

연속식 반응기에서 titanium dioxide 광촉매를 이용한 acetone의 분해에 관한 연구

김상범, 장현대*, 박태성**, 차왕석***, 홍성창****

고려대 화공생명공학과, 한서대 화학공학과*, (주)매그린**, 군산대 환경공학과***, 경기대 환경공학과****

The Study on Decomposition of Gaseous Acetone Using Titanium Dioxide Photocatalyst in a Continuous Flow System

Sang Bum Kim, Hyun Tae Jang*, Tae Sung Park**, Wang Seog Cha***, Sung Chang Hong****

Dept. of Chemical & Biological Engineering, Korea University, Dept. of Chemical Engineering, Hanseo University*, R&D Center, MaGreen Inc.**, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Kunsan Nat'l University***, Dept. of Environmental Engineering, Kyonggi University****

서론

최근 대류권 내에서 진행되는 광화학적 대기오염 현상과 그에 따른 오존농도의 증가에 대해 많은 관심이 집중되고 있다. 광화학적 대기오염현상이란 대기중의 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds: VOCs)과 질소산화물 (NOx)이 햇빛 내의 자외선에 의해 반응하면 오존, 알데히드, peroxyacetyl nitrate 등과 같은 2차 오염물질인 광화학 산화물을 생성하는 것을 의미하는데 이 광화학 산화물은 생물체에 악영향을 주고 아울러 성층권의 오존층을 파괴하여 궁극적으로는 지구 온난화 현상의 원인이 되고 있다[1]. 이런 광화학적 대기오염의 원인물질 중에서 VOCs는 주로 유기 용제류를 사용하는 도장시설 (자동차, 선박, 전기·전자, 금속제품, 목재가구, 플라스틱 등), 도로포장시설, 인쇄출판시설, 세정시설, 세탁시설 등과 같은 고정원과 차량 등의 이동원을 주요 발생원으로 들 수 있는데, 최근 자동차수의 급증이나 각종 유기용제 및 페인트의 사용량 증가로 인한 VOCs 오염현상은 산업 근로현장에서의 직업병 시비, 인체 유해성 등에 대한 논란과 같은 사회적 문제를 야기하고 있다. 국내·외 기존의 VOC 처리기술로는 고온소각법, 흡착제를 이용한 흡착법, 응축법, 흡수법 및 촉매산화법 등이 있다. 그러나 고온소각법의 경우 thermal NOx 발생우려 또는 할로젠을 함유한 VOC의 경우 내 부식재질 사용 및 산성가스 처리의 부대설비가 필요하며, 흡착법의 경우 흡착처리 후 농축된 유해한 고체물질이 남아 2차적인 오염이 문제가 되며, 응축법은 과다한 냉각과 가압에 따른 운전비 상승 및 복합성분의 VOCs는 2차 분리가 필요하고, 촉매를 이용한 산화법의 경우 고가의 귀금속 촉매와 높은 운전비로 경제성에 있어서 문제가 되고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 선진국에서는 오래 전부터 첨단과학 기술을 응용하여 환경문제를 해결하기 위한 연구를 활발히 진행하여 왔으며, 이런 첨단과학 기술을 환경에 적용하는 연구분야로 고급산화 공정 (Advanced Oxidation Process; AOP) 기술을 들 수 있으며 그 중에서도 광촉매를 이용한 대기오염물질 처리에 관한 연구가 크게 주목받고 있다.

본 연구에서는 대부분의 산업분야에서 사용되고 있는 대기 오염물질이며 심지어는 실내 오염의 대표적인 VOCs인 acetone을 대상으로 연속식 광촉매 반응기에서 유입농도 및 처리유량과 같은 조업변수 변화에 따른 acetone 분해 반응속도를 고찰하고, 또한 반응기 내에 방해판을 설치하여 mass transfer 증진으로 반응기 효율을 향상시킬 수 있는 결국 처리유량 증대를 꾀하고자 하였다.

이론

VOCs를 처리하는 연속식 system의 광촉매 분해반응에서, 반응속도는 다음식 (1)과 같이 미분법을 이용하여 계산할 수 있다[2-5].

$$-r_A' = \frac{C_{A,in} X_A Q}{S} \quad (1)$$

여기서, $-r_A'$ 은 광촉매 분해반응속도, $C_{A,in}$ 은 반응물 A의 유입농도, X_A 는 반응물 A의 전환율, Q 는 총 기체의 부피유량, 그리고 S 는 반응기 내벽에 코팅된 광촉매의 면적이다.

