

## PE16)

# 고온 가스 처리가 방향족 화합물 제거를 위한 폐 Pd 촉매의 활성 재생에 미치는 영향

## Effect of Thermal Gas Treatment on Activity Regeneration of Aged Pd Catalyst for the Removal of Aromatic Compounds

문주현<sup>1)</sup> · 심왕근<sup>1)</sup> · 서성규<sup>2)</sup> · 김상채

목포대학교 환경교육과, <sup>1)</sup>전남대학교 응용화학공학부, <sup>2)</sup>전남대학교 건설환경공학부

### 1. 서 론

폐 촉매는 자원재생과 환경오염방지의 관점에서 금속계 폐기물의 재활용을 위한 중요한 연구 분야로 자리 잡고 있다. 화학 관련 공장의 많은 사업장에서 각 공정 중 여러 종류의 촉매를 사용하고 있으며 일정시간 동안 운전한 후에 활성이 감소하여 목적 수율에 도달하지 못하면 폐기하고 있다. 이러한 폐 촉매는 국가 산업단지인 여수 산단 내에서만 국내 폐 촉매 총 발생량의 약 62%인 연간 17,783톤 정도가 발생하고 있으며, 우리나라 전체적으로는 연간 28,470톤 정도가 발생하고 있다. 일반적으로 폐 촉매를 처리하는 방법에는 재생, 다른 응용 가능분야로의 재이용 그리고 폐기 처분하는 방법이 있으며 폐 촉매가 지니고 있는 물리화학적 특성, 관련 환경 규제 및 경제적 득실을 따져 최상의 처리 방법을 결정하게 된다. 화학공장에서 주로 사용하는 촉매는 크게 귀금속계와 금속산화물계로 대별할 수 있다. 이러한 촉매는 원래의 공정의 목적 수율에 도달하지 못하면 폐기되지만 이들 폐 촉매에는 여전히 귀금속 및 금속산화물 등의 활성성분이 존재한다. 현재 국내외에서는 산업현장에서 발생하고 있는 폐 촉매에서 귀금속이나 유가금속을 침전분리, 전해채취, 환원 석출 등의 방법을 이용하여 회수하는 기술과 생산 공정에서 사용되었던 촉매를 재생하여 원래의 공정에 재활용하는 연구 등이 활발히 진행되고 있다. 그러나 다양한 종류의 산업용 폐 촉매를 재생하여 VOCs 연소 촉매로 재활용하기 위한 기술개발은 아직 초기 단계이다(Kim, 2002; Kim and Shim, 2007). 따라서 이 연구에서는 폐 Pd 계 촉매를 고온의 가스로 처리하는 경우 폐 촉매의 활성 재생에 어떠한 변화가 발생하는지 VOCs 산화 특성을 이용하여 살펴보았다. Pd 촉매의 VOCs 제거 특성은 반응속도와 온도의 관계로 나타내어 촉매의 활성화 에너지와 앞지수 인자를 구하여 재생 처리 조건에 따른 촉매의 특성을 비교 평가하였다.

### 2. 연구 방법

고온 가스 재생 처리 전후의 활성화에너지 변화를 살펴보기 위해 본 연구에서는 여수석유화학 산업단지의 N사에서 산업용 폐 촉매로 폐기되고 있는 Pd 촉매를 이용하였다. Pd 폐 촉매의 모양은 구형이며, BET 비표면적과 폐 촉매에 함유된 Pd 함량은 각각 38.0 m<sup>2</sup>/g, 0.24 wt%이다. 폐 촉매를 재생 처리하기 위해 이 연구에서는 수소와 공기를 이용하였다. 먼저 폐 Pd 촉매를 반응기에 충전한 후 100 cc/min의 수소 또는 공기로 1시간 동안 200~400°C 범위에서 처리하여 산화반응실험에 사용하였다. 폐 Pd 촉매와 열재생한 Pd 촉매의 VOCs 반응 활성 특성을 비교 고찰하기 위해 고정층 상압 유통식 반응장치를 이용하였다(Kim, 2002). 이 연구에 사용한 VOCs는 톨루엔이며, 실험 농도는 1,000 ppm 전체 유속은 100 cc/min인 조건에서 산화반응 실험을 수행하였다. 촉매에 의한 톨루엔의 산화 반응 정도와 산화 반응에 따른 생성물의 조성은 GC(GC-14A, Simaduz, Japan)를 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

