

촉매-플라즈마 반응 시스템을 이용한 아이소프로필 알코올 산화

조진오 · 목영선[†]

제주대학교 생명화학공학과
(2014년 7월 23일 접수, 2014년 7월 25일 심사, 2014년 7월 30일 채택)

Oxidation of Isopropyl Alcohol in Air by a Catalytic Plasma Reactor System

Jin Oh Jo and Young Sun Mok[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea
(Received July 23, 2014; Revised July 25, 2014; Accepted July 30, 2014)

초 록

본 연구에서는 휘발성유기화합물의 일종인 아이소프로필 알코올(IPA) 산화에 촉매-플라즈마 반응 시스템을 이용하였다. α -Al₂O₃로 이루어진 다공성 세라믹에 산화구리를 0.5% (w/w) 담지하여 촉매로 사용하였으며, 촉매상에 직접 플라즈마를 생성시켜 표면이 바로 플라즈마에 노출되도록 하였다. 촉매-플라즈마 공정의 특성을 파악하기 위하여 방전전압 및 온도 변화에 따른 IPA 및 분해부산물의 농도를 측정하였다. 촉매-플라즈마 반응기를 단열시키지 않았을 경우, 전압 17 kV (방전전력 : 28 W)에서 반응기 온도가 120 °C까지 증가하였으며, 유량 1 L min⁻¹ (산소 : 10% (v/v); IPA : 1000 ppm) 조건에서 IPA가 모두 제거되었다. 그러나 120 °C 이하의 온도에서는 바람직한 생성물인 이산화탄소 이외에도 아세톤, 포름알데하이드, 일산화탄소와 같은 유해 분해 부산물이 생성되었다. 반면 촉매-플라즈마 반응기 외부를 단열했을 때는 같은 조건에서 반응기 내부 온도가 265 °C까지 증가하였으며, IPA가 대부분 이산화탄소로 산화되었다. 다공성 세라믹에 산화구리를 담지하지 않았을 때는 촉매-플라즈마 반응기를 단열해도 이산화탄소와 일산화탄소가 유사한 비율로 생성되었다. 한편, 플라즈마를 생성시키지 않고 촉매만 단독으로 사용했을 때는(반응온도 : 265 °C), 분해된 IPA의 70% 이상이 또 다른 휘발성유기화합물인 아세톤으로 전환되었으며, 이를 통해 촉매 단독공정보다 촉매-플라즈마 복합 공정이 IPA 산화에 더 효과적임을 알 수 있었다.

Abstract

A catalytic plasma reactor was employed for the oxidation of isopropyl alcohol (IPA) classified as a volatile organic compound (VOC). Copper oxide (Cu : 0.5% (w/w)) supported on a multichannel porous ceramic consisting of α -Al₂O₃ was used as a catalyst, which was directly exposed to the plasma created in it. The effects of discharge voltage and reaction temperature on the concentrations of IPA and its byproducts were examined to understand the behavior of the catalytic plasma reactor. Without thermal insulation, the reactor temperature increased up to 120 °C at an applied voltage of 17 kV (discharge power : 28 W), and the IPA at a flow rate of 1 L min⁻¹ (O₂ : 10% (v/v); IPA : 1000 ppm) was completely removed. At temperatures below 120 °C, however, besides the desirable product CO₂, several unwanted byproducts such as acetone, formaldehyde and CO were also formed from IPA. On the other hand, when the reactor was thermally insulated, the plasma discharge increased the temperature up to 265 °C under the same condition and most of IPA was oxidized to CO₂. Without loading CuO on the ceramic support, the plasma discharge in the thermally insulated reactor produced nearly equal amounts of CO₂ and CO. On comparison, with the catalyst alone (temperature : 265 °C), more than 70% of the removed IPA was simply converted into another type of VOC (acetone), indicating that the catalyst assisted by the plasma is more effective in the oxidation of IPA than that of the catalyst-alone process.

Keywords: Isopropyl alcohol, Acetone, Catalyst, Plasma, Copper oxide

1. 서 론

휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 높은 증기

압으로 인해 상온 및 상압에서 쉽게 기화되는 물질로써 대기오염의 주요 원인 물질 중 하나이다. 알코올, 알케인 및 방향족 화합물 등의 VOCs는 직접 독성을 나타내거나, 2차 오염물질을 생성하여 직·간접적으로 인체 및 환경에 부정적인 영향을 미친다. 이에 따라 선진국에서는 대기오염을 줄이기 위해 강화된 환경기준을 설정하거나 새로운 환경규제와 정책을 만들고 있으며[1,2], VOCs를 저감시킬 수 있는 다양한 공기정화 기술들이 개발되고 있다[3-5]. VOCs의 일종인 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)은 화학 및 전자산업에서 용매

[†] Corresponding Author: Jeju National University,
Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju 690-756, Korea
Tel: +82-64-754-3682 e-mail: smokie@jeju.ac.kr

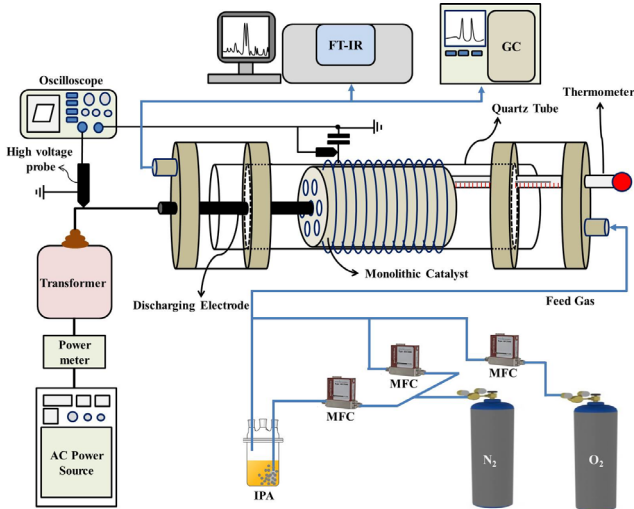


Figure 1. Schematic of the catalytic plasma reactor system for the removal of isopropyl alcohol.

