

## EA1) 자동차 폐촉매를 이용한 VOCs 연소 활성 VOCs Combustion Activity of Waste Automotive Catalyst

서성규 · 문정선  
여수대학교 건설환경공학부

### 1. 서론

환경부 고시 제2000-71호에 의하면 휘발성 유기화합물질의 규제제품 및 물질 종류는 methanol, acetaldehyde 및 toluene 등을 포함하여 37종으로 고시하고 있다(환경부, 2000). 미국의 경우 1997년 VOCs 발생원에 대한 배출량 산정을 보면 총 19,216 ton/yr의 VOCs가 배출되고 있으며, 이 중 7,660 ton/yr인 39.86%가 자동차에서, 용매 이용시설에서 33.74%, VOCs 저장 및 운송에서 7.17% 및 석유관련 산업에서 2.80% 등의 순서로 배출되는 것으로 보고되고 있다(Noel de Nevers, 2000). 자동차 촉매 전환기는 가솔린 엔진에서 배출되는 NO<sub>x</sub>, HC, CO 등을 저감시키기 위한 것(Kandylas *et al.*, 2000; Taylor, 1987; Groenendaal, 1987)으로 미국에서는 1975년부터, 국내 제작차의 경우는 1987년부터 촉매 전환기의 장착을 의무화하였다. 한국자동차 폐차업협회의 자료에 따라, 1987년과 1998년의 자동차 등록 및 폐차율을 비교해 보면, 자동차 등록은 약 6.5배, 폐차는 약 5.6배의 증가율을 보이고 있다. 자동차 촉매는 전반부(F: front brick)와 후반부(R: rear brick)로 나뉘어져 있으며, 촉매전환기가 부착되어 있는 승용차의 폐차대수를 기준으로 산출해 보면, 폐촉매 발생량은 대략 840,000개로 추정할 수 있다. 폐촉매의 처리 및 재활용에 많은 관심이 집중되고 있으나, 지금까지 수행된 관련 연구들을 보면, 주로 추출 등을 이용한 백금족 귀금속(Pt, Pd, Rh)의 회수 분야에 치중되어 있지만, 경제성이 떨어지는 것으로 알려져 있다(Angelidis, 1996). 따라서 본 연구에서는 자동차 폐촉매의 재활용 가능성을 검토하기 위하여 폐촉매의 재생방법 및 전·후반부에 따른 VOCs 연소활성을 조사하였다. 다량의 폐촉매를 이용한 대규모 VOCs 처리시설을 고려할 경우, 각 폐촉매 자체의 불균일성, 처리가스 흐름의 불균일성, 촉매층의 온도 제어 문제 등이 해결되어야 하기 때문에, 폐촉매가 적게 소요되는 소규모 VOCs 배출원 제어용 촉매로서의 활용 가능성을 검토하였다.

### 2. 연구 방법

실험에 사용한 자동차 폐촉매는 반응관에 맞도록 직경은 동일하고, 길이를 조절하여 각각 0.025g, 0.05g, 0.1g, 0.25g, 0.5g 및 1.0g이 되도록 촉매 시편을 제작하였다. E12-F를 예로 들면, 촉매명의 알파벳은 차종을, 다음의 숫자는 만 km 단위의 주행거리를, 그 다음의 F는 촉매의 전반부를 나타낸다. 침적 carbon을 제거하기 위하여 공기를 이용한 각각의 온도에서 1hr 동안 전처리를 실시하였다. 폐촉매의 재생에 필요한 산의 종류로는 HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 4종류를 선택하였으며, 농도는 0.1N로 동일하게 제조하였다. 공기 전처리에 따른 침적 carbon 양은 EA(1110, CE Instruments, Italy), 폐촉매 중의 귀금속 함유량은 ICP-AES(ICPS-1000 III, Shimadzu, Japan) 분석을 통하여 조사하였다. Model VOCs로는 석유정제, 유기화학 및 합성수지 공업에서 주로 발생하는 VOCs중에서 methanol, acetaldehyde 및 toluene을 선정하였으며, 연소활성을 조사하기 위하여 상압유동식 반응장치를 이용하였다. 반응물과 생성물의 분석은 GC(GC-8A, GC-14B, Shimadzu, Japan)와 Data processor(C-R6A, Shimadzu, Japan)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Model VOCs로 선택한 methanol, acetaldehyde 및 toluene에 대한 산처리 전후의 자동차 폐촉매 연소 활성을 그림 1에 나타내었다. acetaldehyde, methanol 및 toluene의 농도는 각각 0.89, 1.98, 0.313 mole% (3,130ppm) 이다. 산처리 하지 않은 경우는 acetaldehyde, toluene에 비해 낮은 온도에서 methanol의 전화율이 훨씬 크게 나타났으며, 산처리한 촉매의 경우도 methanol의 전화율이 acetaldehyde와 toluene 보다 훨씬 크게 나타났다. 이처럼 산처리한 자동차 폐촉매의 VOCs 연소활성은 크게 향상되었으며, VOCs 제어용 촉매로서의 활용가능성을 제시하고 있다.