고온의 수소 및 공기 처리가 폐 Pd 촉매의 활성에 어떠한 영향을 주는지 VOCs 산화반응 특성을 이용하여 고찰하였다. 재생 처리한 Pd 촉매와 폐 Pd 촉매의 VOCs 제거 관계는 반응속도와 온도의 관계로 나타내었으며, Arrhenius식을 이용하여 이들 촉매의 반응 활성의 증진 정도를 비교하였다. 이 연구에

사용한 Arrhenius식은 다음과 같다.

$$r = k \exp(-\Delta H/RT)$$

k: pre-exponential factor,  $\Delta H$ : activation energy, R: gas constant

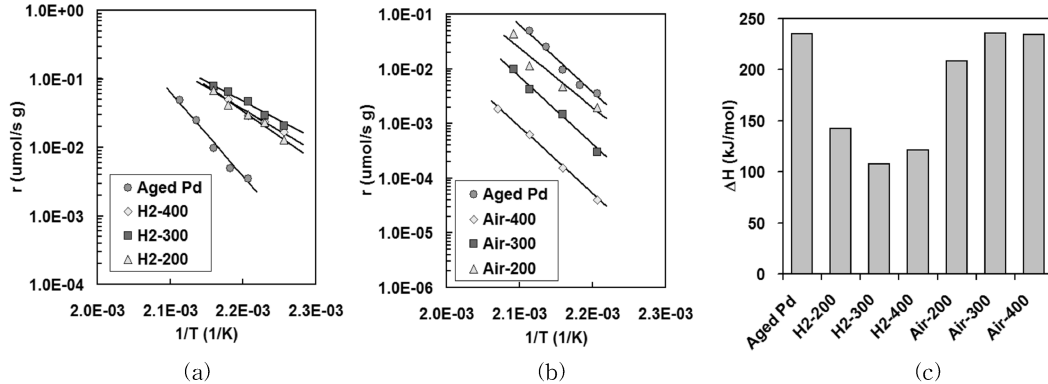


Fig. 1. Arrhenius plots (a and b) and activation energies (c) for toluene complete oxidation over aged Pd and thermal gases (hydrogen and air) treated Pd.

그림 1(a)와 (b)는 200~400°C의 온도 범위에서 수소 및 공기를 이용하여 재생 처리한 Pd 촉매와 Pd 폐 촉매에 대해 실시한 톨루엔 산화 반응 실험 결과를 반응속도와 온도의 관계로 나타낸 것이다. 수소 재생 처리한 Pd 촉매는 Pd 폐 촉매에 비해 반응속도가 전반적으로 상승하였다. 재생 처리 온도에 따른 반응속도는 300°C > 400°C > 200°C > Aged Pd의 순서로 나타났다(그림 1(a)). 또한 폐 Pd 촉매의 활성화 에너지 값은 약 235 kJ/mol 이었지만, 고온의 수소로 처리한 Pd 촉매는 폐 촉매에 비해 약 93~128 kJ/mol이 낮은 약 108~142 kJ/mol 이었다(그림 1(c)). 그리고 활성화 에너지 값의 크기 순서 또한 반응속도와 동일하였으며, 300°C의 온도에서 폐 촉매를 재생 처리한 경우 활성화 에너지값이 가장 작았다. 폐 Pd 촉매를 수소 처리한 반응실험의 결과와는 다르게 고온의 공기로 처리한 Pd 촉매는 폐 Pd 촉매에 비해 반응속도가 크게 감소하였으며, 처리 온도가 높을수록 반응속도 또한 낮았다(그림 1(b), Aged Pd > 200°C > 300°C > 400°C). Arrhenius 식을 이용하여 구한 활성화 에너지값은 폐 Pd 촉매에 비해 약간 높거나(300°C, 236 kJ/mol) 낮은 범위(209~234 kJ/mol)에 있었다(그림 1(c)). 이상의 실험 결과로부터 VOCs 산화반응에는 수소 처리한 Pd 촉매가 공기 처리한 Pd 촉매 및 폐 Pd 촉매보다 반응활성이 우수함을 알 수 있었으며, 폐 Pd 촉매를 300°C 수소로 처리하면 가장 최적의 결과를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

## 사 사

본 연구는 한국환경산업기술원 차세대 핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Kim, S.C. (2002) The Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Metal Oxide, J. Hazard Material B91, 285-299.
- Kim, S.C. and W.G. Shim (2007) Utilization of Spent Catalysts for the Removal of VOCs. J. Korean Ind. Eng. Chem., 18, 303-313.