

## 저온플라즈마 구동 촉매 반응기를 이용한 벤젠과 톨루엔의 처리

### Nonthermal Plasma-Driven Catalysis of Benzene and Toluene

김현하\* · 오가타 아쓰시 · 후타무라 시게루  
일본 산업기술 종합연구소 (AIST)  
(2005년 11월 22일 접수, 2006년 1월 12일 채택)

Hyun-Ha Kim\*, Atsushi Ogata and Shigeru Futamura  
*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*  
(Received 22 November 2005, accepted 12 January 2006)

#### Abstract

Nonthermal plasma-driven catalysis (PDC) was investigated for the decomposition of benzene and toluene as model compounds of volatile organic compounds (VOCs) at atmospheric pressure and low temperature. Two types of catalysts Ag/TiO<sub>2</sub> and Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were tested in this study. The amount of catalysts packed in the PDC reactor did not influence on the decomposition efficiency of benzene. The type of catalysts also had no influence on the decomposition efficiency of toluene and carbon balance. The Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst showed constant CO<sub>2</sub> selectivity of about 73% regardless of the specific input energy. However, the selectivity of CO<sub>2</sub> was greatly enhanced with the Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, and reached 97% at 205 J/L. Two test runs with 20 fold difference in the gas flow clearly indicated that lab-scale data can be successfully applied for the scaling-up of PDC system.

**Key words :** Nonthermal plasma, Plasma-driven catalysis (PDC), Volatile organic compounds (VOCs), Carbon balance, CO<sub>2</sub> selectivity

#### 1. 서 론

휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds; 이하 VOCs)은 그 자체가 가지는 유해성 뿐 아니라, 대기중에서 광화학 반응을 통하여 광화학 옥시던트와 대기 에어로졸을 생성하는데 직접적으로 관여하여 2차 오염을 일으키는 전구물질로 작용한다. 따라

서 VOCs의 배출 저감은 대기환경 개선의 관점에서 대단히 중요한 위치를 차지하고 있으며 세계 각국에서 배출저감을 위한 다양한 각도의 검토가 진행되고 있다. 대기중으로 방출된 VOCs가 초래하는 직접적인 결과물의 하나인 오존주의보의 과거 5년간의 데이터를 살펴보면 52일 (2000년), 29일 (2001년), 45일 (2002년), 48일 (2003년), 156일 (2004년)로 개선의 기미는 보이지 않으며 시급한 대책이 필요한 것으로 생각된다. VOCs의 제어기술로는 연소, 촉매산화, 바이오 필터, 흡착, 흡수, UV/광촉매 등 다양한 방법이

\*Corresponding author.  
Tel : +81-29-861-8061, E-mail : hyun-ha.kim@aist.go.jp

제안되어 있으며, 이들 각 기술들을 유용하게 적용할 수 있는 운전조건은 배출농도, 유량, VOCs의 물성(독성, 수용성) 등에 따라 각기 다르기 때문에 최적 VOCs 제어 기술은 배출원의 조건과 사용자의 요구에 따라 크게 좌우된다.

저온플라즈마 공정의 환경 분야로의 적용은 Siemens에 의해 1859년에 개발된 오조나이저를 수처리 분야에 적용한 것을 시작으로 상당히 오랜 역사를 가지고 있다(Kim, 2004a). 저온 플라즈마공정은 상온, 대기압이라는 비교적 용이한 조건에서 운전가능하다는 장점을 지니며, 대기오염제어 뿐만 아니라, 수처리, 표면처리, 살균, 연료개질, 수소생성, 의료용, 연소촉진 등 다양한 분야로의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 대기환경 개선 기술로서의 플라즈마 공정의 적용은 연소공정에서 배출되는 질소 및 황산화물의 제거를 목적으로 1970년대부터 연구개발이 시작되었으며, 1990년대에 접어들면서 시대적 요구에 따라 VOCs 처리 기술로서의 가능성에 대하여 다방면으로 검토되기 시작하였다(Hayashi *et al.*, 2001; Tonkyn *et al.*, 1996; Nunez *et al.*, 1993; Yamamoto *et al.*, 1992). 국내의 대학 및 연구소 등에서도 연소배가스의 정화뿐 아니라 VOCs 및 악취물질의 처리와 관련하여 저온플라즈마 공정의 이용에 대한 연구가 진행되어 왔다(박정욱 등, 2005; 김관태 등 2004; 문승일, 2003; 정재우 등, 2002; 목영선 등, 2002; 한소영 등, 2002; 부문자 등, 1997; 김현하 등, 1996). 저온플라즈마를 이용하는 기술은 대단히 짧은 시간내에 반응이 진행되는 활성 라디칼 반응을 이용하기 때문에 유량조건에는 크게 영향을 받지 않는다. VOCs의 처리에 있어서는 안정한 포화 탄화수소계열의 알칸족을 제외한 상대적으로 저농도의 VOCs의 처리에 적합한 기술로 평가되고 있다. 현재까지 세계 각국의 다양한 연구팀에 의해 보고 된 연구결과를 종합해 보면, 적어도 분해율의 관점에서는 만족할만한 성과를 거두었다고 할 수 있을 것이다. 그러나 저온플라즈마를 이용한 VOCs제거 공정의 궁극적인 목표인 상용화를 위해서는 에너지 효율을 크게 향상시킬 것과 분해생성물과 부산물의 안전성 확보 등의 중대한 문제점들이 해결과제로서 제시되었다. 단순히 분해율만으로는 산업현장으로의 적용을 위한 적절한 가이드라인을 제시하지 못하며, 에너지 효율, 분해과정 전후의 물질수지 그리고 부산물의 안전성을 동시에 만족할

수 있는 방향으로 기술개발이 이루어져야 할 것이다.

