

포름알데히드 상온산화 촉매의 상용화를 위한 촉매 제조 및 공정 운전조건 최적화 연구

A Study on the Optimization of Process Operation & Catalyst Preparing for Commercialization of Formaldehyde Room Temperature Oxidation Catalyst

이 상 현¹⁾ · 박 인 출²⁾ · 김 성 수[†]
Sanghyun Lee · Inchul Park · Sungsu Kim

Received: April 25th, 2016; Revised: May 16th, 2016; Accepted: August 24th, 2016

ABSTRACT : In this study, the factors affecting commercialization of Pt/TiO₂ catalyst, which can oxidize HCHO at room temperature, was investigated. In order to determine the optimum noble metal loading, the catalytic activity was evaluated by varying the Pt loadings; the best catalytic activity was achieved for 1 wt% of Pt. In addition, the catalyst prepared under the reduction condition showed an excellent HCHO oxidation conversion at room temperature. Based on these results, it was confirmed that the activity could be changed by oxidation state of active metal, and in case of Pt, metallic Pt (Pt⁰) species was more active on HCHO oxidation at room temperature. As a result of evaluating an effect of space velocity to determine the optimum operating condition, it was found that in the lower space velocity, conversion rate of HCHO was increased due to increase of catalyst bed. Catalytic activity was greater in the presence of moisture than in its absence. Through above results, the key factors for commercialization of oxidation catalyst, which was operated at room temperature even without any additional energy source was confirmed.

Keywords : Formaldehyde, Catalyst, Oxidation under room temperature, Pt/TiO₂

요 지 : 본 연구에서는 포름알데히드를 상온산화시켜 제거하는 Pt/TiO₂ 촉매의 상용화 인자들이 조사되었다. 활성 귀금속 함량 최적화를 위해 촉매의 백금(Pt) 담지량을 변화시켜 제조 후 성능을 평가하였으며, 그 결과 1wt% 함량이 가장 이상적인 함량임을 확인하였다. 또한 활성귀금속인 Pt를 환원하여 제조한 환원 촉매가 상온에서 우수한 포름알데히드 산화 능력을 나타내었다. 이를 통해 활성귀금속의 산화기에 따라 성능이 변화될 수 있으며, 백금의 경우 metallic Pt(Pt⁰)로 존재할수록 포름알데히드 상온산화 성능이 증진될 수 있음을 확인하였다. 촉매의 운전인자를 도출하기 위한 공간속도 영향 평가 결과 공간속도가 낮을수록 촉매량 증가에 의해 포름알데히드 전환율이 증진되는 결과를 나타내었다. 또한 공기 내 반드시 존재하는 물질인 수분의 공기 내 공존 시 영향 평가를 실시하였으며, 그 결과 수분이 공존할 때 포름알데히드 산화반응이 수분이 존재하지 않은 조건에서의 활성보다 증진되었다. 상기 결과들을 통해 어떤 추가 에너지원 없이도 포름알데히드를 제거 할 수 있는 상온산화 촉매 상용화를 위한 핵심인자들을 확인하였다.

주요어 : 포름알데히드, 촉매, 상온산화, Pt/TiO₂

1. 서 론

우리나라는 1970년대를 기점으로 하여 괄목할만한 경제 성장과 산업기술의 발전을 이룩하였다. 경제성장과 새로운 주거환경, 뛰어난 산업기술의 발달은 우리에게 더욱 풍요로운 생활을 제공하였다. 이에 따라 현대인들이 점차 실내에서 생활하는 시간이 늘어나고 건축자재, 생활용품 등에 화학물질의 사용이 증가하면서 IAQ(Indoor Air Quality)의 중요성이 부각되고 있다. IAQ는 초기에 대기질의 일부로 인

식되었으나, 점차 독립된 영역으로 자리매김하고 있으며, 현대인의 건강보호 측면에서 중요성이 더욱 증대하고 있는 추세이다(Bae & Ji, 2013).

실내공기질을 악화시키는 대표적인 물질로써 먼지(PM), 포름알데히드(HCHO), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 라돈(Rn) 등이 있다. 이 중 새집증후군 및 신축 빌딩 증후군의 주요 원인 물질인 포름알데히드는 무색의 자극적인 냄새가 나고 환원성이 강한 물질로써, 가구, 전자재 등에 쓰이는 합판용 접착제 등의 화학제품 및 비배기형연소기구나 담배

1) Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University

2) Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate School of Kyonggi University

† Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University (Corresponding Author : sskim@ktonggi.ac.kr)

등의 연소 시 발생되며(김민영, 2000), 포름알데히드 농도가 1ppm 또는 그 이하에서 눈, 코, 목의 자극증상을 보이고 동물실험에서는 발암성이 있는 것으로 조사된 물질이다. 이러한 실내 오염물질의 경우 실외와 달리 오염될 경우 쉽게 정화되지 않아 하루 중 90% 이상을 실내에서 생활하고 있는 인간에게 단기적으로 또는 장기적으로 인체에 유해한 영향을 끼치고 있다(김윤신, 2004).

