

TiO₂ 나노입자를 이용한 VOC(벤젠)의 촉매산화특성

박영성*, 서정학, 유지철, 김민석¹, 김주평¹
 대전대학교 환경공학과, ¹(주)나노케미칼
 (yspark@dju.ac.kr*)

 Characteristics of Catalytic Oxidation of VOC(benzene)
 Using TiO₂ Nano Particle

Yeong-Seong Park*, Jeong-Hak Seo, Ji-Cheol Yoo, Min-Seuk Kim¹, Ju-Pyung Kim¹
 Department of Environment Engineering, Daejeon University
¹Nano Chemical Co. Inc.
 (yspark@dju.ac.kr*)

1. 서론

현재 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)는 석유화학공업, 자동차 배기가스, 페인트 도장산업 등 산업의 발달과정에서 대량 발생하고 있다.

VOCs는 Reid Vapor Pressure가 27.6Kpa 이상인 물질로 대기중에서 태양빛을 받아 NO_x 및 다른 화학물질과 광화학반응을 일으켜 오존 및 스모그를 형성하는 등 대기오염의 주요 원인 중 하나이며, 심장질환 등 인체에 치명적인 피해를 주는 대기오염물질로 알려져 있다.

국내를 포함한 세계적으로 VOCs의 농도 규제가 강화되고 있는 현 실정에 따라 VOCs의 저감 기술에 관한 많은 연구가 계속되고 있으며, 현재 개발된 VOCs의 처리기술로는 촉매산화법, 직접연소법, 흡수, 흡착, 응축, 생물학적 처리 등이 있다. 이 중 촉매산화법은 200℃~500℃의 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 Benzene(C₆H₆)을 사용하였고, 촉매로는 최근 언론상에서 많이 이슈가 된 광촉매로 많이 인용이 되는 TiO₂가 함유된 Cu/r-Al₂O₃ 촉매를 이용하여 TiO₂ 나노입자 촉매가 귀금속촉매의 대체용으로서의 실용성을 알아보았고, 촉매산화공정시 Benzene의 높은 전환율을 구하기 위한 최적조건과 이때의 촉매의 변화를 살펴보았으며, 공간속도가 반응에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 제조된 촉매에 대한 물리적, 화학적인 특성 분석을 위하여 BET, SEM, 입도분석 등의 다양한 기법으로 분석하였다.

2. 실험

2.1 촉매제조

전이금속 촉매제조용 전구체인 Cu(NO₃)₂·3H₂O의 시약을 사용하여 촉매를 제조하였다. 사용된 촉매는 Cu와 r-Al₂O₃를 지지체로 하여 중량비(wt%:15%)에 따라 전이금속의 함침량을 결정하여 제조된 전이금속촉매이다. 이 촉매는 Incipient wetness method로 제조되었다. 그런 뒤에 TiO₂를 섞었다. 또한 한 가지 실험을 더 하기 위하여 공장에서 사용할 때에 다른 이물질이 들어가는 것을 예상되어서 PFO 연소를 한 촉매를 만들었다.

지지체인 Cu는 Alfa Aesar 사의 순도 99.997%인 제품을 사용하였다. 이 촉매는 1시간 동안 Mahnetic stirrer를 이용하여 충분히 교반시키고, 상온에서 5시간, 110℃에서 15시간 이상 건조시켰다. 마지막으로 500℃에서 5시간 동안 Air condition하에서 소성시켜 제조하였다.

