

유도가열 시스템을 이용한 Ni계 촉매의 톨루엔 산화 반응 특성 연구

이예환* · 김성철** · 김성수**,†

*경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, **경기대학교 환경에너지공학과
(2021년 9월 29일 접수, 2021년 10월 27일 수정, 2021년 10월 28일 채택)

A Study on Toluene Oxidation Reaction Characteristics of Ni-Based Catalyst in Induction Heating System

Ye Hwan Lee*, Sung Chul Kim** and Sung Su Kim**,†

*Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

**Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received September 29, 2021; Revised October 27, 2021; Accepted October 220, 2021)

초 록

휘발성유기화합물을 제거하기 위한 기존 촉매 시스템의 문제를 해결하고자 유도가열 촉매 시스템에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 3종류의 Ni계 상용촉매를 적용하였으며, 촉매 부피, 조성, 열처리 분위기, 코일 내 위치를 포함한 유도가열 반응 특성을 조사하였다. 촉매의 조성 및 부피는 유도가열 시스템에 의한 발열 및 톨루엔 산화 성능에 영향을 미쳤다. 특히 철이 첨가된 촉매는 99% 이상의 Ni로 구성된 촉매에 비해 높은 발열을 나타내었으나 낮은 톨루엔 산화 성능을 나타내었다. 또한 Ni계 촉매의 열처리에 있어 공기 분위기는 촉매의 성능을 급격히 저하시킨다. 유도가열 시스템에서 촉매는 코일 내 중심에 위치하는 것이 최적 조건으로 나타났다. 연구를 통해 도출한 최적의 조건에서 촉매를 7회 반복 실험하였으며, 유사한 성능을 확인하였다.

Abstract

Research on induction heating catalyst system was conducted to solve problems of the existing catalyst system for removing volatile organic compounds. In the present study, three types of Ni-based commercial catalysts were employed, and induction heating reaction characteristics including the catalyst volume, composition, heat treatment atmosphere, and position in the coil were investigated. The composition and volume of the catalyst affected the exothermic and toluene oxidation performance in the induction heating system. In particular, the Fe-added catalyst showed high exothermic performance compared to that of other catalysts consisting of more than 99% Ni, but had low toluene oxidation performance. In addition, the heat treatment in an air atmosphere of the Ni-based catalyst drastically reduced the performance. In the induction heating system, the optimal condition for the catalyst was to be located in the center of the coil. The catalyst showed similar activities among seven repeated experiments under the optimal condition derived from this work.

Keywords: Induction heating, Ni-based catalyst, Toluene oxidation, Reaction characteristic

1. 서 론

휘발성유기화합물(VOCs; Volatile Organic Compounds)는 대기압에서 끓는점이 250 °C 미만인 유기화합물을 나타내며, 인체 유입 시 암, 백혈병, 두통, 평형 장애 등 심각한 피해를 야기한다[1,2]. 또한 오존 및 광화학 스모그를 유발한다고 알려져 있으며, 현대사회의 큰 문제로 대두되고 있는 미세먼지의 전구물질이다[3,4]. 최근 다른 전구물질

인 질소산화물 및 황산화물과 달리 배출량이 증가하고 있는 추세를 나타내고 있어 휘발성유기화합물에 대한 규제가 강화되고 있다[5]. 휘발성유기화합물은 다양한 산업현장에서 발생하며 높은 휘발성으로 인해 대기로 배출되며, 특히 영세한 소규모 사업장의 경우 간헐적으로 휘발성유기화합물이 배출되기 때문에 강화된 규제를 만족시킬 수 있는 경제적인 기술이 없어 이를 위한 기술 개발이 시급하다.