및 세정제로 널리 사용되고 있는 물질이다. 특히, 디스크헤드와 레이저의 렌즈 광학 디스크 드라이브 및 액정디스플레이와 같은 전자 제품의 세정에 많이 사용되고 있는데, 작업자들이 IPA에 노출되면 두통, 우울증, 구토 등의 증상을 나타낸다[6,7].

일반적인 IPA 제거방법으로 습식 스크러버(scrubber)와 열산화 방법이 알려져 있으나[7], 흡수법은 단순히 오염물질을 기상에서 액상으로 전달하므로 2차적인 수질오염 문제를 야기하고, 750 °C 이상의 고온을 필요로 하는 열산화 방법은 높은 연료비용과 특수한 내열 소재를 사용해야 하는 문제점이 있다[3]. 그밖에 촉매 혹은 광촉매 공정, 저온 플라즈마 공정 및 플라즈마-촉매 하이브리드 시스템 등이 연구되고 있다[7-11]. 촉매산화 공정은 비교적 낮은 온도에서 VOCs를 산화시킬 수 있어 열산화 공정에 비해 적은 운전비용으로 유해가스를 처리할 수 있다[12]. VOCs를 분해하는 촉매로는 크게 귀금속 촉매와 금속산화물 촉매로 나눌 수 있다. 귀금속 촉매는 높은 활성을 가지고 있지만 고가이며 염소, 황, 물이 함유될 경우 피독에 의해 촉매활성이 크게 감소된다. 따라서 최근에는 활성이 다소 떨어지지만 가격이 저렴하고 VOCs를 제어하는데 특별한 주의가 요구되지 않는 금속산화물 촉매가 광범위하게 이용되고 있다[13-15].

일반적으로 금속산화물 촉매를 이용한 탄화수소 산화 반응의 속도 결정단계는 탄화수소를 산화시키는 금속산화물의 산화 환원 메커니즘과 밀접한 관련이 있다. 금속산화물 촉매 중 산화구리는 VOCs 분해에 대한 높은 활성 및 선택성을 보이는 것으로 알려져 있다[15]. Wang 등[16]에 따르면 산화구리가 유기화합물의 분해에 우수한 성능을 나타내기는 하지만, 반응온도를 300~500 °C로 유지해야 하며 유입가스를 예열시켜야 하는 문제점이 있고, 유기화합물이 부분 산화되어 에틸아세테이트, 에탄올 등 다른 형태의 유기화합물 및 유해 분해 부산물을 생성할 수 있다. 마이크로파 방전, 유전체 배리어 방전, 코로나 방전 등의 저온 플라즈마 공정도 VOCs 제거 연구에 이용되어 왔으며, 톨루엔, 에틸렌, 벤젠 등의 분해에 적용할 경우 제거 효율이 거의 100%에 이르는 것으로 보고되어 있다[2,5]. 플라즈마 상태의 고에너지 전자는 오염물질과 반응하여 직접적인 분해반응을 일으키기도 하고, 산소, 수분, 질소분자와 충돌하여 활성산화종, 자외선을 발생시켜 오염물질을 분해시키기도 한다. 저온 플라즈마 반응장치는 매우

간단하고 저렴한 비용으로 설치할 수 있으며 촉매 산화 반응에 비해 훨씬 낮은 온도에서 VOCs를 분해할 수 있는 장점이 있으나, 플라즈마 반응은 선택성이 낮아 다양한 분해 부산물을 발생시키는 문제점이 있다.

본 연구에서는 촉매와 플라즈마 공정 각각의 장점을 그대로 유지하면서 단점을 상호 보완하여 효과적으로 VOCs를 처리할 수 있는 촉매-플라즈마 복합 반응 시스템에 대해 다루었다. 촉매-플라즈마 공정에서는 유기화합물 제거 효율이 크게 향상될 뿐만 아니라, 산화반응의 촉진으로 이산화탄소 선택성이 크게 높아져 유해 부산물 발생이 최소화된다. Karupiah 등[6]은 플라즈마 단독 공정에 비해 이산화탄소 촉매를 결합한 경우 VOCs 제거효율이 크게 증가한다고 보고하였고, Sivachandiran 등[7]은 플라즈마 생성 영역 후단에 촉매를 직렬로 설치해도 제거효율이 약 10% 이상 상승하였다고 보고하였다. Roland 등[17]은 플라즈마와 촉매를 직렬로 배치할 때보다 촉매를 플라즈마 발생 영역 내에 둘 경우 제거효율 및 CO_x (CO + CO₂)로의 전환율이 향상된다고 보고하였다. 본 연구에 사용된 플라즈마 생성 방식은 유전체장벽방전(dielectric barrier discharge, DBD)이었으며, 촉매 표면이 플라즈마에 직접 노출될 수 있도록 촉매를 플라즈마 생성 영역에 설치하였다. VOCs 제거실험은 IPA를 대상으로 수행하였다. 촉매 지지체는 압력강하를 최소화시킬 수 있는 구조인 허니컴 형상의 다공성 α-Al₂O₃ 세라믹이었다. 이 지지체에 금속산화물의 일종인 산화구리를 담지하여 촉매로 사용하였다. 펠렛 형태의 지지체는 기체유량이 증가할 경우 압력강하에 의한 압력손실이 커진다[18,19]. 주요 운전변수는 반응온도, 방전전압, 반응기 단열여부였으며, 이들 운전변수가 IPA 제거 및 부산물 생성거동에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

