

폐삼원촉매의 재제조에 관한 연구

허 빈, 박해경,[†] 이철호^{‡*}

공주대학교 자원재활용신소재지역혁신센터
314-701 충남 공주시 신관동 182

[†]한서대학교 화학공학과
356-706 충남 서산시 해미면 대곡리 360

[‡]공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182

(2009년 7월 31일 접수; 2009년 8월 18일 수정본 접수; 2009년 8월 19일 채택)

A Study on the Remanufacturing of the Waste Three-way Catalysts

Been Huh, Hea-Kyung Park,[†] and Choul-Ho Lee^{‡*}

RIC/NMR, Kongju National University
182 Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam 314-701, Korea

[†]Department Chemical Engineering, Hanseo University
360 Daegok-ri, Heami-myun, Seosan, Chungnam 356-706, Korea

[‡]Department of Chemical Engineering, Kongju National University
182 Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam 314-701, Korea

(Received for review July 31, 2009; Revision received August 18, 2009; Accepted August 19, 2009)

요 약

폐삼원촉매를 초음파세척 후 활성성분을 재함침하여 촉매를 재제조 하였으며 여러가지 조건에서 재제조한 촉매의 활성과 표면특성을 분석하였다. 초음파세척을 통해 재제조한 경우, 폐촉매 표면의 오염물질을 제거하는 데에 필요한 최적시간은 약 5분임을 알 수 있었다. 활성성분의 적절한 재함침량에 대하여 검토하였으며 탄화수소화합물(THC), 일산화탄소(CO), 및 질소산화물(NOx)의 전환활성을 확인하기 위하여 다양한 온도 범위에서 촉매의 성능실험을 수행하였다. 실험결과로부터 NOx 전환활성을 제외한 THC 및 CO의 전환활성은 신촉매의 전환활성과 거의 같은 수준까지 회복되는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 삼원촉매, 재제조, 재함침, 초음파세척

Abstract : Waste three-way catalysts were remanufactured by ultrasonic wave treatment followed by active component re-impregnation and the catalytic activities and surface properties of remanufactured catalysts were measured at various remanufacturing conditions. In case of the catalyst prepared by ultrasonic wave cleaning, the optimal period for elimination of surface contaminants from the waste catalyst was found to be about 5 minutes. The proper re-impregnation amounts of the active components for the best catalytic performance were investigated and the catalytic performance tests were also carried out with various temperature for the total hydrocarbon (THC), carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NOx) conversions. The experimental results showed that the catalytic performances of the remanufactured catalysts were recovered almost the same level as those of the fresh catalyst except those of the NOx conversion .

Keywords : Three-way catalyst, Remanufacturing, Re-impregnation, Ultrasonic wave cleaning

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail : chlee@kongju.ac.kr

1. 서 론

과거 90년대 까지 대기 오염의 주요 원인은 산업 시설 혹은 난방에 의한 배출가스였으나, 최근에는 자동차 배출가스가 주된 원인이 되고 있다. 자동차 배출가스 중의 오염물질로는 탄화수소화합물(THC), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NOx) 및 미세입자(PM) 등을 들 수 있다. 이 중에서 디젤자동차의 경우 NOx, PM 등이 주요 오염물질이며 가솔린 자동차의 경우 THC, CO, NOx 등이 주요 오염물질을 이루고 있다[1].

가솔린 자동차 배출가스 중의 오염물질은 배출가스 후처리 장치에 설치된 촉매장치를 이용하여 인체에 무해한 가스로 전환시키며, 이때 사용되는 촉매는 오염물질인 THC, CO, NOx 등을 동시에 제거할 수 있는 기능을 갖는다 하여 삼원촉매라고 한다[2,3].

촉매 작용을 하는 활성성분으로는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh)과 같은 귀금속이 사용되며 이들 성분 중 백금이나 팔라듐은 주로 THC, CO 등을 산화시켜 제거하는 역할을 하며, 로듐은 NOx를 환원시켜 제거하는 역할을 한다.

촉매 성분은 자동차 배출가스에 장기간 노출되면 각종 불순물이나 오염물질에 의해 촉매의 기능을 상실하게 되어 자동차 운행환경에 따라 5년 내지 7년 정도의 수명을 갖게 된다. 수명이 다한 촉매의 경우 배출가스 정화능력이 현저히 저하되어 오염물질을 그대로 방출하게 되므로 심각한 대기 오염의 원인이 된다[4-6]. 이러한 촉매의 비활성화는 주로 촉매피독, 소결, 활성물질 소실 및 탄소침적의 4가지 기본 메커니즘에 의해 발생한다[7-10].

