

3B4) 저온플라즈마-촉매 복합 공정의 광학적 관찰과 최적화

Optical Observation and Optimization of Nonthermal Plasma-Catalyst Hybrid Process

김현하 · 김종호¹⁾ · Atsushi Ogata

산업기술 총합연구소(AIST), ¹⁾한서대학교 환경공학과

1. 서 론

저온 플라즈마기술은 상온과 대기압이라는 비교적 온화한 조건에서 운전가능하며, 짧은 처리시간으로 다양한 화학반응을 일으킬 수 있기 때문에 재료합성, 표면처리, 합성, 연료개질, 환경정화 등 광범위한 분야로의 응용 가능성이 크게 주목받고 있다. 대기오염 분야에서는 자동차 배가스 처리, 연소공정에서 배출되는 SOx와 NOx의 동시처리 등이 검토되고 있으며, VOC 처리에 대해서는 1990년대부터 본격적으로 연구되기 시작하였다. 그동안 진행된 일련의 연구개발 과정을 통하여, 저온 플라즈마기술의 고도화를 위해 해결해야 할 기술적 과제로서 에너지 효율의 개선, 반응 생성물의 안전성, 물질수지의 파악, 그리고 부산물의 생성억제 등이 제기되었다. 최근의 저온 플라즈마 기술의 연구동향을 살펴보면, 플라즈마 단독기술보다는 대부분 흡착이나 촉매 등 다른 기술과 접목한 하이브리드 기술이 주류를 이루고 있다. 악취 및 저농도 VOC를 대상으로 상용된 장치의 대부분은 저온 플라즈마와 촉매를 결합한 공정을 사용하고 있다.

저온 플라즈마와 촉매의 결합공정은 촉매의 위치에 따라 1단식과 2단식으로 나눌 수 있다. 촉매를 플라즈마로 직접 활성화 시키는 1단식 공정은 플라즈마구동 촉매반응(Plasma-driven catalyst; 이하 PDC)으로 부르기도 한다. PDC 반응기를 이용한 VOC 분해는 사용촉매와 운전조건에 따라 정도의 차이는 있으나, 플라즈마 단독공정에 비해, 에너지 효율과, 부산물의 선택성 그리고 탄소수지가 크게 개선되는 점에 대해서는 일치하는 결과가 보고되고 있다. 저자 등은 PDC 공정에서 VOC의 분해가 산소농도에 크게 영향을 받는 점에 주목하여, 흡착과 산소플라즈마를 교대로 운전하는 사이클 시스템을 제안하여 VOC의 상온 완전산화의 가능성에 대해 보고하였다. 또한, 촉매에 Ag, Pt, Mn 등 각종 활성금속을 담지 여부에 따라 분해 특성이 크게 달라지는 것으로 알려져 있다. 플라즈마-촉매공정의 최적화를 위해서는 촉매의 개발과 플라즈마의 운전조건의 개선에 대한 연구가 필요하며, 특히 플라즈마와 촉매가 가지는 상승효과(synergy effect)의 메커니즘에 대한 이해가 대단히 중요하다 할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 Ag, Cu, Zr, Pt 등 활성금속을 담지한 각종 촉매상에서 생성되는 플라즈마의 특성을 광학장치를 이용하여 검토한 결과를 보고하기로 한다.

