브덴 및 바나듐 금속의 회수 방법 (PROCESS TO RECOVER MOLYBDENUM AND VANADIUM METALS FROM SPENT CATALYST BY ALKALINE LEACHING)” 특허를 한국에 등록하였다.

독일국적 출원인의 주요특허를 살펴보면, CATALYSTS & CHEM IND는 폐탈황 촉매를 황산으로 용해하고, 몰리브덴, 바나듐, 알루미늄, 코발트 니켈을 선택적으로 분리회수하는 방법에 관한 “사용 종료 탈황 촉매로부터 유용 금속의 분리, 회수 방법” 특허와, 폐탈황촉매를 황산 수용액으로 처리하고 얻어지는 금속성분을 함유한 황산 수용액으로부터 몰리브덴을 제거한 후의 바나듐 이외에 알루미늄 등을 포함한 수용액으로부터 바나듐을 효율적으로 분리회수하는 방법에 관한 “Vanadium의 분리회수 방법” 특허, 그리고 폐촉매로부터 바나듐, 텅스텐, 몰리브덴을 고효율로 분리회수하기 위한 “RECOVERY

OF METAL COMPONENT FROM USED CATALYST” 특허를 일본에 공개하였다.

폐촉매 재활용 기술 관련 주요논문을 살펴보면, National Autonomous University of Mexico는 폐촉매로부터 바나듐과 몰리브덴의 복구 방법에 관한 “Recovery of vanadium and molybdenum from spent petroleum catalyst of PEMEX” 논문을 게재하였고,<sup>1)</sup> Phillips Petroleum은 탈황폐촉매로부터 바나듐 추출법에 관한 “Reforming catalyst made from the metals recovered from spent atmospheric resid desulfurization catalyst” 논문을 게재하였으며,<sup>2)</sup> Rajshahi University Bangladesh는 탈황폐촉매로부터 바나듐과 몰리브덴의 복구법에 관한 “Recovery of vanadium and molybdenum from heavy oil desulphurization waste catalyst” 논문을 게재하였다.<sup>3)</sup>

## 6. 결 론

주요특허와 주요논문을 살펴보면, 모두 분리회수 기술 관련 특허와 논문인 것으로 나타났다.

폐촉매 재활용 기술은 일본이 한국, 미국, 유럽보다 월등히 앞서고 있으므로, 독창적인 연구개발을 통해 원천/핵심특허를 선점해야 할 것이다. 또한 주요특허 및 논문에서 상대적으로 부진한 촉매소재화 기술의 주요출원인 및 발명자 등을 파악하여 공백특허 및 IPC(국제특허분류)를 연구개발에 집중시켜 중복방지와 권리충돌 등의 문제 발생을 미연에 방지할 필요가 있는 것으로 사료된다.

2010년 말부터 중국에서 텅스텐을 전략물질로 규정하여 공급량을 조절함에 따라 가격이 급등하는 추세이며, 높은 가격을 주고도 구입을 하지 못하는 문제가 발생했다.

SCR 탈질촉매의 바나듐 함량은 1~5% 가량 포함되어 있으며, 텅스텐 함량은 5~12% 가량 함유되어 있다. 이 두 가지 성분은 SCR 촉매원료 가격의 50%를 차지하는 고가의 희유금속으로 다시 회수하여 원재료로 활용하는 기술개발은 반드시 필요한 실정이다.

## 후 기

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속·유용자원 재활용 기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(GT-11-C-01-230-0).



**참고문헌**

1. Villarreal M.S., et al., 1999: *Recovery of vanadium and molybdenum from spent petroleum catalyst of PEMEX*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **38**, pp. 4624-4628.  
 2. Lee, F.-M., Knudsen, R.D., and Kidd, D.R., 1992: *Reform-*

*ing catalyst made from the metals recovered from spent atmospheric resid desulfurization catalyst*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **31**, pp.487-490.  
 3. Biswas R.K., Wakihara M., and Taniguchi M., 1985, *Recovery of vanadium and molybdenum from heavy oil desulphurization waste catalyst*, Hydrometallurgy, **14**, pp219-230.

**李 珍 榮**

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제11권 2호 참조

**朴 鍾 震**

- 현재 한양대학교 재료공학과 교수
- 당 학회지 제12권 2호 참조

**曹 永 柱**

- 현재 글로벌담환경기술개발사업 폐금속·유용자원재활용 기술개발사업단 연구지원실장
- 당 학회지 제21권 3호 참조

**曹 奉 圭**

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 당 학회지 제18권 5호 참조

**學會誌 投稿 安內**

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際의인 試驗, 調查의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外的 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.