본 연구에서는 가솔린 자동차 배출가스 중의 THC, CO, NOx를 제거하기 위하여 사용한 폐삼원촉매의 촉매장치에서 채

취한 폐촉매를 이용하여 증류수 초음파세척 및 촉매활성 성분의 재함침을 통해 재제조하였을 때의 반응활성을 확인하였다.

2. 실 험

2.1. 사용 후 촉매의 재제조

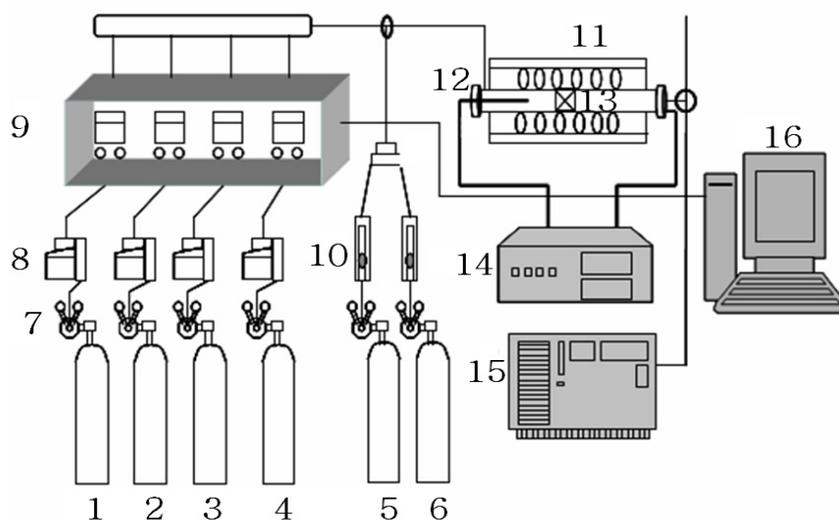
본 연구에서는 삼원촉매의 성능비교를 위하여 가솔린 자동차 배출가스에 장기간 노출되어 활성이 저하된 촉매, 증류수로 초음파세척한 촉매, 활성성분을 재함침하여 재제조한 촉매 및 배출가스에 노출되지 않았던 신촉매 등 4가지 종류를 사용하여 촉매 시료는 3 cm × 3 cm × 7 cm 크기의 직육면체 형태로 제작하였다.

2.1.1. 사용 후 촉매의 초음파세척

사용 후 삼원촉매 시료를 초음파 발생장치가 부착된 용기에 넣고 증류수를 채운 후 1분, 3분 및 5분간 초음파세척을 시행한 후 120℃에서 2시간 건조 및 450℃에서 3시간 소성하여 각각 Sonic 1, Sonic 3 및 Sonic 5의 시료를 제조하였다.

2.1.2. 촉매활성 성분의 재함침

Sonic 5의 시료에 촉매의 주 활성성분 중 백금과 팔라듐을 각각 30 g/m³씩 재함침한 후 120℃에서 2시간 건조 및 450℃에서 3시간 소성하여 시료 PtPd30을 제작하였다. 같은 방법으로 PtRh30 및 PdRh30을 제작하였다. 한편 Pt, Pd, Rh의 세 가지 성분을 각각 10 g/m³씩 재함침하여 같은 방법으로 제조한 시료 PtPdRh10을 제조하여 성능을 비교하였다.



1~6. Gas cylinders, 7. Regulator, 8. MFC 9. MFC controller, 10. Flow meter, 11. Furnace, 12. Reactor, 13. Monolith catalyst, 14. Temperature controller, 15. Gas analyzer, 16. Computer

Figure 1. Schematic diagram of catalyst performance test unit.

2.2. 촉매 반응활성 측정

재제조한 촉매샘플의 반응활성을 평가하기 위하여 사용한 실험장치의 모식도를 Figure 1에 나타내었다. 반응실험에 사용된 장치는 연속식 상압반응기로써 모든 가스의 흐름은 질량 유량계(Millipore, pressure range: 10~40 psia)로 제어하였으며, 반응물의 분석은 가스분석기(Eurotron green line 9000)를 사용하였고, 실험은 150~400℃의 온도 범위에서 수행하였다. 가솔린 자동차의 air/fuel 비를 14.7로 두었을 경우의 배출가스의 조성은 평균적으로 CO 1.31 vol%, CO₂ 13.4 vol%, THC 341 vol ppm, O₂ 0.99 vol%, NO_x 2245 vol ppm을 갖는 것으로 알려져 있으나[8] 본 연구에서는 THC의 산화성능을 비교하기 위하여 양론적 공연비보다 THC의 농도가 높은 조건으로 실험을 수행하였다. 실험에 사용한 기체는 성장특수가스(주)에서 공급받았으며 9.95% NO gas, 10.0% CO gas, 9.84% C₃H₆ gas, 99.9% CO₂ gas, 99.9% O₂ gas 및 99.9% N₂ gas를 사용하여 NO 2000 vol ppm, CO 1.6%, C₃H₆ 2000 vol ppm, CO₂ 14%, O₂ 4%의 농도로 유입시켰고 99.9% N₂ gas로 총 유량을 유지하였다.

