

PD11) Hybrid system을 이용한 acetaldehyde 및 methanol의 반응 특성 연구

The study of acetaldehyde and methanol reaction characteristics using hybrid system

서성규, 이선원

여수대학교 건설·환경공학부

1. 서론

여수지역은 배후에 여수산단이라는 대규모 석유화학공단이 위치하고 있으며, 대기보전 특별대책지역(환경부고시 제96-116호)으로 지정되어 있다. 광양만을 중심으로 여수, 광양, 순천지역은 대기환경 규제지역(환경부고시 제99-191호)으로 지정되어 중점 관리되고 있는 지역이다. 특히 acetaldehyde 및 methanol은 O₃의 전구물질로 배출이 제한되지만 석유화학공단 등에서 반응에 필요한 기초 반응물질로 사용되고 있다. 배출구 주변의 폐가스는 RCO나 RTO등의 소각시설에 연결하여 처리하고 있으나, 공정 중간에서 배출되는 경우에는 마땅한 제어 수단이 없어 활성탄 흡착 등을 이용하고 있다. 그러나, 활성탄 흡착은 사용 후 활성탄 재생 등의 비용 및 절차의 복잡성 때문에 대부분 폐기되는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하고자 광촉매와 자동차 폐촉매를 이용하여 공정상에서 발생하는 VOCs를 효과적으로 처리하기 위한 기술 개발을 목적으로 acetaldehyde 및 methanol을 모델 VOC로 선택하여 반응특성에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험

반응실험 장치는 그림 1과 같으며 사용한 촉매는 TiO₂(Ti(OC₃H₇)₄; TTIP, Aldrich)를 이용하여 담체인 Al₂O₃ ball(D: 8mm, Nikkato, HD-11)에 CVD(Chemical Vapor Deposition)방법으로 담지시켜 준비하였다. 반응 조건은 UV lamp(10w, 238nm)를 사용하였으며, 반응물인 acetaldehyde(1 mol%)와 methanol(1.3 mol%)을 head space 방식을 이용하여 연속적으로 공급하였다. 분석 조건으로 Column은 Porapak T(3m, 30ml/min, He)와 MS 5A(2m, 20ml/min, He), Injection port 160°C, Oven 120°C, 검출기 120°C로 설정하고 GC(GC 8A, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였다.

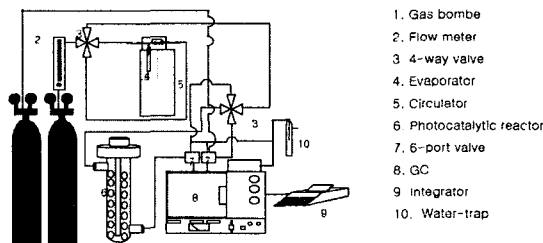


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 실험 결과

그림 2은 촉매(TiO₂/Al₂O₃) 150g, 300g, 450g 및 720g에 대한 각각의 활성결과를 나타낸 것으로, 여기서의 촉매량은 알루미늄 담체를 포함한 무게이다. 부분산화 생성물로서 CH₄, CO, HCHO 및 CH₃COOH의 순서로 관찰되고 있으며, 전화율이 낮은 영역에서 CH₄의 선택율이 높은 것은 반응 초기에 UV에 의한 광분해 효과가 상대적으로 크기 때문으로 해석된다. 전화율은 촉매량의 증가에 따라 증가되는 경향을 보이고, 부분 산화 생성물은 감소되며 CO₂의 선택율이 증가하여 완전산화로의 경향이 증가되고 있다.

그림 3은 전반부에 자동차 폐촉매를 설치하고, 후반부에 광촉매를 설치하는 순서로 배열한. 반응결과를 보면, 자동차 폐촉매만을 이용할 경우(E12-R)에 비하여 hybrid 시스템을 이용할 경우 130℃ 정도의 낮은 반응온도에서는 약 40%의 전환율이 향상되며, 반응온도의 증가에 따라 상승효과가 관찰되기는 하지만 상승효과의 폭이 감소되고 있다. 이러한 이유로서 반응기 온도가 증가할 경우 UV lamp에서 발생하는 빛의 강도 감소와 촉매 반응기에서 상당부분의 전하가 일어나므로, 이때 발생하는 다량의 수분에 의한 피독현상의 예상이 가능하다. 또한 acetaldehyde가 난분해 물질로 보고된 물질임에도 상당히 높은 전환율을 보이고 있으며, 반응의 중간 생성물로서 광촉매만으로 반응할 경우 생성되는 HCHO, CH₄ 및 CO의 선택율이 상당히 감소됨을 알 수 있다.