Figure 1은 IPA를 분해하기 위한 촉매-플라즈마 반응 시스템의 개략도이다. 촉매 지지체는 α-Al₂O₃로 이루어진 허니컴 형상의 다공질 세라믹으로 Atech Innovations GmbH (Germany)에서 구입하였다. 이 촉매 지지체는 길이 130 mm, 지름 25.4 mm, 기공 크기 1.2 mm이며, 7개의 구멍(6 mm)이 단면에 균일하게 분포되어 있다. 산화구리를 지지체에 담지하기 위하여 습윤 함침법을 이용하였다[20]. 산화구리 농도가 Cu 함량 기준으로 0.5% (w/w)가 되도록 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O를 증류수에 용해한 후 다공질 세라믹 지지체에 함침시켰다. Cu(NO₃)₂가 함침된 다공질 세라믹을 110 °C에서 24 h 건조한 후, 600 °C에서 6 h 소성시켰다. 이와 같이 제조된 CuO/α-Al₂O₃ 촉매를 내경 26 mm, 외경 30 mm인 석영관 내에 설치하였다. 석영관 외벽은 알루미늄 박막으로 감싼 후 구리선을 감아 접지전극에 연결하였고, 촉매 중심의 구멍에는 6 mm 스테인레스 스틸 전극을 동축으로 삽입하여 고전압 전극으로 사용하였다. 고전압 전극에는 400 Hz 교류전원(최대전압 20 kV)이 연결되었다. 촉매-플라즈마 반응기에서 소비되는 방전전력 측정을 위해 오실로스코프(TDS 3032, Tektronix)와 1000 : 1 고전압 프로브(P6015, Tektronix)가 사용되었다. 촉매-플라즈마 반응기에 직렬 연결된 축전기(1.0 mF) 양단의 전압을 10 : 1 프로브(P6139A, Tektronix)를 이용하여 측정함으로써 전하량을 구하고, 이를 방전전압에 대해 도시한 Lissajous 선도로부터 방전전력을 계산하였다[21].

반응기로 주입되는 기체의 전체 유량은 1 L min⁻¹으로 하였으며, 유량조절기(AFC 500, Atovac, Korea)를 이용하여 산소 10%, 질소 90%가 되도록 하였다. IPA의 농도는 증기압과 유량조절기(AFC 500, Atovac, Korea)를 이용하여 1000 ppm으로 조절하였다. IPA가 담긴 병

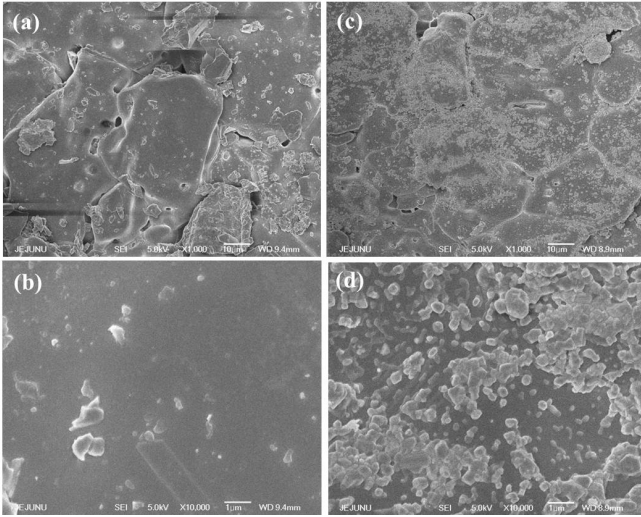


Figure 2. FE-SEM images of the catalyst taken before ((a)-(b)) and after loading copper oxide ((c)-(d)) at different magnifications.

을 항온수조(18 °C)에 넣어 일정한 증기압(28 mmHg)을 유지하도록 하였다. IPA가 담긴 병에는 산기관(diffuser)이 잠겨 있으며, 산기관을 통해 질소를 주입하면 IPA로 포화된 질소가 병 외부로 배출되고, 이를 질소 및 산소와 혼합하였다.

Figure 2는 전계방출 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM) (JEOL JSM-6700F, Japan)으로 촬영한 산화구리 담지 전후의 촉매 표면사진이다. 산화구리 담지 전에는 대체적으로 표면이 매끄러운 반면, 담지 후에는 미세한 산화구리 입자에 의해 표면이 거칠어진 것을 볼 수 있다. α - Al_2O_3 에 분포된 산화구리의 크기는 약 0.1~1 mm로 나타났다. 비표면적 분석기(Surface Area & Pore Size Analyzer, Autosorb-1-mp, USA)를 이용한 측정 결과, 산화구리 담지 전후의 비표면적은 각각 $1.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 과 $3.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로 산화구리 담지에 의해 비표면적이 2배 이상 증가되었음을 알 수 있었다.