2.3. 촉매의 특성분석

사용 후 가솔린 자동차 촉매를 재제조하는 과정에서 어떠한 인자들이 촉매의 활성을 저하시키는 지 확인하기 위하여 광학현미경(optical microscope), 주사전자현미경(SEM) 및 열중량분석기(TGA)를 이용하여 각 시료의 특성을 분석하였다.

광학현미경 분석은 Sometech사의 S-V5 기기를 이용하여 100배 및 300배로 촬영하였으며, SEM 분석은 Jeol 사의 JSM-5600을 이용하여 10,000배의 배율로 측정하였으며, TGA는 Shimadzu사의 TG/DT-50을 사용하여 상온에서 700℃ 까지 10℃/min의 속도로 승온시키며 촉매의 열적 거동과 열 안정성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 물리적/화학적 분석

3.1.1. 광학현미경 분석

Figure 2(a)와 (b)에 나타난 바와 같이 신촉매의 경우에는 촉매 표면이 깨끗하고 고른 상태를 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

이에 비하여 Figure 2(c)와 (d)에 보듯이 사용 후 촉매의 경우는 심하게 침착물로 오염되고 채널 또한 작아져서 배출가스의 흐름이 제한받고 있음을 알 수 있다. 그 이유로는 고온에서 열적 충격을 지속적으로 받기 때문에 피로도가 심하고 각종 중금속, 운환제 및 유류성분들이 배출관으로 넘어와 촉매 표면에 늘어붙기 때문인 것으로 사료된다.

Figure 2(e) - (h)에 보듯이 초음파세척 1분의 경우에는 큰 입자들이 줄어들었으며, 3분 처리를 하여도 1분 처리에 비하여 큰 차이는 보이지 않았으나, (i)와 (j)에 보이는 바와 같이 5분 처리의 경우에는 1분 및 3분 처리와 달리 표면이 회복되었

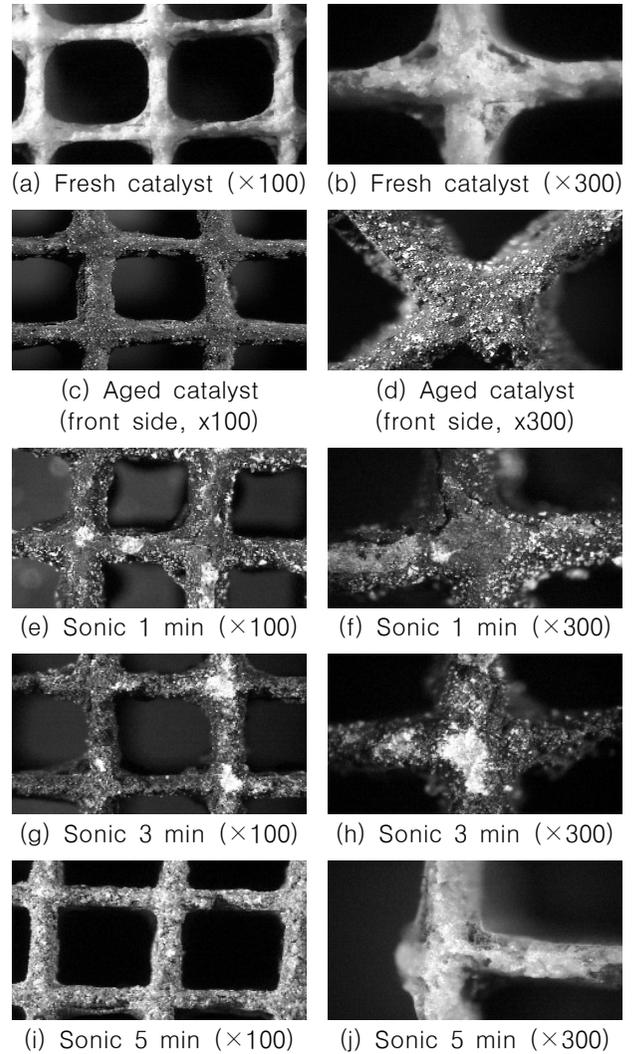
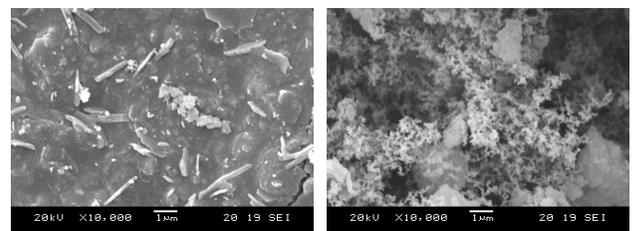


Figure 2. Photographs of front area of fresh, aged, and ultrasonic wave-cleaned catalysts.