실내대기 중 포름알데히드를 제거하는 방법으로서는 환기, 베이커아웃(bake out), 원인물질의 제거 또는 교체, 공기정화설비(흡착설비) 설치, 촉매산화법 등이 있다. 환기의 경우 실내 대기오염물질 농도가 일시적으로 감소하는 효과는 있으나, 단순 희석에 불과하며 원인 물질의 근본적인 제어가 불가능하다. 베이커아웃(bake out) 역시 짧은 시간 동안 온도를 증가시켜 흡착되어 있던 포름알데히드를 탈착시켜 환기하는 방법으로서는 희석법의 일종으로 근본적인 해결이 불가능하며, 온도를 증가시키는 데 에너지 소모량이 크다. 원인물질의 제거 또는 교체방식의 경우 포름알데히드를 근본적으로 제거할 수 있으나 현실적으로 실행되기 어려운 단점이 있다. 공기정화설비(흡착설비)는 상용화되어 있는 방법 중의 하나로써 흡착제의 성능에 따라 포름알데히드의 제어 효율의 차이가 크다. 또한 흡착이 진행될수록 흡착제가 파과점에 도달함으로써 성능이 점차적으로 감소하여, 여재의 교체가 필요하다는 단점이 있다. 현재 활발히 연구 중인 촉매산화법의 경우 촉매반응을 통해 포름알데히드를 CO₂와 H₂O로 완전산화하는 방법으로써, 오염물질의 근본적인 제어가 가능하며, 흡착과는 달리 처리할 수 있는 양이 한정되어 있지 않다는 장점이 있다.

포름알데히드의 촉매산화는 광원의 사용여부에 따라 광촉매산화법과 촉매산화법으로 구분된다. 광촉매 산화법의 경우 별도로 광원의 조사가 필요하며, 포름알데히드 산화 시 CO₂ 이외에도 부수적인 물질이 생성되어 2차 처리의 문제점이 발생하는 단점을 가지고 있다(Amama et al., 2001).

촉매산화법은 H₂O, CO₂ 이외의 부산물을 생성하지 않으며, 상대적으로 열적산화에 비해 저온에서 반응이 진행되어 에너지의 소모량이 매우 적다는 장점이 있어, 포름알데히드 산화 촉매에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

산화촉매는 주로 활성금속인 백금계 귀금속(Pt, Pd, Ir 등)을 지지체에 담지하여 사용하며, 대부분 약 100~240°C 범위의 저온에서 활성을 나타낸다(Kim, 1996). 그러나 최근의 연구에서 우리가 생활하는 온도인 실온(25°C)이나 상온(5~

35°C)에서 뛰어난 반응 활성을 나타내는 상온산화 촉매가 개발되었으며, 연구되고 있다(Kim et al., 2011).

포름알데히드 상온산화반응 촉매와 관련하여 포름알데히드 촉매산화반응 특성, 촉매의 물리·화학적 특성과 성능과의 상관관계 분석 등 현재까지 학술적으로 다양한 연구가 진행되어 있으나, 본 촉매를 실공정에 적용하여 상용화하기 위한 연구, 즉 포름알데히드 상온산화 공정의 운전조건 최적화 및 촉매의 상용화 제조 조건에 관련된 내용은 연구가 부족한 실정이다. 이에 따라 본 연구에서는 상온산화 촉매의 귀금속 함량에 따른 HCHO 전환률 확인을 통한 촉매의 촉매 내 백금 함량 최적화 연구, 촉매 반응기 내 공간속도의 영향, 제조된 촉매의 환원에 의한 활성금속 산화가 변화에 따른 영향 및 공기 내 반드시 존재하는 유입 공기 내 수분에 따른 촉매의 활성도 차이를 조사하였다. 촉매의 최적 백금 함량, 환원 여부는 촉매의 경제성을 극대화하여 상용화의 기반을 마련하기 위한 연구로서 수행하였으며, 공간속도, 공기 중 수분이 전환율에 미치는 영향 확인은 상온산화 공정의 운전 조건 최적화를 위함이다. 결론적으로 본 연구에서는 촉매의 실공정 적용 및 상용화에 반드시 필요한 기반을 확보하기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 촉매 제조 방법

본 연구에 사용된 촉매는 Pt/TiO₂계 촉매로서 platinum을 상용 TiO₂에 담지하여 제조하였다.

