

Ba-Cu계 복합금속산화물 촉매를 이용한 VOC(벤젠)의 연소특성

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

VOC(Benzene) Combustion Characteristics of Ba-Cu Composit Metal Catalyst

Yeong-Seong Park*, Hyun-Nam Shin, Jeong-Tae Lee, Jung-Soo Kim
Department of Environmental Engineering, Daejeon University
(yspark@dju.ac.kr*)

1. 서론

VOCs는 인위적인 배출원과 자연적인 배출원에 의하여 대기중에 영향을 미치게 되며, 질소산화물(NOx) 등과 함께 광화학반응을 일으켜 오존 등을 생성하는 오염물질로 스모그의 주요 원인 중 하나이며, 심장질환, 암 등 인체에 치명적인 피해를 일으킨다. 촉매산화법은 고정원에서 발생하는 VOCs를 촉매를 이용하여 연소시켜 제거하는 방법으로서, 직접연소법에 비해 낮은 반응온도에서 VOCs를 효과적으로 제거할 수 있으며, 2차 오염물질의 발생이 없고, 설비확장과 응용성이 넓다는 장점이 있어 가장 이상적인 VOCs 처리법으로 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 파라미터로서 공간속도와 시료가스의 농도 등이 반응에 미치는 영향을 살펴보았으며, 또한 제조된 촉매의 물리, 화학적 특성을 분석하기 위하여 SEM, BET, 열천칭 분석 등의 다양한 방법으로 분석을 실시하였다.

2. 실험

가. 촉매제조

본 실험에 사용된 전구체는 전이금속 중 활성이 우수한 Copper(II) Nitrate $[Cu(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ 와 알칼리금속 중 Barium Nitrate $[Ba(NO_3)_2]$ 를 사용하였으며, 두 전구체의 혼합은 1:1의 몰비로 하였다. 두 용액을 섞어주면서 99.5%순도를 갖는 Citric Acid $[C_3H_4(OH)(COOH)_3 \cdot H_2O]$ 를 조금씩 가해준다. 이때 Citric Acid의 공급량은 총금속 몰수의 2배가 되도록 적용한다. 구연산을 주입한 다음 총액량이 50ml가 될 때까지 2시간이상 열교반을 한다. 열교반이 끝나면 증발접시에 옮긴 후에 건조기(Oven)를 이용하여 120°C에서 24시간 건조시킨다. 건조가 끝나면 소성로를 이용하여 1차로 500°C에서 1시간 소성해주고, 다시 좀더 높은 온도에서 2차 소성을 실시한다. 2차 소성온도는 서로 다른 세가지 조건(650°C, 750°C, 850°C)이 적용되며, 각각 1시간 동안 실시된다. 소성이 끝나면 수동식 막자사발로 분쇄하여 입자를 균일하게 제조한다.

나. 촉매산화 실험

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.

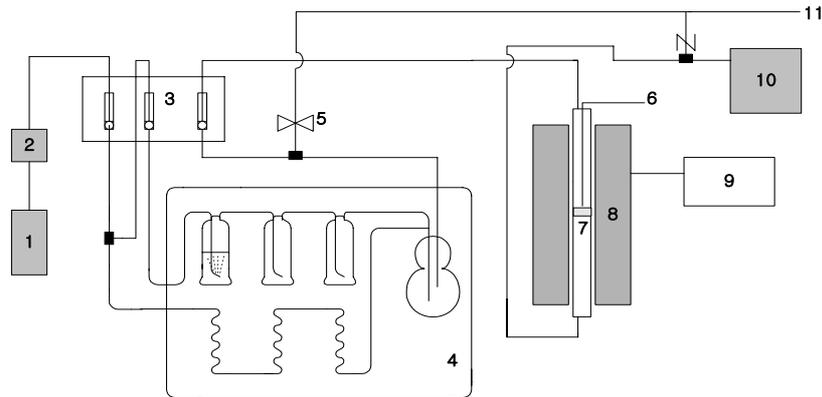


Fig. 1 Schematic diagrams of fixed bed catalytic oxidation system

- ①air compressor ②dryer ③flow meter ④water bath ⑤middle valve ⑥thermocouple ⑦reactor
⑧furnace ⑨temperature controller ⑩gas chromatograph ⑪vent

반응물의 농도는 1,000~2,500ppm을 유지하여 반응기 하부에 수분의 응축이 발생되지 않도록 하였으며, 전체유량은 25~65ml/min, 충전된 촉매량은 0.5g으로 고정하고 공간속도를 변화시켰다. 반응온도는 200~590℃ 범위에서 5℃/min으로 승온하여 실험하였고, 각 성분의 전환율은 활성검토 온도에 도달 후 30분을 유지하고 on-lined으로 설치된 GC를 이용하여 3회 측정하여 평균으로 하였다. 분석 후 벤젠의 전환율은 다음 (1)식과 같이 정의된 식을 이용하여 산출하였다.

