

금속담지 제올라이트를 사용한 톨루엔의 흡착 및 촉매반응특성연구

백세원, 김정랑, 임선기
한국과학기술원 생명화학공학과

Study on the Adsorption and Catalytic Oxidation of Toluene over Metal Loaded Zeolites

Se-Won Baek, Jeong-Rang Kim, Son-Ki Ihm
National Research Laboratory for Environmental Catalysis
Department of Biochemical Engineering, KAIST

서론

휘발성유기화합물(VOC)이란 탄화수소 화합물(Carbon Compounds)로서 대기 중에서 질소산화물(NOx) 및 다른 화학물질과 태양광선에 의해 광화학 반응을 일으켜 지표면 오존(O₃)농도를 증가시키는 모든 물질을 가리킨다. 휘발성 유기물은 그 자체의 독성뿐만 아니라 도심스모그의 원인, 환경 및 인체 건강에 악영향을 미치며, 대기오염, 수질오염, 악취, 환경호르몬 등의 문제를 야기하는 유해물질이다. 일반적으로 사용되고 있는 VOC 제거 기술은 흡착법, 응축법, 흡수법, 막분리법 등의 회수기술과 열소각법, 촉매소각법, UV-산화법, 생물막법 등의 처리기술로 크게 나눌 수 있다. 이러한 기술들을 배출원에 적용하기 위하여는 배출 화합물의 조성 및 농도, 경제성, 에너지 공급능력, 공정운영 및 유지능력 등이 고려되어야 한다. VOC 처리법으로 최근 각광받고 있는 흡착/촉매소각 혼성법은 저농도의 VOC를 흡착법으로 농축한 후에 열이나 촉매로 소각 처리하는 공법으로, VOC 환경규제의 강화에 따라 VOC 배출농도가 급격하게 낮아지기 때문에 그 경제성이 날로 증가함에 따라 최근 기술개발이 집중적으로 이루어지고 있다.

흡착을 통한 VOC 제거연구는 활성탄 흡착제를 중심으로 많은 연구가 있었으나 활성탄이 가지는 발화성, 난 재생성과 함께 공정에 적용하기 전 처리 가스의 습도조절(<50% RH)이 필요하다는 단점 때문에 흡착/소각의 혼성법 적용에 어려움이 따른다. 이에 Blocki[1], Weitkamp[2], Pires[3]등은 높은 표면적, 열적 안정성과 함께 습도조절의 필요가 없는(<96% RH) 소수성 제올라이트를 흡착제로 제시하였다. 제올라이트는 높은 흡착 성능과 열적안정성을 가짐과 동시에 활성 촉매물질을 첨가하거나 혹은 그 자체로써 우수한 촉매분해활성을 가지고 있는 물질로 흡착/촉매소각법에 응용이 가능한 물질이다. 이에 본 연구에서는 대표적인 VOC로 톨루엔을 선택하여 소수성 제올라이트의 VOC 흡착 실험과 촉매분해실험을 수행하여 제올라이트의 흡착/촉매소각법 처리 기술에의 응용가능성을 제시하고자 한다.

실험

1. 톨루엔 흡착 및 탈착실험

실험에 사용된 흡착제로는 Zeolyst사에서 공급받은 여러 가지 구조의 제올라이트와 Aldrich 사에서 구입한 13X 제올라이트와 흡착 성능 비교를 위한 활성탄(Aldrich)을 사용하였다. 사용된 흡착제의 구조 및 물성을 표 1에 나타내었다. 모든 흡착제 samples은 400 °C, He flow 하에서 2시간 동안 전처리하여 표면에 있을 수 있는 수분을 포함한 불순물을 제거 해 주었다. 전처리가 끝난 sample은 상온(27 °C)으로 냉각시킨 후 detector로 쓴 Q-Mass 신호가 일정해질 때까지 약 1시간 동안 유지하였다. 흡착에 쓰인 분석가스는 고순도 Air에 톨루엔 1000 ppm의 혼합가스를 사용하였다. 흡착은 27 °C에서 흐름식으로 실시하였다. 흡착에 사용된 sample은 0.03 g - 0.05 g 이었고 모든 sample은 확산에 따른 영향을 일정하게 해주기 위하여 125 ~ 250 μm의 크기를 갖도록 해주었다. 포화 흡착된 제