플라즈마 공법은 단독으로 사용하는 것 이외에도 흡착이나 흡수 등의 다른 기술들과의 접목이 용이하기 때문에 다양한 형태의 하이브리드 기술이 가능하다는 특징을 가지고 있다. 본 연구에서는 저온플라즈마와 촉매를 1단식으로 결합한 플라즈마 구동 촉매(Plasma-Driven Catalyst; 이하 PDC) 반응기를 이용한 VOCs 제거 특성 및 최적화에 대해 검토한 결과를 보고하기로 한다. 모델 VOCs로는 총배출량에서 상위를 차지하는 톨루엔과, 방향족 VOCs 중에서는 비교적 안정한 벤젠을 사용하였다. 앞서 언급한 것 같이 본 연구에서는 에너지효율, 물질수지 그리고 부산물의 세 가지 항목에 대해 주안점을 주고 고찰을 하였다. 특히, PDC 반응기에서의 유량조건을 20배 달리 하면서 실험하여 앞으로의 대규모 장치의 설계에 대단히 중요한 scaling-up의 영향에 관하여 고찰하였다. 또한 촉매의 양과 종류에 따른 VOCs의 분해효율, 탄소수지, CO<sub>2</sub>의 선택성에 대해서도 검토하였다.

## 2. 플라즈마 구동 촉매(PDC) 공정의 개요

플라즈마와 촉매를 직렬로 분리하여 배치하는 2단식 공정과 달리 PDC 공정은 플라즈마가 발생되는

**Table 1. Comparison of nonthermal plasma alone and plasma-driven catalysis in the decomposition of VOCs.**

Parameter	Nonthermal plasma alone	Plasma-driven catalysis (PDC)
Kinetics*	First-order $d[C]/dE = k_E[C]$ $\ln[C]/[C]_0 = k_E \cdot E$	Zero-order $d[C]/dE = k_E[C]^0$ $\Delta[C] = k_E \cdot E$
	GHSV (residence time)	No influence (energy-dependent)
Carbon balance	Poor	Good
Aerosol formation	Yes	No
DRE vs rate constants of OH and O radicals (IP)**	Highly related (gas-phase radical chemistry)	Unrelated (surface catalytic reaction)
Oxygen content	Minor influence	Large influence

\*The rate constant  $k_E$  is referred to as energy constant. The unit for first-order and zero-order are  $LJ^{-1}$  and  $ppm \cdot J^{-1}L$ , respectively.

\*\*DRE=decomposition removal efficiency, IP=ionization potential. IP is an indirect indicator measuring the reactivity of molecules towards radical species.

공간내에 직접 촉매를 삽입하며, 기존의 열촉매 반응이 일어나지 않는 저온에서 플라즈마로 촉매반응을 유지시킨다. 기존의 촉매관련 연구에서도 최근 크게 주목받고 있는 분야의 하나로 저온활성 촉매의 실현을 들 수 있는데, PDC 공정은 이러한 관점에서도 하나의 대안이 될 수 있을 것이다. PDC 공정이 주목을 받는 이유는 기존의 플라즈마 단독공정이 가지는 한계점에서 찾을 수 있을 것이다. 표 1에 VOCs 분해에 있어서 기존의 플라즈마 단독공정과 PDC 공정의 특징을 서로 비교하여 나타내었다. 플라즈마 단독공정의 경우 에너지 소비가 높을 뿐 아니라, 분해과정에서 CO 등 유해한 중간생성물과 에어로졸이 생성된다. 특히 VOCs 분해과정에서 생성되는 에어로졸은 나노 사이즈로서 그 자체로서 인체에 대한 영향을 뿐 아니라 화학공정의 기본이 되는 물질수지의 파악에 좋지 못한 영향을 미치게 된다. VOCs 분해에서 PDC 공정이 가지는 가장 큰 장점은 바로 기존의 플라즈마 단독공정에 비하여 에너지효율이 월등히 높다는 것이다. Kim (2005a, 2004a)에 따르면 다양한 플라즈마 반응기로 200 ppm의 벤젠 분해반응을 비교 검토한 결과 PDC 반응기는 펄스 코로나등의 기상의 라디칼 반응을 이용하는 반응기에 비하여 7배 정도 에너지 효율이 높은 것으로 보고 되었다. 속도론적 관점에서 보면 균일상 (homogeneous) 라디칼 반응이 주된 VOCs 분해 메커니즘이 되는 플라즈마 단독공정에서는 VOCs 농도에 대해 1차 반응을 타내는데 비하여, PDC 공정에서는 비균일 (heterogeneous) 반응의 전형적인 특징인 0차 반응을 보여준다. 이러한 속도론적인 차이로부터도 VOCs 분해에 대한 두 공정의 주된 메커니즘이 다르다는 것을 확인할 수 있다. 기존의 일부 보고에 따르면 플라즈마 단독공정에서 VOCs의 분해정도는 분자에서 전자를 떼어내는데 필요한 에너지의 크기를 나타내는 이온화 전위 (Ionization Potential, 이하 IP)와 관련이 있는 것으로 보고 되었다 (Koutsospyros *et al.*, 2004; Oagta *et al.*, 2002; Nunezu *et al.*, 1993). 한편, 플라즈마 반응기에서 생성되는 오존과 산화성 라디칼종 (O, OH, HO<sub>2</sub> 등)은 구전자적 (electrophilic) 특징을 가지기 때문에 전자를 쉽게 내어줄 수 있는 낮은 IP의 분자들과 쉽게 반응할 것으로 예상할 수 있으며, Kim *et al.* (2005b)은 방향족 VOCs에 대한 O, OH 라디칼의 반응속도상수와 IP사이에 역의 상관관계가 존재한다고