$$\text{VOCs의 전환율(\%)} = \frac{\text{유입된 VOCs농도(ppm)} - \text{반응후 배출 VOCs농도(ppm)}}{\text{유입된 VOCs농도(ppm)}} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

가. 촉매물성분석

Fig. 2는 VOC(benzene)의 연소실험 중 가장 성능이 좋은 650℃에서 2차 소성한 촉매의 pore volume distribution을 나타낸 것이다. 촉매의 기공 반경이 10Å 이하의 micro pore의 경우 거의 없었으며, 대부분 10Å~250Å의 meso pore가 전체의 60%를 차지하고 있고, 250Å의 macro pore는 40%를 차지하고 있다. 또한, pore의 평균 반경은 31.24Å로 나타났다.

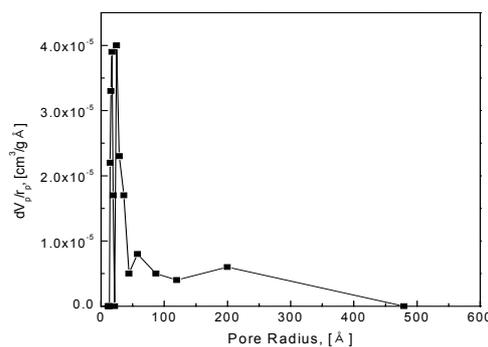
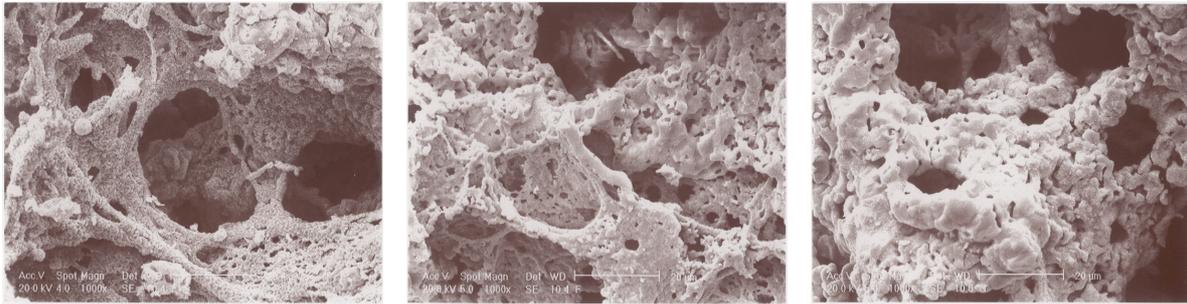


Fig. 2. Pore volume distributions of perovskite-type Ba-Cu catalyst particles. (Calcination temperature : 650℃)

Ba-Cu계 복합금속산화물 촉매의 소성온도에 따른 촉매표면의 변화에 대해 좀 더 알아보기 위해 전자현미경사진을 촬영하여 Fig. 3에 나타내었다. 촉매의 표면구조는 치밀하지 않은 sponge 모양을 나타냈으며, 소성온도가 증가할수록 sponge 모양의 부풀림현상은 다소 약화되는 것으로 나타났다.



(A) Calcination Temp. 650°C (B) Calcination Temp. 750°C (C) Calcination Temp. 850°C
 Fig. 3. Scanning electron microscope graphs of Ba-Cu composite metal catalyst with different calcination temperature(magnification : X1,000).

나. 촉매연소실험

Ba-Cu계 복합금속산화물 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 측정 비교하였다. Fig. 4는 촉매의 소성온도에 따른 활성을 반응온도 200~620°C 범위에서 나타냈다. 650°C에서 소성한 촉매의 활성이 750°C에서 소성한 촉매의 활성보다 우수하였으며 350°C에서 전환율은 각각 24.8%와 13.5%이었고, 410°C에서 전환율은 각각 68%와 50.4%이었다. 실험범위 내에서는 소성온도가 낮을수록 촉매의 활성은 좋은 것으로 나타났으며, 소성온도가 높으면 활성이 떨어짐을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Zhang 등, 송광섭의 연구에서 밝혀진 바와 같이 소성온도가 높으면 비표면적이 감소하고 촉매의 활성에 영향을 주는 defect가 없어지기 때문이다.