2.2 실험장치 및 방법

1) 실험장치

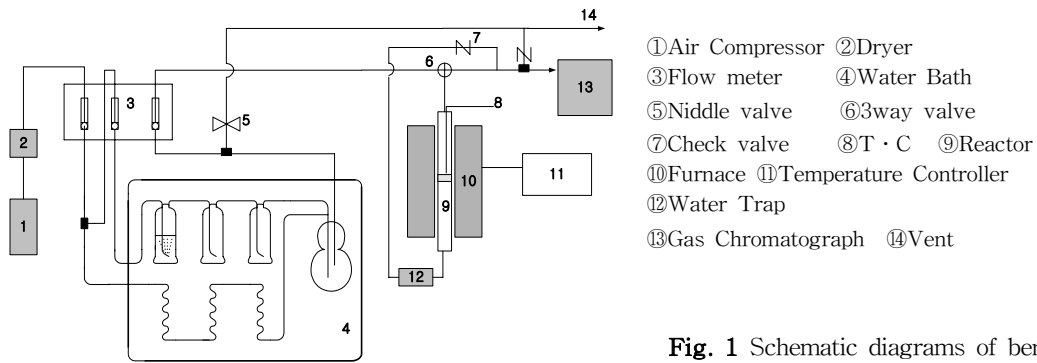


Fig. 1 Schematic diagrams of benzene product and catalytic oxidation system

2) 실험방법

Gas Chromatograph(FID, DS6200)를 이용해 촉매산화 전후의 벤젠의 농도를 측정하여 전환율을 구하여 촉매의 활성 및 산화특성을 파악하였으며, 실험에 적용된 조건은 Table. 1과 같다.

Table. 1 Experimental Conditions

Parameter	Application
catalyst	Cu/Al ₂ O ₃ +TiO ₂ PFO촉매
Temperature range(℃)	200 - 500
Concentration(ppm)	1,000 - 3,000
Catalyst weight(g)	0.6
Flow rate(ml/min)	25 - 65
Space velocity(hr-1)	5,000 - 20,000

3. 결과 및 검토

제조된 촉매의 비표면적 변화를 알아보기 위해 질소흡착법을 이용하였다. TiO₂의 함침량(wt%)이 증가할수록 촉매의 비표면적은 증가되는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 전자주사현미경(SEM)으로 제조된 촉매의 표면분산도와 형태를 조사한 것이다. (a)는 TiO₂-Anatase상을 나타낸 것이며 (b)는 TiO₂-Rutile상을 나타낸 것이다. (c)는 TiO₂-Brooktie상을 나타낸 것이다. micropore는 관찰할 수 없으나 Cu가 지지체에 넓게 분포되어 있음을 알 수 있다.

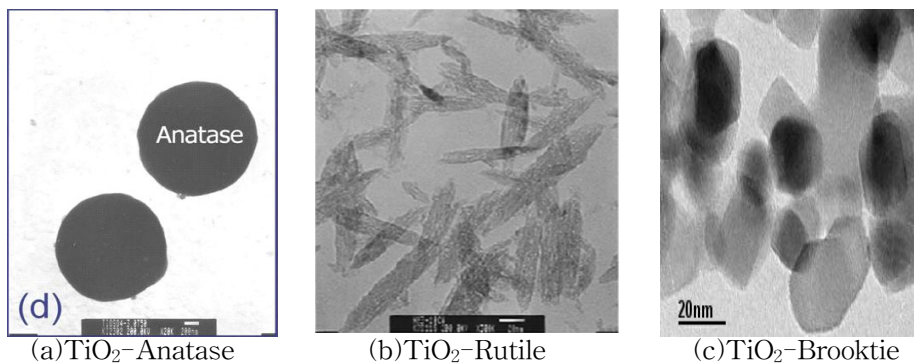


Fig. 2 SEM micrographs of TiO₂ nano size catalyst sample

Fig. 3은 X-ray diffraction 분석이다. XRD의 의미는 각기 다른 구조를 가진 물질은 서로 다른 회절각도를 나타내므로 이를 이용해 촉매에 존재하는 결정상들(crystalline phase)을 알아보기 위해 X-ray 회절실험을 한 것이다.

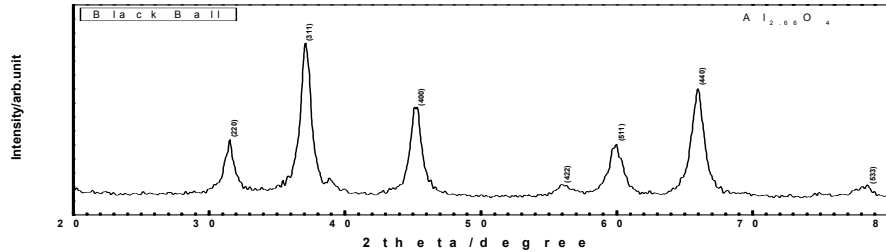


Fig. 3 X-ray diffraction 분석(TiO_2)

Fig. 4은 Cu/r- Al_2O_3 & TiO_2 nano size catalyst의 비교분석 결과이다. 기준 농도는 2,000ppm이다. 온도에 따라 비교한 결과

TiO_2 PFO 연소후 촉매 > TiO_2 촉매 > Cu/r- Al_2O_3 로 효율성을 가졌다.