상용 TiO₂는 G-5(M社), DT58(C社)을 지지체로 사용하여 수행하였으며, 이의 물리적 특성 중 타 성분 함유량을 Table 1에 나타내었다. 담지된 활성금속의 함량은 wt%로 나타내었으며, 활성금속이 담지된 촉매는 모두 300°C에서 3시간 환원 후 400°C에서 4시간 소성하여 제조하였다.

본 연구에서 사용한 촉매의 제법은 함침법 중의 하나인 습식 함침법이며, 상세한 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

먼저 TiO₂에 대한 백금의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양 만큼의 platinum chloride [PtCl₄: Aldrich Chemical Co.]를 60°C로 가열된 증류수에 용해시켰다. 이 용액에 계산된 상용 TiO₂를 조금씩 저어가며 혼합하였다. TiO₂는 이렇게 만든 slurry 상태의 혼합용액을 1시간 이상 교반한

Table 1. IC & ICP analysis of commercial TiO₂

Sample	Ca	Mg	Na	K	H ₂ O	Nb	Fe	Cl	NO ₃	S	SO ₄	La
DT-58	0.021	0.00064	0.035	0.041	0.06	0.011	0.055	ND	ND	1.03	3.09	
G-5	ND	ND	ND	ND	7.8%	ND	ND	ND	ND	ND	0.4 wt%	

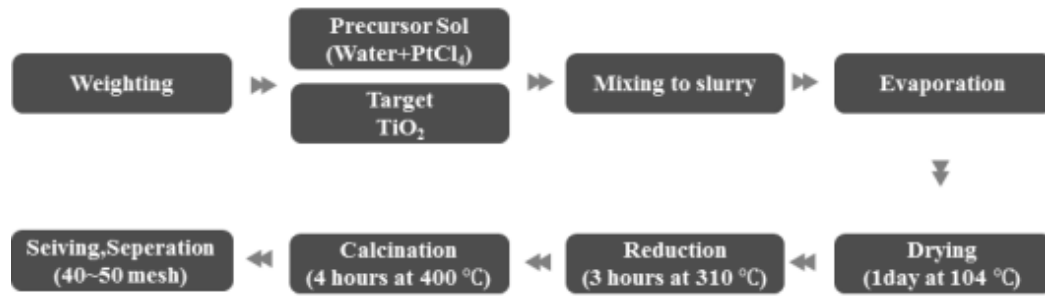


Fig. 1. The diagram for preparation of the catalyst

후 회전증발농축기(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70°C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 후 시료의 잔여 수분 건조를 위하여 103°C dry oven에서 24시간 건조시키고, 10°C/min의 승온속도로 tubular furnace에서 300°C에서 30% H₂N₂ 분위기에서 3시간 환원하였으며, 그 후 400°C에서 4시간 Air 분위기에서 소성하여 제조하였다. 촉매는 Pt/TiO₂로 명칭 하였으며, TiO₂ 종류에 따라 G-5: (G), DT 58: (D)로 써 같이 표기하여 구분하였다.

2.2 실험장치 및 방법

상온산화반응을 통해 HCHO를 제거하기 위한 고정층 반응기의 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. HCHO의 주입은 formalin을 bubbling하여 carrier Air로 밀어서 주입하였다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관을 사용하였으며, HCHO의 흡착을 방지하기 위해 heating band를 감아서 사용하였다.

반응기는 연속 흐름형 고정층 반응기로서 내경 8mm, 높이 60cm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매 층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기의 온도는 항온수조를 이용하여 조절하였으며 온도 측정은 K-type형태의 열전대를 설치하여 사용하였다.

또한 CO, CO₂의 분석을 위해 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)와 G.C.(gas chromatography 6890, Agilent)를 사용하였다.

포름알데히드의 산화 반응식은 $\text{HCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 와 같으므로, inlet 농도를 formalin을 bubbling하여 주입한 후 산화촉매탑을 통과하여 비분산 적외선 분석기와 G.C.에 의해 측정된 CO₂ 농도로 하고, outlet 농도는 각각 제조된 Pt/TiO₂ 촉매층을 반응온도 25°C에서 통과하여 생성된 CO₂ 농도로 하였다.

촉매의 균일성을 유지하기 위하여 제조된 촉매를 유압프레스를 이용하여 10,000psi의 압력으로 pelleting한 후 40~50 mesh size로 sieving 하여 얻었다. 이렇게 얻어진 촉매를 사용하여 다음과 같은 방법을 통하여 정상상태실험을 진행하였다.

