

PS37(CT19) Ce 첨가 Cu/ALO-6 촉매에 의한 휘발성유기화합물의 제거 Removing Volatile Organic Compounds over Cu/ALO-6 catalyst promoted with Ce

박진영 · 김상채 · 서성규¹⁾

목포대학교 환경공업교육과, ¹⁾여수대학교 건설환경공학부

1. 서 론

최근 주된 관심사로 대두된 대기오염규제 대상 물질인 휘발성유기화합물(VOCs)은 상온, 상압하에서 Reid vapor pressure가 10.3kPa 이상인 탄화수소 물질로서 여러 형태로 대기중이나 수질중에 존재하고, 인간의 주변 환경 및 건강에 직접적으로 해를 끼친다. 간접적으로는 대기중 광화학 반응에 참여하여 오존(O₃)을 생성시키거나 스모그 생성의 전구체로 작용한다. 우리나라에서는 1999년부터 대기환경보전법 제8조 2항 규정에 의한 대기환경규제지역 (석유화학 정제업, 자동차 제조업, 주유고, 자동차 정비업소, 세탁시설 등)에서 VOCs를 규제토록 법제화하고 있다. 이러한 VOCs를 제거하기 위하여 여러 가지 기술이 있으나, 경쟁력이 있는 기술의 하나로 촉매연소법이 알려져 있다. 본 연구에서는 Cu/ALO-6 촉매계에서 목적 VOCs로 톨루엔, 벤젠 그리고 자일렌을 사용하여 VOCs의 완전연소를 위한 Cu의 담지량, Ce의 첨가량 그리고 촉매의 전처리에 따른 영향과 촉매의 특성을 반응실험과 기기분석을 통하여 조사하였다.

2. 연구 방법

촉매는 시판용 특급 시약인 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 와 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O를 이용하여 제조하였다. 일정량의 시약 수용액에 100-150mesh인 JRC-ALO-6를 일정량 첨가하여 80℃의 magnetic hot plate상에서 증발시켜 120℃의 건조기에서 24시간 건조 시키고, 다시 전기로에서 400℃로 6시간 소성시켰다. 반응장치로는 통상의 고정층 상압유동식 반응장치를 사용하였다. 목적 VOCs인 톨루엔, 벤젠 그리고 자일렌은 저온 항온조내에 설치된 증발관을 이용하여 공기에 의한 동반 증발로 반응기에 공급되도록 하였으며, 반응 VOCs의 농도는 항온조의 온도 변화와 공기 회석관을 설치하여 조절하였다. 반응기는 내경 10mm 석영관을 사용하였으며, 촉매층 중심부에 설치된 열전대와 온도조절기를 이용하여 200~400℃ 범위에서 반응온도를 조절하였다. Porapak Q(50-80mesh, 3mm φ x3m)와 5%DNP/simalite (60-80mesh, 3mm φ x3m)column을 장착한 GC(GC-14A, Shimadzu, Japan)와 data분석시스템을 이용하여 반응물과 생성물을 분석하였다. 톨루엔, 벤젠 그리고 자일렌의 완전연소반응에 대한 촉매의 활성을 조사하기 위하여 반응온도 200~380℃, 반응물의 농도 약 700~900ppm, 그리고 공간속도 3500h⁻¹ 범위에서 실험을 하였다. 촉매의 전처리 효과를 조사하기 위하여 air로 촉매를 200℃에서 50cc/min의 유량으로 1시간 처리하였으며, H₂로 촉매를 전처리 할 때는 50cc/min의 질소를 통과시키면서 400℃까지 승온시켰다. 400℃에서 50cc/min의 수소를 통과시키면서 1시간 처리한 후 다시 질소 분위기 하에서 200℃로 온도를 낮추어 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1에 100% Cu와 ALO-6에 Cu를 1, 5, 10, 15%로 달리하여 담지한 촉매의 활성을 반응온도 200~380℃ 범위에서 나타냈다. 전체 반응온도에서 담지량이 5%에서 15%까지는 담지량이 증가함에 따라 촉매의 활성이 감소하였으며 담지량이 1% 일때는 촉매의 활성이 현저하게 감소하였다. 따라서 비표면적 측정결과와 XRD분석결과를 고려할때 1%인 Cu/ALO-6 촉매에서는 Cu 담지량이 작아 유효활성점의 부족으로 활성이 낮은 것으로 생각되며, 5% 이상의 담지량에서는 5% 일 때 ALO-6에 최적의 활성을 갖는 결정크기로 유효 활성점이 잘 분산되어 촉매 활성이 높은 것으로 생각된다.