Fig. 5는 Cu/Zeolite & TiO_2 nano size catalyst의 비교분석 결과이다. 기준 농도는 2,000ppm이다. 온도에 따라 비교한 결과

TiO_2 PFO 연소후 촉매 > Cu/r- Al_2O_3 > Cu/Zeolite로 효율성을 가졌다. 결과를 토대로 생각해 본 결과 TiO_2 PFO 연소후 촉매(다음부터 ; PFO촉매)가 일반 TiO_2 촉매보다 높은 효율을 가지며, r- Al_2O_3 나 Zeolite보다 훨씬 좋은 효율을 가지는 것으로 예상된다.

Fig. 6는 TiO_2 nano size catalyst concentration 비교에 관한 실험결과이다. 실험결과에서 알 수 있듯이 ppm단위에 따라 큰 차이는 없으나 1,000 > 2,000 > 3,000ppm순으로 효율이 나타났다. ($\text{SV} = 10,000 \text{hr}^{-1}$)

Fig. 7는 TiO_2 nano size catalyst space velocity 비교에 관한 실험이다. 5,000-20,000 hr^{-1} 으로 4개의 공간속도로 분석하였다. 5,000 > 10,000 > 15,000 > 20,000 hr^{-1} 으로 나타났다. 공간속도가 짧을수록 높은 효율을 보였다.

Fig. 8 Cu합성 촉매와 PFO촉매의 비교분석한 것으로 T50에 관한 실험 결과다. 실험결과에 의하면 Cu/Zeolite > Cu/ Al_2O_3 > PFO촉매로 나타난다. 따라서, T50이 가장 낮은 PFO촉매가 효율성이 높은 것을 알 수 있다.

4. 참고문헌

1. 한희진, VOC 배출원별 배출량 산정 및 저감기술연구, 한국환경기술개발원, (1996)
2. Waak, K. and Warner, C. F. Air Pollution its origin and control, Harper and Row Publishers. pp.1-2(1981).

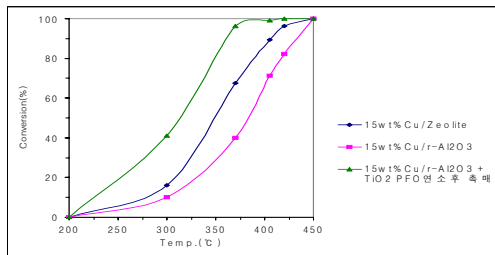
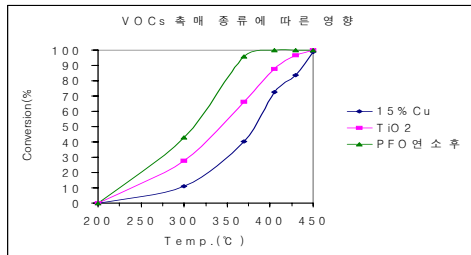


Fig. 4 Cu/r-Al₂O₃ & TiO₂ nano size catalyst Fig. 5 Cu/Zeolite & TiO₂ nano size catalyst

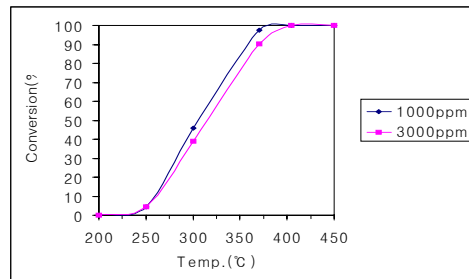


Fig. 6 TiO₂ nano size catalyst concentration

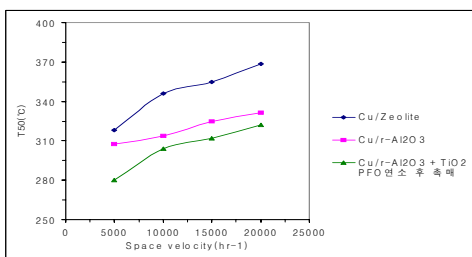
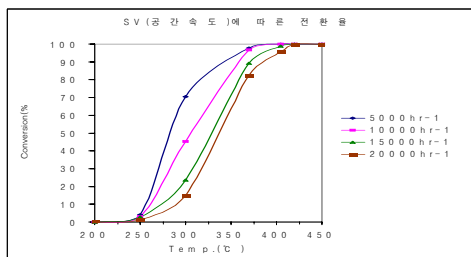


Fig. 7 TiO₂ nano size catalyst space velocity Fig. 8 15wt%합성catalyst & TiO₂ nano size catalyst