실험

본 연구에서 사용한 연속식 광촉매 반응기는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 가스도입부,

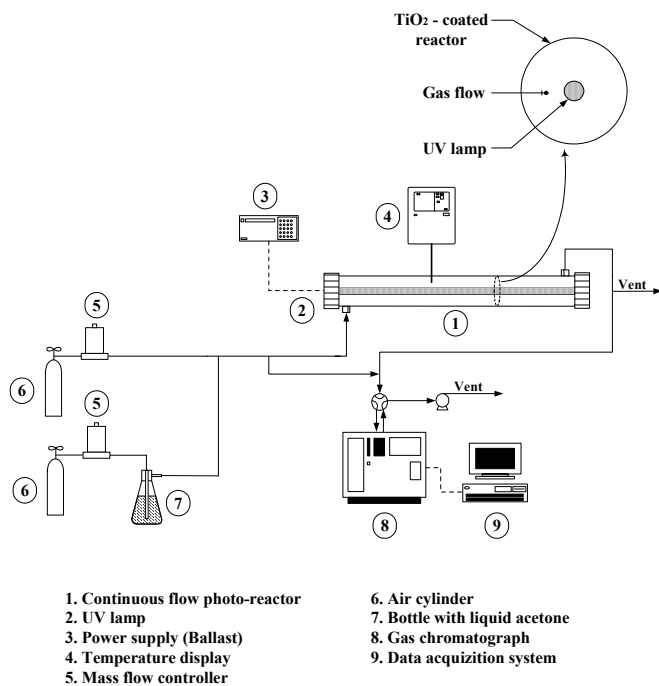


Fig. 1 Schematic diagram of the single continuous flow reactor.

(μm)를 사용하여 분석하였다.

반응부, 분석부로 구성되어 있다. 가스도입부는 acetone 및 수분 농도를 조절하기 위해 thermo-regulated bath로 일정한 온도를 유지하고, 일정 유량의 공기를 mass flow controller로 액상 acetone 및 물이 들어있는 column에 bubbling 시켜 원하는 농도의 기상 acetone 및 수분을 반응기에 공급하였다. 반응부는 길이 1500mm, 내경 75mm인 Pyrex glass 관을 제작하였으며 내벽에 TiO_2 광촉매를 코팅하였다. 이 Pyrex glass 관 내부에 UV lamp를 삽입하여 annular reactor (lamp 표면과 Pyrex glass 반응관 사이의 거리가 30mm)를 구성하였다. 한편, plug flow 반응기에서는 잘 일어나기 힘든 수직 혼합과 함께 와류 등을 형성시켜 mass transfer 증진을 유도하여 광촉매 반응 효율을 높일 수 있는 결국 처리유량 증대를 꾀하고자 반응기 내에 방해판(baffle)을 설치하였다. Acetone의 광촉매 분해 시 농도는 Gas Chromatograph (FID, column : HP-5 30 m \times 0.32 mm \times 0.25

결과 및 토론

1. 유입농도의 영향

기존 연구자들의 연구에 의하면, VOCs의 광촉매 분해 반응시 낮은 농도에서는 유입 농도에 대해 반응속도 (reaction rate)가 선형적으로 증가하는 apparent first-order reaction 이고, 높은 농도에서는 반응속도가 거의 일정해지는 zero-order reaction의 Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetics를 따른다고 하였다. Fig. 2와 같이 acetone의 경우도 L-H kinetics를 따르고 있는데 보다 자세히 살펴보면, 여러 유량조건에서 acetone 유

