

전이금속촉매를 이용한 VOC(벤젠)의 촉매연소특성

신현남, 강기혁, 서문삼, 박영성, 남현대*
대전대학교 환경공학과, (주)남일환경*

VOC(Benzene) catalytic incineration using transition metal catalyst

H. N. Shin, K. H. Kang, M. S. Suh, Y. S. Park, and H. D. Nam*
Department of Environmental Engineering, Daejeon University
Nam Il Environmental Co., Ltd.*

서론

현재 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)는 석유화학공업, 자동차 배기가스, 페인트 도장산업 등 산업의 발달과정에서 대량 발생하고 있다. VOCs는 대기중에서 태양빛을 받아 NO_x 및 다른 화학물질과 광화학반응을 일으켜 오존 및 스모그를 형성하는 등 대기오염의 주요 원인 중 하나로 알려져 있다.

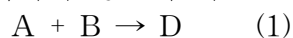
현재 개발된 VOCs의 처리기술로는 촉매산화법, 직접연소법, 흡수, 흡착, 응축, 생물학적 처리 등이 있다. 이 중 촉매산화법은 200°C~500°C의 낮은 반응온도에서 저농도의 VOCs를 효과적으로 처리할 수 있어 직접연소법에 비하여 경제적이며, 설비확장이 용이하다는 장점과 점차 강화되고 있는 환경규제에 유동적으로 대응할 수 있는 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 VOCs의 시료물질로 벤젠을 사용하였고, γ -Al₂O₃를 담체로 하여 구리, 망간, 몰리브덴, 니켈등의 여러 가지 전이금속을 함침하여 사용하였다. 주요 파라메타로서 공간속도와 시료가스의 농도 등이 반응에 미치는 영향을 살펴보고, 제조된 촉매의 물리, 화학적 특성을 파악하고 또한 촉매반응의 반응속도론을 해석하였다.

이론

촉매가 화학반응을 빨리 진행하도록 촉진하는 작용은, 활성화 에너지가 낮은 반응경로를 따라 특정한 화학반응의 속도를 높여주는 기능으로 설명할 수 있다. 촉매가 사용되지 않은 반응과 촉매를 사용하는 반응에서의 반응경로를 비교해보면 촉매가 없는 반응에서는 반응물이 서로 충돌하면서 활성복합체를 생성하고 이로부터 생성물이 얻어진다. 이에 비해, 촉매를 사용하는 반응에서는 흡착과 표면반응 및 탈착을 포함하는 새로운 반응경로로 반응이 진행되므로 활성화 에너지가 감소하여 촉매를 사용하지 않는 경우보다 반응이 쉽게 일어나게 된다.

반응속도론적 해석은 Langmuir-Hinshelwood Model을 사용하였다. 이 모델은 촉매의 활성화된 부분과 산소 분자가 해리되지 않는 데 기초한다. 반응식은 다음과 같다.



식 (1)에서 D는 촉매에 흡착되지 않는다. 이 반응식에서 다음과 같은 반응속도식을 나타낼 수 있다.

$$-r_i = k \theta_A \theta_B = \frac{kK_A K_B C_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2} \quad (2)$$

식 (2)에서 산소 분위기하에 VOC의 촉매 연소 반응식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$-r_i = k \theta_i \theta_{oi} = \frac{kK_i C_i K_{oi} C_{oi}}{(1 + K_i C_i + K_{oi} C_{oi})^2} \quad (3)$$

식 (3)에서 동일 온도조건하에 k, K_i, K_{oi}는 상수로 표현된다. 또한 고농도 산소의 경우 C_{oi}도 상수로 표현된다.

$$K = \frac{kK_i K_{oi} C_{oi}}{(1 + K_{oi} C_{oi})^2} \quad (4)$$

$$K' = \frac{K_i}{1 + K_{oi} C_{oi}} \quad (5)$$

식 (4)와 식(5)를 식(3)에 대입하여 정리하면 다음과 같은 식을 유도할 수 있다.