올라이트 sample들은 일정시간 헬륨 흐름 하에 방치하여 기공내에나 입자사이에서의 condensation된 톨루엔을 제거한 후 일정한 유량(20 SCCM, 30 SCCM)의 헬륨 흐름으로 승온 탈착 실험을 하였다. 승온 속도는 5 °C/min 이었으며 탈착되어 나오는 톨루엔은 Q-Mass의 mass signal 91, 92에서 모니터링 하여 나오는 ioncurrent 신호로부터 분석할 수 있었다.

2. 촉매분해반응

제올라이트(FAU type)에 전이금속의 도입은 이온교환방법을 사용하였다. 이온교환은 묽은 전이금속염 수용액에 제올라이트를 혼합한 후 100 °C에서 6시간동안 교반함으로 이루어졌다. 이온교환 후 만들어진 페이스트는 110 °C에서 12시간동안 건조 후 400 °C, 3시간 소성과정을 거쳐 제조되었다. 귀금속 도입은 1 wt% 담지량으로 excess water impregnation법을 사용하였다. 승온산화반응을 시작하기 앞서 금속 도입 제올라이트는 27 °C에서 톨루엔 1000 ppm 흐름으로 포화 흡착 시켰다. 승온속도는 5 °C/min 으로 하였고 반응후 출구 가스 흐름을 Q-Mass를 통해 온라인 분석하여 Light-off curve를 구하였다.

표 1 . 상용 흡착제의 구조 및 물성

흡착제 명명	제조사	구조	표면적 (m ² /g)	기공부피 (cc/g)
CBV90A	Zeolyst	Mordenite	553	0.33
CBV901	Zeolyst	FAU (Y)	753	0.54
CP811C-300	Zeolyst	Beta	661	0.39
CBV28014	Zeolyst	MFI (ZSM-5)	393	0.24
13X	Aldrich	FAU (13X)	836	0.40
A.C.	Aldrich	-	936	0.73

결과 및 토의

그림 1에서 활성탄 및 상용제올라이트 흡착제에서의 톨루엔 흡착 파과 곡선을 나타내었다. 최초 흡착 파과가 일어나는 시간은 대체로 제올라이트의 표면적에 비례하는 경향을 보였다. 가장 표면적이 적은 CBV2814(MFI)[393 m²/g]의 경우 파과가 가장 이른 시간에 나타났으며, 상용제올라이트 중 FAU 타입의 제올라이트가 큰 표면적과 기공 부피로 인해 톨루엔에 대한 흡착성능이 다른 구조의 제올라이트보다 우수한 것을 알 수 있다. 기존의 흡착제로 널리 쓰이는 활성탄과의 흡착특성을 비교해 볼때 Y형 과 13X형의 제올라이트는 흡착량 면에서 활성탄에 비해 약간 떨어지지만 최초흡착 파과시간의 점에서 고려해 볼 때 활성탄과 비슷하거나 조금 더 우수한 것으로 나타났다. 그림 2는 흡착실험을 수행한 각 제올라이트 및 활성탄 흡착제의 톨루엔 TPD(Temperature Programmed Desorption) 곡선을 나타낸 것이다. 우수한 흡착 특성을 갖는 Y형 제올라이트(CBV901)의 경우 다른 제올라이트보다 비교적 낮은 온도에서 탈착이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이는 Y형 제올라이트가 가지는 넓은 기공크기에서 비롯된 특성으로 보인다. 활성탄의 경우 흡착특성에서는 우수한 결과를 보였으나 TPD 실험에서 나타난 탈착특성은 제올라이트에 비해 열등한 것을 알 수 있다. 이는 TPD 곡선에서 보는 바와 같이 탈착과정이 높은 온도에 걸쳐 일어나거나 혹은 탈착 흐름의 유량이 충분치 않았다면 다른 흡착제와 비교할 때 탈착 시간이 오래 걸리는 현상이 예상되기 때문이다. 반면 활성탄에 근접하는 흡착특성을 보인 Y형 제올라이트의 경우 탈착이 낮고 좁은 온도 범위에서 급격히 일어나는 것을 확인 할 수 있는데, 이와 같은 탈착특성은 흡착과 탈착을 반복해야만 하는 프로세스에 적용할 때 활성탄보다 우수한 흡착제로 주장 할 수 있는 근거라 할 수 있다.