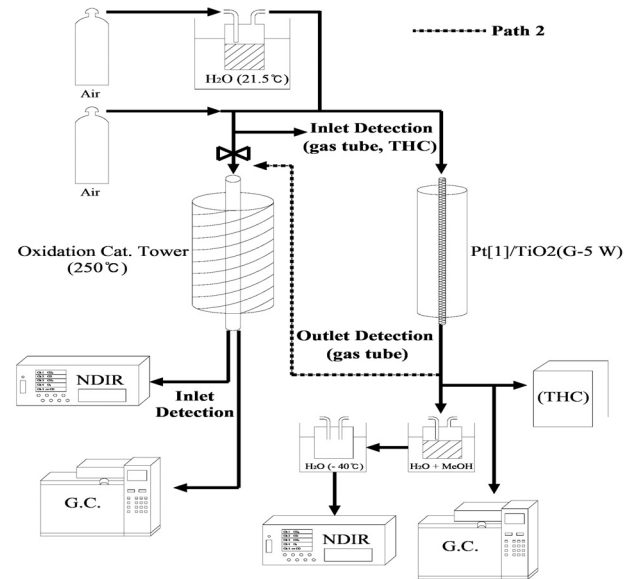


Fig. 2. The schematic of fixed bed reactor

- 1) 촉매 일정량을 반응기 내에 충전한다.
- 2) 반응기 온도를 25°C로 유지시키며 버블링 된 포르말린을 carrier가스와 함께 주입한다. 가스를 반응기 내로 투입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응 실험을 지속시켜 이때의 농도를 기록한다.
- 3) 각 촉매의 반응 활성은 HCHO+MeOH의 전환율로 나타내었으며 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{C_{\text{반응후 Outlet CO}_2}}{C_{\text{반응전 Inlet CO}_2}} \times 100$$

이러한 정상상태의 실험에 관한 실험변수는 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 백금 함량에 따른 반응 활성 조사

포름알데히드 상온산화반응 촉매에 활성금속으로 사용

Table 2. Experimental conditions in a fixed bed reactor

Particle size (μm)		40~50 mesh (359)
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)		25
Inlet gas conc. (Air balance)	HCHO+MeOH (ppm)	36
	O ₂ (%)	21
	RH (%)	7.8~54
Space velocity (hr^{-1})		10,000~100,000
Total flow (cc/min)		500

되는 귀금속은 산화 성능에 있어 주요한 역할을 하는 고성능 물질이지만 그와 비례하여 고가의 물질이기 때문에 추후 촉매의 상용화를 위해서는 고성능을 유지하며 귀금속 사용량은 최소화 할 수 있도록 활성금속 함량 조건 최적화가 필요하다고 판단되었다.

이에 따라 백금의 함량 즉, 반응 site의 증감이 반응 활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Pt/TiO₂(G) 촉매에 대하여 백금 담지 함량별 반응 활성실험을 수행하였다.

담지한 백금의 함량은 각각 0.5, 0.75, 1, 1.25wt%이었다. 전반적으로 백금 함량이 증가할수록 반응 활성이 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었으나, 백금 담지량이 1wt% 이상으로 증가할수록 거의 일정한 활성을 보임을 확인하였다. Kim & Hong(2010)의 경우 TPR 및 활성실험을 통해 Pt/TiO₂ 촉매의 백금 담지량을 1~5wt%로 조절하며 활성금속인 Pt의 활성을 조사한 결과, 3wt% 이상으로 백금담지량이 증가하여도 성능이 더 이상 증진되지 않는 것을 확인하였다. 이는 지지체의 한정된 표면으로 인해 Pt 표면 활성점이 더 이상 증진되지 않는 것이 원인으로 보고하였다.

본 연구결과 또한 비슷하게 해석이 가능하며 1wt% 이후부터는 한정되어 있는 지지체(TiO₂) 표면으로 인해, 백금 담지량 증가에 의한 촉매 표면 활성점이 더 이상 증가하지 않

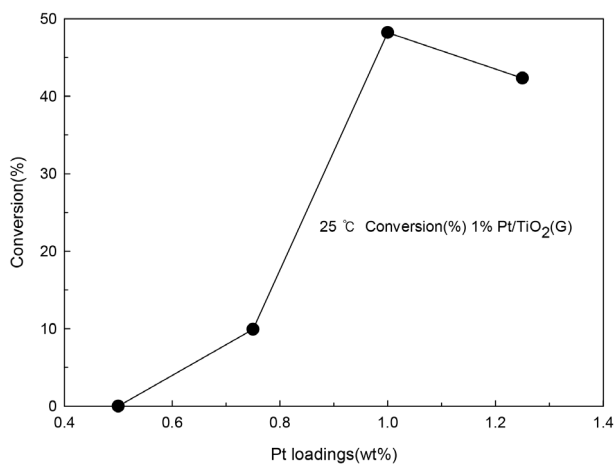


Fig. 3. HCHO oxidation over x% Pt/TiO₂ (G) according to Pt loadings. Experimental condition HCHO 36 ppm/Air, CO 0 ppm, CO₂ 0 ppm S.V. 60,000 hr⁻¹

아 포름알데히드 산화 성능 또한 증진되지 않는 것으로 판단된다. 이에 따라 본 연구에서 제조한 Pt/TiO₂(G) 상온산화반응의 촉매는 1wt%의 백금 함량을 가지는 것이 가장 적절하다.