2. 연구 방법

플라즈마-촉매 복합 반응기에서의 플라즈마 특성을 관찰하기 위하여 광학렌즈-화상 증폭기(image intensifier, 이하 II)-CCD카메라로 구성된 관찰 시스템을 사용하였다. 특히, 배율이 다른 4개의 렌즈를 리볼버에 장착하여 조건에 따라 관찰영역을 쉽게 선택할 수 있으며, 본 연구에서는 5X 렌즈를 주로 사용하였다. 5X 렌즈의 경우 관찰영역이 2.2mm×2mm로 하나의 촉매 펠렛상에서 생성되는 플라즈마를 관찰하는데 적합하다. 플라즈마 반응기는 두 장의 유리평판의 바깥면에 알루미늄 테이프를 발라 전극으로 한 유전체 장벽방전(이하 DBD) 형태로서, 유전체 사이의 공간에 촉매를 설치하였다. DBD 반응기내에 플라즈마를 발생시키기 위해서 주파수 50 Hz의 교류 고전압(~30 kV_{pk-pk})을 인가하였다. 촉매로는 직경 1.8~3mm의 구형 또는 원통형의 펠렛으로 TiO₂, γ-Al₂O₃, Mordenite(이하 MOR), MS-13X 등에 여러 종류의 금속을(Ag, Au, Ni, Pt, Pd) 담지한 것을 사용하였다. 각종 활성금속의 담지에는 함침법을 이용하였으며, 담지 금속의 형태와 크기는 투과형 전자현미경(이하 TEM)으로 관찰하였다. DBD 반응기에서의 방전전력 측정에는 V-Q라사쥬 프로그램(V-Q Lissajous Ver 1.72, Insight Co.) 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 MS-13X와 MOR 제올라이트에 담지한 은이 플라즈마의 생성이 미치는 영향을 광학시스템으로 관찰한 결과를 나타내었다. 각 사진은 노출시간 20msec의 조건에서 관찰하였다. 우선, 활성금속을 담지하지 않은 (a) MS-13X 또는 (c) MOR 등에서는 주로 제올라이트 촉매 펠렛의 접촉부에서 플라즈마가 발생하였다. 한편, 동일한 인가전압 조건에서도(33kV_{pk-pk}) Ag를 담지한 제올라이트에서는 보다 넓은 면적에서 플라즈마가 생성되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은, 제올라이트뿐만 아니라, 산화티탄과 γ -Al₂O₃ 촉매 모두에서, 그리고 은 이외의 활성금속(Pt, Cu, Zr)등에 대해서도 공통적으로 관찰되었다. 지금까지는 활성금속을 담지한 촉매에서 관찰되는 VOC 분해효율과 CO₂ 선택성 향상을 활성금속이 가지는 촉매작용이라는 화학적인 성질에 기인하는 것으로 설명해 왔다. 그러나 본 연구에서 얻어진 플라즈마의 관찰결과로 부터, 촉매활성이라는 화학적인 측면이외에도, 플라즈마 생성 영역의 확대라는 물리적인 요인도 대단히 중요하게 작용하는 것을 확인할 수 있었다. 지금까지의 연구에서 테스트한 대부분의 촉매에 있어서, 플라즈마의 생성영역이 넓은 촉매일수록 VOC의 분해활성과 CO₂ 선택성이 크게 향상되는 것으로 확인되었다.

열 촉매 반응이 일어나지 않는 저온에서 운전되는 플라즈마-촉매의 복합공정을 고도화시키기 위해서는, 촉매상의 활성점이 플라즈마와 보다 많이 접촉할 수 있도록 설계하는 것이 대단히 중요하다. 촉매상에서 형성되는 플라즈마의 면적이 넓을수록 촉매의 활성점을 보다 유효하게 이용할 수 있기 때문에, 본 연구에 사용된 수법은 플라즈마-촉매공정에 적합한 촉매를 선정하는 수단으로도 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

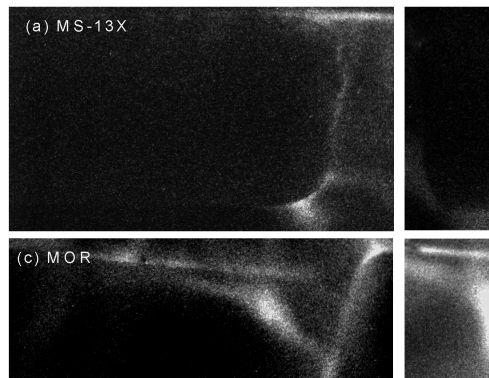


Fig. 1. Plasma generation over the metal supported zeolites(5X lens).

참 고 문 헌

- Kim, H.H. (2004) Nonthermal Plasma Processing for Air Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects, *Plasma Processes and Polymers*, 1, 91-110.
- Kim, H.H., 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.
- Kim, H.H., 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.*, 34, 984-995.