보고하였다. 따라서 기존의 플라즈마 단독공정에서 관찰된 VOCs 분해율과 IP의 상관관계는 위에서 설명한 라디칼 반응이 지배하는 반응 메커니즘을 보여주는 하나의 증거가 될 것이다. 한편, Kim *et al.* (2005b)에 따르면 PDC 공정에서는 IP (또는 라디칼과의 속도상수)와 VOCs의 분해정도에 상관관계가 나타나지 않는 것으로부터도 기상에서의 균일 라디칼 반응의 기여는 무시할 수 있는 것으로 보고되었다. 플라즈마 반응기에서 일어나는 화학반응은 대부분 10<sup>-3</sup> sec 정도 이하의 대단히 짧은 시간 내에 진행되기 때문에 초 단위의 체류시간의 변화는 반응기의 성능에 거의 영향을 미치지 않으며, 투입된 에너지의 양에 의해 결정이 된다. 이러한 에너지 의존적 특징은 PDC 공정과 플라즈마 단독공정에서 공통적으로 확인되었다. 한편 기존의 촉매공정에서는 체류시간 (또는 공간속도)이 반응기의 성능에 크게 영향을 미치는 중요한 인자가 된다. 바꾸어 말하면 PDC 공정은 처리가스의 유량이 변동이 있더라도 유연하게 대처할 수 있다는 장점을 가진다. 특히, 수 십 ppm 정도의 VOCs 분해공정으로 주목받고 있는 기존의 UV/TiO<sub>2</sub> 공정은 공간속도가 PDC 공정에 비해 2~3 자릿수가 낮은 ~10<sup>2</sup> h<sup>-1</sup> 정도 이하로 운전되기 때문에 (Wang *et al.*, 2003; Pengyi *et al.*, 2003), 장치의 소형화의 관점에서 PDC 반응기가 훨씬 유리할 것으로 판단된다.

기존의 플라즈마 단독공정과 크게 구별되는 PDC 반응기의 특징의 하나로 산소농도의 의존성을 들 수 있다. 플라즈마 단독공정의 경우 산소농도를 높여도 분해율이나 생성물의 선택성에 영향을 미치지 않지만, PDC 반응기에서는 같은 비투입 에너지에서도 산소농도에 따라 VOCs의 분해율이 크게 향상될 뿐 아니라, CO의 생성억제와 CO<sub>2</sub> 선택성 향상을 동시에 달성할 수 있다 (Kim *et al.*, 2005c). 이러한 PDC 공정의 특징을 최대한 활용하기 위하여 Kim *et al.* (2005c)은 흡착과 산소 플라즈마를 분리하여 교대로 사용하는 새로운 개념의 플라즈마 공정을 제안하였다. 산소 플라즈마를 이용하는 장점으로는 에너지 효율을 향상, CO<sub>2</sub> 선택성의 개선, 질소산화물의 완전 억제 등을 들 수 있다. 벤젠을 이용한 실험을 통하여 Ag/TiO<sub>2</sub> 촉매 표면에 흡착된 벤젠을 99% 정도의 선택성으로 CO<sub>2</sub>로 완전산화 가능하다는 것을 보여주었다.

### 3. 연구 방법

#### 3.1 실험장치 및 플라즈마 반응기

PDC 반응기의 구조는 그림 1에 나타내었다. 유전체로 내경 13 mm, 유효길이 200 mm의 석영관을 사용하였고, 직경 0.45 mm인 코일상의 스텐레스 전극을 석영관 내부에 설치하여 고전압 전극으로 하였다. 절연체와 접지전극 사이의 공극을 최대한 줄이기 위해서 은(Ag) 페이스트를 도포하여 접지전극으로 하였다. 유전체와 접지전극 사이에 미세한 공극이 존재하면 이 공극에서도 방전이 일어나 전력을 소비하게 된다. 이렇게 반응기 외부에서 일어나는 방전에 의해 소비되는 에너지는 처리가스와는 전혀 무관한 것으로 결과적으로 에너지 효율을 저하시키게 된다(Kim *et al.*, 2004b). 촉매로는 구형의 Ag/TiO<sub>2</sub> (평균직경 1.8 mm)와 원통형의 Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (평균직경 3 mm) 촉매를 사용하였다. Ag와 Pt의 담지량은 각각 2.0 wt%와 0.5 wt%이었다. 플라즈마가 영향을 미치지 않는 영역에서 일어날 수 있는 부가적인 흡착과 촉매반응의 가능성을 배제하기 위하여 촉매는 모두 플라즈마가 발생하는 범위 내에 위치하도록 설치하였다. 플라즈마 반응기는 오븐내에 설치하여 온도를 100°C로 설정하였다. 그러나 PDC 반응기에 플라즈마를 인가하면 발열로 인하여 실제 반응장의 온도는 100°C보다 높아진다. 광학파이버 온도계를 이용하여 반응기 출구온도를 측정한 결과 플라즈마에 의한 온도상승은 비투입 에너지에 직선적으로 비례하며, 비투입 에너지 100 J/L에서 약 135°C이었다. 본 연구에서의 중요한 연구항목인 하나인 PDC 반응기의 scaling-up에 관한 정보를 얻기 위하여 가스 유량을 5 L/min과 100 L/min의 두 가지 조건에서 실험하였다. 가스의 유량의 조절에는 질량 유량 조절기(Mass Flow Controller, 이하 MFC, Kofloc Co.)를 사용하였다. 실험실 규모인 5 L/min의 경우, 항온수조에 VOCs 원액을 담은 Bubbler를 설치하고 여기에 질소가스를 흘려 설정온도에서의 포화증기를 만든 후 산소농도 20%로 설정한 모의 공기로 희석하여 VOCs 가스를 발생시켰다. VOCs의 농도는 수조의 온도와 질소가스의 유량으로 조절할 수 있다. 유량 100 L/min의 경우 액체용 MFC로 VOCs 용액을 정량주입하고 히터로 가열하면서 건조공기로 희석하였다. 시험 가스로는 콤퓨

