

담지 Pt 촉매상에서의 휘발성 유기화합물 제거반응

김우섭, 김두성, 길영철
대림엔지니어링 (주) 기술연구소

Catalytic Removal of Volatile Organic Compounds over Supported Pt Catalysts

Woo Seop Kim, Du Soung Kim, Young Chul Gil
Daelim Engineering Co. Ltd., Research & Development Center

서론

휘발성 유기화합물이란 탄화수소화합물로서 대기중의 질소산화물 및 다른 화학물질과 광화학반응을 통해 광화학스모그의 원인이 되는 오존을 발생시키는 물질을 말하며, 현재 미국에서는 Table II of the Clean Air Act Amendments of 1990 에 의해 189종의 휘발성 유기화합물이 규제 대상이 되고 있다. 휘발성 유기화합물 제거법으로는 1) 흡착법, 2) 직접산화법, 3) 촉매산화법등이 있다. 이들 휘발성 유기화합물 제거법중에서 촉매산화법은 직접산화법보다 낮은 온도에서 완전 산화반응을 일으킴으로 연간 운전비용이 비교적 적게 들며, 흡착법에서 문제점으로 지적된 고형 폐기물이 거의 발생되지 않는다는 장점을 가지고 있어 관심의 대상이 되고 있다. 또한 촉매산화법은 지금까지 환경규제 대상이 되지 않았던 저유속, 저농도의 휘발성 유기화합물을 낮은 연간 운전비로 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라 시스템이 소형이어서 점차 강화되는 환경규제에 유동적으로 대응할 수 있는 제거 방법으로 평가되고 있다.

현재 휘발성 유기화합물 제거용 촉매로 사용되고 있는 촉매로는 담지 귀금속 촉매계 (Pt, Pd)가 있으며, 이들 촉매계의 특징으로는 저온에서의 높은 완전 산화활성, 고온에서의 높은 내열성, 그리고 촉매 피독물질 (S 및 Cl 화합물)에 대한 강한 내구성등을 들 수 있다. 담지 귀금속 촉매계의 완전 산화활성은 금속결정의 크기 [1], 금속의 산화상태 [2], 산소 혹은 수소처리 [3], 담체의 종류 [4] 등에 크게 의존하고 있음이 보고되고 있다.

본 연구에서는 담지 1% Pt 촉매를 이용하여 전처리 조건 및 담체의 종류가 표면물성 및 휘발성 유기화합물의 완전 산화반응에 미치는 영향등을 조사하였다.

실험

담지 1% Pt 촉매는 H_2PtCl_6 (Strem) 수용액을 이용하여 함침법으로 제조하였다. 본 연구에서는 $\gamma-Al_2O_3$ (Harshaw 4126E, $248 m^2 g^{-1}$, Engelhard), TiO_2 (JRC-TiO-4, $51 m^2 g^{-1}$), ZrO_2 (XZO 632/3, $69 m^2 g^{-1}$, MEL), SiO_2 (Cariact-10, $316 m^2 g^{-1}$, Huji Silysia)를 각각 담체로 사용하였다. 또한 3% $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 담체는 $Ce(NO_3)_2$ 수용액에 $\gamma-Al_2O_3$ 를 함침시켜 제조하였으며, 7% La_2O_3/ZrO_2 담체는 MEL사의 XZO 681/1을 그대로 사용하였다. 함침후 실온에서 12 h 건조, $110^\circ C$ 에서 16 h 건조, $500^\circ C$ 에서 5 h 소성시켜 촉

매를 제조하였다.

휘발성 유기화합물의 완전 산화반응은 연속 흐름 반응기를 이용하였다. 35-48 메시의 소성촉매 약 250 mg을 내경 10 mm의 석영 반응기에 채운 후 400°C에서 고순도 공기 (유니온 가스)로 1 h 정도 처리하여 촉매 표면에 존재하는 수분 및 불순물을 제거하였다. 그 후 같은 온도에서 10% H₂ (N₂ 발란스, 유니온 가스) 혼합가스로 2 h 환원시킨 다음 질소가스를 1 h 정도 흘려 보내 촉매표면을 세정하였다. 반응 혼합가스 (휘발성유기화합물/O₂/N₂ = 1,300 ppm /8%/balance)는 MFC를 이용하여 공간속도 (GHSV)가 36,000 l/Kg_{cat}/h가 되도록 조절하였다. 촉매활성은 Steady-state 상태 (반응후 20 h)에서의 휘발성 유기화합물의 전환율 (%)로 계산하였다.

결과 및 고찰

촉매의 소성온도가 완전 산화활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각 온도에서 2 h 소성한 1% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용하여 380°C에서 프로판의 완전산화 반응을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Steady-State (반응개시 후 20 h)에 있어서의 촉매활성은 소성온도가 증가함에 따라 증가하다가 500°C에서 최대치를 나타내었다. 600°C에서 소성한 촉매의 경우 활성이 약간 저하되었으나, 촉매를 700°C 이상에서 소성할 경우 급격한 활성 저하현상이 관찰되었다.

