

4B7) 흡착과 산소플라즈마 구동 촉매반응을 이용한 VOCs의 완전산화 공정

Total Oxidation of VOCs Using Adsorption and Oxygen Plasma-Driven Catalysis

김현하 · Atsushi Ogata · Shigeru Futamura
산업기술 종합연구소 (AIST)

1. 서 론

저온 플라즈마를 이용하는 VOC 제거 기술은 1990년대부터 본격적으로 연구되기 시작하였으며, 특히 저농도 오염물의 처리에 유용한 기술로 주목을 받고 있다. VOC에 비하여 농도가 두 자릿수 정도 더 낮은 수 ppm정도를 대상으로 하는 악취처리 분야에서는 저온 플라즈마 기술이 이미 상용화되기 시작했으며, 시장규모를 점점 확대해 가고 있는 추세이다. 그러나 VOC 처리에 적용하기 위해서는 에너지 효율의 개선, 반응 생성물의 안전성, 물질수지의 파악, 그리고 부산물의 생성억제 등의 기술적 과제를 해결해야 할 필요가 있다.

최근에 저온 플라즈마 기술 단독으로는 극복하기 힘든 문제점을 해결하는 방법으로 촉매와의 결합공정이 주목을 받고 있다. 저온 플라즈마와 촉매를 1단식으로 결합한 플라즈마 구동 촉매반응기(Plasma-Driven Catalyst; 이하 PDC 반응기)를 이용한 VOC 분해과정이 산소농도에 크게 의존한다는 점에 착안하여, 본 연구에서는 흡착과 산소 플라즈마를 교대로 사용하는 사이클 시스템의 가능성에 대하여 주목하였다. 사이클 시스템의 최적화를 위해서는 흡착기능과 촉매작용을 겸비한 재료의 선정이 대단히 중요하다. 본 연구에서는 산화티탄(TiO_2), 감마-알루미나($\gamma-Al_2O_3$), 제올라이트 등에 각종 금속촉매를 담지한 재료에 대해서, VOC 분해특성, 산소농도 의존성 등에 대해 검토한 결과를 보고하기로 한다.

2. 연구 방법

PDC 반응기는 유전체로 석영관을 사용하였고 내부에 코일상의 전극과 석영관 외부에 은페이스트를 포함한 접지전극 사이에 교류 고전압을 인가하여 플라즈마를 발생 하였다. 촉매로는 직경 1.8~3mm의 구형 또는 원통형의 펠렛으로 TiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, 제올라이트 등에 여러 종류의 금속촉매(Ag, Au, Ni, Pt, Pd) 담지한 것을 사용하였다. 본 연구의 주된 검토대상인 산소농도에 대한 의존성의 비교를 위하여 PDC 반응기 이외에, 촉매단독 또는 플라즈마 단독공정의 특성에 대해서도 비교실험을 하였다.

PDC 반응기에서의 방전전력 측정에는 V-Q라사주법을 사용하였다. 특히 이번 연구에서는 인가전압(V)와 전하량(Q)의 라사주 면적을 PC상에서 자동으로 계산하는 프로그램을 작성하여 방전전력 및 비투입 에너지(specific input energy)를 구하였다. 플라즈마의 발생에는 AC 고전압을 사용하였으며, 인가전압과 주파수는 각각 ~ 30 kV_{pk-pk}, ~ 600 Hz의 범위로 설정했다.

VOC의 농도와 분해생성물 및 부산물의 분석에는 광로 6.4m로 설정한 가스셀을 갖춘 FTIR(Perkin Elmer, Spectrum One)을 이용하였다. FTIR 분석법은 GC등에서 문제가 되는 오존에 의한 간섭문제가 없으며, 반응물과 생성물의 농도변화를 실시간 동시 정량분석 가능하다는 장점이 있다. PDC 반응기를 이용한 실험에서 가스 유량은 조건에 따라 4~10 L/min의 범위로 설정하였다. 모델 VOC 물질로는 200ppm의 벤젠을 사용하였으며, 촉매단독 공정과 플라즈마 단독공정에 대해서는 200 ppm의 톨루엔에 대해서도 실험하였다. 항온수조에 담긴 원액의 VOC에 질소가스를 흘려 설정온도에서의 포화증기를 만들고 산소농도 20%로 설정한 모의 공기로 희석하여 VOC가스를 발생시켰다.

