

EBeam-촉매 Coupling을 이용한 톨루엔 제어 특성 연구

Removal Efficiency Of Toluene by EBeam-Catalyst Coupling System

박강남 · 김기준 · 김조천* · 선우영 · 송희남¹⁾

건국대학교 환경공학과

¹⁾(주)에이스엔

(2005년 11월 22일 접수, 2005년 12월 13일 채택)

Kang-Nam Park, Ki-Joon Kim, Jo-Chun Kim, Young Sunwoo and Hee-Nam Song¹⁾

Department of Environmental Engineering, Konkuk University

¹⁾ACEN Co, Ltd.

(Received 22 November 2005, accepted 13 December 2005)

Abstract

An EBeam (electron beam)-catalyst coupling technique has been developed to control aromatic volatile organic compounds (VOCs) by annexing the catalyst with already existing EBeam technology. In this study, toluene emitted from various industrial coating processes was selected as a representative VOC. The concentration of toluene of concern was 200 ppm. There was an increase in the removal efficiency of toluene by increasing the absorbed dose (kGy) in the EBeam-only and the EBeam-catalyst coupling systems. Compared to EBeam-only system under the same existing EBeam-Pt 1% coupling conditions, EBeam-Pt 1% coupling system revealed 36, 29, 30% increase in toluene treatment at (5, 6.7, 8.7 kGy), respectively. In addition, O₃ was decreased and CO, CO₂ were increased by increasing the absorbed dose (kGy) in the EBeam-catalyst (Pt 1%, Cu 1%) coupling systems. Therefore, it was concluded that the EBeam-catalyst coupling system had a synergy effect on toluene control, compared to the EBeam-only system.

Key words : Electron beam, Catalyst, Coupling system, VOCs, Toluene

1. 서 론

휘발성유기화합물질 (Volatile Organic Compounds, VOCs)은 산업도장시설 (Industrial coating process)과 석유화학시설 (Petroleum refining and chemical manufacturing)로부터 상당부분 배출되고 있다. 국내 VOC

배출량을 분야별로 보면 자동차, 선박 등의 산업도장 공정에서 전체 배출량의 50% 이상을 차지하고 있으며, 산업도장공정에서의 VOC 저감이 매우 중요하다 (환경부, 2002). 산업도장공정에서 대표적으로 발생하는 VOCs는 TEX (Toluene, Ethylbenzene, Xylene)이며, 다양한 VOCs가 대용량, 혼합 형태로 배출되고 있다. 특히 TEX는 도시 대기 중에 존재하는 전체 VOCs의 약 20%를 차지할 정도로 많은 양이 대기 중으로 배출되고 있다. 더욱이 이들은 다른 VOCs와

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-450-4009, E-mail : jckim@konkuk.ac.kr

비교해 볼 때 화학적으로 반응성이 높아 광화학오염에 대한 기여도가 높고, 자체로 독성을 나타내 인체에 유해한 영향을 주기 때문에 이를 효과적이고 경제적으로 제어하는 방법이 절실히 요구되고 있다 (Kim, 2002). 이러한 각종 산업공정으로부터 배출되는 VOCs를 처리하기 위한 기존의 제어 기술들로는 흡착 (Adsorption), 흡수 (Absorption), 열적산화 (Thermal Oxidation), 촉매산화 (Catalyst Oxidation), 생물학적처리 (Biofiltration) 기술 등이 있다. 이들 방법은 기술에 따라서 적절한 제어효율을 만족하고 있으나 보조 연료 사용으로 운영비 부담이 매우 크고, 유지관리가 어렵다는 문제점을 가지고 있다 (김조천 등, 2000; Hirota *et al.*, 1995). 따라서 기존 제어 기술의 단점을 보완할 수 있는 기술 개발이 필요한 실정이며, 최근에는 VOC를 제어하는 전자빔 (Electron Beam, EBeam) 조사 신기술 연구가 수행되고 있다 (Kim, 2002). EBeam 조사 제어 기술은 대기 중 온도에서 운영이 가능함에 따라 에너지 소모량이 매우 적고, 특히 낮은 농도의 다양한 VOCs가 대용량으로 배출되는 시설에 경제적으로 적용될 수 있다 (Paur and Shikarski, 1992). 또한, $10^{-18} \sim 10^{-12}$ 초 사이에 전자들이 생성되어 제어 대상물질로 조사가 이루어지고, $10^{-8} \sim 10^{-1}$ 초 사이에 수많은 종류의 라디칼, 이온 등이 형성되어 VOCs 물질과 반응이 진행되므로 제어 속도가 매우 빠르다 (김조천 등, 2000).