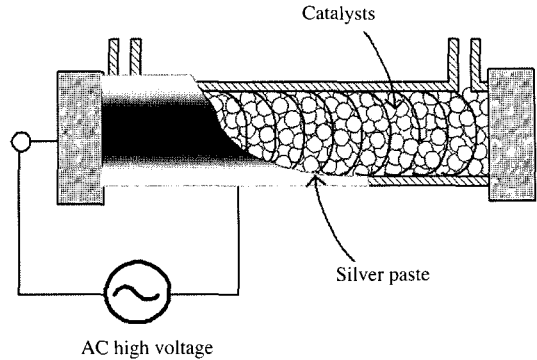


Fig. 1. Schematic diagram of the PDC reactor.

레서로 압축한 실내공기를 사용하였고 MFC를 이용하여 유량을 조절하였다. 반응기로 유입되는 실내공기에는 백그라운드로 CO<sub>2</sub>가 약 420 ppm, 수증기가 약 470 ppm 포함되어 있으며, 분해 생성물의 농도는 이 값을 빼어 구하였다. 플라즈마 반응기는 그림 1에 나타낸 반응기와 동일한 크기의 것을 8개 병렬로 연결하였다.

본 연구에서 사용한 모델 VOCs는 벤젠과 톨루엔으로 초기농도는 각각 200 ppm과 150 ppm으로 하였다. 이것은 이전의 연구에서 보고한 PDC 반응기를 이용한 방향족 VOCs 처리의 최적 적용 범위 상한인 100 ppm보다 높지만, 각 실험조건이 가지는 영향을 명확하게 관찰하는 데에는 유리할 것으로 판단된다.

#### 3.2 플라즈마 발생장치 및 방전전력의 계측

본 연구에서 플라즈마의 발생에는 실험 규모에 따라 출력이 다른 두 대의 AC전원을 사용하였다. 실험실 규모의 실험에는 Function Generator (Tektronix AFG 310)와 고전압 앰프(Trek 20/20B)로 구성된 전원을 사용하였고, 100 L/min 규모의 실험에는 최대출력 2 kW의 AC 전원(Dawonsys)을 사용하였다. 인가전압과 방전전류의 계측은 각각 오실로스코프(Tektronix TDS 3032B)에 연결된 고전압 프로브(Tektronix P6015A)와 Rogowsky형 전류 프로브(Pearson, Model 2877)를 사용하였다. 그림 2에 PDC 반응기에서의 대표적인 전압-전류 파형을 나타내었다. 기본적으로는 무성방전(Dielectric-Barrier Discharge, 이하 DBD)에서 관찰되는 것과 거의 흡사한 파형으로 방전전류는 무수한 펄스형의 마이크로방전으로 구성되

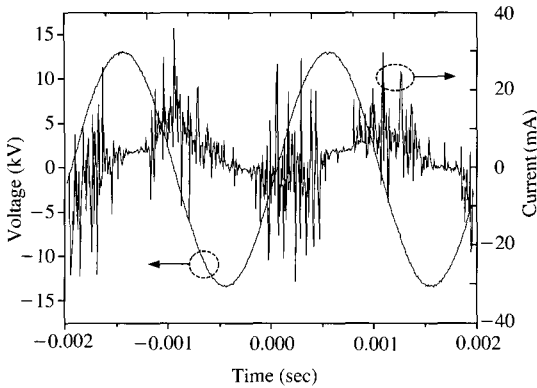


Fig. 2. Waveforms of the applied voltage and the discharge current.

고 있다. PDC 반응기에서의 방전전력 측정에는 DBD 등의 방전전력 측정에 널리 사용되는 V-Q 리사주법 (V-Q Lissajous method)을 사용하였다. 반응기의 접지측에 적절한 용량의 콘덴스를 직렬로 삽입하여  $Q = CV$ 의 관계식으로부터 전류치를 시간에 대해 적분한 형태인 전하량 (Q)을 측정하는 방법이다. 특히 이번 연구에서는 인가전압 (V)과 전하량의 리사주도형 면적을 보다 정확하게 계산하기 위하여 Visual Basic으로 작성한 자동계산 프로그램을 이용하여 방전전력 및 비투입 에너지 (Specific Input Energy; 이하 SIE)를 구하였다. SIE는 처리 가스유량 ( $Q_f$ )에 대한 투입 에너지로의 비로 정의되는 값으로 플라즈마 반응기의 성능평가와 설계 등에 사용되는 중요한 지표가 된다. 현재  $P_{dis}/Q_f$ 는 연구자들에 따라 다양한 명칭으로 불리고 있지만, 크게는 비 (比, specific)로 표현하는 연구그룹과 밀도 (density)로 표현하는 두 그룹으로 나눌 수 있다. 저온플라즈마 공정의 한 세대 이전의 기술로 볼 수 있는 전기집진기에서도 식 (2)에 나타난 것과 같이 비 코로나전력 (Specific Corona Power)으로 불리는  $P_{dis}/Q_f$ 라는 개념이 도입되어 사용되었다 (White, 1977). 식 (1)과 (2)에서 볼 수 있듯이 SIE와 비코로나 전력은 분자를 에너지와 전력으로 표기한 차이만 있을 뿐 동일한 개념으로 둘 다 같은 의미를 지니고 있다.