플라즈마 방전 전압 및 단열 여부에 따른 촉매-플라즈마 반응기의 내부 온도 변화를 관찰하기 위하여, 최대 500 °C까지 측정 가능한 수은온도계를 촉매에 삽입하였다. IPA 및 분해 부산물 농도 측정에는 기체크로마토그래프(Bruker 450 GC)와 Fourier변환 적외선분광광도계(FTIR, Bruker IFS 66/S, Germany)가 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 3은 단열되지 않은 촉매-플라즈마 반응기 내부의 온도 변화를 방전전압 및 운전시간의 함수로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 방전전압이 15 kV일 때는 반응기 내부의 온도가 시간에 따라 약 60 °C까지 상승하였으며, 16 kV일 때는 약 96 °C 그리고 17 kV일 때는 약 120 °C까지 상승하였는데, 반응기 내부의 온도 상승은 전압의 증가에 따른 방전전력의 증가와 IPA 산화에 따른 발열 때문이다. Figure 3의 조건에서 측정된 방전전력은 Figure 4에 주어져 있으며, 방전전압이 15 kV일 때 약 1.5 W, 16 kV일 때 약 18 W, 그리고 17 kV일 때 약 28 W로 전압에 따라 방전전력이 급격히 증가하였다. 선행연구에서 살펴본 바와 같이[19,20], 전압을 증가시키면 따라 플라즈마 생성이 방사방향으로 전개되어 나가며 플라즈마 밀도가 높아지고 촉매 전체가 플라즈마에 노출된다. 전압이 15 kV였을 때는 허니컴 형상

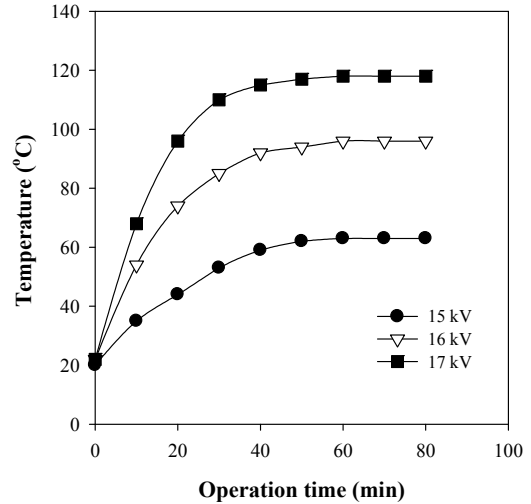


Figure 3. Dependence of the reactor temperature on the discharge voltage and elapsed time (no insulation).

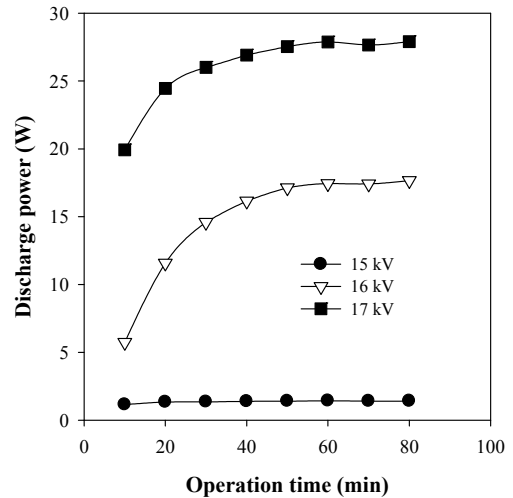


Figure 4. Variations of the discharge power measured at different discharge voltages.

의 다공질 세라믹 중심 구멍에서만 강하게 플라즈마가 생성되어 방전 전력이 낮았으나, 전압을 증가시키면 따라 다공질 세라믹 전체에 플라즈마가 생성되어 플라즈마가 차지하는 부피가 크게 증가되었고, 이에 따라 방전전력도 크게 증가되었다. 또한, 운전시간이 증가함에 따라 방전전력이 증가하는 현상이 발생하였는데, 이와 같은 현상은 플라즈마 반응기 내부의 온도상승에 의해 기체의 밀도가 낮아져 기체의 이온화 과정이 용이해졌기 때문으로 해석된다. 같은 기체 압력에서 온도가 증가하면 밀도가 낮아지므로 평균자유행정이 길어지고, 전자가 더 높은 에너지로 가속될 수 있으므로, 일반적으로 온도가 높을 때 방전전력이 증가하게 된다.

Figure 5는 IPA 농도와 분해 생성물의 하나인 아세톤의 농도를 방전전압 별로 나타낸 결과이다. 촉매-플라즈마 반응기는 단열되지 않은 상태였으며, 반응기 내부의 온도변화는 Figure 3과 같다. 플라즈마에 의한 IPA 분해거동 파악을 위해 산화구리가 담지되지 않은 다공질 세라믹을 사용하였다. 플라즈마 상태에서의 IPA 분해는 크게 두 가지 경로로 나누어 해석할 수 있다. 첫 번째는 산소 라디칼에 의한 IPA의

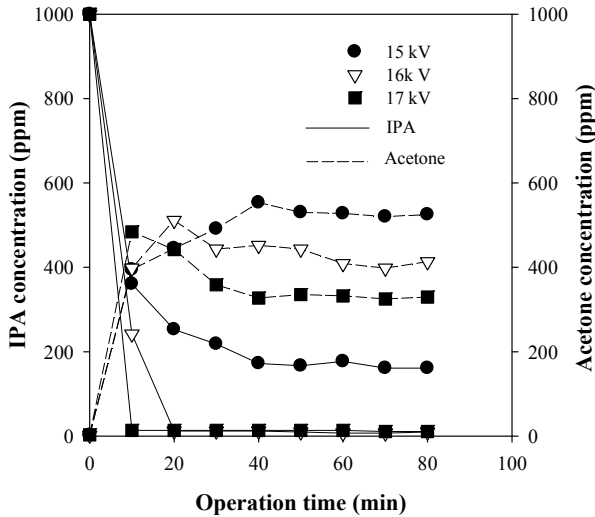


Figure 5. Effect of the discharge voltage on the concentrations of isopropyl alcohol and acetone (no insulation; catalyst : α -Al₂O₃).