으며, 채널도 신촉매에 버금가는 수준으로 확장되었음을 확인하였다. 따라서 1차 재제조 단계인 초음파세척은 5분간 처리하는 것이 적당함을 알 수 있었다.

3.1.2. SEM 분석

촉매 표면을 보다 정밀하게 확인하기 위하여 10,000배로



(a) Fresh catalyst (b) Aged catalyst

Figure 3. SEM images of fresh and aged catalysts.

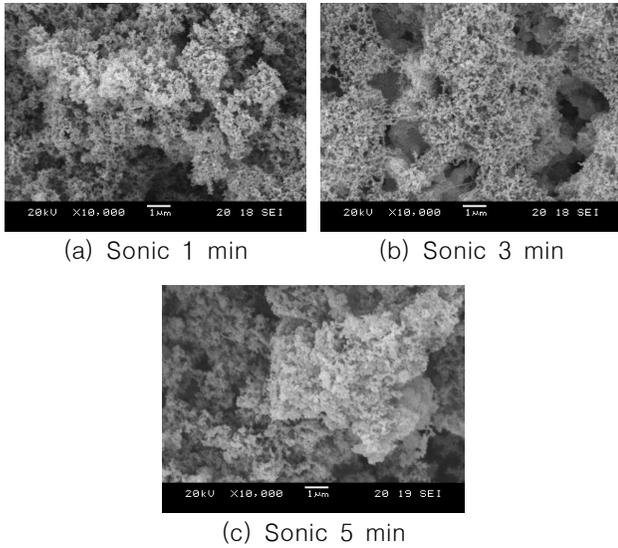


Figure 4. SEM images of ultrasonic wave-cleaned catalysts.

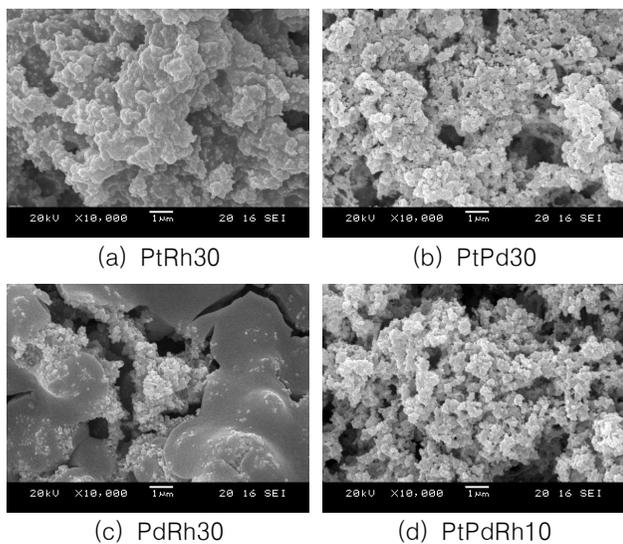


Figure 5. SEM images of remanufactured catalysts.

SEM 분석을 수행하였다. Figure 3(a)에 나타난 바와 같이 신촉매의 경우에는 촉매 표면이 깨끗하고 고른 상태를 유지하고 있음을 확인할 수 있으나, (b)에 나타난 사용 후 촉매의 경우에는 표면에 오염된 입자들이 엉겨 붙어 배출가스의 촉매 활성성분으로의 접근을 제한하고 있음을 알 수 있다. Figure 4에 나타난 바와 같이 초음파세척을 수행하였을 경우, 세척시간이 1분에서 5분으로 길어짐에 따라 표면의 거대 입자들이 제거되는 것을 확인할 수 있다. 한편, Figure 5에 나타난 바와 같이 5분간 초음파세척한 촉매에 활성 금속을 재함침시킨 경우 표면의 불규칙성들이 증가하고 균열이 보이는 등의 변화가 발생하였다. 이것은 깨끗한 표면에 함침한 것이 아니기 때문에 발생하는 현상으로서 기질과 재함침 입자가 건조 및 소성 과정을 거치면서 오염물질과 열팽창 차이에 따른 것으로 사료된다.