최근에는 기존 EBeam 조사 제어 기술을 보다 보완하여, 효율을 더욱 향상시키고 미량으로 발생되는 부산물을 완전 산화시킬 수 있는 EBeam-촉매 coupling 기술이 연구되고 있다 (Kim *et al.*, 2005). 이

기술은 기존 전자빔조사 (EBeam Irradiation)에 부가하여 반응기 내부에 촉매 층을 두어 두 기술을 동시에 접목하는 전자빔 촉매 coupling 제어 기술이다. EBeam 반응기 하단에 설치된 촉매는 직접 EBeam의 조사로 활성화가 이루어지며, EBeam 반응기 내에서 생성된 라디칼, 이온 등이 촉매의 활성화와 재생을 증대시켜 전체적으로 VOC 제어 효율을 향상시킨다 (Kim *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2005; Jun *et al.*, 2004).

본 연구에서는 기존의 coupling 제어 연구에서 Pt 촉매만을 대상으로 하였던 한계점을 벗어나 적용이 가능한 다양한 촉매들을 대상으로 그 효과를 연구하고자 하였다. 특히, 대표적인 VOC 물질인 톨루엔을 대상으로 하여 촉매종류별 제어 특성과 이때 발생하는 부산물의 특성을 비교하고자 하였고 대상 촉매로서 Pt 1%와 Cu 1%를 사용하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 장치

본 연구에서는 1 MeV ELV4 EBeam 가속기 (Maximum power 40 kw)가 사용되었고, Bench Scale로 연구가 진행되었다. EBeam-촉매 coupling 제어 시스템의 전체적인 장치 구성도가 그림 1에 나타나 있으며, 실제 VOC 제어 시스템의 사진이 그림 2에 나타내었다. Zero Air System을 이용하여 수분 및 대기 중 오염물질 (VOCs, SOx, NOx, O₃ 등)을 제거 하여 제로 공기 (Zero Air)를 발생 시켰고, 톨루엔 (99.8%, Aldrich)을 일정농도로 발생시키기 위하여 일정 온도

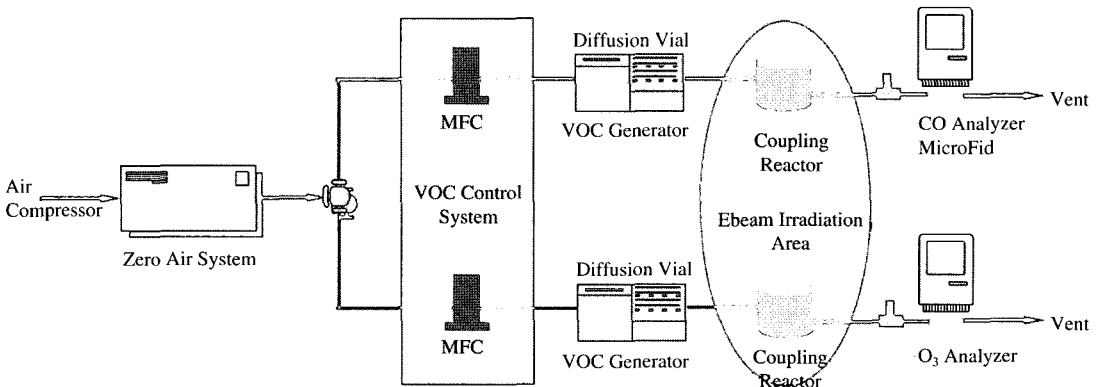


Fig. 1. Schematic of EBeam-catalyst coupling system.