소성온도에 따른 촉매활성 저하현상을 조사하기 위하여 XRD, N₂흡착, H₂ 화학흡착을 통하여 각 소성온도에 있어서 촉매의 표면물성 변화를 조사하였다. 600°C 이하에서 소성한 촉매의 경우, 2 θ = 36.6, 46.1, 66.6 부근에서 γ -Al₂O₃ 담체의 (311), (400), (331) 면에 귀속되는 피크만이 관찰되었다. 한편 700°C에서 소성한 촉매에서는 2 θ = 39.8, 46.1, 81.5 부근에서 Pt(0)의 (111), (200), (311) 면에 귀속되는 피크가 강하게 관찰되었으며, 이들 피크는 800°C 소성 촉매에서 훨씬 강하게 관찰되었다. 각 N₂ 흡착 및 H₂ 화학흡착을 통한 각 소성온도에서의 촉매의 물성변화를 측정된 결과 400-600°C 소성 촉매의 경우, 표면적, 평균 세공경, Pt결정 크기가 소성온도에 관계없이 일정한 것으로 보아 이러한 소성온도에서는 촉매의 물성이 거의 변하지 않았음을 알 수 있었다. 그러나 700°C 소성촉매의 경우, 표면적은 감소하였고 평균 세공경 및 Pt결정 크기는 증가하였다. 이러한 현상은 800°C 소성촉매에서 현저히 관찰되었다. 이상의 결과로 부터 700°C 이상의 온도에서 소성한 1% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서의 급격한 촉매활성 저하현상은 고온 소성에 의한 담체 및 Pt 금속의 Sintering에 의한 것임을 알 수 있었다.

촉매의 환원온도가 촉매활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 500°C 소성 1% Pt/TiO₂ 촉매를 각 온도에서 환원한 다음, 280°C에서 프로판의 완전 산화반응을 실시하였다. 결과에 의하면 프로판의 완전 산화활성은 환원온도에 따라 증가 하였으며 400°C에서 환원 처리한 촉매가 가장 높은 활성을 나타낼 수 있었다.

Fig. 2에는 각종 금속산화물 (γ -Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SiO₂) 담지 1% Pt 촉매를 이용하여 담체가 프로판의 완전 산화활성에 미치는 영향을 조사하였다. 결과에 의하면 TiO₂에 담지된 1% Pt 촉매는 다른 담체 (TiO₂, ZrO₂, SiO₂)에 담지된 1% Pt 촉매보다 훨씬 높은 저온 촉매활성 (360°C 부근에서 약 95% 정도의 전환율)을 보였다. 또한 프로판의 완전 산화활성은 담체의 종류에 크게 의존하여 반응온도에 따라 다음과 같은 순서로 저하되었다 : 573 K 이하 (TiO₂ > SiO₂ \geq γ -Al₂O₃ \geq ZrO₂); 593 K 이상 (TiO₂ > γ -Al₂O₃ \geq

ZrO₂ ≥ SiO₂). TiO₂ 및 SiO₂에 담지된 1% Pt 촉매상에서의 촉매활성은 반응시간에 관계없이 거의 일정하였으나, γ-Al₂O₃ 및 ZrO₂ 담지 1% Pt 촉매상에서는 반응시간에 따라 촉매활성이 증가하는 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 반응시간에 따라 완전 산화활성에 요구되는 촉매의 활성점의 수 혹은 성질이 변화함을 의미하고 있다.

휘발성유기화합물의 완전산화 반응은 발열반응으로 발열에 의한 촉매의 Sintering 및 활성저하를 막기 위하여 미량의 CeO₂ 및 La₂O₃를 조촉매로서 첨가한다. 이러한 조촉매가 촉매활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1% Pt/3% CeO₂/γ-Al₂O₃와 1% Pt/7% La₂O₃/ZrO₂ 촉매를 이용하여 프로판의 완전 산화반응을 실시하였다. 1% Pt/7% La₂O₃/ZrO₂ 촉매의 경우, 반응온도가 300℃ 이하에서는 조촉매를 첨가하지 않은 1% Pt/ZrO₂ 촉매보다 낮은 촉매활성을 나타내었으나, 340℃ 이상에서는 거의 동등한 촉매활성을 나타내었다. 한편, 1% Pt/3% CeO₂/γ-Al₂O₃ 촉매의 경우에는 반응온도와 관계없이 1% Pt/γ-Al₂O₃ 촉매보다 훨씬 낮은 촉매활성을 나타내었다.