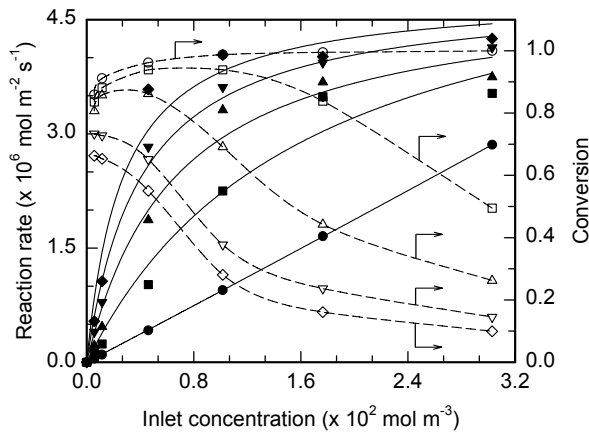


Fig. 2 Photocatalytic degradation rate and conversion of acetone according to inlet concentrations (UV light intensity: $6.667 \times 10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$; symbols - circles: 2, squares: 5, triangle up: 10, triangle down: 20, diamonds: 30 L min^{-1}).

하게 되고, 또한 충분한 체류시간으로 인해 반응속도가 선형적으로 증가하게 되는 것으로 사료된다.

2. Face velocity의 영향

다음은 face velocity가 광촉매 분해반응속도에 미치는 영향에 대해 알아보면, 우선 VOCs 분해반응시 반응속도는 식 (1)과 같이 표현할 수 있는데 여기서 Q/S ratio를 face velocity라고 정의한다[3, 6]. 기존 연구자들에 의하면 반응속도는 face velocity에 대해 선형적으로 증가하다 어느 정도 이상의 face velocity에서는 일정해진다고 하였는데, 선형적으로 증가되는 영역을 mass transfer control, 그리고 일정해지는 영역을 surface reaction control 이라 하였다. Acetone의 경우도 이런 경향을 보이고 있는데 보다 자세히 살펴보면, Fig. 3과 4는 acetone 유입농도 30과 265 ppm 조건에서 face velocity에 대한 광촉매 분해반응 속도를 나타낸 것들이다. 그림에서와 같이 30ppm 정도의 낮은 농도조건에서는 face velocity에 대해 반응속도는 선형적으로 증가하고 있다. 이는 낮은 농도에서 acetone 분자의 광촉매 표면으로의 흡착이 어려운 경우인데 face velocity 증가함으로써 mass transfer 증진에 의해 흡착을 보다 용이하게 한다. 따라서 반응속도는 face velocity에 비례하는 mass transfer control 영역이 된다. 그러나, Fig.4의 경우처럼 높은 농도 조건에서 face velocity 증가에 따라 반응속도가 mass transfer control에 의해 선형적으로 증가하다가 어느 이상의 face velocity에서는 광촉매 표면에 acetone 분자의 축적으로 점점 포화되므로 반응속도가 일정해지는 즉, surface reaction control 영역임을 알 수 있다. 한편, RTD data를 이용한 tanks-in-series와 dispersion model을 근거로 baffle 설치시 mixing 효과가 증진되는 즉, tubular 형태의 반응기내에서 CSTR 거동을 하는 것을 확인할 수 있었다. 그런데 Fig. 3에서와 같이 낮은 유입 농도와 높은 face velocity의 동시조건에서 광촉매 분해반응속도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 낮은 농도에서는 반응속도가 mass transfer의 지배를 받게 되는데 baffle에 의한 기체의 mixing 효과로 mass transfer가 증진되어 반응속도를 증진시키고, 또한, 높은 face velocity에서는 체류시간의 감소로 인한 반응물과 광촉매 표면사이의 효율적인 접촉이 이루어지지 않는데 baffle이 접촉을 도와 반

입농도 변화에 대한 광촉매 분해반응 속도를 도시한 것이다. 우선, 5 L/min 이상의 큰 유량조건에서는 L-H kinetics를 따르고 있는데 유입농도가 낮은 영역에서서는 희박한 농도의 반응물이 광촉매 표면에서 흡착할 기회가 적어지게 되어 농도가 서서히 증가할수록 반응물의 보다 많은 흡착이 이루어져서 결국 반응속도가 증가하게 된다. 반면에 농도가 높은 영역에서는 광촉매 표면이 점차 반응물 분자들로 포화되므로 농도를 더 증가시켜도 더 이상 반응속도는 증가하지 않게 되고, 또한 큰 유량조건에서는 체류시간의 감소로 인한 반응물의 일부가 bypass 되므로 유입농도를 증가시켜도 분해반응 속도가 계속 증가하지 않는다. 한편, 2 L/min 과 같은 적은 유량 조건에서는 반응기내 기체의 bulk flow에서 광촉매 표면으로의 mass transfer가 잘 일어나지 않게 되는데 이에 유입농도가 증가함에 따라 molecular diffusion이 증가

응속도를 증진시키는 것으로 사료된다.