휘발성유기화합물을 저감하기 위한 방법으로 연소(열산화)[6], 흡수[7,8], 흡착[9-11], 바이오필터레이션[12], 촉매 산화[13,14] 등이 있으며, 일반적으로 연소, 흡착, 촉매 산화법이 많이 이용되고 있다. 연소법은 휘발성유기화합물을 고온에서 산화시키는 기술로서 유지관리가 용이하고 장기간 사용할 수 있다는 장점이 있으나, 운전 비용이 높고 고온 산화에 따라 질소산화물이 발생할 수 있다. 흡착법은 운전 및 유

† Corresponding Author: Kyonggi University
Department of Environmental Energy Engineering, Suwon 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9741 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

지관리 비용이 낮지만 온도와 습도의 영향을 크게 받으며 폐흡착제라는 2차 폐기물이 발생한다. 촉매 산화법은 연소에 비해 낮은 온도에서 운전되며 휘발성유기화합물을 무해한 물질로 전환한다는 장점이 있으나, 200-400 °C에서 운전됨에 따라 운전비용이 흡착법에 비해 높고 온도 조절이 어렵기 때문에 이를 해결할 수 있는 새로운 시스템 적용이 필요하다.

최근 열전달, 열복사 등의 가열방식이 아닌 유도가열 원리를 이용한 촉매 시스템 연구가 발표되고 있다[15-18]. 유도가열이란 전자기 유도를 이용해 금속물체를 가열하는 방법으로, 유도가열의 피가열체는 전자유도작용에 의해 유도 전류가 흐르게 되며, 와전류 손실 및 히스테리시스 손실이 발생함에 따라 가열된다[15]. 유도가열 기술은 높은 에너지 효율을 나타내며 빠르고 세밀한 온도 조절이 가능하기 때문에 금속의 합금 및 용해, 주방기 등에 적용되고 있다[16]. 유도가열에 사용되는 피가열체는 전류가 흐르기 위한 도체 물질로 구성되어야 하며 대표적인 물질로 니켈, 코발트, 철, 구리 등이 있다. 이러한 물질은 피가열체 뿐만 아니라 촉매로서 역할을 할 수 있기 때문에 최근 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Varsano 등[17]은 유도가열 방식을 이용한 건식메탄개질에 대한 연구를 수행하였으며, 4분 이내 865 °C까지 승온이 가능하며 열손실을 방지한다고 보고하였다. Bordet 등[18]은 CO₂ hydrogenation 촉매 연구를 수행하였으며, 간헐적인 CO₂ 회수 및 에너지 저장이 가능하다고 보고하였다. 이처럼 유도가열 방식의 촉매 시스템은 높은 에너지효율과 빠른 승온 특성을 이용한 간헐적 운전이 가능하다.

휘발성유기화합물을 산화시키기 위한 촉매는 귀금속 또는 비귀금속 물질을 활성금속으로 사용한다. 귀금속 물질은 높은 산화 성능을 나타내지만 상대적으로 고가이며, 염화물과 황화합물에 의한 피독이 발생할 수 있다. 반면 비귀금속 물질, 특히 전이금속과 그 산화물은 상대적으로 피독에 내성이 있으며 저렴하다. 그 중 니켈 및 니켈산화물은 휘발성유기화합물 산화에 효과적이다. Xie 등[19]은 MnOx에 니켈을 첨가하였을 때 프로판 산화 성능이 증진된다고 보고하였으며, Solsona 등[20]은 Ni 부위의 높은 환원성과 Ni-O의 낮은 결합력이 높은 프로판 산화 성능에 영향을 미친다고 보고하였다. 또한 Ni은 유도 가열에 적용할 수 있는 물질이기 때문에 유도가열을 통한 Ni 기반 촉매의 VOCs 산화 연구가 요구된다.

본 연구에서는 유도가열 시스템 내 Ni계 촉매의 발열 및 톨루엔 산화 반응 특성을 조사하였다. Ni이 주성분인 3종의 상용촉매를 이용하여 촉매 성분에 따른 발열 및 톨루엔 산화 성능을 확인하고 영향인자를 도출하고자 하였다. 또한 다양한 분위기에서 열처리, 코일 내 촉매 위치의 영향을 확인하였다. 마지막으로 간헐적 운전에서 촉매 성능 변화를 확인하기 위해 반복 실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 장치

