

Removal of Volatile Organic Compounds(VOC) by Catalytic Oxidation

김 용 우 · 이 창 규 · 민 경 철 · 광 병 성 · 최 경 일

(주)SK 대덕기술원

1. 서 론

지구환경의 보호를 위하여 지구온난화, 성층권 오존층 파괴, 국경을 초월하는 대기오염 등에 대한 국제적 관심이 높아지고 있으며 활발한 논의가 진행되고 있다. 특히 최근 VOC에 의한 환경오염의 심각성이 부각되면서 이에 대한 규제기준도 대폭 강화되고 있으며, 국내에서도 VOC 규제기준이 입법되어, 악취방지법과 함께 단계별로 시행되고 있다.

VOC 규제는 광화학적 스모그의 생성을 억제하고 인체 유해화학물질의 배출을 억제하기 위한 것으로 이와 관련된 억제기술은 사용원재료를 변환하거나 공정을 개선하는 대체기술과 배출가스를 후처리하는 처리기술로 대별할 수 있다. 바람직하기로는 대체기술에 의해 VOC의 배출원을 제거하여 배출자체를 억제하여야 하나 공정특성상 대체기술만으로는 한계가 있고 후처리기술을 적용해야 하는 경우가 많다. 이들 처리기술은 배가스 중에 함유된 성분이나 농도에 따라 충분히 기술적 검토와 경제성을 고려해서 선택할 필요가 있다. 본 연구에서는 낮은 에너지를 소비하면서 악취물질과 VOC를 높은 효율로 처리할 수 있는 촉매산화에 의한 배기가스 처리에 관한 연구를 수행하였다.

촉매산화는 배가스 중에 함유된 가연성 물질을 촉매에 의해 연소시키는 방법으로 화학적으로는 일반 연소와 같은 산화반응이고 가연물질이 탄화수소인 경우 완전연소에 의해 무해 무취인 CO₂와 H₂O로 된다. 현재 사용되고 있는 금속촉매는 일부의 특수한 용도를 제외하고는 백금(Pt) 또는 파라디움(Pd) 등의 귀금속이며 일부에서는 Mn계 촉매 또는 ABO₃인 조성의 결정구조를 가진 복합 산화물의 일종인 페로브스카이트형 촉매도 사용되고 있다. 산화 활성차에 따른 촉매필요량, 사용온도, 내피독성 및 열안정성 등을 종합적으로 고려하면 귀금속 촉매가 유리하다고 할 수 있다. 또한 담체의 종류나 제조방법에 따라서 활성에 많은 차이가 생기는데, 담체의 선택기준은 고체표면에 가스의 확산저항, 활성표면적의 크기 및 내열성 등이 된다.

본 연구에서는 활성이 우수한 촉매를 개발하고 여러 배기가스의 조건에서 적용성 시험을 통해 그 성능을 검토하였다.

2. 연구 방법

VOC 성분은 Syringe Pump를 이용하여 액체 상태로 주입하고, 예열기를 통해 촉매층에 도달하기 전에 완전히 기화되도록 하였다. 반응시험은 공간속도(GHSV) 25000 - 30000 hr⁻¹, 반응온도 150 ~ 450°C 범위에서 수행하였다. 촉매를 통과한 배기가스중 일부를 400 ml/min 의 유속으로 GC 분석기로 유입시켜 정량분석하였으며, 동시에 THC 분석기로 이론적인 기체상태 방정식을 이용한 Feed 물질의 농도를 표준기체(Propane : C₃H₈, 800 ppm)와 비교하여 반응기 시스템의 안정성을 확인하였다. 한편 실제 공정에서의 활성을 검증하기 위하여 Pilot 규모(5Nm³/min)의 촉매연소장치를 제작하였으며 Acrylonitrile, TPA 공정 등의 배가스 처리에 직접 적용하여 그 성능을 평가하였다. 촉매는 다양한 활성물질 및 담체로부터 촉매활성의 비교를 통해 우수한 성능의 촉매를 선정하였고 monolith 형태의 지지체에 담체를 washcoating하고 그 위에 촉매활성물질을 함침하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

다양한 촉매로부터 활성을 비교 시험한 결과 Pt-Ti-M계 촉매의 활성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 또한 제조방법, 지지체의 cell density 및 함침량에 따라 상이한 활성을 나타냈는데 90 % 전환온도 결과에서는 200 cpsi, Pt 65 g/ft³에서 가장 좋은 활성을 나타내었으며 cell 밀도, 활성물질량 등의 변수에 대한 최적조건이 존재하였다.

또한 배기가스중에 할로겐 화합물이 포함될 때 담체의 종류에 따라 매우 상이한 활성을 나타내었다. 보고된 바에 의하면(Windawi 등, 1996) 담체에 따라 반응 mechanism 이 다른데 알루미늄의 경우 산점에 hydrogen bonding을 경유하고, Ti의 경우 radical mechanism을 따라 산화반응이 일어나므로 Ti가 할로겐화 유기화합물(Halogenated Organic Compound: HVOC)의 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 제조한 촉매도 할로겐화 유기화합물 존재하에서 반응활성이 기존 상용촉매에서 사용되고 있는 알루미늄 담체촉매에 비해 더욱 우수한 것으로 나타났다.

그림 1은 pilot 촉매연소장치를 이용하여 acrylonitrile(AN) 제조공정의 배기가스 처리시의 제거효율을 나타낸 것으로 배기가스의 주요성분인 CO, Propylene(C₃H₆), Propane(C₃H₈) 그리고 미량의 Acrylonitrile (AN), Acetonitrile (CH₃CN), Hydrogen Cyanide (HCN) 은 촉매반응에 의해 350°C에서 완전연소되며 이때 산소농도는 0.9-2%이었다. 한편 프로필렌의 완전제거를 위해서는 프로필렌 농도의 최소 5배수의 산소가 필요한 것으로 분석되었으며 이는 프로필렌 500 ppm 의 경우 공기를 전체배출량 기준으로 6% 만큼 외부에서 주입하여야 하는 것으로 나타났다.

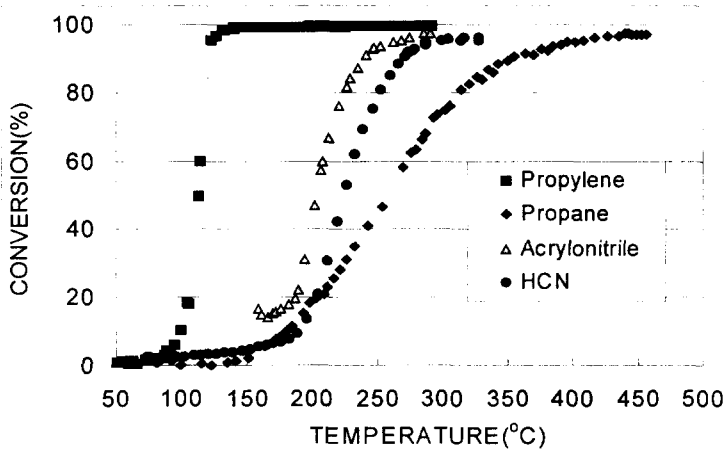


Fig. 1. Lightoff temperature of exhaust gas from AN process.

(Propylene 500 ppm, Propane 2,000 ppm, Acrylonitrile, HCN 500 ppm, GHSV 25,000 hr⁻¹)

참 고 문 헌

- J.J. Spivey (1987) Complete catalytic oxidation of volatile organics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26.
 H. Windawi, Z.C. Zhag (1996) Catalytic destruction of halogenated air toxins and the effect of admixture with VOCs, *Catalysis Today*, Vol. 30.