3.2 활성금속의 산화가 조절이 반응 활성에 미치는 영향

포름알데히드의 저온 촉매산화법에서는 촉매에 담지된 귀금속의 산화가에 의해 반응활성에 영향을 받는다(Kim & Yoo, 2005). Kim et al.(2011)에 의하면 귀금속의 산화가가 metal form일수록 반응 활성이 우수하다고 보고하였다. 본 연구에서 사용된 촉매는 다양한 상용 TiO₂에 백금을 담지하여 제조한 후 반응 활성을 연구하였는데 촉매 제조에 사용된 TiO₂는 각각 불순물 함량 및 기초 물성이 달라서 똑같이 제조한 촉매라 하더라도 각기 다른 반응 활성을 나타낼 수 있다. 또한 같은 함량의 백금을 담지하였더라도 촉매에서 산화가의 차이가 다르게 나타날 수 있고, 이에 의해 반응적 특성이 결정될 수 있다.

이러한 논리에 따라 백금의 산화가를 조절할 수 있는 방법을 사용한다면 반응 활성의 증대에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단하였다.

이전 연구에서는 Pt/TiO₂(A)의 촉매를 이용하여 환원에 따른 활성금속 산화가 변화의 영향을 확인하였으며, 환원 여부에 따라 약 20배까지 촉매의 성능 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다(Kim et al., 2011). 그러나 이는 한 종류의 촉매로만 환원 effect를 확인한 것으로서 지지체인 TiO₂ 종류에 따라 달라질 수 있다.

이에 따라 이전 연구에서 사용했던 것과는 다른 성상의 상용 TiO₂를 사용하여 Pt 1%/TiO₂(DT58) 촉매를 원래 촉매의 제법대로 제조 후 600 $^{\circ}\text{C}$ 로 재환원하여 활성을 비교하였다. 실험 결과 환원 공정을 거친 촉매의 전환율이 원래 제법대로만 제조한 촉매의 전환율보다 3배 이상 우수한 것을 확인하였다.

환원공정에 따른 포름알데히드 산화 성능 증진의 원인에 대하여 기존 연구결과를 살펴보면 Kim et al.(2014)은 포름알데히드 상온산화 촉매의 환원시간에 따른 성능 평가를 하였으며, 환원시간 1hr까지는 성능이 증진되는 것을 확인하였다. 또한 Kim et al.(2011)의 경우 환원공정이 추가됨에 따라 촉매의 활성금속인 백금의 표면 산화상태가 metallic Pt 형태로 존재하게 됨에 따라 PtO 또는 PtO₂의 형태보다 우수한 HCHO 상온산화 반응특성을 나타낸다고 보고하였으며, 이를 각 온도별 환원 촉매의 XPS 분석결과를 통해 증명하였다. XPS 분석결과 873K에서 환원한 촉매의 경우 활성금속 중 약 84%가 대부분 metallic Pt 형태로 16%가 Pt²⁺로 존재하고 있음을 나타내었다.

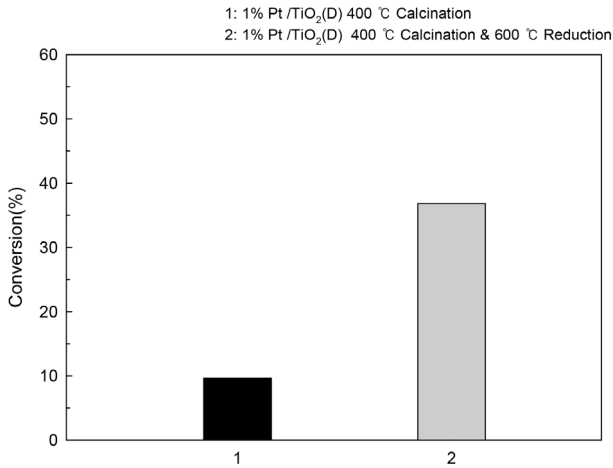


Fig. 4. Re-reduction effect of 1% Pt/TiO₂ (D). Experimental condition HCHO 36 ppm/Air, CO 0 ppm, CO₂ 0 ppm S.V. 60,000 hr⁻¹

본 연구에서도 기존 연구결과와 같이 환원 촉매가 우수한 산화반응을 나타내는 것을 확인하였으며 이는 활성금속이 metallic 형태로 존재하여 나타난 결과로 판단된다. 이에 따라 활성금속의 원자가 상태, 즉 활성금속이 Pt²⁺, Pt⁴⁺ 보다는 metal 형태의 Pt⁰으로 다량 존재할수록 그 활성이 증가한다고 판단되며, 촉매의 종류에 따라 그 증진 정도는 다를 수 있음을 확인하였다.