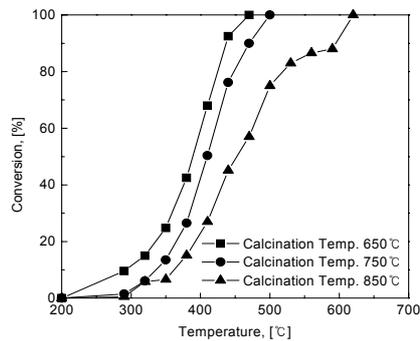


Fig. 4. The conversion at various secondary calcination temperature

Fig. 5는 Ba-Cu계 복합산화물 촉매상에서 공간속도는 10,000hr⁻¹으로 고정하고, VOC(benzene) 농도 1,000~2,500ppm의 범위에서 500ppm의 간격으로 농도에 따른 촉매의 활성을 나타냈다. VOC(benzene) 농도가 1,000ppm일 때 반응온도 470°C에서 전환율은 100% 이었으며 2,500ppm일 때는 반응온도 470°C에서 전환율이 70%이었다. 농도가 증가함에 따라 완전산화할 수 있는 반응온도가 약 30°C씩 증가하여 결과적으로 반응 활성이 감소하였다. 또한 전환율은 시료가스의 농도가 낮을수록 증가하며, 완전산화되는 온도가 고온쪽으로 옮겨가는 s자 curve를 형성한다. 이러한 활성감소는 반응물의 농도가 높을 때 반응물에 의한 self-poison에 의한 반응속도의 감소되기 때문이다. 또한 반응물의 분자가 활성점에 흡착되는 빈도가 낮아지기 때문에 고농도에서의 전환율이 더 낮아지는 것이다. 이러한 결과는 김 등, Kosusko 등, Spivey이 촉매산화법을 이용한 휘발성 유기화합물의 제거 실험을 통해 밝혀진 바 있다.

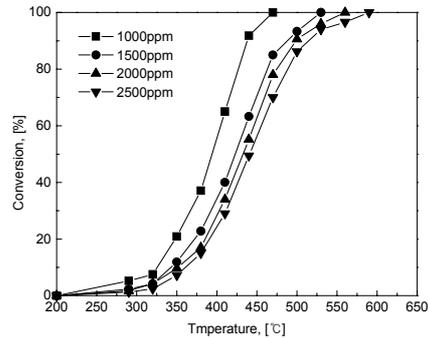


Fig. 5. The conversion at various benzene concentration

Fig. 6은 제조된 촉매상에서 체류시간에 따른 VOC(benzene)의 전환율을 나타낸 것이다.

반응물의 전환율은 촉매층에서 체류시간에 따라서 영향을 받는다. 체류시간은 가스유속의 함수이며, 공간속도(space velocity, hr^{-1})는 체류시간의 역수로서 촉매상에서 반응물의 체류시간을 설명하는데 주로 사용된다. 실험은 촉매의 충전량을 일정하게 고정하고 SV 5,000~20,000 hr^{-1} , 벤젠농도 1,000ppm에서 실시한 것이다. 공간속도가 감소할수록 전환율은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 체류시간이 감소할수록 반응시간이 단축되어 충분한 연소반응이 일어나지 못하기 때문이다. 이것은 Kosusko 등, Spivey가 제시한 바와 일치하는 것이다.

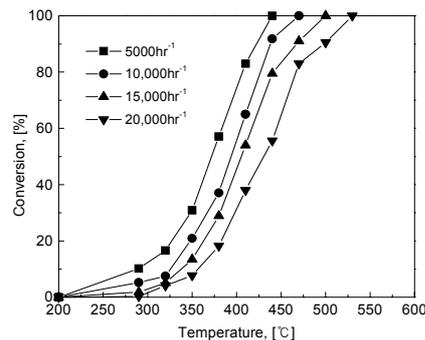


Fig. 6. The conversion at various space velocity

5. 결론

본 연구에서는 Ba-Cu계 복합금속산화물 촉매를 제조하여 이를 이용한 VOC (benzene)의 연소특성을 고찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) Ba-Cu계 복합산화물 촉매 제조시 2차 소성온도에 따라 BET 및 pore volume은 변화되었으며, 2차 소성온도가 650°C일 경우 높은 촉매활성을 보임으로써 2차 소성온도가 촉매제조시 중요한 인자임을 알 수 있었다.
- (2) Ba-Cu계 복합산화물 촉매를 이용한 벤젠의 연소반응에 있어서 전환율은 벤젠의 농도와 공간속도에 반비례하고, 50%전환율은 갖는 온도(T_{50})는 공간속도에 비례함을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. Waak, K. and Warner, C. F., Air Pollution Its origin and control, Harper and Row, Publishers, pp.1-2(1981).
2. Cooper, C. D. and Alley, F. C., Air Pollution Control A Design Approach, Waveland Press, Inc, pp.1-2, 351-352, 359-364(1994).
3. Ruddy, E. N. and Carroll, L. A., Chem. Eng. Prog., July, pp.28(1993).45. Seinfeld, J. H., "Atmosphere Chemistry and Physics of Air Pollution", Wiley&Sons, New York(1986).