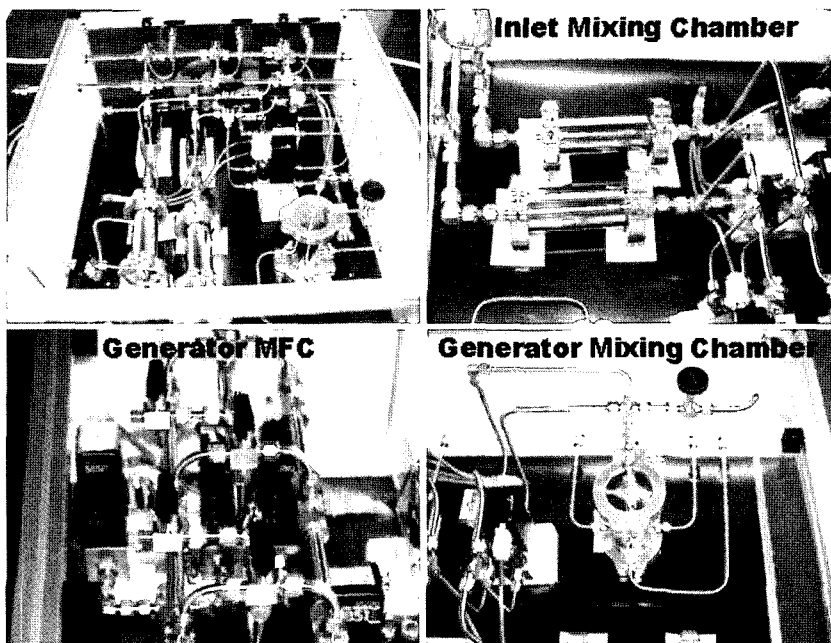


Fig. 2. VOC control system (MFC, Mixing Chamber).

를 유지시켜주는 VOC 발생기와 스테인리스스틸 재질의 확산바이알 (Diffusion Vial)을 사용하였다. 톨루엔은 일단 고농도로 발생되었으며 희석 공기와의 비율에 따라서 그 농도를 조절 할 수 있도록 MFC (Mass Flow Controller)와 혼합기 (Mixing Chamber)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 톨루엔의 농도는 200 ppm으로 유지되었다.

실험에 사용된 반응기는 원통형으로 유체의 흐름이 반응기 상부측면에서 유입되어 반응기 반대편 하부측면으로 유출되도록 설계되었다. 반응기 크기는 직경 70 mm, 높이 55 mm, 용량 0.213 L로 제작되었고 반응기 벽면은 전자빔 조사가 되지 않도록 차단되었으며, 반응기 내 유입, 유출 유량은 15 mL/min으로 유지되었다. 반응기 하단에 위치하는 촉매는 세라믹 허니컴에 Pt와 Cu는 각각 1% (wt%)가 담지되었다. EBeam이 조사되는 반응기 내 유입 전 후의 시료 채취를 위하여 유입부와 유출부에 시료채취 밸브를 설치하였고, 펌프를 통과하지 않고 시료의 변질을 막기 위하여 Lung sampler (ACEN, Korea)를 사용하여 직접 Tedlar bag (1 L, SKC, USA)으로 시료를 채취하였다.

2. 2 분석방법

채취된 시료들은 정량 분석을 위하여 GC/FID (HP 5890)와 총탄화수소 (THC) 측정기인 FIA (MicroFID, Photovac, USA)가 사용되었다. 이때, GC 컬럼은 DB-5 (J&W, 60 m × 0.53 mm × 1.5 μm)가 사용되었고, GC 오븐 온도 조건은 40°C에서 5°C/min으로 150°C까지, 10°C/min으로 220°C까지 상승 후 220°C에서 10분간 머물도록 설정 되었다. FIA (MicroFID)의 경우는 600 mL/min의 일정유량으로 시료가 측정기로 흡입되어 검출부에서 총탄화수소 (THC) 분석이 이루어졌다. 정성분석을 위하여 GC/MSD (Clarus 500, Perkin Elmer)와 냉각농축장치 (Aerotrap 6000, Tekmar)가 사용되었다. Trap desorber의 열탈착 과정은 250°C에서 일정 유량으로 5분간 이루어졌으며, 액체질소를 사용하여 -150°C까지 온도를 저하시킨 cryo trap에서 초저온 농축되었다. 190°C의 transfer line을 통하여 시료가 cryo focus로 이동된 후 GC column으로 최종주입 되었고 column은 capillary DB-1 (50.0 m × 320 μm × 5.0 μm)이 사용되었다 (Kim *et al.*, 2005).