Table 1에 5% Cu/ALO-6 촉매에 Ce를 1 ~ 5% 첨가한 촉매의 전처리에 따른 촉매의 활성을 나타

났다. 5% Cu/ALO-6 촉매를 air나 H₂로 전처리 할 때는 촉매의 활성변화는 관찰되지 않았으며 5% Cu/ALO-6 촉매에 Ce를 첨가한 촉매를 air로 전처리 할때는 오히려 촉매의 활성은 감소하였고 H₂로 전처리 할때는 Ce 첨가량이 증가함에 따라 촉매의 활성이 증가하였다. 이것은 Ce/5% Cu/ALO-6 촉매 계를 H₂로 전처리 하면 Ce, Cu 그리고 ALO-6 사이의 상호작용의 결과로서 활성이 증가하는 것으로 생각된다.

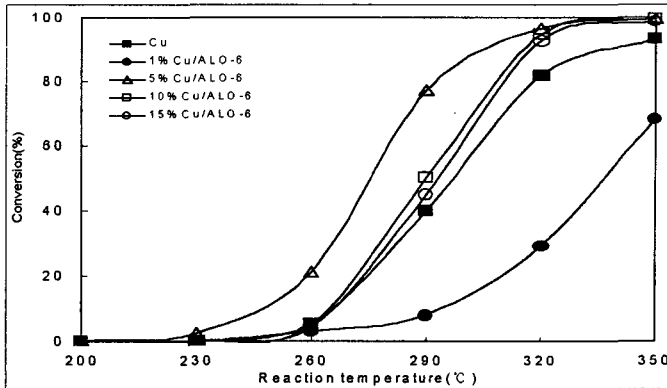


Fig.1. Toluene conversion as a function of temperature over the different loading of Cu on ALO-6 catalysts.

Reaction condition : toluene concentration = 900 ppm in air
space velocity = 3500 hr⁻¹

Table 1. Temperatures of 10%(T₁₀), 50%(T₅₀), 90%(T₉₀) toluene conversion in activity test of 5% Cu/ALO-6 catalyst promoted with Ce.

Catalyst ^a	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	Catalyst ^b	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
5%Cu/ALO-6	238	270	293	5%Cu/ALO-6	238	271	295
1%Ce/5%Cu/ALO-6	256	283	312	1%Ce/5%Cu/ALO-6	238	269	287
2.5%Ce/5%Cu/ALO-6	251	270	312	2.5%Ce/5%Cu/ALO-6	236	264	286
5%Ce/5%Cu/ALO-6	248	275	316	5%Ce/5%Cu/ALO-6	228	255	283

a : Catalyst pretreated with air, b: Catalyst pretreated with H₂

Reaction condition : toluene concentration = 700 ppm in air
space velocity = 3500 hr⁻¹

참고 문헌

- Anna Holmgren, Bengt Andersson, Daniel Duprez, 1999. Interactions of CO with Pt/ceria catalysts. Appl. Catal. B: Env.22, 215-230.
- Kelly, T.J., Mukund R., Spicer, C.W. and Pollack, A.J., 1994 Concentration and transformation of hazardous air pollutants, Environ. Sci. Technol., 28(8), 378-387
- Kosusko, M. and Nunez., 1990 Destruction of volatile organic compounds using catalytic oxidation, J. Air Waste Manage.Assoc., 40(2), 254-259.
- M.J. Tiernan, O.E. Finlayson, 1998. Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/Al₂O₃ catalysts. Appl. Catal. B: Env.19, 23-35.
- Panagiotis P., Theophilos I., Xenophon. E. V., 1997. Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts. Appl. Catal. B: Env.13, 175-184.