본 연구에서 사용된 촉매는 E사의 상용 촉매로써 Ni을 주성분으로 하며 첨가제 종류에 따라 상이한 3종을 준비하였다. 실험 장치는 크게 가스 주입부, 반응기, 분석부로 구성되어 있다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며, 반응기 내경 26 mm, 높이 650 mm 인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위하여 석영솜을 사용하였다. 촉매층은 코일 내에 위치하며 코일은 구리관이며 8번 회전하였다. 후단에 나오는 톨루엔의 농도를 측정하기 위하여 검지관을 사용하였으며, 촉매층 전후단의 농도를 측정하여 식(1)을 통해 전환율

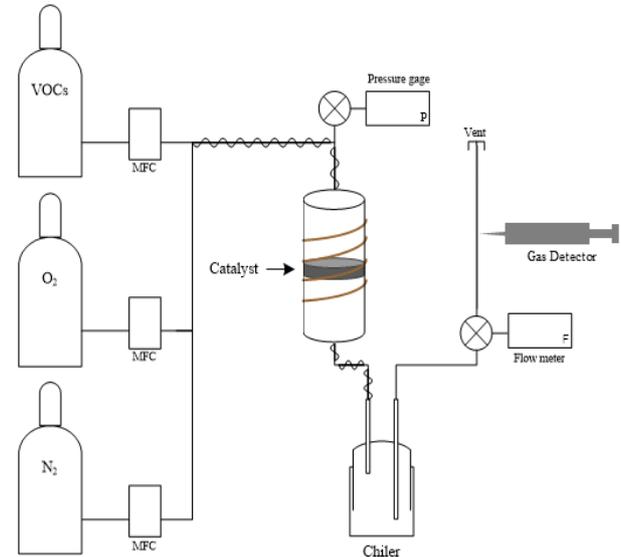


Figure 1. Schematic diagram of experimental equipment.

을 계산하였다. 촉매의 발열온도는 적외선 온도계를 이용하여 측정하였다. 실험 장치의 전체적인 개략도를 Figure 1에 나타내었다.

Removal efficiency of toluene (%)

$$= (C_7H_{8in} - C_7H_{8out}) / C_7H_{8in} \times 100 \quad (1)$$

2.2. 활성 평가 및 표면 특성 분석

실험 전에 촉매를 900 °C에서 각각 30% H₂/N₂, N₂, air를 이용하여 1시간 동안 열처리 하였다. 유도가열 반응기는 12 V 조건에서 작동되었으며, 유입가스의 총 유량은 500 mL/min이며 가스의 조성은 톨루엔 100ppm, 산소 21%, N₂ balance(부피비)로 조절하였다. 코일 내 촉매 위치에 따른 발열 및 산화 성능을 확인하기 위해 코일(높이 4.8 cm) 위부터 1.2 cm 간격으로 촉매를 위치시켰다. 촉매의 표면 특성을 분석하기 위해 시료를 carbon tape에 고정하여 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, 모델명 : JEOL Model JSM-6500F) 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유도가열의 반응 특성

유도가열 방식의 촉매 시스템에 적용하기 위하여 Ni 기반의 상용 촉매 3종을 준비하였다. ELNi-A, ELNi-B 촉매는 99% 이상의 Ni로 구성되어 있으며, 3 g의 디스크 형태이다. ELNi-C는 유도가열 시스템에 많이 사용되는 Fe가 20% 포함된 촉매로써 Fe의 영향을 확인하고자 선정하였다. 3종의 발열 및 톨루엔 산화 성능을 비교하고자 유도가열 반응기 내에서 활성실험을 수행하였다. 실험 결과를 Figure 2에 나타내었으며, 발열 성능은 ELNi-A 140 °C, ELNi-B 265 °C, ELNi-C 291 °C로 측정되었다. Bordet 등[18]은 Fe의 유도가열 시 발열 성능을 증진시킬 수 있다고 보고하였으며, 이에 따라 Fe이 포함된 촉매의 발열 성능이 가장 높게 나타난 것으로 판단된다. 반면 톨루엔 산화 성능은 ELNi-A 1%, ELNi-B 70%, ELNi-C 30%로 나타났으며 발열 성능과는 다른 경향을 나타내었다. ELNi-A의 온도는 140 °C로써 톨루엔을 산화시키기에 낮은 온도인 것으로 보이며, ELNi-C는 ELNi-B에 비해 온