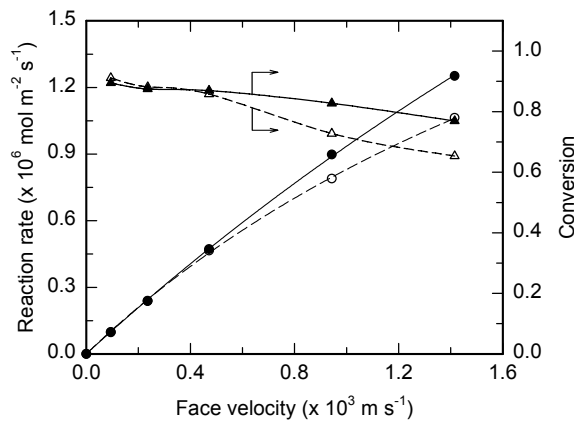


Fig. 3 Photocatalytic degradation rate and conversion of acetone according to face velocities (inlet concentration: 30 ppm; UV light intensity: $6.667 \times 10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$; open symbols: absence of baffle, filled symbols: presence of baffle).

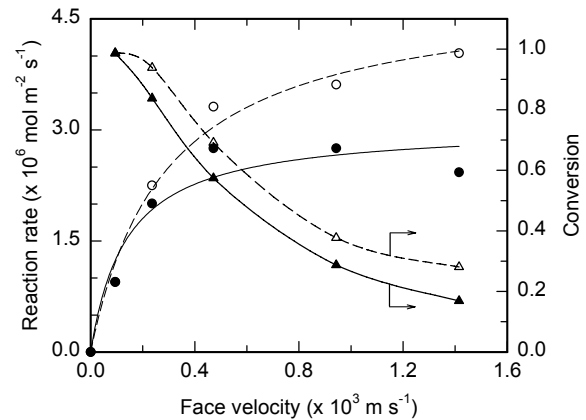


Fig. 4 Photocatalytic degradation rate and conversion of acetone according to face velocities (inlet concentration: 265 ppm; UV light intensity: $6.667 \times 10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$; open symbols: absence of baffle, filled symbols: presence of baffle).

결론

1. 연속식 반응기에서 acetone의 광촉매 분해 반응속도에 미치는 유입농도의 영향에 있어서 반응속도가 유입농도 증가에 따라 선형적으로 증가하다 어느 이상의 농도부터는 점차 일정해지는 전형적인 Langmuir-Hinshelwood kinetics를 따름을 알 수 있었다.
2. Acetone의 광촉매 분해 반응속도에 미치는 face velocity의 영향은 낮은 유입농도에서 face velocity 증가에 따라 선형적으로 증가하지만, 높은 유입농도에서 반응속도는 face velocity 증가에 따라 증가하다 (mass transfer control) 어느 이상의 face velocity부터는 일정해지는 surface reaction의 지배를 받는 것을 알 수 있었다.
3. Baffle에 의한 효율적인 mixing으로 낮은 유입농도 및 높은 face velocity의 동시 조건에서 반응속도 증진을 확인할 수 있었으며, 여기서 baffle은 PFR 형태의 반응기 내에서 CSTR 거동을 하도록 하는 역할을 하는 것으로 사료된다.

참고문헌

1. EPA: Total exposure assessment methodology (TEAM) study, Report 600/6-87/002a. Environmental Protection Agency, Washington DC(1987).
2. Jacoby, W. A., Blake, D. M., Noble, R. D. and Koval, C. A.: *J. Catal.*, **157**, 87(1995).
3. Obee, T. N. and Brown, R. T.: *Environ. Sci. Technol.*, **29**(5), 1223(1995).
4. Obee, T. N. and Hay, S. O.: *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2034(1997).
5. Cao, L., Huang, A., Spiess, F. J. and Suib, S. L.: *J. Catal.*, **188**, 48(1999).
6. Perry, R. H., Green, D. W. and Maloney, J. O.: "PERRY'S Chemical Engineering Handbook", 2nd ed., McGRAW-HILL Book Co., Singapore(1984).