Table 1. Conditions for the catalytic reaction

Operating condition		Space velocity	Temperature
NOx	2000 ppm	15,000 hr ⁻¹	150 ~ 400 °C
H.C. ¹	2000 ppm		
CO	1.6%		
CO ₂	14%		
O ₂	4%		
N ₂	80%		

¹ H.C.: Hydrocarbon

3.1.3. TGA 분석

신촉매, 사용 후 촉매, 초음파세척 촉매 및 재함침 촉매에 대한 열적 특성을 확인하기 위하여 TGA 분석을 수행하였다. Figure 6 을 보면 신촉매의 경우 약 450°C까지 중량이 감소하며, 특히 약 300°C까지의 영역에서 비교적 큰 폭의 열중량 감소가 발생하고 있어서 이 온도영역에서 촉매에 함유된 수분증발과 함께 촉매제조 과정 중에 혼입된 불순물의 탈착 혹은 조성물의 분해가 일어나는 것으로 보인다. 한편, 사용 후 촉매와 이를 5분간 초음파세척한 촉매의 경우에는 신촉매에 비하여 적지만 재함침 촉매보다는 큰 중량감소가 약 400°C에서 500°C 사이에서 일어나고 있어서 사용 후 촉매표면에 부착된 불순물 중에서 초음파세척으로는 제거되지 않는 불순물이 약 400°C 이상에서 열분해하는 것으로 사료된다. 또한, 본 실험에 사용된 4종류의 재함침 촉매의 경우에는 400°C 이상에서도 눈에 띄는 중량감소를 보이지 않는 것으로 보아 이러한 불순물들은 재함침 촉매의 제조과정에서 제거되었음을 알 수 있다.

3.2. 반응실험 결과 고찰

반응 실험은 직접 제작한 관형 흐름식 연속 반응기에서 수행하였으며, 배출가스의 조성 및 반응 변수는 Table 1과 같다.

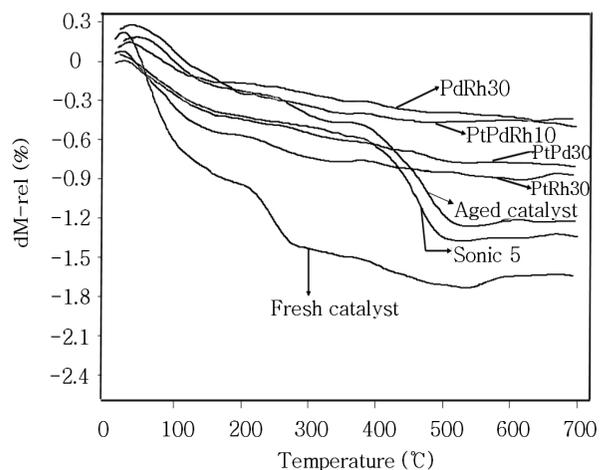


Figure 6. TGA patterns for the various types of catalysts.

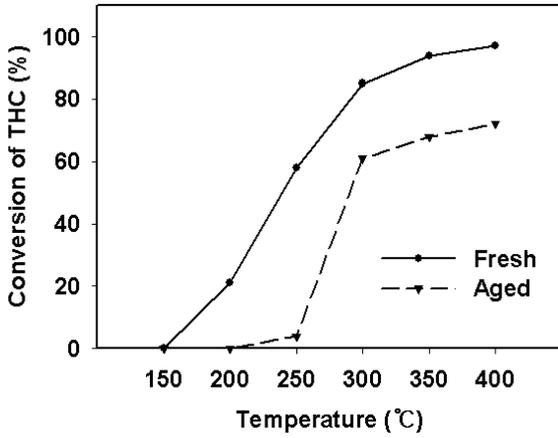


Figure 7. Conversion of THC with the variation of temperature over fresh and aged catalysts.

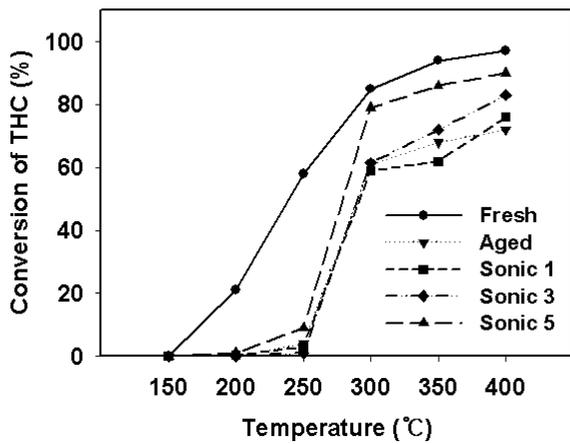


Figure 8. Conversion of THC with the variation of temperature over ultrasonic wave-cleaned catalysts.