3. 결과 및 고찰

사이클 시스템을 효율적으로 구축하기 위해서는 산소농도에 따른 성능향상 효과가 큰 촉매재료의 선정이 대단히 중요하다. 그림 1에는 벤젠분해 반응에서 얻어진 각종 촉매재료의 성능을 흡착능력과 Enhancement Factor(이하 EF)로 정리하여 나타내었다. 여기서 EF는 다음과 같이 정의한다.

$$\text{Enhancement Factor} = \frac{\eta_{\text{Oxygen}} - \eta_{\text{Air}}}{[\text{O}_2]_{\text{Oxygen}} - [\text{O}_2]_{\text{Air}}} \times 100$$

EF값이 가지는 물리적 의미는, 산소농도 증가에 따른 분해효율의 향상에 대한 기울기로서, EF값이 클수록 동일 비투입에너지에서 산소농도 증가에 따른 분해효율 향상이 크다는 것을 의미한다.

우선 산화티탄의 경우, 금속촉매의 종류 및 담지량에 관계없이 100정도의 EF값을 나타내었다. 은(Ag) 촉매의 담지량은 4% 이하가 적절하며, 그 이상에서는 EF 값이 절반정도로 급격히 감소했다. 알루미늄 촉매의 경우도 담지금속 촉매의 영향이 적으며 60전후의 EF 값을 나타내었다. 한편, 백금촉매는 산소농도가 낮은 영역에서도 높은 분해율과 CO₂ 선택성을 나타내지만, 산소농도의 증가에 따른 EF값의 증가는 크지 않은 것으로 밝혀졌다. 흡착능력이 큰 HY와 MS-13X에서도 30~58정도의 EF값이 얻어졌다. 제올라이트에 대한 EF값은 2.0wt% Ag/HY > HY > MS-13X > Ferrierite의 순서로 나타났다. 또한 2.0wt% Ag/HY와 Pt/γ-Al₂O₃를 75%:25%의 비율로 혼합함으로써 EF값을 향상시킬 수 있었다.

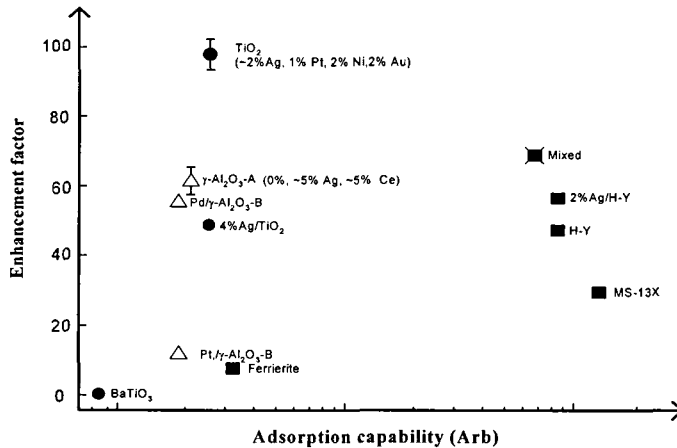


Fig. 1. Mapping of various catalysts for the cycled system.

사이클 시스템의 최적화를 위해서는, 흡착과 촉매기능을 겸비한 흡착/촉매 재료의 선정이 대단히 중요한 요소가 될 것이다. 앞으로 보다 다양한 촉매재료와 금속촉매의 선택, 다양한 기능을 가진 촉매의 집적화 등에 대하여 계속 검토할 예정이다.

참고 문헌

- H.H. Kim (2004) Nonthermal Plasma Processing for Air Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects, Plasma Processes and Polymers, Vol. 1, 91-110.
 H.H. Kim, H. Kobara, A. Ogata, and S. Futamura (2005) Comparative Assessment of Different Nonthermal Plasma Reactors on Energy Efficiency and Aerosol Formation From the

Decomposition of Gas-Phase Benzene, IEEE Trans. Ind. Applicat., Vol. 41, 206-214.

H.H. Kim, A. Ogata, and S. Futamura (2005) Atmospheric Plasma-Driven Catalysis For the Low Temperature Decomposition of Dilute Aromatic Compounds, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 38, 1292-1300.

H.H. Kim, A. Ogata, and S. Futamura (2006) Effect of Different Catalysts on the Decomposition of VOCs Using Flow-Type Plasma-Driven Catalysis, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 34, 984-995.