EBeam-촉매 coupling 시스템에 의한 톨루엔 제어 효율을 평가하기 위하여 GC/FID 정량 분석의 수행

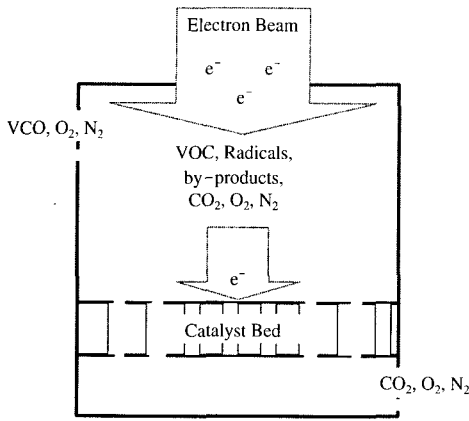


Fig. 3. The mechanism of coupling system.

과 함께 현재 대기오염공정시험방법상에 배출가스의 총탄화수소(THC) 측정방법으로 FIA (MicroFID) 를 사용하여 THC 측면에서의 제어효율을 함께 평가 하였다. 이때, 발생되는 CO, CO₂, O₃을 측정하기 위하여 유입부와 유출부에서 각각 CO/CO₂ 분석기 (Gas Data PAQ, UK)와 O₃ 분석기 (Model 49C, Thermo, USA)가 사용되었다.

2.3 반응 메커니즘

그림 3은 EBeam-촉매 coupling 시스템의 VOC 분해 메커니즘을 보여주고 있다. 반응기 상단에서는 EBeam 조사에 의해 전자가 Ti-foil 막을 통해 반응기 내로 유입된다. 반응기 상부에서는 EBeam 조사만의 처리에 의한 VOC 제어현상과 함께 잔여 VOC, 에어로졸 및 다양한 부산물이 잔여 전자들과 함께 촉매 층이 있는 반응기 하단으로 이동한다. 이 때 전자들은 촉매 표면의 활성화를 촉진시키고, 활성화된 촉매 층에서 잔여 VOC, 부산물 및 에어로졸 등을 산화시켜 제거할 수 있다 (Kim *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2004; Jun *et al.*, 2004).

즉, 기존 촉매 산화 공정이나 플라즈마-촉매 Hybrid 공정에서는 촉매 활성을 얻기 위해서 별도의 가열 설비가 필요하였다 (Ogata *et al.*, 1999). 반면에 EBeam-촉매 coupling 시스템에서는 적용하는 산업 공정에 따라 부가 열에너지 없이 촉매 활성화와 VOC 및 부산물의 산화 제어가 가능하다 (Kim *et al.*, 2005).

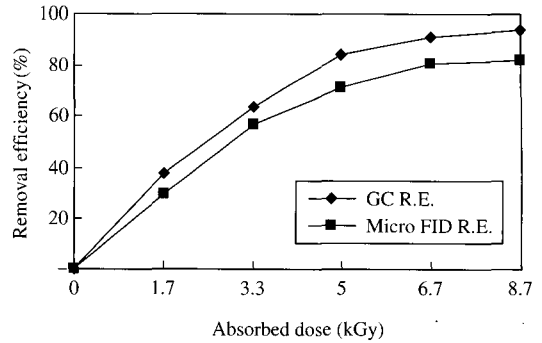


Fig. 4. Removal efficiency (R.E.) of toluene by EBeam-catalyst (EBeam-Pt 1%) coupling system.

3. 결과 및 고찰

3.1 Coupling 시스템의 촉매별 제어 특성

이미 Pt 촉매를 이용한 VOCs 촉매 산화 제어가 상당부분 연구가 진행되어 왔고 (Goralski *et al.*, 1998; Shepson *et al.*, 1984) 촉매와 기존 공정을 결합한 VOC 제어도 연구된 바 있다 (Magureanu *et al.*, 2005). 본 연구에서는 EBeam-촉매 coupling 시스템에서 촉매별 제어 특성을 연구하였고 대상 촉매로는 Pt 1% 와 Cu 1%를 사용하였다. 200 ppm의 톨루엔을 전자빔으로 조사한 결과, 반응기 내 흡수선량 (Absorbed dose, kGy) 증가에 따른 EBeam-Pt 1% coupling 시스템에 의한 제어 효율 및 부산물 (CO, CO₂, O₃) 발생 경향을 그림 4와 5에 나타내었다. 흡수선량이 5 kGy에서 GC/FID에 의한 톨루엔 제어 효율이 85%까지 급격히 상승한 후 6.7 kGy와 8.7 kGy에서 각각 91, 95%로 제어 효율의 상승을 확인할 수 있었다. 총탄화수소(THC) 측정기인 FIA (MicroFID) 결과에서도 5 kGy의 흡수선량에서 톨루엔 제어 효율이 71%까지 상승하였다. 이후 제어효율은 6.7 kGy와 8.7 kGy에서 각각 81, 82%로 비교적 높게 상승하여서 GC/FID의 분석 결과와 비슷한 제어 효율 경향을 확인할 수 있었다 (그림 4). 이에 부가하여 EBeam 흡수선량의 증가에 따른 부산물의 농도변화를 비교 하였는바, CO와 CO₂의 경우는 초기 1.7 kGy에 농도가 각각 2.4 ppm, 230 ppm으로 흡수선량 증가에 따라 농도가 증가하여 흡수선량 8.7 kGy에서 13.7 ppm, 1030 ppm 값