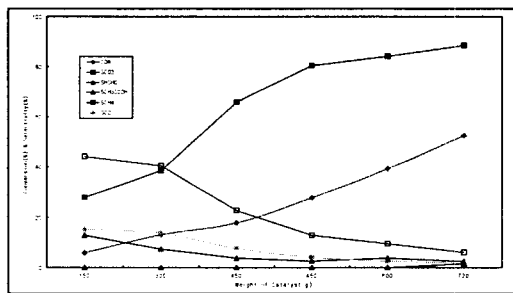


Fig. 2. Conversion of acetaldehyde and selectivity of products by the catalyst weight.
CH₃CHO=1.13mol%, Air=60ml/min, UV-lamp=15W

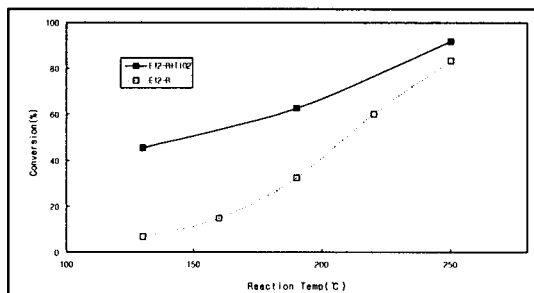


Fig. 3. Conversion of acetaldehyde on the hybrid system.
CH₃CHO=1.13 mol%, Air=60ml/min, 3-way catalyst=0.25g, TiO₂/Al₂O₃=720g, UV-lamp=15W

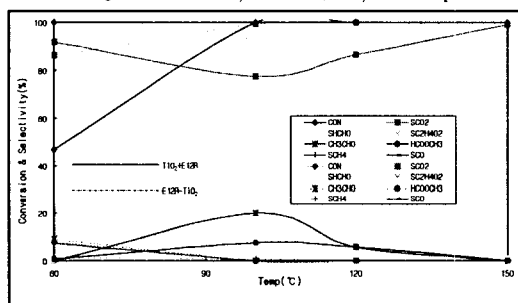


Fig. 4. Conversion of methanol on the hybrid system. 100%를 보였다.
CH₃OH=1.09 mol%, Air=60ml/min, 3-way catalyst=0.25g, TiO₂/Al₂O₃=720g, UV-lamp=15W

4. 결론

본 연구를 수행한 결과 실험범위 내에서 광촉매만 반응시킨 경우 acetaldehyde의 전환율은 40%정도 보였으며, 이때 CO₂의 선택율은 90% 이상을 보였다. 반응초기에 촉매상에 흡착되는 acetaldehyde 때문에 전환율이 높은 것처럼 보이지만, 약 1시간 반응 후에 정상상태에 도달하였다. 생성물의 종류는 CO₂, CO, HCHO, CH₄, H₂O, CH₃COOH로 CO₂의 선택율이 가장 높았다. methanol의 경우 우수한 촉매활성과 완전산화로의

선택율이 증가하였다. 자동차 폐촉매-광촉매순으로 배열할 경우 acetaldehyde에 대한 hybrid system 결과를 보면 130℃의 낮은 온도에서도 40% 이상의 처리효율 증가현상을 보여 뚜렷한 상승효과가 관찰되었다. acetaldehyde와 methanol의 전환율은 각각 250℃와 90℃에서 95%이상의 처리효율을 보여 VOCs의 처리기술로서 적용 가능성을 보였다.

참고문헌

- 정상철, 김상채, 서성규,(2001) 화학기상증착법으로 제조한 TiO₂막의 광촉매 활성, 화학공학회지, Vol 39, No. 4, pp 385~389.
- A. V. Vorontsov et. al.,(1997) Quantitativity studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO₂, Catalysis today, Vol 39, pp. 267~218.