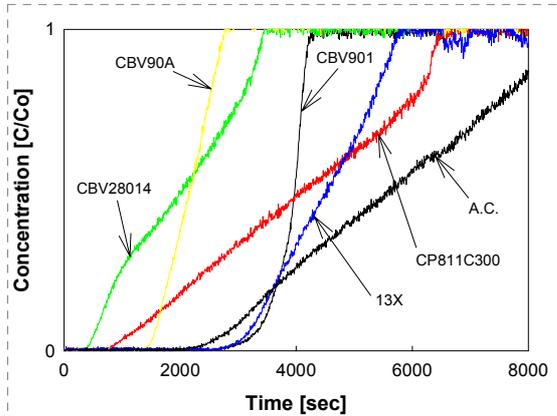


그림 1. 톨루엔 흡착과과곡선

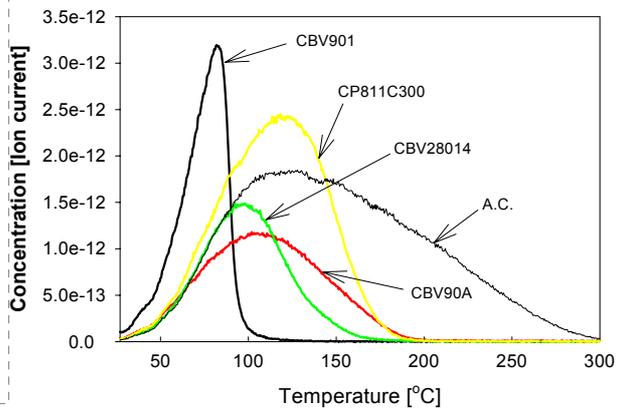


그림 2. 톨루엔 승온탈착곡선

금속담지 제올라이트의 활성 측정에 앞서 열소각온도를 알아보기 위해 공반응기에서의 열소각 실험을 수행하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 톨루엔의 완전 분해를 위해서 촉매재 없이는 750 °C 이상의 높은 온도가 필요하다. 금속을 도입하지 않은 순수한 제올라이트 HY의 경우(그림 4) 제올라이트 자체의 촉매력에 기인하여 500 °C 정도부터는 촉매 분해가 이루어짐을 알 수 있다. 촉매반응의 효용성을 높이고자 즉 분해온도를 최대한 낮추고자 여러 가지 전이금속원소들을 스크리닝한 결과 Cr(그림 5)과 Fe의 경우 가장 좋은 활성을 보였다. 대부분의 금속 이온교환 제올라이트의 분해는 350 - 450 °C 정도에서 이루어졌고 활성순서는 Fe=Cr>Cu>Ni>Co>Mn 순으로 나타났다. 이는 촉매를 사용하지 않을 때 보다 200 - 300 °C 정도 반응온도를 낮춘 것이다. 그러나 이는 Pt나 Pd를 활성물질로 제올라이트에 도입할 경우의 반응활성 150 - 170 °C(그림 6 : Pt)에는 미치지 못하는 것이며, 촉매 최적화 연구를 통해 반응활성 증진노력이 계속되어야 할 것이다.