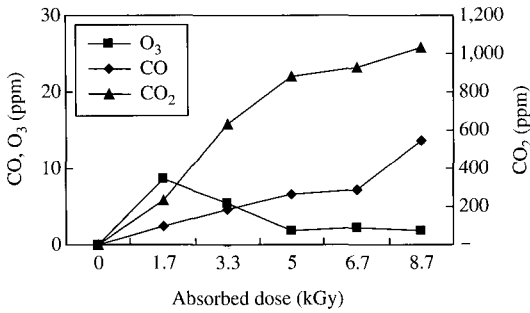


Fig. 5. Characteristics of by-products by EBeam-catalyst (EBeam-Pt 1%) coupling system.

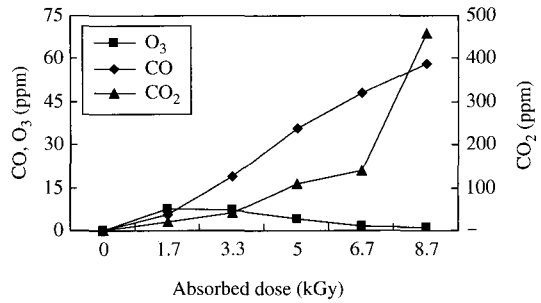


Fig. 7. Characteristics of by-products by EBeam-catalyst (EBeam-Cu 1%) coupling system.

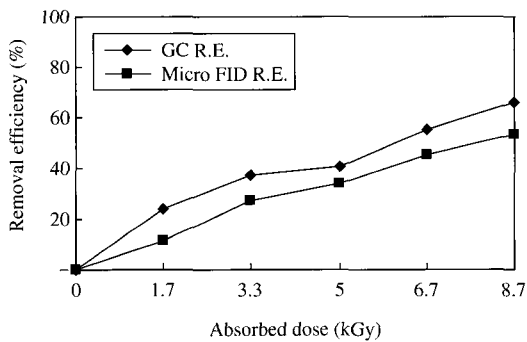


Fig. 6. Removal efficiency of toluene by EBeam-catalyst (EBeam-Cu 1%) coupling system.

을 보였다. O₃의 경우 초기 1.7 kGy에서 8.66 ppm 농도로 증가하는 것을 관찰할 수 있었고, 흡수선량이 1.7 kGy 이후 O₃ 발생량이 현저히 낮아지는 것을 확인할 수 있었다(그림 5). 이것은 반응기 내 흡수선량이 증가함에 따라 EBeam 조사 자체만에 의한 VOC 제거가 이루어지고 동시에 반응기 하단 촉매 층 온도가 상승한 것에 기인한 것으로 판단된다. 또한 이로 인하여 활성화된 촉매작용으로 미분해 톨루엔과 부산물의 산화가 이루어져 O₃ 발생량이 감소하고 CO와 CO₂의 농도가 증가하는 것으로 사료된다.

EBeam-Pt 1% coupling 시스템의 톨루엔 제어 효율 및 부산물 발생 특성을 비교하기 위하여 Cu 1%를 비교 촉매로 사용한 EBeam-Cu 1% coupling 시스템이 사용되었다. 그 제어 효율 및 부산물(CO, CO₂, O₃)발생 경향이 그림 6과 7에서 잘 나타나 있다. 톨루엔 제어 효율은 24% (1.7 kGy)에서 66% (8.7