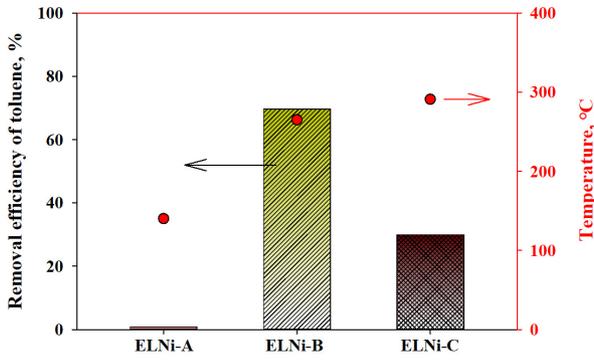


Figure 2. Removal efficiency of toluene and temperature over ELNi-A, ELNi-B and ELNi-C.

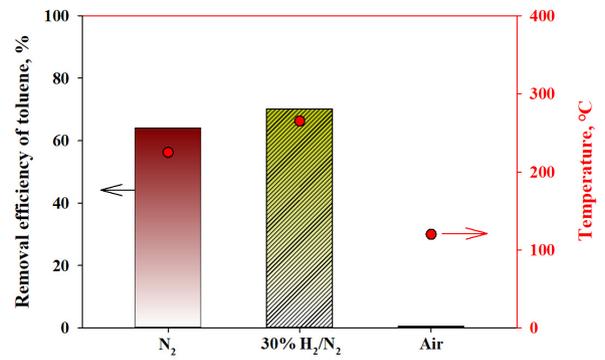


Figure 4. Removal efficiency of toluene and temperature over ELNi-B heat treated under various conditions.

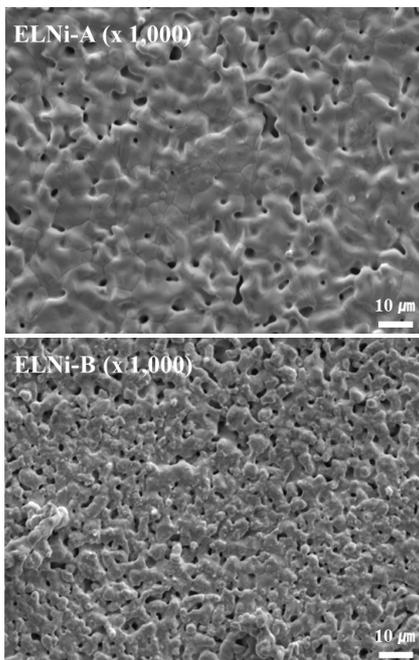


Figure 3. SEM images of ELNi-A and ELNi-B.

도는 높지만 Fe 첨가에 따른 Ni 함량 저하로 활성점이 감소된 것으로 판단된다. 이러한 현상은 유도가열 촉매 시스템에서 촉매의 발열 성능뿐만 아니라 촉매로서의 역할도 중요함을 의미한다. ELNi-A와 ELNi-B의 발열 성능 차이는 약 120 °C 정도로 나타났으며 이는 유도가열 특성 중 와전류 손실에 영향인 것으로 판단된다. 와전류 손실은 부피에 비례관계이며 와전류 손실이 높을수록 발열 성능이 높게 나타난다. ELNi-A와 ELNi-B 촉매 모두 3 g으로 무게는 같으나 부피는 차이를 나타내었다. 부피가 다른 이유를 확인하기 위해 SEM 분석을 수행하였으며, Figure 3에 나타내었다. ELNi-A의 경우 ELNi-B에 비해 표면입자의 접합, 즉 고온 열처리에 의한 극심한 소결현상이 나타났으며 이로 인해 부피가 감소된 것으로 판단된다. 소결현상은 촉매의 활성점을 감소시키며, 다공성 촉매의 기공을 막아 촉매 성능을 저하시킬 수 있을 뿐만 아니라 부피 감소로 인한 발열 성능에 영향을 미치므로 소결을 제어하는 것이 매우 중요하다.