$$\text{Specific input energy} = \frac{P_{dis}}{Q_f} \times 60 \text{ (J/L; } Q_f \text{ in L/min)}$$

$$= \frac{P_{dis}}{Q_f} \text{ (Wh/Nm}^3\text{; } Q_f \text{ in Nm}^3\text{/h)} \quad (1)$$

$$\text{Specific corona power} = \frac{P_{dis}}{Q_f} \text{ (W/(Nm}^3\text{/h); } Q_f \text{ in Nm}^3\text{/h)} \quad (2)$$

앞으로의 플라즈마 공정의 연구개발 및 상용화를 위해서는 이러한 개념의 정립과 용어의 통일에 대한 논의가 시급히 이루어져야 할 것으로 생각된다.

### 3.3 가스분석

VOCs의 농도와 분해생성물 및 부산물의 분석에는 광로 6.4 m로 설정한 가스셀을 갖춘 FTIR (Perkin Elmer, Spectrum One)을 이용하였다. 가스셀은 수분과 생성물의 퇴적을 가능한 한 억제하기 위해 70°C로 가온하였다. 샘플가스는 1분 간격으로 2~3스캔의 평균 흡수파형을 연속적으로 측정하여, 각성분의 고유 흡수파수에 대해 작성한 검량선을 입력하여 VOCs 및 생성물에 대한 농도변화를 동시에 정량분석하였다. PDC 공정에 있어 VOCs의 분해를 정확히 평가하기 위해서는 전체 제거 VOCs 중 흡착에 의한 제거를 분리하여 고려해야 한다. 본 연구에서는 플라즈마 인가한 후 반응기 출구에서 VOCs와 분해 생성물의 농도가 안정하게 되었을 때 주어진 반응조건에서의 데이터로 하였다. 플라즈마 공정으로 처리한 VOCs를 gas chromatography (이하 GC)로 분석할 경우 오존에 의한 간섭에 주의할 필요가 있다. 오존은 열적으로 불안정하며 고체표면에서 비균일 반응을 통하여 쉽게 분해되기 때문에 온도조건과 컬럼 충전재의 종류 등에 따라서 GC의 도입부와 컬럼이 오존-VOCs 반응기처럼 작용해 부가적 분해반응을 일으킬 수 있기 때문에 실제보다 VOCs 농도를 낮게 평가하게 된다. FTIR을 이용한 분석법은 이러한 오존에 의한 간섭효과를 피할 수 있으며, 무엇보다 동일 샘플로부터 VOCs와 유기생성물 그리고 NOx 등의 무기성 생성물 까지 다 성분을 동시에 정량분석할 수 있다는 장점이 있다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 촉매량이 분해율에 미치는 영향

그림 3에는 200 ppm의 벤젠 분해를 모델 반응으

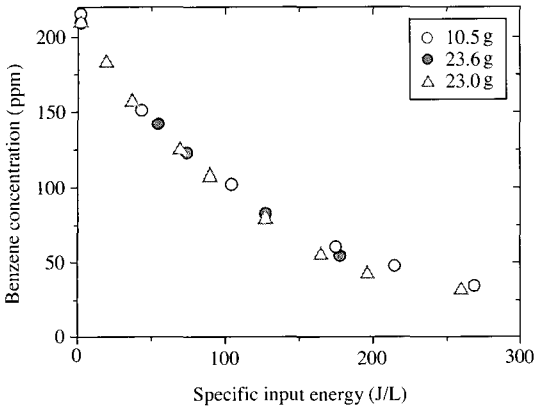


Fig. 3. Influence of the amount of packed catalyst on the decomposition of benzene (Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst).

로 하여 플라즈마 반응기에 충전한 촉매의 양이 분해율에 미치는 영향을 SIE에 대한 함수로서 나타내었다. 촉매로는 2 wt% Ag/TiO<sub>2</sub>를 사용하였다. PDC 반응기에 충전한 촉매의 양을 10.5 g에서 23.6 g으로 두 배 이상 높여도 벤젠의 분해에는 차이가 없는 것으로 나타났다. 체류시간(즉 공간속도)의 경우와 마찬가지로 PDC 반응기에서의 VOCs 분해는 촉매양보다 비투입 에너지에 의해 결정되는 것으로 판명되었다. 촉매의 양과 공간속도 등의 변화에 따른 영향이 적다는 것은 상용화를 위한 PDC 반응기 설계에 있어 중요한 의미를 가진다. 기존의 촉매공정에서는 공간속도가 반응기의 성능에 크게 영향을 미치는 인자가 되기 때문에 필요한 성능을 발휘하기 위해서는 가능한 설계치 부근에서 운전하지 않으면 안되며, 유량조건의 변동이 심할 경우 적절히 대처하기 어려운 문제점이 있다. 한편, PDC 반응기에서는 촉매량(즉, 반응기의 크기)에 관계없이 유량조건에 어느 정도 변화가 있더라도 비투입 에너지를 적절히 조절하면 필요한 성능을 유지할 수 있기 때문에 반응기 설계에 상당히 자유도가 주어진다.