kGy) 까지 증가하였다. 이는 EBeam-Cu 1% coupling 시스템이 EBeam-Pt 1% coupling 시스템의 톨루엔 제어 효율 38% (1.7 kGy), 95% (8.7 kGy)에 비하여 낮은 제어 상승률을 나타내고 있다. 총탄화수소(THC) 측정기인 FIA (MicroFID)에 의한 결과에서도 EBeam-Cu 1% coupling 시스템의 톨루엔 제어 효율이 41% (5 kGy)까지 상승 후 55, 66% (6.7, 8.7 kGy)의 비교적 낮은 제어 효율을 보이고 있고, GC/FID 분석 결과와 비슷한 제어효율 경향을 보였다(그림 6). 또한, EBeam 흡수선량이 증가함에 따라 부산물의 농도변화를 비교하였다. CO의 경우는 초기 1.7 kGy에서 농도가 5.8 ppm으로 흡수선량 증가에 따라 농도가 급격히 증가하여 흡수선량 8.7 kGy에서 58 ppm의 높은 농도를 확인할 수 있었다. O₃의 경우 초기 (1.7 kGy)에 7.75 ppm 농도로 증가 경향을 관측할 수 있었고, 흡수선량이 1.7 kGy 이후 O₃ 발생량이 현저히 낮아진 것을 확인할 수 있다(그림 7). 이는 EBeam-Pt 1% coupling 시스템에서 촉매의 활성 작용에 의한 부산물의 발생 경향과 일치함을 알 수 있으나, Pt 촉매를 사용한 시스템보다는 Cu 촉매를 사용한 시스템의 제어 효율이 낮고 부산물의 발생 농도도 다른 것을 확인할 수 있었다.

3.2 Coupling 시스템의 상승효과 (Synergy effect) 비교

그림 8에는 전자빔 조사에 의한 EBeam 시스템과 EBeam-촉매 coupling 시스템 제어효율을 비교한 결과가 잘 나타나 있다. 200 ppm의 톨루엔을 전자빔으로 조사한 결과, 흡수선량이 증가함에 따라 톨루엔

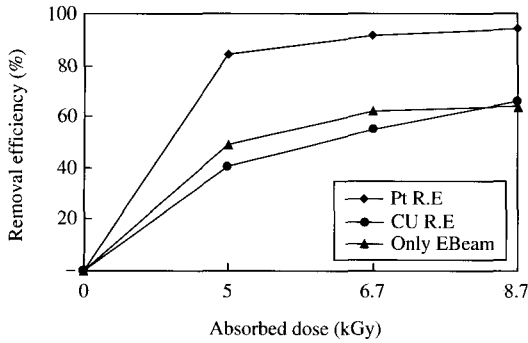


Fig. 8. The comparison of removal efficiency.

제어효율이 증가하여 8.7kGy에서 각각 64, 66%, 94% (EBeam-only, EBeam-Cu 1% coupling, EBeam-Pt 1% coupling 시스템)로 나타났다. EBeam 시스템만의 톨루엔 제어 효율보다는 EBeam-촉매 coupling 시스템에서 높은 톨루엔 제어 효율을 보이고 있으나, 금속촉매를 사용한 EBeam-Cu 1% coupling 시스템의 경우는 상대적으로 낮은 상승효과(Synergy effect)를 보였다. 귀금속 촉매를 사용한 EBeam-Pt 1% coupling 시스템의 경우, EBeam 시스템 이외의 Pt 촉매에 의한 상승효과를 확인할 수 있었다. 일반적으로 Pt, Cu 촉매를 coupling한 시스템은 제어효율 상승과 함께 O₃의 부산물 생성 감소와 CO, CO₂의 증가를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 EBeam 조사 제어 기술만을 통한 VOC 제어 결과를 바탕으로 EBeam 조사 제어 기술을 좀더 보완하고, 제어 효율을 향상시킬 수 있는 촉매를 접목시킨 EBeam-촉매 coupling 시스템의 신기술을 연구하였다. 그리고 대상촉매로서 Pt, Cu 촉매가 사용된 EBeam-촉매 coupling 시스템을 통하여 산업도장공정에서 대표적으로 발생되는 VOCs 중 톨루엔의 제어연구를 수행하였고 이를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) EBeam과 EBeam-촉매(Pt 1%, Cu 1%) coupling 시스템에 의한 200 ppm 톨루엔 제어 효율은 반응기 내 흡수선량이 증가함(1.7~8.7 kGy)에 따라 증가하

는 경향을 보였고, 흡수선량이 8.7 kGy에서 톨루엔 제어효율은 각각 64, 66, 99% (EBeam-only, EBeam-Cu 1% coupling, EBeam-Pt 1% coupling 시스템)로 나타났다.