또한 소성 촉매와 환원 촉매의 물리적 특성에 관련한 기존의 연구결과를 살펴보면 귀금속계 촉매에 있어 활성금속의 dispersion 및 active particle diameter는 촉매의 활성에 영향을 주는 인자로 보고되고 있다. Kim et al.(2014)은 Pt/TiO₂ 소성 촉매와 환원 촉매의 물리적 특성을 확인하였으며, 환원 공정이 추가됨에 따라 촉매의 metal dispersion이 증진되고 active particle diameter가 감소함을 나타내었다. Kamiuchi et al.(2013)은 활성금속인 Pt의 dispersion이 우수할수록 우수한 CO 산화반응특성을 나타낸다고 보고하였으며, Boubnov et al.(2012) 또한 전처리 조건 조절을 통해 Pt의 active particle diameter 변화에 따른 CO 산화반응 성능을 분석한 결과 active particle diameter가 작을수록 우수한 반응특성을 나타내었음을 보고하였다. 이를 통해 본 연구에서도 추가적인 환원 공정으로 인해 metal dispersion이 증가하고, active particle diameter가 작게 형성되어 HCHO의 상온산화능력이 증진된 것으로 판단된다.

3.3 공간속도의 영향

공간속도는 유체의 유량/충진층의 겉보기 부피로써 연속 흐름식 반응장치에서의 유체의 처리 능력을 나타내는 값이다. 이 값은 추후 촉매가 상용공정에 적용될 때 촉매의 충전량을 결정하는 지표로써 사용되며, 상용화 시 반드시 결정

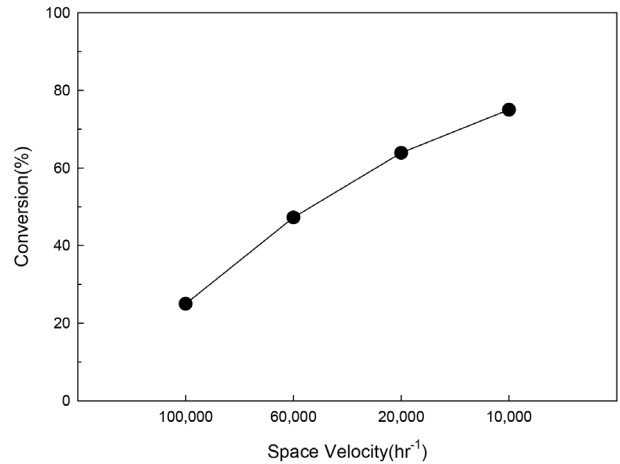


Fig. 5. HCHO oxidation over 1% Pt/TiO₂ (G) according to Space Velocity. Experimental condition HCHO 36 ppm/Air, CO 0 ppm, CO₂ 0 ppm, various S.V.

되어야 하는 기반인자 중에 하나이다.

본 연구에서 기 서술된 1% Pt/TiO₂(G) 촉매의 경우 약 45% 정도의 HCHO 전환율을 나타냈는데, 촉매의 양에 따라 반응 활성이 증가되는지의 여부를 확인하기 위해 촉매의 공간속도에 관한 영향을 조사하였다. 실험은 공간속도를 10,000~100,000hr⁻¹까지 변화시키며 그에 따른 반응 활성을 조사하는 것으로 수행하였다. 공간속도의 조절은 충전되는 촉매의 양을 증감시켜 조절하였다. Fig. 5는 이에 대한 결과로 공간속도가 낮아짐에 따라 반응 활성은 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 공간속도 10,000hr⁻¹에서는 전환율이 약 80%에 다다른 것을 확인할 수 있었다. 이는 촉매의 충전량이 증가함에 따라 반응 site가 증가하여 반응 활성이 증가하였다고 판단된다.

3.4 공기 중 수분이 포름알데히드 전환율에 미치는 영향

앞에서 주장한 바와 같이 실내에서 Pt/TiO₂ 촉매를 적용하기 위해서는 실내공기질 중 목표 물질인 포름알데히드 이외의 공존이온의 영향을 반드시 고려하여야 한다. 대기 중에 대표적으로 존재하며 촉매반응에 영향을 미칠 수 있는 대표적인 물질로써 H₂O, 즉 습도가 존재한다. 환경에 따라 수치는 달라질 수 있으나, 상대 습도는 모든 조건에서 반드시 일정량의 수치를 나타내므로 촉매의 상용화를 위해 습도 영향 확인은 반드시 필요하다.