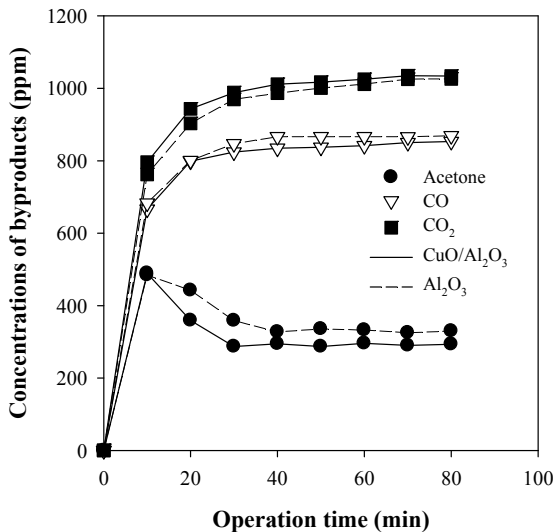
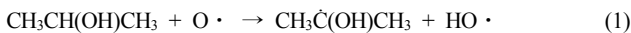


Figure 6. Comparison of the concentrations of acetone, CO and CO₂ between CuO/ α -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ (no insulation).

탈수소화 반응에 의해 아세톤이 생성되는 것이다. Jarrige와 Vervisch [11]에 따르면 IPA로부터 아세톤이 생성되는 반응은 다음과 같다.



두 번째는 IPA의 탄소-탄소 결합이 끊어진 다음, 분해된 분자 조각들이 일련의 산화반응을 통해 아세트알데하이드, 포름알데하이드 등의 중간 생성물을 거쳐 일산화탄소와 이산화탄소로 산화되는 경로이다. 하지만 탄소-탄소 결합이 해리되는 반응보다 산소 라디칼에 의한 아세톤 생성반응이 지배적이며, 실제로 아세톤은 IPA의 분해부산물

중 가장 안정적인 물질의 하나이다[7]. Jarrige와 Vervisch [11]는 IPA가 분해되면 약 55-75%가 아세톤으로 변환한다고 보고하였다. Figure 5와 같이 전압이 15 kV일 때는 반응시간 40 min에서 IPA가 약 830 ppm 감소하였으며, 아세톤이 약 560 ppm 생성되었다. 방전전압 16 kV에서는 반응시간 20 min만에 IPA가 완전히 제거되었으나, 다량의 아세톤이 부산물로 생성되었다. 전압이 17 kV일 때 반응시간 10 min만에 IPA가 완전히 분해되었고, 이때 아세톤의 농도가 480 ppm이었다. 반응시간이 경과함에 따라 아세톤의 농도가 점차 감소하여 반응시간 40 min 이후에 약 330 ppm이 되었다. 이 결과로 보아 상당량의 IPA가 우선 안정한 물질인 아세톤으로 전환되고, 전력을 증가시켜 플라즈마 밀도를 더욱 높이면 아세톤이 차츰 산화되어 일산화탄소와 이산화탄소로 전환된다고 해석할 수 있다. 문헌에 보고된 아세톤과 산소 라디칼의 반응속도상수는 $7.05 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 (\text{molecule s})^{-1}$ 으로 IPA와 산소 라디칼의 반응속도상수인 $6.64 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 (\text{molecule s})^{-1}$ 보다 100 배 가량 작으므로, 아세톤의 저감속도가 매우 느림을 알 수 있고[2], 반응 후에도 상당량의 아세톤이 잔존하는 현상을 설명할 수 있다. 즉, IPA는 적은 전기에너지로도 쉽게 분해되지만, 아세톤과 같이 화학적으로 안정한 부산물을 완전 산화되는 데에는 더 많은 에너지를 필요로 한다.

Figure 6은 산화구리가 담지된 경우(CuO/Al₂O₃)와 담지되지 않은 경우(Al₂O₃)의 IPA 주요 분해부산물인 아세톤, 일산화탄소 및 이산화탄소의 농도변화를 나타낸다. 촉매-플라즈마 반응기는 단열되지 않은 상태였으며, 방전 전압은 17 kV였다. Figure 3에 제시된 바와 같이 이 전압에서 반응기 내부 온도는 120 °C까지 증가하였다. IPA는 산화구리 담지 여부와 관계없이 반응시간 10 min에 100% 제거되었다. Figure 6와 같이 산화구리 담지 후 아세톤의 농도가 다소 감소하기는 하였으나 큰 차이가 없었으며, CO와 CO₂의 농도도 산화구리 담지 전후에 큰 차이를 나타내지 않았다. 촉매가 플라즈마에 노출되면 활성화 온도가 낮아지는 하나, Figure 6의 결과는 플라즈마 상태에서도 아세톤의 산화를 위한 산화구리의 활성화에는 더욱 높은 온도가 필요함을 나타낸다.

플라즈마 방전시 발생하는 열을 반응에 효과적으로 이용하기 위해서는 반응기를 단열시켜야 한다. 촉매-플라즈마 반응기를 단열시키면, 방전 중 유전자열에 의해 발생하는 열의 외부 누출이 차단되므로 온도가 단열전에 비해 크게 높아지며, 반응기의 온도를 더 증가시킨 상태에서 실험을 수행할 수 있다. Figure 7은 방전전압 17 kV에서 촉매-플라즈마 반응기 외부에 유리섬유로 단열하기 전후의 온도 변화를 시간의 함수로 나타낸 것이다. Figure 7에서 보는 바와 같이, 단열 전에는 반응기 온도가 점차적으로 증가하다가 40 min 이후에 약 120 °C로 안정화되나, 반응기 외부를 단열했을 경우 시간에 따라 온도가 더욱 가파르게 증가되어, 80 min 후 약 265 °C의 온도에 이르렀다.