$$\sqrt{\frac{C_i}{-r_i}} = \frac{1}{\sqrt{K}} + \frac{K'}{\sqrt{K}} C_i \quad (6)$$

실험

본 실험에 사용된 촉매는 γ -Al₂O₃를 지지체로 하여 Co(NO₃)₂·6H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O, NH₄V₃, Cu(NO₃)₃·3H₂O, Mn(NO₃)₂·xH₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O 등의 전구체 시약을 사용하여 Incipient Wetness Impregnation으로 촉매를 제조하였다. γ -Al₂O₃를 500℃에서 5시간 동안 1차 소성한 후 필요한 담지량에 해당하는 전구체 시약을 초순수에 녹인 후 γ -Al₂O₃에 함침시키며, 이때는 전구체 시약 용액이 γ -Al₂O₃에 전체적으로 젖을만큼 천천히 뷰렛으로 가한다. 1시간 동안 magnetic stirrer를 이용하여 충분히 교반시키고 상온에서 4시간, 110℃에서 15시간 동안 건조시킨다. 마지막으로 500℃에서 5시간 동안 air condition 하에서 소성시켜 제조하였다. 촉매산화장치는 fixed bed type의 길이 110cm, 내경 1inch의 quartz tube를 반응기로 사용하였으며, 반응기의 가열을 위해 3-zone Lindberg furnace를 사용하였으며, 온도조절은 k-type thermocouple을 reactor내 촉매층의 중앙에 오도록 설치하여 반응온도를 측정하였으며, 온도조절기를 이용하여 3-zone의 온도를 제어하여 균일한 실험조건을 유지하였다. 검출장치에는 반응전 후의 시료농도측정을 위해 on-lined Gas Chromatography(DS6200)를 설치하여 FID(Flame Ionization Detector) 검출기로 연속적으로 분석하였다. 실험장치는 Fig. 1에 표시한 바와 같이 크게 VOCs 생성장치(water bath)와 촉매산화장치, 그리고 검출장치(GC)로 구성되어 있다. 또한 실험조건은 Table. 1과 같다.

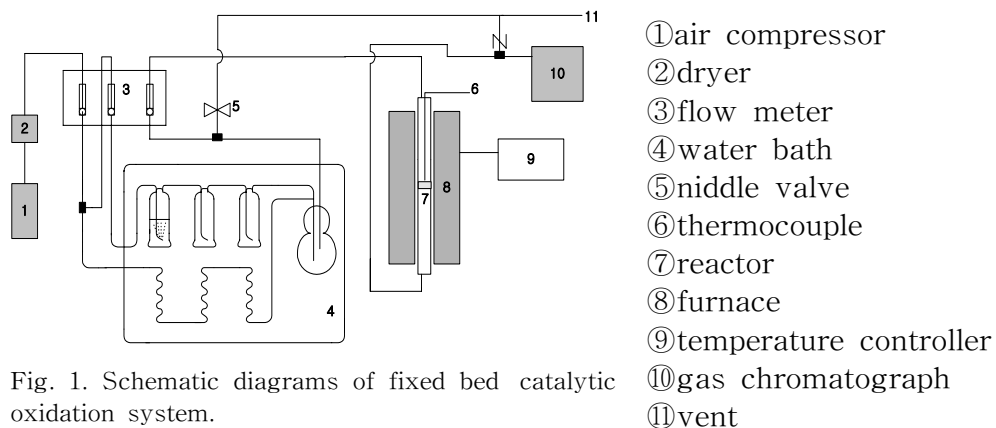


Fig. 1. Schematic diagrams of fixed bed catalytic oxidation system.

