

Ba-Cu계 페로브스카이트 촉매를 이용한 VOC(벤젠)의 연소특성연구

신현남, 이종태, 김정수, 박영성*
대전대학교 환경공학과
(yspark@dju.ac.kr*)

A Study on the Catalytic Combustion of VOCs(Benzene)
using Perovskite-type Ba-Cu Catalyst

H. N. Shin, J. T. Lee, J. S. Kim, Y. S. Park*
Department of Environmental Engineering, Daejeon University
(yspark@dju.ac.kr*)

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, Perovskite-type 촉매로는 전이금속 산화물 중 구리(Cu)와 알칼리금속 산화물 중 바륨(Ba)을 사용하여 citric acid method로 제조하였다. 주요 파라메타로서 공간속도와 시료가스의 농도 등이 반응에 미치는 영향을 살펴보았으며, 또한 제조된 촉매의 물리, 화학적 특성을 분석하기 위하여 열칭칭 분석 등의 다양한 방법으로 분석을 실시하였다.

이론

ABO₃로 표현되는 ideal perovskite는 정육면체의 구조를 갖으며, A는 비교적 이온 반경이 큰 금속 이온을 나타내고, B는 이온 반경이 작은 금속이온을 나타내는 것으로써 이들 금속이온이 산소와 결합되어 있다. 여기서 A로 표현되는 금속은 희토류 원소, 알칼리 금속 혹은 알칼리 토금속 원소들이고, B는 전이금속 원소들로서 perovskite 형태의 산화물에서 쉽게 발견되는 원소이다. Perovskite 결정 구조는 A이온이 12개 산소 이온 배위체를 가진 정십방체의 중심 위치에 놓이고, 그 정십방체의 8개 정점에는 B이온이 차지하고 있다. 또한 B이온을 기준으로 보면 BO₆ 8면체 중심에 B이온이 놓여 있는 형태이다. 이와같이 A이온과 B이온이 perovskite 구조로 결합하기 위해서는 A이온과 B이온이 각각 12면체와 8면체 구조에서 안정하여야 한다. A, B, O의 이온반경을 r_A, r_B, r_O라 할 때 A와 B의 oxide framework 반경이 r_A > 0.90

\AA , $r_B > 0.51\text{\AA}$ 이 되어야 한다. 동시에 주어진 B이온에 대하여 A이온반경의 허용인자(tolerance factor)는 $0.75 < \{(r_A+r_O)/\sqrt{2(r_B+r_O)}\}=t < 1.0$ 으로 제한된다.

실험

1. 촉매 제조

본 실험에 사용된 전구체는 전이금속 중 활성이 우수한 Copper(II) Nitrate $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 와 알칼리금속 중 Barium Nitrate $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ 를 사용하였으며, 두 전구체는 1:1의 몰비를 사용하였다. 산처리는 Citric Acid $[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 를 사용하였으며, 총금속 몰수의 2배가 되도록 하였다. 열교반이 끝나면 증발접시에 옮긴 후에 120°C 에서 24시간 건조를 시킨다. 이때 발생하는 가스로 인하여 촉매가 부풀어오르는 현상이 발생하기 때문에 수시로 유리막대로 교반을 해준다. 건조가 끝나면 1차로 500°C 에서 1시간 소성하고, 2차로 각기 다른 온도(650°C , 750°C , 850°C)에서 소성을 1시간 해준다. 소성이 끝나면 분쇄하여 입자를 균일하게 제조한다.

2. 촉매산화 실험장치

실험장치는 Fig. 1에 표시한 바와 같이 크게 VOCs 생성장치(water bath)와 촉매산화장치, 그리고 검출장치(GC)로 구성되어 있다. VOCs 생성장치에는 필요농도의 벤젠시료(Junsei Chemical Co., Ltd.)의 공급과 촉매산화시 필요한 공기를 공급하기 위해 air compressor를 설치하였고 실험 중 수분의 영향을 제거하기 위해 유입공기가 dryer를 거치게 하였으며, 농도와 반응기의 유입유량을 조절하기 위해 flow meter를 설치하였다. 이 때 용량이 각각 다른 3개의 flow meter를 사용하여 농도와 유속의 변화를 조절하였고, 균일한 온도를 유지하기 위해 water bath를 설치하였다. 촉매산화장치는 fixed bed type의 길이 110cm, 내경 1inch의 quartz tube를 반응기로 사용하였으며, 반응기의 중간에 반응성이 없는 sintered plate를 설치하여 촉매를 지지하게 하였다. 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.