휘발성 유기화합물의 종류가 촉매활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1% Pt/γ-Al₂O₃ 촉매를 이용하여 프로필렌, 프로판, 사이클로hex산의 완전산화 반응을 실시하였다. 결과에 의하면 완전 산화활성은 휘발성 유기화합물의 종류에 크게 의존함을 알 수 있었으며 프로필렌 > 사이클로hex산 > 프로판의 순서로 저하되었다. 한편, 프로필렌 및 사이클로hex산의 경우 150℃ 부근에서 95% 이상의 높은 전환율을 나타내었으며, 프로판의 경우에는 360℃ 부근에서 95% 정도의 전환율을 나타내었다.

결론

담지 1% Pt 촉매를 이용한 휘발성 유기화합물의 완전 산화반응을 통하여 다음과 같은 결과가 도출되었다.

1. 완전 산화활성은 촉매의 전처리 조건에 크게 의존하였으며, 500℃에서 소성 및 400℃에서 환원처리한 촉매가 가장 높은 활성을 나타냄을 알 수 있었다.
2. 완전 산화활성은 담체의 종류에 크게 의존하였으며, TiO₂ 담지 1% Pt 촉매가 가장 높은 저온 활성을 나타냄을 알 수 있었다.
2. CeO₂ 및 La₂O₃와 같은 조촉매를 첨가한 담체의 경우, 완전 산화활성은 오히려 감소하였으며, 감소정도는 조촉매의 종류에 따라 영향을 받음을 알 수 있었다
4. 완전 산화활성은 휘발성 유기화합물의 종류에 의존함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. K.Otto, J.M.Andino, and C.L.Parks, J. Catal. 131 (1991) 243.
2. J.Volter, G.Lietz, H.Spindler, and H.lieske, J. Catal. 104 (1987) 357.
3. G.Lietz, H.Lieske, H.Spindler, H.Hanke, and J.Volter, J. Catal. 81 (1983) 17.
4. C.P.Hubbard, K.Otto, H.S.Gandhi, and K.Y.S.Ng, J. Catal. 139 (1993) 268.

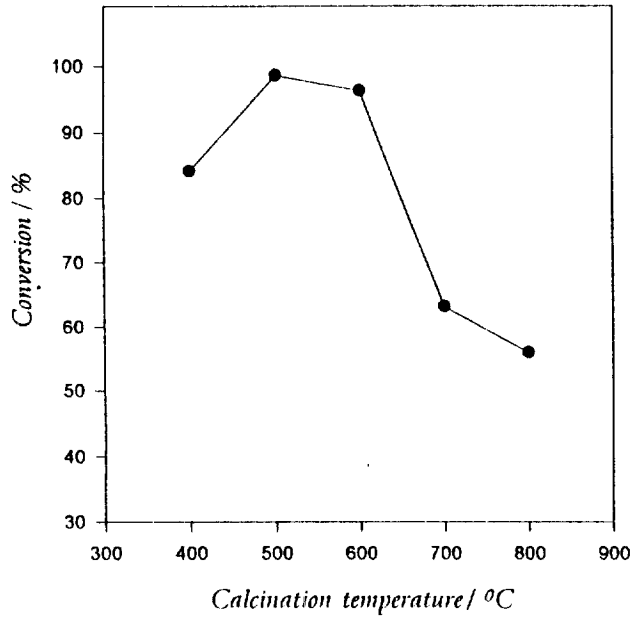


Fig. 1 각 온도에서 소성한 1%Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용한 프로판의 완전산화 반응 (반응온도 : 380°C)

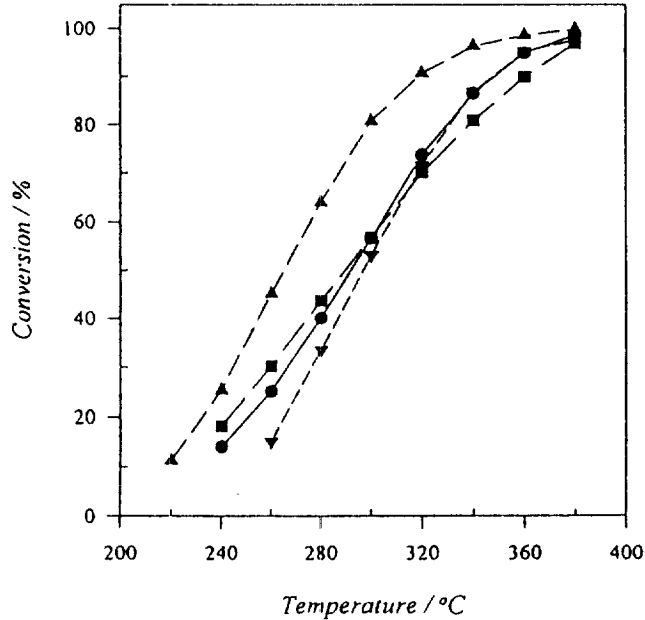


Fig. 2 담지 1%Pt 촉매를 이용한 프로판의 완전산화 반응; (담체 = \blacktriangle : TiO₂, \blacksquare : SiO₂, \bullet : γ -Al₂O₃, \blacktriangledown : ZrO₂)