4. 2 촉매의 종류에 따른 톨루엔 분해반응

그림 4는 Ag/TiO<sub>2</sub> 촉매와 Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용한 톨루엔의 분해에 있어서 SIE에 따른 농도 감소 그래프(a)와 잔존농도의 로그 그래프(b)를 나타내었다. PDC 장치의 scaling-up에 관한 정보를 얻기 위하여 Ag/TiO<sub>2</sub> 촉매에 대해 유량조건을 5 L/min와 100

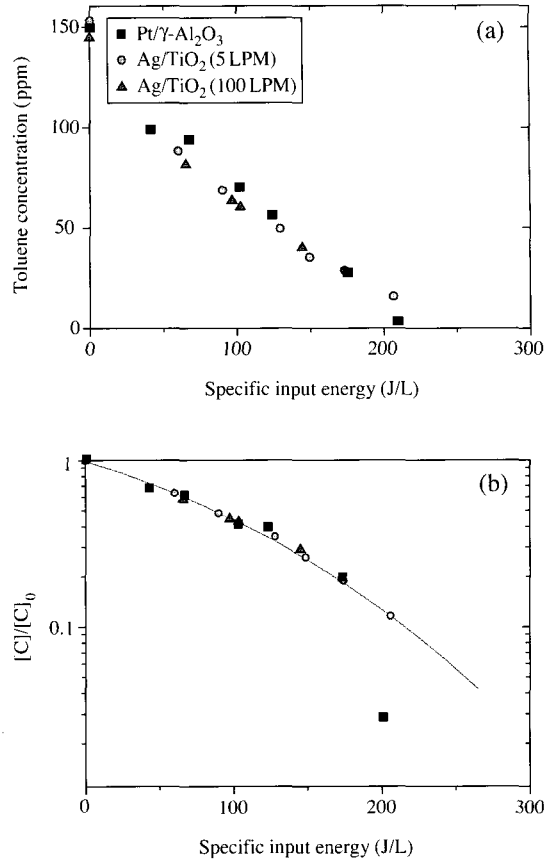


Fig. 4. Decomposition of toluene using different types of catalysts (a) and semi log plot (b). [Toluene]<sub>0</sub> = about 150 ppm.

L/min로 달리하면서 실험한 데이터를 같이 도식하였다. 톨루엔의 분해에 있어 촉매의 종류에 따른 분해율의 차이는 관찰되지 않았으며 거의 동일한 성능을 나타내었다. 이 실험에서 얻어진 흥미로운 결과의 하나로 실험규모인 5 L/min과 이를 20배 크게 한 100 L/min 두 조건의 실험결과가 서로 정확히 일치하고 있다 점을 들 수 있다. 일반적으로 화학공정의 반응기를 실험실 규모에서 대규모 장치로 scaling-up하는 과정에서 장치의 크기에 따른 반응물의 혼합, 확산 등의 차이로 인한 스케일링 계수가 존재하며, 공정에 따른 스케일링 계수를 정확히 파악하는 것은 반응기의 경제적 설계에 있어 대단히 중요한 요소가 된다. 톨루엔 분해 반응에 대한 PDC 반응기의 스케일링 계수(scaling factor)는 1로서 반응기의 크기에 따른

차이는 없는 것으로 나타났다. 이 결과는 플라즈마 반응기에 투입된 에너지 양과 이에 따른 VOCs 분해에 대한 정확한 데이터를 파악한다면 실험실 규모의 소규모 장치에서 얻어진 데이터라도 대규모 장치의 설계에 유용하게 활용할 수 있다는 것을 가리킨다. 이러한 결과가 얻어진 원인으로서는, 플라즈마 반응기의 경우 소반응 자체가 대단히 빠르게 진행되기 때문에 반응기내의 가스유속, 확산 등의 영향이 적으며, 반응기의 성능이 SIE에 의해 결정되기 때문으로 생각된다. 그림 4(b)의 잔존농도의 로그 그래프는 기상의 균일 라디컬 반응의 경우 직선적으로 나타나지만 0차 반응을 나타내는 PDC 반응기에서는 SIE가 커질수록 감소의 기울기가 더 급격해진다. SIE가 200 J/L 정도로 높아지면 Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서의 기울기, 증가가 Ag/TiO<sub>2</sub> 촉매보다 훨씬 더 급격해 지는 것으로 나타났다. Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 관찰된 높은 SIE에서 분해를 촉진의 원인으로서는 플라즈마에 의한 발열을 들 수 있을 것이다. 플라즈마를 인가하지 않고 온도를 높여가며 Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 150 ppm의 톨루엔의 분해를 관찰한 결과, 130°C에서 촉매활성이 나타나기 시작하여 230°C에서 톨루엔이 완전히 분해 되었다. 반응기 온도는 비투입 에너지 205 J/L에서 170°C로 상승하였으며, 이러한 온도상승이 톨루엔의 분해를 촉진한 것으로 판단된다.

PDC 반응기에서의 톨루엔 분해는 아래의 식으로 모델화 할 수 있다(Kim *et al.*, 2005b).

$$\Delta[\text{VOCs}] = k_E \cdot \text{SIE} \quad (3)$$

여기서  $k_E$ 는 에너지 상수(energy constant)로 단위는 ppm · L/J이다. 에너지 상수 값이 클수록 VOCs가 분해되기 쉽다는 것을 의미한다.

그림 4에서 얻어진 결과로부터 농도 150 ppm의 톨루엔 분해에 대한  $k_E$ 는 0.77로 나타났다. 이것은 이전의 연구에서 톨루엔 101 ppm에 대해 구해진 0.79와 잘 일치하고 있다.