이에 유입공기 내 일정량의 수분을 공급하여 포름알데히드의 전환율을 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 촉매는 1% Pt/TiO₂(D)를 600°C로 환원하여 이용하였다. 공기 중 수분조건의 경우 국내 연평균 상대습도 68.3%(기상청)에 실내 냉·난방기의 영향을 고려하여 상대습도 약 54%

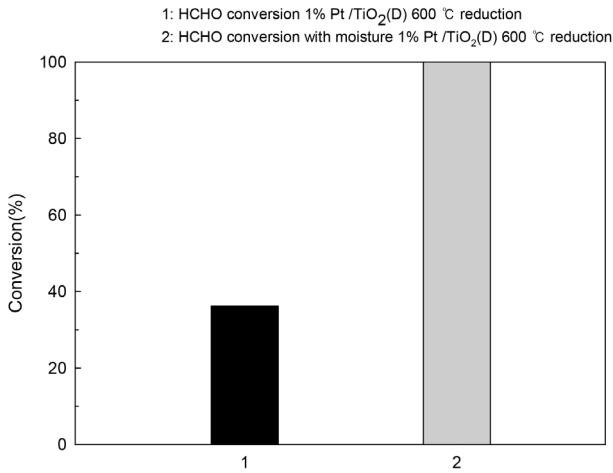


Fig. 6. The effect of moisture on HCHO conversion over 1% Pt/TiO₂(D) catalysts. Experimental condition HCHO 36 ppm/Air, CO 0 ppm, CO₂ 0 ppm, O₂ 21% R.H. 54% S.V. 60,000 hr⁻¹

조건에서 실험을 수행하였다.

유입공기 내에 일정량의 수분이 공급된 경우 공급되지 않은 경우에 비해 전환율이 2배 이상 증가하여 포름알데히드가 100% 모두 산화된 것을 확인할 수 있었다.

공기 중 수분이 HCHO 상온산화에 미치는 영향에 대한 기존의 연구결과를 살펴본 결과, Kwon et al.(2015)은 공기 중 수분의 상대습도를 조절하여 Pt/TiO₂ 환원 촉매의 성능 증진 정도를 확인하였으며, 상대습도가 30%, 54%로 각각 증가할수록 포름알데히드 전환율이 10%~100%까지 증가한다고 보고하였다. 또한 이를 명확히 확인하기 위해 유입공기를 N₂, O₂, HCHO, H₂O 중 선택적으로 혼합·주입하여 촉매 성능을 평가한 결과 H₂O와 O₂가 공존할 경우에만 Pt/TiO₂ 촉매의 성능이 증진됨을 나타내었으며, 백금 담지량이 0.01~1%까지 변화시키는 조건에서의 유입공기 중 수분의 유무에 따른 포름알데히드 전환율 비교 실험을 통해 백금 담지량이 매우 미량일 경우에도 H₂O의 공존에 의해 성능이 극대화 될 수 있음을 보고하였다.

본 실험에서의 연구결과 또한 유입공기 내 O₂와 H₂O의 공존으로 인한 촉매의 성능이 증진된 것으로 판단되며, 본 결과는 추후 촉매의 상용화 공정에 있어서 매우 유리한 장점이 될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

실내 대기 오염 물질 중 포름알데히드를 산화제거 하기 위한 상온산화반응 촉매의 성능 평가 실험을 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- (1) Pt/TiO₂ 촉매 반응 site의 증감이 반응 활성화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Pt/TiO₂(G) 촉매에 대하여 백금 담지 함량별 반응 활성실험을 수행한 결과 백금 함량이 1wt% 이상일 때 전환율이 가장 우수한 것으로 관찰되었다. Kim & Hong(2010)의 연구결과와 비교하여 판단한 결과 Pt의 담지량이 1wt% 이상 증가하여도 반응 활성점이 증가하지 않아 성능이 유지되는 것으로 해석되며, 이에 따라 고가의 귀금속인 백금의 함량은 1wt%가 가장 적합한 것으로 확인되었다.
- (2) 촉매에 담지된 귀금속의 산화기에 따른 반응 활성도를 확인하기 위하여 본 실험에서 일반적인 제법으로 제조된 Pt 1%/TiO₂(DT58) 400°C 소성 촉매에 600°C로 환원을 수행하여 촉매의 성능을 비교하였다. Kim et al.(2011)의 연구결과에 따르면 표면 백금의 valence state가 Pt²⁺, Pt⁴⁺ 중으로 존재하는 것보다 Pt⁰중으로 존재할 때 활성이 증진된다고 하였으며, 환원 공정을 통해 표면 Pt⁰종을 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 또한 Kamiuchi et al.(2013), Boubnov et al.(2012)의 연구결과에 따르면 각각 활성금속의 dispersion과 active particle diameter에 따라 산화효율이 변화될 수 있음을 보고하였으며, Kim et al.(2014)은 Pt/TiO₂ 촉매의 환원과정을 통해 Pt의 dispersion 증가와 active particle diameter의 감소가 일어나 포름알데히드 상온산화 성능이 증진될 수 있음을 나타내었다. 이에 본 연구에서도 환원 여부에 따라 효율이 소성 촉매에 비해 약 3배 이상 증진되는 결과가 나타났으나, 촉매의 종류에 따라 그 증진도는 각각 다를 수 있을 것이다.
- (3) 포름알데히드 상온산화반응의 적합한 운전조건을 도출하기 위하여 공간속도(space velocity)에 따른 포름알데히드의 전환율을 비교한 결과 촉매 충전량이 증가할수록 반응 site가 증가하여 전환율이 증가하는 것을 관찰하였다. 본 결과에 따라 현장에 적용할 경우, 포름알데히드의 농도, 유량, 배출량 규제치 등을 확인하고 적절한 충전량을 적용해야 할 것으로 판단된다.
- (4) 유입 공기 내 수분이 촉매의 포름알데히드의 산화 성능에 미치는 영향을 관찰한 결과 수분이 존재할 때 반응 활성이 더욱 우수해지는 현상을 관찰하였다. Kwon et al.(2015)은 수분과 산소가 공존할 때 Pt/TiO₂의 포름알데히드 산화 성능이 극대화될 수 있음을 나타내었다. 공기 내에 항상 수분과 산소가 포함되어 있는 것을 감안하면 추후 촉매의 상용화 시에 매우 유리한 결과가 될 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구를 통해 기존 광촉매 산화법, 흡착 등 타 포름알