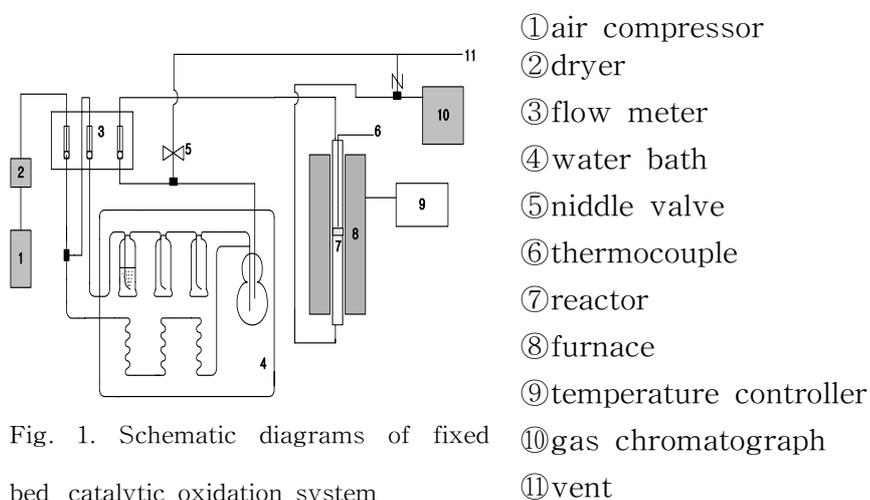


Fig. 1. Schematic diagrams of fixed bed catalytic oxidation system

3. 촉매산화 실험방법

VOC를 공급하기 전에 촉매를 300°C 공기 분위기에서 30분간 가열한 후 상온으로 냉각한 후에 일정한 농도로 VOC의 발생이 일어나는 동안 GC를 이용하여 발생된 VOC의 농도를 주기적으로 측정하여 안정된 조건이 유지되도록 하고, 반응기를 활성화 검토 온도로 가열하여 실험하였다. 반응물의 농도는 1,000~2,000ppm을 유지하여 반응기 하부에 수분의 응축이 발생되지 않도록 하였으며, 전체유량은 25~65ml/min, 충전된 촉매량은 0.5g으로 고정하고 공간속도를 변화시켰다. 반응온도는 200~590°C 범위에서 5°C/min으로 승온하여 실험하였고, 각 성분의 전환율은 활성화 검토 온도에 도달 후 30분을 유지하고 on-lined으로 설치된 GC를 이용하여 3회 측정하여 평균으로 하였다. 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Operating range of experimental variables

Parameter	Application
Catalyst	Perovskite-type Ba-Cu계 촉매
VOC model	C ₆ H ₆
Temperature range(°C)	200 ~ 590
Concentration(ppm)	1,000 ~ 2,500
Use catalyst weight(g)	0.5
Flow rate(ml/min)	20 ~ 65
Space velocity(Hr ⁻¹)	5,000 ~ 20,000

결과 및 토론

가. 소성온도에 따른 영향

Perovskite-type Ba-Cu계 촉매의 활성은 소성온도의 변화에 따라 달라진다. 제조된 촉매의 소성온도에 따른 활성을 비교하기 위하여 소성시간을 1시간으로 일정하게 하고 소성온도를 650°C, 750°C, 850°C로 변화시키면서 제조하여 활성을 측정하여 비교하였다. Fig. 2에서 보는바와 같이 650°C에서 가장 활성이 좋은 것으로 나타났다.

나. VOCs의 농도에 따른 영향

Fig. 3은 동일한 조건의 Perovskite-type Ba-Cu계 촉매상에서 flow meter의 유량을 조절하여 생성된 1,000~2,500ppm의 농도를 갖는 벤젠의 연소반응 전환율을 나타낸 것이다. 전환율은 시료가스의 농도가 낮을수록 증가하며, 완전산화되는 온도가 고온쪽으로 옮겨가는 s자 curve를 형성한다. 이것은 활성화점에 대한 흡착빈도로 설명할 수 있다. 반응물의 전환은 우선적으로 활성화점의 흡착과 표면반응에 의하여 진행된다. 따라서, 동일한 촉매와 온도에 대하여 반응물의 농도가 높은 경우가 낮은 경우에 비하여 반응물의 분자가 활성화점에 흡착되는 빈도가 낮아지기 때문에 저농도에서의 전환율이 더 높아지는 것이라고 생각된다.