3.2.1. THC 전환활성

THC의 경우 Figure 7에 나타난 바와 같이 사용 후 촉매의 전환 효율이 신촉매와 비교하여 볼 때 최대 40%까지 감소하는 것으로 나타났다. 또한 60%의 동일한 전환 효율을 얻고자 하면 약 40°C의 온도상승이 필요한 것으로 나타났다. 이는 광학현미경 결과에서 관찰한 바와 같이 촉매 표면에 침착되어져 있는 각종 불순물이 촉매 표면 활성금속으로 배출가스의 접근을 막고 있고, 각종 중금속이 촉매 표면에 있는 활성점의 실활인자로 작용하고 있는 것과 배출가스가 통과하는 채널이 상당히 줄어들어 있는 것 또한 활성 저하에 영향을 미치고 있는 것으로 사료된다.

Figure 8에는 초음파세척 처리를 끝낸 촉매들의 전환활성을 나타내었다. 사용 후 촉매와 비교하였을 때 초음파세척을 1분에서 3분 정도 처리한 촉매의 경우 전환활성의 변화를 기대하기 어려웠다. 이는 세척의 효과가 적고 초음파 처리의 효과가 나타나기에는 시간이 물리적으로 부족한 결과에 기인한 것으로 사료된다. 다만 5분 정도 경과하였을 때에는 고온 영역에

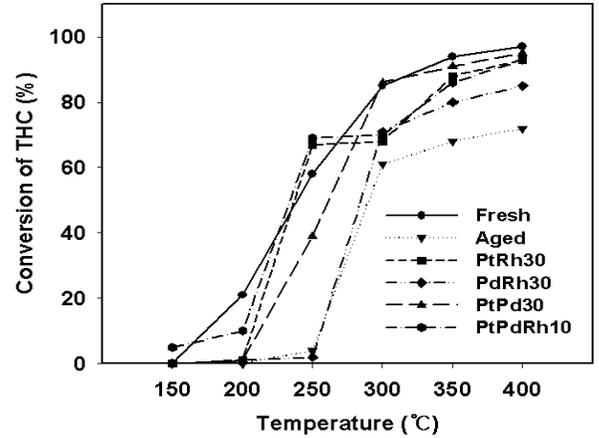


Figure 9. Conversion of THC with the variation of temperature over remanufactured catalysts.

서의 활성이 신촉매에 근접하는 것으로 나타나 촉매의 재제조를 위한 초음파세척 작업은 5분 정도 수행하는 것이 최적의 세척시간인 것을 확인하였다.

Figure 9에는 재제조 절차에 따라 활성 금속인 Pt, Pd, Rh 등을 각각 함침시킨 촉매의 전환효율을 나타내었다. THC의 경우 그 반응기작이 산화반응이기 때문에 상대적으로 산화반응 활성이 우수한 백금이 담지된 촉매의 활성이 매우 우수하게 나타났으며, 특히 저온 영역에서는 백금이 담지된 촉매의 전환활성이 신촉매에 버금가는 것을 알 수 있다.

3.2.2. CO 전환활성

Figure 10에 신촉매와 사용 후 촉매의 CO 전환효율을 나타내었다. 신촉매의 경우 약 200°C에서의 전환효율이 99% 이상을 나타냄에 비하여 사용 후 촉매의 경우는 약 300°C 까지 가열하여야 전환효율이 95%에 도달하였다. 이는 CO 산화반응의 경우 THC와는 달리 반응기작이 단순하고 저온 영역에서도 비교적 잘 산화되는 물질특성에 기인한 것으로 보인다.

Figure 11에서 보듯이 사용 후 촉매를 초음파세척만 하였

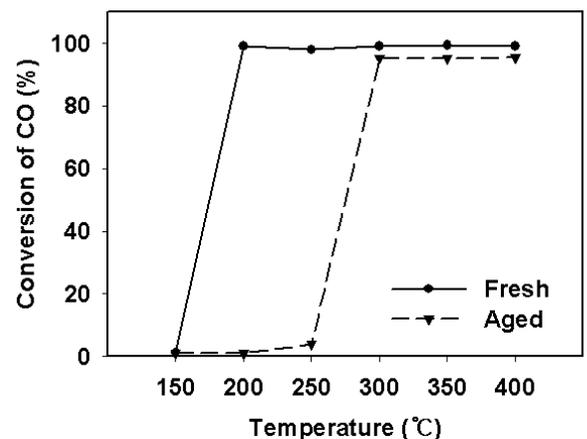


Figure 10. Conversion of CO with the variation of temperature over fresh and aged catalysts.