데히드 제거기술 보다 어떤 추가 에너지원 없이도 포름알데히드를 제거할 수 있는 상온산화 촉매 상용화를 위한 핵심인자들을 확인하였으며, 촉매산화법의 상용화 기반기술을 확보하였다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제입니다(과제번호: GT-11-B-02-008-3).

References

1. 김민영 (2000), 실내공기질 관리를 위한 개선방안, 한국보건교육·건강증진학회 학술대회 발표논문집, 학술대회 발표논문집, pp. 36~48.
2. 김윤신 (2004), 실내공기질 관리대책 연구, 최종보고서, 한양대학교 환경 및 산업의학연구소, pp. 1~3.
3. Amama, P. B., Itoh, K. and Murabayashi, M. (2001), Photocatalytic oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis, journal of molecular Catalysis A: chemical 176, pp. 165~172.
4. Bae, G. N. and Ji, J. H. (2013), Management policy and control technology for indoor air quality in Korea, Journal of Korean society for Atmospheric Environment, Vol. 29, No. 4, pp. 378~389 (in Korean).
5. Boubnov, A., Dahl, S., Johnson, E., Molina, A. P., Simonsen, S.V., Cano, F. M., Helveg, S., Lemus-Yegres, L. J. and Grunwaldt, J. D. (2012), Structure-activity relationships of Pt/Al₂O₃ catalysts for CO and NO oxidation at diesel exhaust conditions, Applied Catalysis B: Environmental, 25, pp. 315~325.
6. Kamiuchi, N., Haneda, M. and Ozawa, M. (2013), CO oxidation over Pt/Ce-Zr oxide catalysts with low content of platinum and cerium components, Catalysis Today, 201, pp. 79~84.
7. Kim, G. J., Seo, P. W., Kang, Y. S. and Hong, S. C. (2014), A study on the reaction characteristics of the HCHO oxidation using noble metal catalysts at room temperature, Appl. Chem Eng, Vol. 25, No. 3, pp. 300~306 (in Korean).
8. Kim, J. G. (1996), Oxidation characteristics of formaldehyde on supported platinum catalysts, masters thesis, Chonnam National University graduate school, pp. 21~25 (in Korean).
9. Kim, M. C. and Yoo, M. S. (2005), Oxidation characterization of VOCs (volatile organic compounds) over Pt and Ir supported catalysts, Analytical Science & Technology, Vol. 18, No. 2, pp. 130~138 (in Korean).
10. Kim, S. S. and Hong, S. C. (2010) Relationship between the surface characteristics of Pt catalyst and catalytic performance on the H₂ SCR, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16, pp. 992~996.
11. Kim, S. S., Park, K. H. and Hong, S. C. (2011), A study on HCHO oxidation characteristics at room temperature using a Pt/TiO₂ catalyst, Applied Catalysis A: General, 398, pp. 96~103.
12. Kwon, D. W., Seo, P. W., Kim, G. J. and Hong, S. C. (2015), Characteristics of the HCHO oxidation reaction over Pt/TiO₂ catalysts at room temperature: The effect of relative humidity on catalytic activity, Applied Catalysis B: Environmental, 163, pp. 436~443.