### 4.3 분해생성물 및 선택성

그림 5는 톨루엔 분해과정에 있어 기상에서의 탄소수지의 변화를 SIE에 대해서 나타내었다. PDC 반응기를 이용한 톨루엔의 분해과정에서 생성되는 주된 반응생성물은 CO와 CO<sub>2</sub>이었다. SIE가 대략 70 J/L 이하일 때 촉매의 종류에 관계없이 미량생성물로

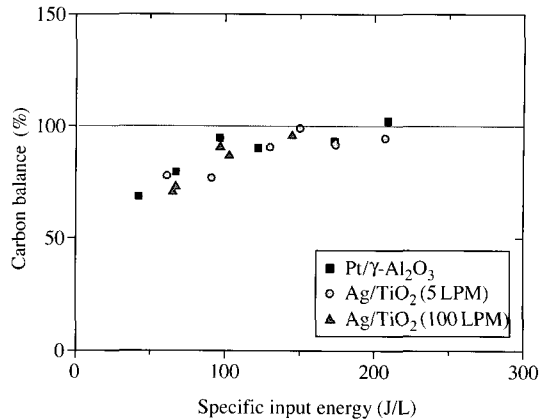


Fig. 5. Carbon balance data for the decomposition of 150 ppm toluene.

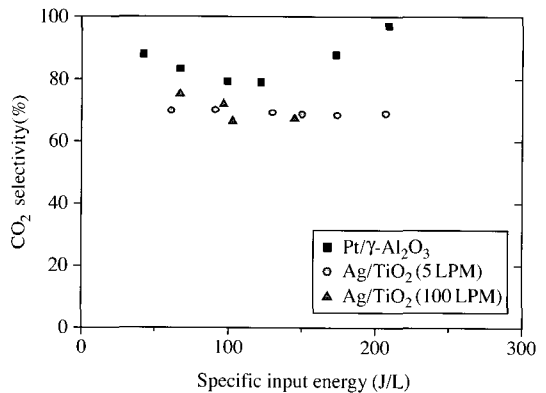


Fig. 6. Selectivity of CO<sub>2</sub> for the decomposition of 150 ppm toluene.

15 ppm 정도의 개미산(HCOOH)이 관찰되었지만, SIE를 높여 갈수록 완전히 분해되어 더 이상 관찰되지 않았다. 그림 5에 나타낸 탄소수지도 이들 세 성분의 합으로 구하였다. 그림에서 알 수 있듯이 탄소수지는 SIE에 따라 변화하며 대략 100 J/L를 넘어서면 100%에 가까운 양호한 값을 나타내었다.

그림 6에는 톨루엔 분해에 있어서의 바람직한 최종 생성물인 CO<sub>2</sub>의 선택성(CO<sub>2</sub> selectivity)을 나타내었다. CO<sub>2</sub>의 선택성은 다음과 같이 구하였다.

$$\text{CO}_2 \text{의 선택성 (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{CO}]} \quad (4)$$

Ag/TiO<sub>2</sub> 촉매를 사용했을 경우 CO<sub>2</sub> 선택성은 SIE와 관계없이 약 73% 정도로 일정한 값을 나타내었다. 이는 플라즈마로 활성화된 Ag/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서의 톨루엔의 분해는 거의 일정한 비율로 진행되며, 일단 CO가 생성되면 좀처럼 CO<sub>2</sub>로 산화되기 어렵다는 것을 가리킨다. 또한 톨루엔의 분해율과 마찬가지로 CO<sub>2</sub> 선택성에 대해서도 반응기의 규모는 영향을 미치지 않는 것으로 판명되었다. 한편, Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우는 전체적으로 Ag/TiO<sub>2</sub> 촉매에 비해 높은 CO<sub>2</sub> 선택성을 보여주며 특히 SIE가 100 J/L 이상이 되면 CO<sub>2</sub> 선택성도 SIE에 비례하여 향상되어 205 J/L에서 97%를 나타내었다. 이는 앞서 설명한 톨루엔의 전환율과 마찬가지로 플라즈마에 의한 반응장의 온도상승으로 인하여 높은 SIE에서는 Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 열적 활성이 부가적으로 작용하기 때문에 CO<sub>2</sub>의 선택성이 높아진 것으로 생각된다. 톨루엔의 전환율과 탄소수지의 관점에서는 촉매의 종류에 따른 차이를 보이지 않지만 CO<sub>2</sub> 선택성은 촉매의 종류에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 따라서 PDC 반응기에 사용하는 촉매의 종류에 따라 최종생물의 선택성을 크게 개선할 수 있으며, 앞으로 새로운 촉매에 대한 연구가 진행됨에 따라 PDC 반응기의 성능개선 및 최적화가 가능해질 것으로 생각된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 구동 촉매 반응기를 이용한 VOCs 처리에 있어서 여러 가지의 운전변수들의 영향에 대해 조사함과 동시에, 얻어진 실험결과를 바탕으로 PDC 시스템의 최적화에 대해 고찰하였다. 얻어진 주요 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) PDC 반응기에서의 VOCs 분해는 충전한 촉매의 양에 영향을 받지 않으며, 비투입 에너지에 의해 VOCs의 분해정도가 결정되는 것으로 나타났다.

2) 촉매의 종류는 VOCs의 분해율과 탄소수지에 미치는 영향은 적으나 CO<sub>2</sub>의 선택성에는 크게 영향을 미치는 것으로 판명되었다. 특히 Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용할 경우 유통식 반응기로 97% 정도의 대단히 높은 CO<sub>2</sub> 선택성을 얻을 수 있었다.