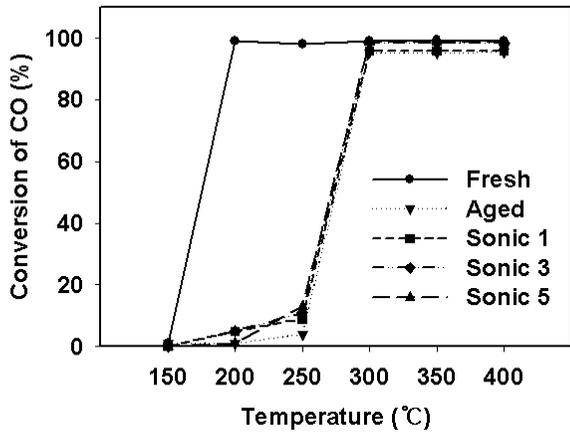


Figure 11. Conversion of CO with the variation of temperature over ultrasonic wave-cleaned catalysts.

을 경우에는 사용 후 촉매에 비하여 전환효율의 향상이 관찰되지 않았으나 Figure 12에 보는 바와 같이 활성금속인 로듐과 백금 혹은 팔라듐을 재함침시킨 PtRh30과 PdRh30의 경우에는 약 50°C의 활성곡선의 개선현상을 나타내었다.

3.2.3. NOx 전환활성

Figure 13에 신촉매와 사용 후 촉매의 NOx 전환활성을 나타내었다. 사용 후 촉매의 경우 전환활성이 10% 정도에 불과하였으며, 배출가스의 온도가 상승하여도 전환효율이 떨어지는 전형적인 volcano plot의 형태를 나타내고 있다. 신촉매의 경우에도 최고 활성이 50%에 불과하였다. 이는 NOx의 전환이 산화가 아닌 환원반응에 의하기 때문에 본 실험조건에서는 환원제의 도움 없이는 더 이상의 전환이 어렵기 때문인 것으로 사료된다[11,12].

사용 후 촉매를 초음파세척한 후 전환활성을 측정하여 Figure 14에 나타내었다. NOx 전환활성의 경우 단순한 초음파세척 작업으로는 전환효율 증대를 기대하기 어려웠으며, 그 전환효율 증대도 10% 미만으로 미미하였다. Figure 15에는

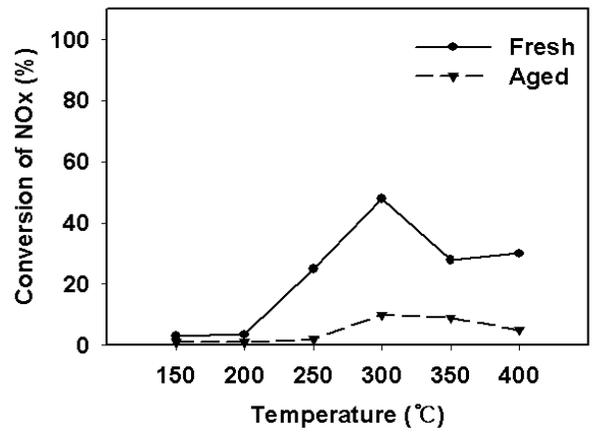


Figure 13. Conversion of NOx with the variation of temperature over fresh and aged catalysts.

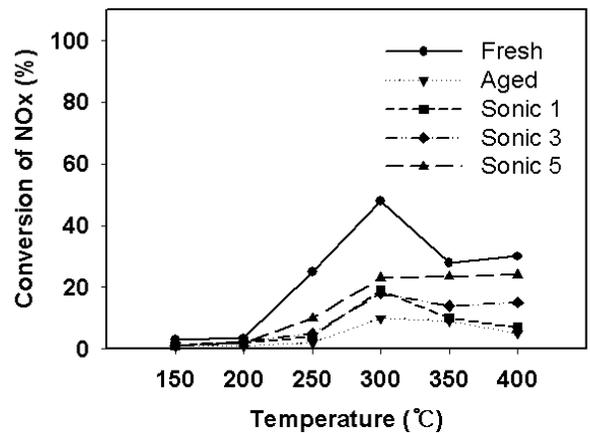


Figure 14. Conversion of NOx with the variation of temperature over ultrasonic wave-treated catalysts.

활성금속을 재함침시킨 재제조 촉매의 NOx 전환활성을 나타내었으나, 전체 온도범위에서 신촉매의 전환활성에 미치지 못

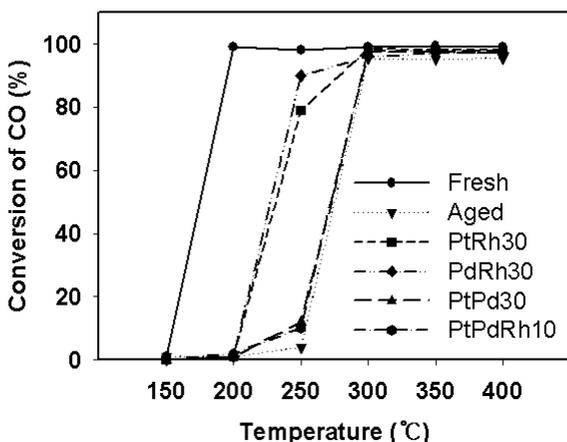


Figure 12. Conversion of CO with the variation of temperature over remanufactured catalysts.