Table. 1. Operating range of experimental variables

Parameter	Application
Catalyst	Transition metal/ γ -Al ₂ O ₃
VOC model	C ₆ H ₆
Temperature range(°C)	200 ~ 500
Concentration(ppm)	1,000 ~ 2,000
Catalyst weight(g)	0.1 ~ 1.2
Flow rate(ml/min)	50 ~ 200
Space velocity(hr ⁻¹)	5,000 ~ 60,000

결과 및 토론

Fig. 2는 각 전이금속의 촉매활성도를 알아보기 위한 screen test 결과이다. 각 촉매는 15wt%로 함침된 것을 사용하였고 공간속도는 10,000hr⁻¹를 적용하였다. 본 실험에 적용된 벤젠 VOC시료에 대해 전이금속촉매의 활성순서는 다음과 같다. 벤젠의 연소반응에 대해 구리와 망간촉매가 우수한 성능을 보임을 알 수 있다.



시료가스의 유속을 일정하게 고정하고 촉매충전량을 변화시키면서 공간속도(space velocity, SV)를 변화시킬 경우에 있어서, 벤젠의 50%전환율에 해당하는 T₅₀을 Fig. 3에 나타내었다. 벤젠의 농도는 2,000ppm이고, SV는 5,000~60,000 hr⁻¹, 시료가스의 유속은 100ml/min이 적용되었다. 전체적으로 공간속도가 감소할수록 T₅₀은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 SV가 줄어들수록 반응기내 시료가스의 체류시간이 증가함에 따라 동일한 도에서 연소전환율이 증가하기 때문으로 볼 수 있다.

Fig. 4는 여러 가지 전이금속촉매에 대해 벤젠연소반응의 50%전환율에 해당하는 T₅₀을 함침량비에 따라 나타낸 것이다. 전이금속의 함침량이 15wt% 정도에서 가장 높은 활성을 나타내었으며 20wt%까지 함침량을 상승시켰을 때는 활성이 유사하거나 오히려 더 떨어지는 경향을 보였다. 이는 전이금속 성분이 촉매의 활성점으로 작용하는 것을 나타내며, 어느 정도까지는 전이금속이 지지체 표면에 단분산 상태로 도입될 수 있어 표면에 미세한 입자상태로 분산되어 있어 활성점의 수도 증가하는 것으로 생각된다. 반면에 그 이상의 함침량에서는 전이금속끼리의 결합이 많아지고 결국 작은 크기의 산화물 덩어리로 되어 활성점의 숫자도 줄어들 뿐만 아니라, 전이금속입자가 커지면서 촉매내의 미세기공을 막거나 또는 크기를 감소시켜 촉매의 표면적과 기공부피가 감소하는데 이 같은 기공구조의 변화는 촉매내에서의 반응물의 확산이 제한받게 되어 촉매의 반응활성에 영향을 미치기 때문으로 사료된다.

Chu등[2,3,4]에 의하면 Langmuir-Hinshelwood Model은 Power-rate law, Mars and Van Krevlen Model보다 촉매연소의 반응속도를 해석하는데 우수한 것으로 보고한 바 있다. Langmuir-Hinshelwood Model을 적용하여 Mo/ γ -Al₂O₃촉매를 이용한 벤젠의 촉매연소반응 데이터를 해석한 결과 Fig. 5와 같은 결과를 얻음으로써 촉매에 의한 벤젠의 비균일반응이 Langmuir-Hinshelwood Model에 잘 부합됨을 알 수 있었다. 모델적용 결과 K'와 K''은 식(6)을 이용하여 계산할 수 있었고, 온도가 증가할수록 K'값은 증가하고, K''값은 감소함을 알 수 있었다. 온도별 선형화 모델의 R²값도 매우 좋게 나왔다.