다양한 분위기 조건에서 열처리를 수행함에 따른 촉매의 반응 특성 변화를 확인하기 위해 N₂, 30% H₂/N₂, air 분위기에서 ELNi-B를 열처리하였으며, 발열 및 톨루엔 산화 성능을 평가하였다. N₂와 30%

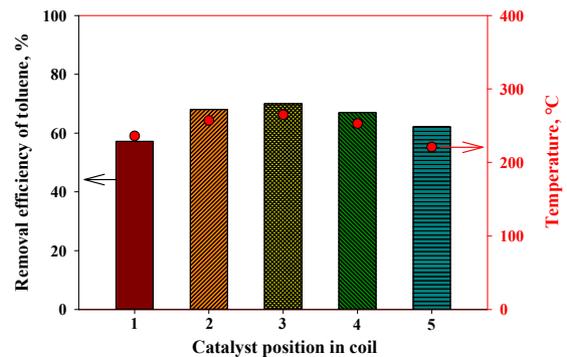


Figure 5. Removal efficiency of toluene and temperature over ELNi-B under various position in coil(1: high, 2: high-intermediate, 3: intermediate, 4:low-intermediate, 5: low).

H₂/N₂ 조건에서 열처리를 수행한 촉매의 발열 및 톨루엔 산화 성능에는 큰 차이가 나타나지 않았지만 air를 이용하여 열처리한 촉매의 발열 및 산화 성능은 저하됨을 확인하였다. Bhanuchandar 등[21]은 400 °C에서 Ni를 산화시켰을 때 히스테리시스 손실이 저하된다고 보고하였다. 히스테리시스 손실은 와전류 손실과 함께 유도가열 기술에 있어 피가열체가 발열되는 인자로서 본 연구에서도 air 분위기의 열처리에 따라 촉매의 히스테리시스 손실이 저하된 것으로 사료된다.

전류가 흐르는 코일로 인한 자기장에 의해 촉매(피가열체) 내 유도전류가 흐르게 되며 유도전류 세기에 따라 유도가열 성능이 증진될 수 있다[17]. 유도전류의 세기는 촉매의 수직방향으로 통과하는 자기장의 세기에 따라 변할 수 있기 때문에 코일 내 충전 위치에 따른 촉매의 발열 및 톨루엔 산화 특성을 확인하기 위하여 실험을 수행하였다. 실험 결과 코일 중심에 촉매가 위치할 때 가장 높은 발열온도 및 톨루엔 산화 성능을 나타내었으며 중심에서 멀어짐에 따라 발열 및 산화 특성이 저하됨을 확인하였다.

소규모 사업장의 휘발성유기화합물 배출량은 작업 시간에 따라 변동되는 특성이 있기 때문에 기동/정지가 용이해야 한다. 유도가열 촉매 시스템은 빠른 가열 및 높은 에너지 효율 등의 장점이 있어 휘발성 유기화합물 저감을 위한 간헐적 운전이 용이하다. 본 연구에서는 간헐적 운전이 따른 촉매의 성능 변화를 확인하기 위해 30분 주기의 on/off 실험을 수행하였다. ELNi-B 촉매를 이용하여 총 7회 반복 운전 실험을 수행하였을 때 촉매의 발열 및 산화 성능의 차이는 미미하였으며, 간헐적 운전이 가능함을 확인하였다.

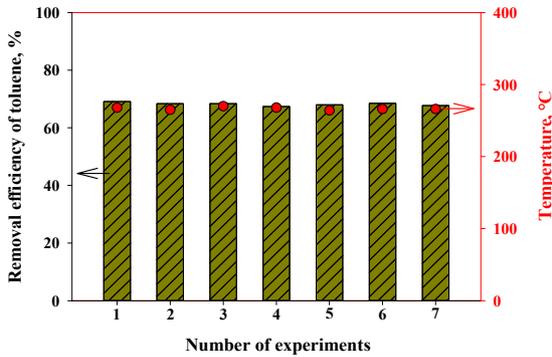


Figure 6. Removal efficiency of toluene and temperature over ELNi-B under repeat experiment.