3) PDC 반응기에서 얻어진 스케일링 계수는 1로서, 가스유량이 20배의 차이가 나는 두 조건에서 얻

어진 톨루엔의 분해 실험 결과가 서로 정확히 일치하는 것으로 나타났다. 이를 확대 해석하면, 비록 실험실 규모의 소형 장치를 사용한 실험결과라 하더라도 비투입 에너지에 따른 VOCs 분해 경향을 정확히 파악하면 대규모의 반응기의 설계에도 유용하게 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

- 김관태, 김용호, 차민석, 송영훈, 김석준, 류정인 (2004) DBD 반응기에서 플라즈마 방전형태에 따른 PFCs 가스의 분해특성, 한국대기환경학회지, 20(5), 625-632.
- 김현하, 최금찬, 주용관, 사공진 (1996) 강유전체 Pellet 충전층 플라즈마 반응기를 이용한 VOCs의 제어에 관한 연구 (1), 대한환경공학학회지, 18(5), 543-550.
- 목영선, 이호원, 현영진, 함성원, 조무현, 남인식 (2002) 유전체 플라즈마 방전을 이용한 톨루엔 분해 공정에서 충전물, 인가전압, 가스 조성 및 전압극성이 분해효율 및 전력전달에 미치는 영향, 화학공학, 40(1), 121-127.
- 문승일 (2003) VOCs 제거에 따른 플라즈마/촉매 시너지효과에 관한 연구, 대한환경공학학회지, 25(7), 810-815.
- 박정욱, 최금찬, 김현하, Atsushi Ogata, Shigeru Futamura (2005) 저온플라즈마 반응기의 형태에 따른 스타이렌 분해 특성에 관한 연구, 대한환경공학학회지, 27(2), 215-223.
- 부문자, 봉춘근, 김신도 (1997) 연면방전 플라즈마를 이용한 톨루엔 처리에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 13(4), 297-305.
- 정재우, 이용환, 박경렬 (2002) 무성방전내에서 톨루엔 제거에 미치는 운전변수의 영향, 한국대기환경학회지, 18(3), 173-182.
- 한소영, 송영훈, 차민석, 김석준, 최경일, 신동준 (2002) 촉매가 충전된 플라즈마 반응기에서의 Toluene 제거 특성, 한국대기환경학회지, 18(1), 51-58.
- Hayashi, N., H. Saganuma, M. Kamatani, S. Satoh, and C. Yamabe (2001) Treatment of volatile organic compound by positive streamer corona using a series gap, Jpn. J. Appl. Phys., 40, 6104-6108.
- Kim, H.H. (2004a) Nonthermal plasma processing for air pollution control: A historical review, current issues, and future prospects, Plasma Processes and Polymers, 1, 91-110.
- Kim, H.H., S.M. Oh, A. Ogata, and S. Futamura (2004b)



- Decomposition of benzene using Ag/TiO<sub>2</sub> packed plasma-driven catalyst reactor: influence of electrode configuration and Ag-loading amount, *Catal. Lett.*, 96(3-4), 189-194.
- Kim, H.H., H. Kobara, A. Ogata, and S. Futamura (2005a) Comparative assessment of different nonthermal plasma reactors on energy efficiency and aerosol formation from the decomposition of gas-phase benzene, *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, 41, 206-214.
- Kim, H.H., A. Ogata, and S. Futamura (2005b) Atmospheric plasma-driven catalysis for the low temperature decomposition of dilute aromatic compounds, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, 1292-1300.
- Kim, H.H., S.M. Oh, A. Ogata, and S. Futamura (2005c) Decomposition of gas-phase benzene using plasma-driven catalyst reactor: Complete oxidation of adsorbed benzene using oxygen plasma, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 8(2), 226-233.
- Kim, H.H., S.M. Oh, A. Ogata, and S. Futamura (2005d) Decomposition of gas-phase benzene using plasma-driven catalyst (PDC) reactor packed with Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, 56, 213-220.
- Koutsospyros, A., S.M. Yin, C. Christodoulatos, and K. Becker (2004) Destruction of hydrocarbons in non-thermal, ambient-pressure, capillary discharge plasmas, *Int. J. Mass Spectrom.*, 233, 305-315.
- Nunez C.M., G.H. Ramsey, W.H. Ponder, J.H. Abbott, L.E. Hamel, and P.H. Kariher (1993) Corona destruction: An innovative control technology for VOCs and air toxics, *J. Air & Waste Manag. Assoc.*, 43, 242-247.
- Ogata, A., D. Ito, K. Mizuno, S. Kushiya, A. Gal, and T. Yamamoto (2002) Effect of coexisting components on aromatic decomposition in a packed-bed plasma reactor, *Appl. Catal. A: General*, 236, 9-15.
- Pengyi, Z., L. Fuyan, Y. Gang, C. Qing, and Z. Wanpeng (2003) A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 156, 189-194.
- Tonkyn, R.G., S.E. Barlow, and T.M. Orlando (1996) Destruction of carbon tetrachloride in a dielectric barrier/packed-bed corona reactor, *J. Appl. Phys.* 80(9), 4877-4886.
- Wang, W., L.W. Chiang, and Y. Ku (2003) Decomposition of benzene in air streams by UV/TiO<sub>2</sub> process, *J. Hazard. Mat.*, B101, 133-146.
- White, H.J. (1977) Electrostatic precipitation of fly ash. Precipitator equipment, precipitator case histories, *J. Air Pollution Control Asso.*, 27, 308-318.
- Yamamoto, T., K. Ramanathan, P.A. Lawless, D.S. Ensor, J.R. Newsome, N. Plaks, and G.H. Ramsey (1992) Control of volatile organic compounds by an ac energized ferroelectric pellet reactor and a pulsed corona reactor, *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, 28(3), 528-534.