Figure 8은 촉매-플라즈마 반응기를 단열했을 때 산화구리가 담지된 경우(CuO/Al₂O₃)와 담지되지 않은 경우(Al₂O₃)의 IPA 주요 분해부산물(아세톤, CO, CO₂) 측정 결과이다. 실험은 방전전압 17 kV에서 수행되었다. 반응기가 단열되지 않았을 때는 산화구리 담지 여부에 관계없이 IPA 분해부산물의 농도가 큰 차이를 보이지 않았으나 (Figure 6), 반응기를 단열했을 때는 Figure 8과 같이 산화구리 담지 여부에 따라 CO 및 CO₂의 농도가 큰 차이를 보였으며 아세톤이 거의 사라졌다. 산화구리를 담지하지 않았을 경우 IPA가 부분 산화되어 약 1200 ppm의 CO가 생성된 반면, 산화구리를 담지한 경우에는 반응기가 충분히 가열되지 않은 운전초기에 약 800 ppm의 CO가 생성되었으나, 40 min 이후 농도가 점차 감소하여 80 min에는 CO가 거의 사라

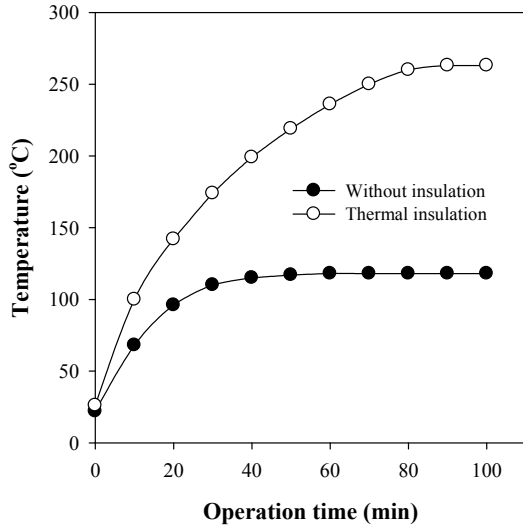


Figure 7. Temperature variations before and after the thermal insulation of the catalytic plasma reactor (discharge voltage : 17 kV).

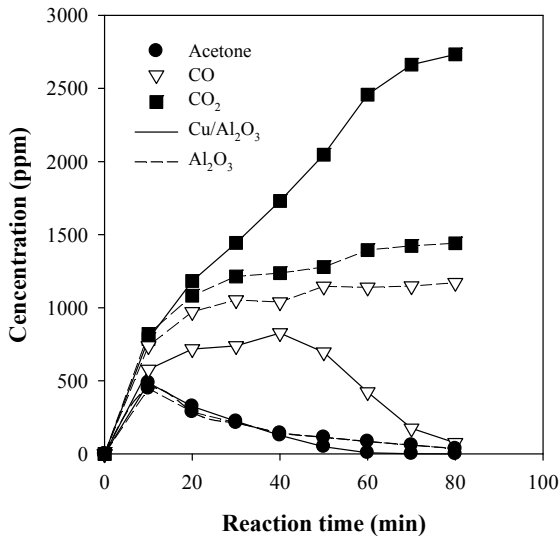


Figure 8. Comparison of the concentrations of acetone, CO and CO₂ between CuO/ α -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ (insulation).

진 대신 CO₂ 농도가 크게 증가하였다. 이 결과는 반응 40 min 이후에 산화구리의 촉매 활성이 나타났기 때문으로 해석된다. 반응 40 min에 측정된 반응기 내부 온도는 200 °C였으며, 산화구리 촉매의 경우 250 °C 이상에서 산소의 이동성이 증가하고 IPA 산화 활동도가 증가하여 촉매활성을 나타낸다고 보고한 Medina-Valtierra 등[8]의 결과와 어느 정도 일치한다.

Figure 9는 다양한 조건에서 IPA를 분해하여 얻어진 촉매-플라즈마 반응기 출구의 기체 크로마토그램이다. 기체 크로마토그램은 반응기가 정상상태에 도달한 80 min 후에 측정하였으며, 불꽃 이온화 검출기 (flame ionization detector, FID)를 사용하였다. 이 그림에서 (a)는 반응기를 단열하지 않았으며 CuO를 담지하지 않은 상태, (b)는 반응기를 단열하였으며 CuO를 담지하지 않은 상태, (c)는 반응기를 단열하였으며 CuO를 담지한 상태, (d)는 플라즈마를 생성시키지 않고 촉매 온도를 265 °C로 유지한 상태를 나타낸다. 플라즈마를 사용한

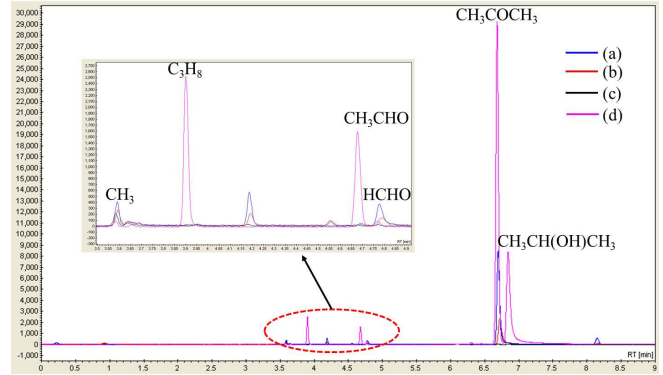


Figure 9. Gas chromatograms of the effluent obtained under various conditions (discharge voltage : 18 kV; elapsed time : 80 min). (a) α -Al₂O₃ with plasma and without thermal insulation, (b) α -Al₂O₃ with plasma and thermal insulation, (c) CuO/ α -Al₂O₃ with plasma and thermal insulation, and (d) CuO/ α -Al₂O₃ without plasma at 265 °C.