참고문헌

- [1] E. N. Ruddy and L. A. Carroll., Chem. Eng. Prog., July, 28(1993).
- [2] H. Chu, W. T. Lee, K. H. Horng and T. K. Tseng., Journal of Hazardous Material B82 (2001) 43-53
- [3] T. K. Tseng and H. Chu., The Science of the Total Environment 275 (2001) 83-93
- [4] H. Chu and K. Horng., The Science of the Total Environment 209 (1998) 149-156

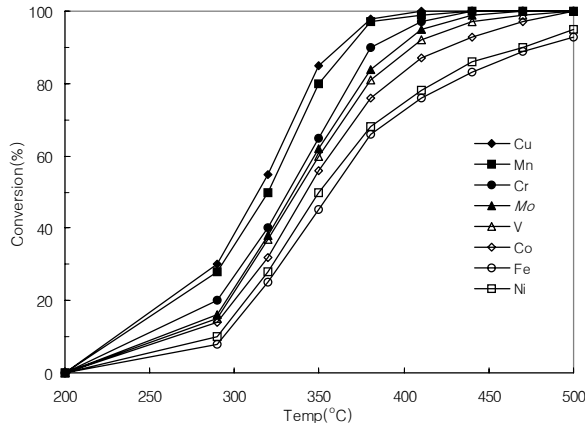


Fig. 2. The conversion at various metal oxide catalysts supported on $V-Al_2O_3$. (benzene 2,000ppm, SV $10,000hr^{-1}$)

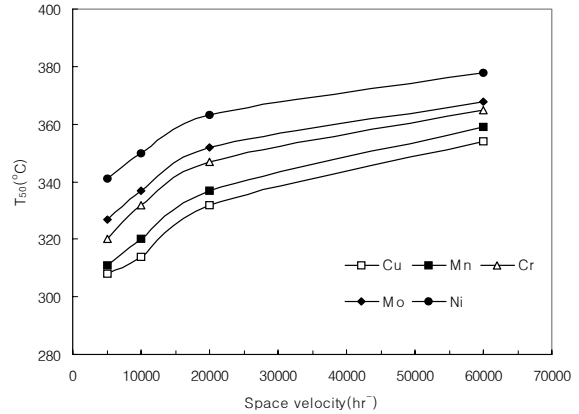


Fig. 3. Change of the 50% conversion temperature of benzene with the various space velocity. (benzene 2,000ppm, flow rate 100ml/min)

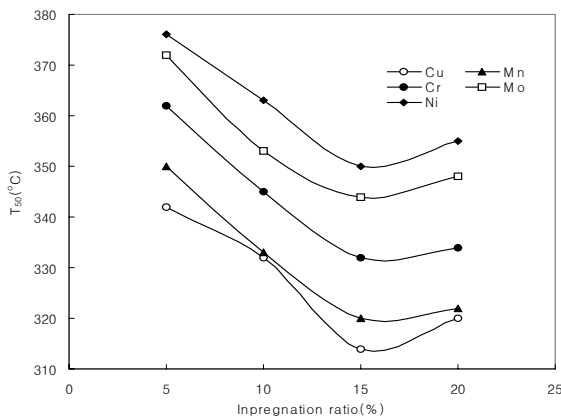


Fig. 4. Change of the 50% conversion temperature of benzene with the impregnated amount. (benzene 2,000ppm, SV $10,000hr^{-1}$)

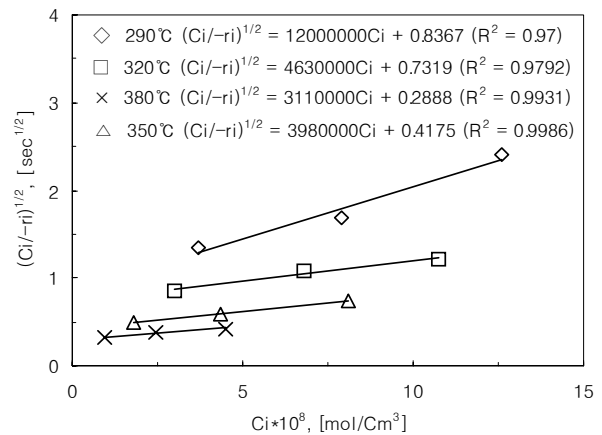


Fig. 5. Linear fitting of C_6H_6 kinetic data for the Langmuir-Hinshelwood model.