4. 결 론

본 연구에서는 유도가열 시스템 내 Ni계 촉매의 발열 및 톨루엔 산화 반응 특성 연구를 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

Ni계 촉매는 유도가열에 의해 발열되며, 톨루엔 산화가 가능한 것을 확인하였다. 발열 성능에 있어서 Fe 첨가 시 발열 성능이 증진되었지만 톨루엔 산화 성능은 감소하였다. Ni이 99% 이상 구성된 샘플의 경우 소결현상에 의해 부피 차이가 있었으며, 부피가 작은 ELNi-A 샘플의 발열 온도가 낮고 이에 따라 톨루엔 산화 성능이 매우 낮게 나타났다. 유도가열 촉매 시스템에 있어서 촉매의 발열뿐만 아니라 촉매 자체의 활성을 함께 고려해야 한다.

다양한 분위기에서 촉매 전처리를 수행하였으며, 발열 및 톨루엔 산화 성능을 확인하였다. N₂와 30% H₂/N₂를 이용한 촉매의 경우 발열 및 톨루엔 산화 성능에 차이는 크지 않았지만 air를 이용한 전처리 촉매의 발열 및 톨루엔 산화 성능은 매우 낮게 나타났다. Ni이 산화됨에 따라 히스테리시스 손실이 저하되어 발열 온도가 낮아지고 이에 따라 톨루엔 산화 성능도 저하된 것으로 판단된다.

유도가열을 발생시키기 위한 코일 내 촉매 위치에 따른 발열 성능 및 톨루엔 산화성능을 확인하였다. 유도전류가 흐르기 위해서 코일 자기장에 수직으로 촉매가 존재해야 하며, 이에 따라 코일 중심부에 위치한 촉매의 발열 및 톨루엔 산화 성능이 가장 우수함을 확인하였다. 또한 최적화된 조건에서 유도가열 시스템 on/off를 통해 촉매의 내구성을 확인하였을 때 7회까지 발열 및 톨루엔 산화성능이 유지되는 것을 확인하였다. 본 연구는 유도가열 촉매 시스템이라는 새로운 기술의 반응 특성을 조사한 것으로써 기초 연구 자료로 활용될 것으로 기대된다.

Acknowledgment

본 연구는 경기녹색환경지원센터(2021년도 연구개발사업)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Pattison, and Z. Hao, Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources, *Chem. Rev.*, **119**, 4471-4568 (2019).