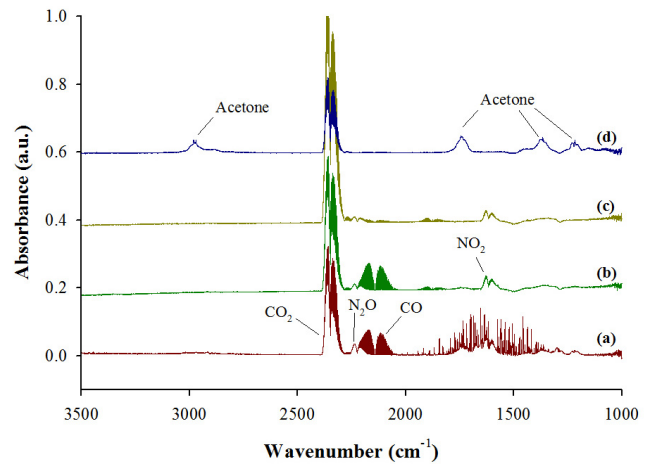


Figure 10. FTIR spectra obtained under the same conditions as in Figure 9.

(a)-(c)의 경우 방전전압은 17 kV였다. Figure 9에서 보는 바와 같이 반응기를 단열하지 않은 (a)에서 아세톤, 포름알데하이드, 메테인 등 탄화수소 피크가 높게 나타났다. 반응기를 단열한 (b)의 경우 플라즈마 생성에 의한 열로 인해 반응기 온도가 크게 높아졌으며 IPA 분해 부산물의 산화반응이 촉진되어 (a)에 비해 아세톤과 포름알데하이드 등의 부산물이 현저히 감소하였으나 여전히 미량의 아세톤이 남아있다. (c)에서는 탄화수소 분해부산물 피크가 검출되지 않았는데, 것으로 보아 IPA가 대부분 탄소산화물로 전환된 것으로 판단된다. (d)는 플라즈마 방전없이 촉매의 단독 성능을 조사한 것으로 IPA 분해효율이 (a)보다도 낮았으며, 아세톤 농도도 매우 높게 측정되었다. 또한 플라즈마를 이용한 경우에 발생되지 않았던 프로페인(C₃H₈)과 아세트알데하이드 피크가 나타났다. 이 결과로부터 촉매만 단독으로 사용할 경우 여러 분해 부산물이 생성되며, IPA의 완전산화를 위해서는 더욱 높은 온도가 요구된다는 것을 알 수 있다.

Figure 10은 Figure 9와 같은 조건에서 측정된 FTIR 스펙트럼이다. Figure 10과 같이 CuO를 담지하지 않은 (a)와 (b)에서는 CO가 발생하였지만, CuO를 담지한 (c)와 (d)에서는 CO가 거의 발생하지 않았다. 이것은 CuO의 촉매활성에 의해 IPA가 CO₂와 H₂O로 완전 산화되었

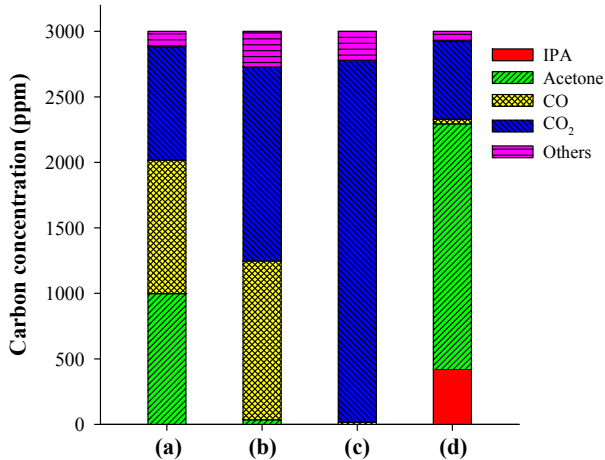


Figure 11. Carbon balance corresponding to Figures 9 and 10.