2) EBeam-Cu 1% coupling 시스템은 EBeam 시스템과 비슷한 톨루엔 제어 효율 결과를 보여주고 있으나, EBeam-Pt 1% coupling 시스템은 EBeam 시스템보다 톨루엔 제어효율이 각각 36, 29, 30% (5, 6.7, 8.7 kGy) 증가하여 높은 상승효과를 나타내었다.

3) EBeam-촉매(Pt 1%, Cu 1%) coupling 시스템에서 반응기 내 흡수선량이 증가함에 따라 EBeam 자체만의 톨루엔 제어와 활성화된 촉매작용으로 미분해 톨루엔과 부산물의 산화가 이루어져 O₃ 농도(각각 8.06~1.76 ppm, 7.75~0.93 ppm)는 감소하고, CO 농도(각각 2.4~13.7 ppm, 5.8~58 ppm)와 CO₂농도(각각 230~1030 ppm, 20~460 ppm)는 증가하는 경향을 나타내었다.

본 연구 결과를 토대로 연구 대상 VOC인 톨루엔 뿐만 아니라 실제 산업공정에서 발생하는 다양한 물질(Ethylbenzene, Xylene 등)에 대한 연구가 향후 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 “차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)”으로 지원받은 과제입니다.

참 고 문 헌

김조천, 이기완, 김기준 (2000) 전자빔 공정을 이용한 VOCs의 분해특성 연구, 한국환경기술학회지, 1(3), 289-296.
 김조천, 전 진, 이기완, 임수길, 최정식, 고태석, 백영준, 조원일, 이승호 (2002) 전자빔 조사에 의한 매탄의 개질반응에 관한 연구, 한국공업화학학회지, 13(5), 411-416.
 환경부 (2002) 대기보전정책지원수립지원시스템 2001년 배출량 산정결과.
 Goralski, C.T., Jr., L.D. Schmidt, and W.L. Brown (1998) Catalytic Incineration of VOC Containing Air Streams at Very Short Contact Times, AICHE

- Journal, 44(8), 1880-1888.
- Hirota, K., H. Matzing, H.R. Paur, and K., Woletz (1995) Analyses of products formed by electron beam treatment of VOC/air mixtures, *Radiat. Phys. Chem.*, 45(4), 649-655.
- Jun, J., J.C. Kim, J.H. Shin, K.W. Lee, and Y.S. Baek (2004) Effect of electron beam irradiation on CO₂ reforming of methane over Ni/Al₂O₃ catalysts, *Radiation Physics and Chemistry*, 71(6), 1095-1101.
- Kim, J.C., N. Getoff, and J. Jun (2006) Catalytic conversion of CO₂-CH₄ mixture into synthetic gas-Effect of electron-beam radiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 75(2), 243-246.
- Kim, K.J., J.C. Kim, J.K. Kim, and Y. Sunwoo (2005) Development of coupling technology using E-beam and catalyst for aromatic VOCs control, *Radiation Physics and Chemistry*, 73, 85-90.
- Kim, J.K., B.S. Han, Y.R. Kim, J.H. Lee, C.R. Park, J.C. Kim, J.C. Kim, and K.J. Kim (2004) Removal of VOCs by hybrid electron beam reactor with catalyst bed, *Radiation Physics and Chemistry*, 71(1-2), 429-432.
- Kim, J.C. (2002) Factors affecting aromatic VOC removal by electron beam treatment, *Radiation Physics and Chemistry*, 65(4-5), 429-435.
- Magureanu, M., N.B. Manddache, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, and V.I. Parvulescu (2005) Plasma-assisted catalysis for volatile organic compounds abatement, *Applied Catalysis B, Environmental* 61, 13-21.
- Ogata, K., K. Yamanouchi, S. Mizuno, Kushiya, and T. Yamamoto (1999) Oxidation of dilute benzene in an alumina hybrid plasma reactor at atmospheric pressure, *Plasma Chem. Plasma Process.* 19, 383-394.
- Paur, H.R. and W. Shikarski (1992) Electron Beam Induced Purification of Industrial Emissions, (IAEA-SM-325), 93-104.
- Shepson, P.B., E.O. edney, and E.W. Corse (1984) Ring fragmentation reactions on the photooxidations of toluene and o-xylene, *J. Phys. Chem.* 88, 4122-4126.