2. S. Ojala, S. Pitkääho, T. Laitinen, N. N. Koivikko, R. Brahmī, J. Gaálová, L. Matejova, A. Kucherov, S. Päivärinta, C. Hirschmann, T. Nevanperä, M. Riihimäki, M. Pirilä and R. L. Keiski, Catalysis in VOC Abatement, *Top. Catal.*, **54**, 1224-1256 (2011).
3. M. Amann and M. Lutz, The revision of the air quality legislation in the European Union related to ground-level ozone, *J. Hazard. Mater.*, **78**, 41-62 (2000).
4. R.-J. Huang, Y. Zhang, C. Bozzetti, K.-F. Ho, J.-J. Cao, Y. Han, K.R. Daellenbach, J.G. Slowik, S.M. Platt, and F. Canonaco, High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in china., *Nature*, **514**, 218-222 (2014).
5. Y. Kim, D. Y. Kim, M. Jung, M. I. Kim and Y. Lee, The Preparation of TiO₂ Coated Activated Carbon Pellets Driven by LED and Removal Characteristics of VOCs, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 314-319 (2013).
6. A. S. K. Warahena and Y. K. Chuah, Energy Recovery Efficiency and Cost Analysis of VOC Thermal Oxidation Pollution Control Technology, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6101-6105 (2009).
7. F. Heymes, P. M. Demoustier, F. Charbit, J. L. Fanlo, and P. Moulin, A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene, *Chem. Eng. J.*, **115**, 225-231 (2006).
8. F. Heymes, P. M. Demoustier, F. Charbit, J. L. Fanlo, and P. Moulin, Treatment of gas containing hydrophobic VOCs by a hybrid absorption-pervaporation process: The case of toluene, *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 2576-2589 (2007).
9. S. W. Kang, B. H. Min, and S. S. Suh, A study on cleaning process for benzene recovery in activated carbon bed, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **19**, 108-116 (2002).
10. K. Zhou, W. Ma, Z. Zeng, X. Ma, X. Xu, Y. Guo, H. Li and L. Li, Experimental and DFT study on the adsorption of VOCs on activated carbon/metal oxides composites, *Chem. Eng. J.*, **372**, 1122-1133 (2019).
11. Y. Jang, S. M. Lee, H. Yang and S. S. Kim, A Study on the Application of Adsorption Function in Metal Filter for the Removal of VOCs in Underground Facilities, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 633-638 (2019).
12. T. P. Kumar, M. Rahul, and B. Chandrajit, Biofiltration of volatile organic compounds (VOCs) - An overview, *Res. J. Chem. Sci.*, **1**, 83-92 (2011).
13. H. Wang, W. Yang, P. Tian, J. Zhou, R. Tang, and S. Wu, A highly active and anti-coking Pd-Pt/SiO₂ catalyst for catalytic combustion of toluene at low temperature, *Appl. Catal. A*, **529**, 60-67 (2017).
14. M. S. Kamal, S. A. Razzak and M. M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, *Atmos. Environ.*, **140**, 117-134 (2016).
15. P. M. Mortensen, J. S. Engbæk, S. B. Vendelbo, M. F. Hansen and M. Østberg, Direct Hysteresis Heating of Catalytically Active Ni-Co Nanoparticles as Steam Reforming Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 14006-14013 (2017).
16. L. Lu, S. Zhang, J. Xu, H. He and X. Zhao, Numerical study of titanium melting by high frequency inductive heating, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **108**, 2021-2028 (2017).
17. F. Varsano, M. Bellusci, A. L. Barbera, M. Petrecca, M. Albino and C. Sangregorio, Dry reforming of methane powered by magnetic induction, *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 21037-21044 (2019).
18. A. Bordet, L. Lacroix, P. Fazzini, J. Carrey, K. Soullantica and B. Chaudret, Magnetically Induced Continuous CO₂ Hydrogenation

- Using Composite Iron Carbide Nanoparticles of Exceptionally High Heating Power, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 15894-15898 (2016).
19. Y. Xie, Y. Guo, Y. Guo, L. Wang, W. Zhan, Y. Wang, X. Gong and Guanzhong Lu, A highly effective Ni-modified MnOx catalyst for total oxidation of propane: the promotional role of nickel oxide, *RSC Adv.*, **6**, 50228-50237 (2016).
20. B. Solsona, T. Garcia, E. Aylón, A. M. Dejoz, I. Vázquez, S. Agouram, T. E. Davies and S. H. Taylor, Promoting the activity and selectivity of high surface area Ni-Ce-O mixed oxides by gold deposition for VOC catalytic combustion, *Chem. Eng. J.*, **175**, 271-278 (2011).
21. S. Bhanuchandar, G. Vinothkumar, P. Arunkumar, M. Sribalaji, A. K. Keshri and K. S. Babu, Controlled growth of Ni/NiO composite

nanoparticles and its influence on exchange anisotropy and spin glass features, *J. Alloys Compd.*, **780**, 256-265 (2019).

Authors

- Ye Hwan Lee; M.Sc., Doctor's Course, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Gyeonggi-do, 16227, Korea; yh_lee@kyonggi.ac.kr
- Sung Chul Kim; Ph.D., Assistant Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; kmac40@kyonggi.ac.kr
- Sung Su Kim; Ph.D., Associate Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; sskim@kyonggi.ac.kr