다. 공간속도에 따른 영향

반응물의 전환율은 촉매층에서 체류시간에 따라서 영향을 받는다. 체류시간은 가스 유속의 함수이며, 공간속도(space velocity, hr⁻¹)는 체류시간의 역수로서 촉매상에서 반응물의 체류시간을 설명하는데 주로 사용된다. 각 촉매에 있어서 벤젠의 전환율 50%를 얻을 수 있는 온도(T₅₀)와 공간속도와의 관계는 Fig. 4와 같이 나타났다. 실험

조건은 SV 5,000~20,000hr⁻¹, 벤젠농도 1,000ppm에서 실시한 것이다. 공간속도가 증가할수록 Perovskite-type Ba-Cu계 촉매에 대한 T₅₀이 증가함을 보이고 있는데 이는 공간속도가 증가할수록 즉, 체류시간이 감소할수록 반응시간이 단축되어 충분한 연소 반응이 일어나지 못하기 때문이다.

촉매 충전량을 고정시키고 가스유속을 변화시킬 경우, 벤젠의 연소반응 전환율을 Fig. 5에 나타내었다. 전체적으로 공간속도가 감소할수록 동일한 온도에서의 전환율은 증가한다.

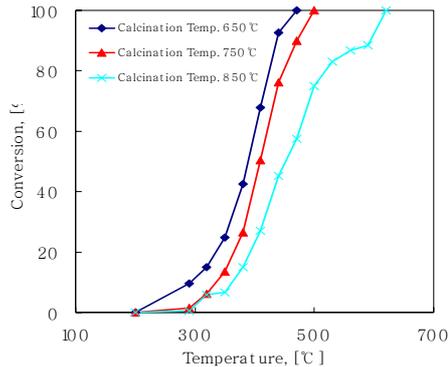


Fig. 2. The conversion at various secondary calcination temperature over perovskite-type Ba-Cu catalyst.

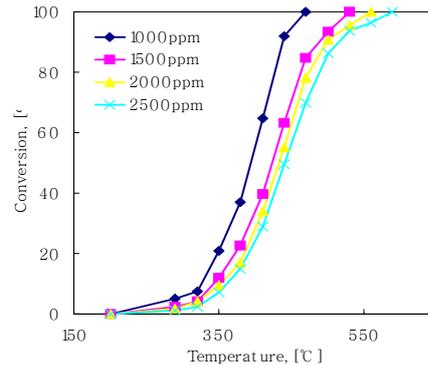


Fig. 3. Conversion of catalytic oxidation for various benzene concentration.

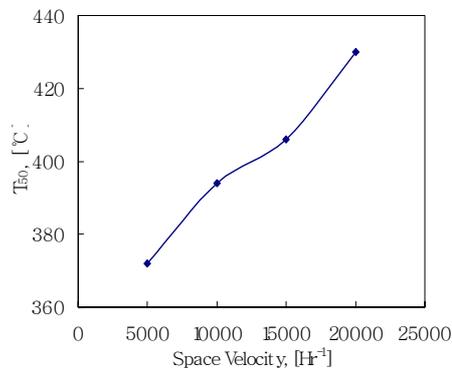


Fig. 4. Change of the 50% conversion temperature of benzene with various Space Velocity.

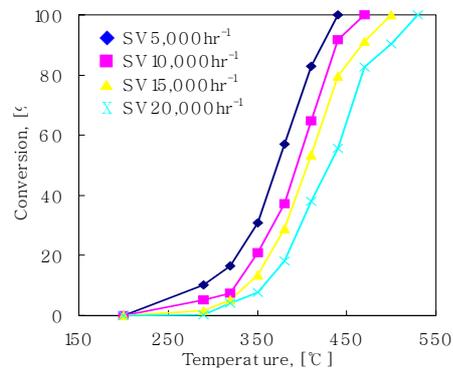


Fig. 5. Conversion of catalytic oxidation with various space velocities.

참고문헌

1. 전학제, "Catalysis an introduction", 한림원, 제3판., pp. 2, 254-267(1995).
2. Goldshmidt, V. M., "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII, Skrifer Norske Videnskaps-Akad". Oslo. I, 8, 7(1926)
3. Dickinson, S. K. Jr., "Ionic, covalent and metallic radii of the chemical elements", AF CRL-70-0727, National Technical Information Center(1970)