산처리한 E12-F의 촉매량을 변화시켜 가며, 접촉시간(W/F) 0.16 ~ 2.98 g-cat.hr/g.mol의 범위에서 반응온도에 따른 결과를 그림 2에 나타내었다. 접촉시간이 증가할수록 반응물이 촉매와 접촉하는 시간

이 증가하므로, acetaldehyde의 전환율은 증가하는 경향을 보였다. 접촉시간(W/F)이 1.56g-cat.hr/g.mol 이고 반응온도가 280℃ 이상일 때 90% 이상의 연소활성을 보여주고 있으며, 접촉시간이 더 긴 2.98g-cat.hr/g.mol의 경우는 더 낮은 반응온도에서 90% 이상의 연소활성을 나타내고 있으며, 향후 공학 적 설계시 요구되는 촉매량 및 최적의 온도 선택에 중요한 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

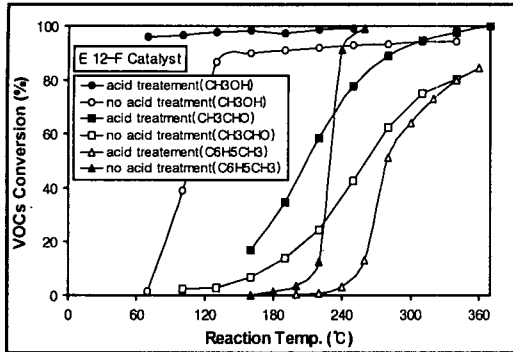


Fig. 1. Catalytic activity of the E12-F catalyst of acetaldehyde, methanol and toluene combustion.  
 Acid treatment conditions: 0.1N HNO<sub>3</sub>, 30ml, 12hr, shaking speed=10.  
 Reaction conditions: pretreatment=air, 60cc/min, 400℃, 1hr, methanol=1.98 mole% in air, acetaldehyde=0.89 mole% in air, toluene=3.130mm in air, W/F=1.56g-cat.hr/g.mol

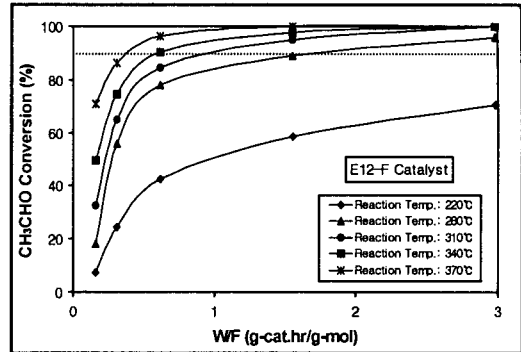


Fig. 2. Catalytic activity of the E12-F catalyst with W/F.  
 Acid treatment conditions: the same as in Fig. 1  
 Reaction conditions: pretreatment=air, 60cc/min, 400℃, 1hr, CH<sub>3</sub>CHO=0.89mole% in air

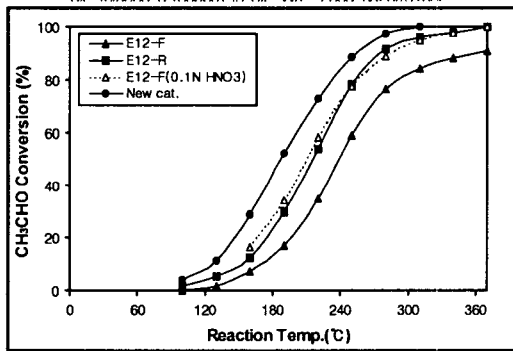


Fig. 3. Comparison with the catalytic activity of acetaldehyde combustion.  
 Acid treatment conditions: the same as in Fig. 1  
 Reaction conditions: pretreatment=air, 60cc/min, 400℃, 1hr, acetaldehyde=1.0mole% in air, W/F=1.56g-cat.hr/g.mol.

그림 3은 E12 촉매의 전반부, 후반부, 산처리한 경우 및 new catalyst에 대한 acetaldehyde의 연소 활성을 나타내고 있다. 촉매활성은 new catalyst가 가장 우수하였으며, 폐촉매 전반부를 산처리할 경우, 산처리하지 않은 경우보다 대략 10% 정도 활성이 증가되었다. 또한 폐촉매 후반부의 경우는 산처리한 폐촉매 전반부와 비슷한 연소 활성을 보여, 폐촉매 전반부보다 훨씬 높은 경제적 재활용 가능성을 나타내고 있다.

#### 4. 시사

본 연구는 환경부 지정 여수지역환경기술개발센터(YETeC)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 연구비를 지원해주신 관계기관에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

환경부 (2000) 환경부 고시 제2000-71호  
 Noel de Nevers (2000) Air pollution control engineering, 2nd ed., McGraw-Hill Companies, Inc., pp. 586  
 Kandyas, I. P. and A. M. Stamatelos (2000) The behaviour of aged three-way catalytic converters in the different modes of legislated cycles, International Journal of Energy Research, Vol. 24, No. 5, pp. 425-442  
 Taylor, K. C. (1987) Catalysis and automotive pollution control: Automobile catalytic converters, Elsevier Science Publishers B. V., Vol. 30, pp. 97-116  
 Groenendaal, W. (1987) Catalysis and automotive pollution control: The market for car exhaust catalysts in Western Europe, Elsevier Science Publishers B. V., Vol. 30, pp. 81-95  
 Angelidis, T. N. and E. Skouraki (1996) Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst, Applied Catalysis A:General, Vol. 142, pp. 387-395