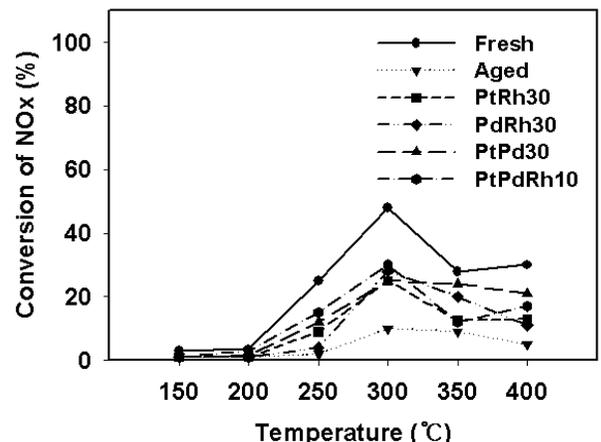


Figure 15. Conversion of NOx with the variation of temperature over remanufactured catalysts.

하여 촉매 재제조에 있어서 전환효율의 제고가 가장 어려운 반응이 NOx 제거 반응임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

전환활성의 실험결과 초음파 세척은 5분간 시행하는 것이 최적임을 알 수 있었으며, 촉매의 활성성분을 재함침하여 사용 후 촉매를 재제조한 결과 THC와 CO의 전환 활성이 가장 향상된 재함침 성분은 백금인 것을 알 수 있었다. 한편, NOx의 전환활성의 경우는 산화가 아닌 환원반응에 의하여 전환되기 때문에 본 실험조건 하에서는 사용 후 촉매의 재제조에 의해 전환활성의 향상을 기대하기 곤란한 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 지식경제부 국가청정지원센터와 공주대학교 자원재활용신소재 지역혁신센터의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kim, Y. K., and Choi, B. C., Alternative Energy Engine, Baro Press Co., Korea, 2001, pp. 6-58.
2. Taylor, K. C., "Automobile Catalytic Converters," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **116**, 97-116 (1987).
3. Groenendaal, W., "The Market for Car Exhaust Catalysts in Western Europe," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **116**, 81-95 (1987).
4. Burch, R., Urbano, F. J., and Loader, P. K., "Methane Combustion over Palladium Catalysts - The Effect of Carbon

Dioxide and Water on Activity," *Appl. Catal. A-Gen.*, **123**(1), 173-184 (1995).

5. Angelidis, T. N., Koutlemani, M. M., Sklavunos, S. A., Lioutas, C. B., Voulgaropoulos, A., Papadakis, V. G., and Emons, H., "Causes of Deactivation and an Effort to Regenerate a Commercial Spent Three-way Catalyst," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **116**, 155-164 (1998).
6. Lee, S. H., Kim, K. R., Jung, C. H., and Chung, H. S., "Ion Exchange Characteristics of Palladium from Nitric Acid Solution by Anion Exchangers," *Korean J. Chem. Eng.*, **16**(5), 571-575 (1999).
7. Mueller, H., Deller, K., Despeyroux, B., Pelduszus, E., Kammerhofer, P., and Kuehn, W., "Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons over Pt-Pd-based Catalyst," *Catal. Today*, **17**, 383-390 (1993).
8. Ertl, G., Knozinger H., and Weitkamp, J., Environmental Catalysis, Wiley-VCH, Germany, 1999, pp. 73-88.
9. de Nevers, N., Air Pollution Control Engineering, 2nd ed., McGraw-Hill Higher Education, U.S.A., 2000, pp. 199-202.
10. U. S. EPA, Draft Technical Support Document for HWC MACT Standards: Description of Source Categories, OSWER, 1996.
11. Kim, D. S., Lee, J. K., and Kim, T. W., "Environmentally Friendly Ethanol-SCR Catalytic Process for Reduction of NOx from Stationary Source," *Prospect. Ind. Chem.*, **6**(3), 1-10 (2003).
12. Chen, J. C., Wey, M. Y., Yeh, C. L., and Liang, Y. S., "Simultaneous Treatment of Organic Compounds, CO, and NOx in the Incineration Flue Gas by Three-way Catalyst," *Appl. Catal. B-Environ.*, **48**, 25-35 (2004).