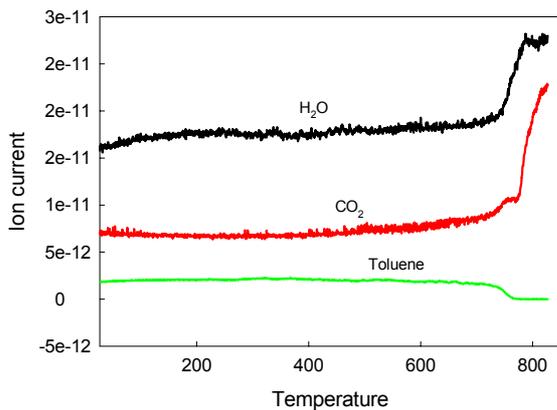


그림 3. Thermal oxidation

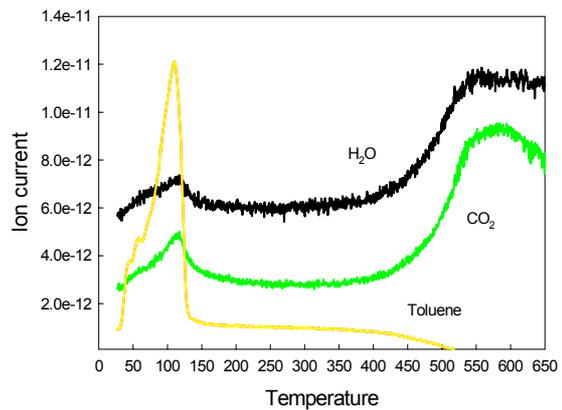


그림 4. Catalytic oxidation (H-Y)

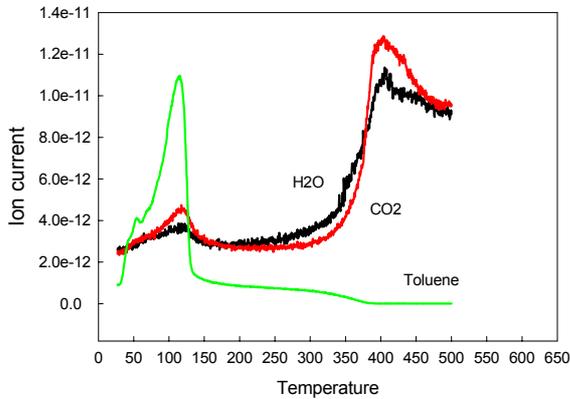


그림 5. Catalytic oxidation (Cr/H-Y)

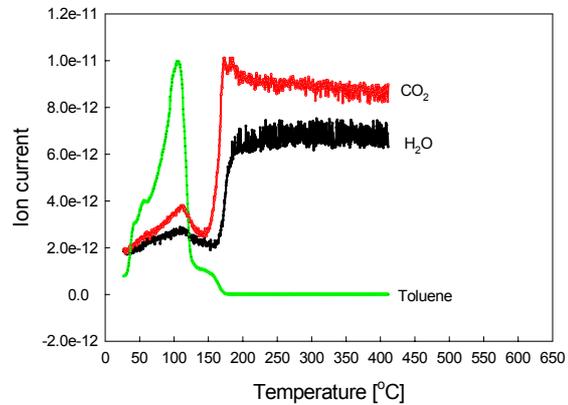


그림 6. Catalytic oxidation (Pt/H-Y)

결론

톨루엔의 흡/탈착 실험을 통해 FAU 구조의 Y 및 13X 제올라이트가 가장 우수한 성능을 보임으로 인해 저농도의 VOC를 흡착하여 촉매산화처리하는 VOC 제거 system (Modified Adsorption System)에 응용할 수 있는 후보 물질로 선정되었다. 본 연구에서는 이와 같은 우수한 흡착특성을 보유하고 있는 제올라이트에 금속활성물질 도입을 통해 촉매성능을 부여하여 저농도의 VOC를 흡착 농축시킨 후 이를 촉매 산화시켜 효과적으로 처리할 수 있는 시스템에 적용하고자 하였으며, 보다 효율적인 시스템 구현을 위해서 촉매 성능 개선과 최적화연구가 필요하다.

감사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실사업과 환경기술진흥원의 차세대핵심환경기술 개발사업에 의하여 일부 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. W. Blocki "Hydrophobic zeolite adsorption: A proven advancement in solvent separation technology" *Environmental Progress*, 12 (1993) 226-237
2. J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp "Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta" *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) 1-8
3. J. Pires, A. Carvalho, M. B. de Carvalho "Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays", *Microporous and Mesoporous Materials* 43 (2001) 277-287