다는 것을 의미한다. Figure 11은 Figure 9와 Figure 10의 측정값을 종합하여 카본 밸런스를 분석한 결과이다. Figure 11과 같이 (a)의 경우 주요 부산물이 아세톤, CO, CO₂였으며, (b)에서 알 수 있듯이 반응기의 단열에 의해 아세톤이 크게 저감되고 CO와 CO₂가 유사한 비율로 생성되었다. 반응기를 단열하고 CuO를 담지한 (c)의 경우 분해된 IPA가 대부분 CO₂로 산화되었음을 알 수 있다. 촉매만 사용한 (d)에서는 IPA가 완전히 제거되지 않았으며, CO₂이외에도 다량의 아세톤이 주요 부산물로 발생하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 촉매-플라즈마 복합 공정에서의 IPA 분해특성을 조사하였다. 플라즈마 방전전압이 높을수록 방전전력 증가로 인해 IPA 분해효율이 급격히 증가하였으며, 16 kV 이상의 전압에서 1000 ppm의 IPA가 100% 제거되었다. IPA는 산소 라디칼과 반응하여 아세톤을 생성하거나, 탄소-탄소 결합이 해리된 후 일련의 산화 반응을 거쳐 아세트알데하이드, 포름알데하이드, CO, CO₂ 등의 부산물을 생성한다. 촉매-플라즈마 반응기를 단열하지 않았을 때는 CuO 촉매 담지 전후에 부산물 농도에 큰 변화가 없었으나, 반응기를 단열했을 때는 CuO 담지에 따라 IPA가 대부분 CO₂로 전환되었음을 기체 크로마토그램과 FTIR 스펙트럼을 통해 확인할 수 있었다. 플라즈마 생성 없이 265 °C의 온도에서 촉매를 단독으로 사용했을 때는 IPA가 완전 제거되지 않았을 뿐 아니라, IPA의 대부분이 단순히 다른 유기화합물인 아세톤으로 전환되었다. 본 연구에서 다른 촉매-플라즈마 공정은 IPA를 완전히 분해하여 무해한 CO₂로 전환시키는 완전 산화 시스템으로 이용될 수 있다.

감 사

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(과제번호 : 2013R1A2A2A01067961) 및 2014년도 농촌진흥청 농업과학기술개발 공동연구사업(과제번호 : PJ00850803 2012)의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Y. Yang, X. Xu, and K. Sun, Catalytic combustion of ethyl acetate on supported copper oxide catalysts, *J. Hazard. Mater.*, **B139**, 140-145 (2007).
2. J. Jarrige and P. Vervisch, Decomposition of three volatile organic compounds by nanosecond pulsed corona discharge: Study of by-product formation and influence of high voltage pulse parameters, *J. Appl. Phys.*, **99**, 113-303 (2006).
3. C. H. Wang, Al₂O₃-supported transition-metal oxide catalysts for catalytic incineration of toluene, *Chemosphere*, **55**, 11-17 (2004).
4. Y. S. Mok and I. S. Nam, Role of organic chemical additives in pulsed corona discharge process for conversion of NO, *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 391-397 (1998).
5. S. Delagrance, L. Pinard, and J. M. Tatibout, Combination of a non-thermal plasma and a catalyst for toluene removal from air: Manganese based oxide catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **68**, 92-98 (2006).
6. J. Karuppiah, L. Sivachandiran, R. Karvembu, and Ch. Subrahmanyam, Catalytic nonthermal plasma reactor for the abatement of low concentrations of isopropanol, *Chem. Eng. J.*, **165**, 194-199 (2010).
7. L. Sivachandiran, F. Thevenet, P. Gravejat, and A. Rousseau, Isopropanol saturated TiO₂ surface regeneration by non-thermal plasma: Influence of air relative humidity, *Chem. Eng. J.*, **214**, 17-26 (2013).
8. J. Medina-Valtierra, C. Frausto-Reyes, G. Camarillo-Martinez, and J. A. Ramirez-Ortiz, Complete oxidation of isopropanol over Cu₄O₃ (paramelaconite) coating deposited on fiberglass by CVD, *Appl. Catal., A: General*, **356**, 36-42 (2009).
9. Y. S. Mok and I. S. Nam, Removal of nitric oxide in a pulsed corona discharge reactor, *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 527-532 (1999).
10. W. M. Hou and Y. Ku, Photocatalytic decomposition of gaseous isopropanol in a tubular optical fiber reactor under periodic UV-LED illumination, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **374-375**, 7-11 (2013).
11. J. Jarrige and P. Vervisch, Plasma-enhanced catalysis of propane and isopropyl alcohol at ambient temperature on a MnO₂-based catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, **90**, 74-82 (2009).
12. V. Demidiouk and J. O. Chae, Decomposition of Volatile Organic Compounds in Plasma-Catalytic System, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **33**, 157-161 (2005).
13. S. M. Saqer, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ -Al₂O₃, *Appl. Catal. B: Environ.*, **103**, 275-286 (2011).
14. X. Zheng, S. Wang, S. Wang, S. Zhang, W. Huang, and S. Wu, Copper oxide catalysts supported on ceria for low-temperature CO oxidation, *Catal. Commun.*, **5**, 729-732 (2004).
15. H. L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J. -F. Lamonier, and A. Aboukais, Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation, *Catal. Today*, **119**, 317-320 (2007).
16. C. H. Wang, S. S. Lin, C. L. Chen, and H. S. Weng, Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons, *Chemosphere*, **64**, 503-509 (2006).

17. U. Roland, F. Holzer, and F. D. Kopinke, Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma, *Catal. Today*, **73**, 315-323 (2002).
18. C. Ayrault, J. Barrault, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, A. Rousseau, and J. M. Tatibouët, Oxidation of 2-heptanone in air by a DBD-type plasma generated within a honeycomb monolith supported Pt-based catalyst, *Catal. Today*, **89**, 75-81 (2004).
19. H. Q. Trinh and Y. S. Mok, Plasma-catalytic oxidation of acetone in annular porous monolithic ceramic-supported catalysts, *Chem. Eng. J.*, **251**, 199-206 (2014)
20. J. O. Jo, S. B. Lee, D. L. Jang, and Y. S. Mok, Plasma-catalytic ceramic membrane reactor for volatile organic compound control, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **41**, 3021-3029 (2013).
21. K. Takaki, J.-S. Chang, and K. G. Kostov, Atmospheric pressure of nitrogen plasmas in a ferro-electric packed bed barrier discharge reactor part I: modeling, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **11**, 481-490 (2004).