

변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기에서의 자외선 투과도 측정

임탁형, 김상돈

한국과학기술원 화학공학과 및 에너지·환경연구센터

UV light transmittance in modified two-dimensional fluidized bed photocatalytic reactor

Tak Hyoung Lim and Sang Done Kim

Dept. of Chem. Eng. and Energy & Environment Research Center
KAIST, TaeJön, Korea

1. 서론

최근에 들어서 태양에너지의 화학적 에너지로의 변환에 대한 연구는 에너지 부족에 대한 대안으로서 각광을 받고 있는 분야이다. 이런 관심을 바탕으로 한 다양한 연구는 연속식 또는 회분식 반응기를 이용한 불균일계 촉매를 이용함으로써 진행되고 있고, 특히 기-액, 기-고 그리고 기-액-고상 반응기를 응용하는 광촉매 반응에 관심이 증폭되고 있다. 그리고 광촉매 반응이 실제 산업계에서 활용되기 전에 먼저 불균일계 광촉매 반응기의 설계기준에 대한 연구가 선행되어야 하며 실제 산업적인 응용측면에서도 광촉매 반응의 충분한 이용가능성에 관심이 이루어져야 한다.

Cassano [1] 등의 광촉매 반응기의 설계 연구에 의하면 흐름 반응기에서 다상의 광촉매 공정의 모델링은 매우 복잡하며 특히 반응 파라미터 및 전달현상에 대한 해석과 더불어 광촉매 반응기의 설계에 있어서 자외선의 흡수 및 분포에 대한 정보가 필요하다고 주장하고 있다. 또한 균일계 반응기에서도 유용한 연구가 이루어졌다. Jacob [2] 등은 완전 혼합된 광촉매 입자들을 이용한 반응기의 디자인을 연구했으며, Sacabo [3] 등은 균일계 관형 흐름 반응기에서의 자외선의 흡수 및 내부에서 투과되는 자외선의 필터링 문제에 관하여 연구하였다. 그러나 불균일계 광촉매 반응기의 모사에 관한 연구는 Spadoni [4] 등에 의해 이루어진 radiant energy transfer 을 이용한 특정 연속 흐름 반응기에서의 연구밖에 없는 실정이다.

본 연구에서는 좁은 간격을 가지며 자외선을 잘 투과하는 원통형의 석영관으로 이루어진 유동층 광촉매 반응기가 사용되었다. 유동층 분야에서는 좁은 간격을 갖는 유동층을 이차원 유동층이라 하며 이런 형태의 유동층은 주로 기체 흐름의 형태나 층 물질의 움직임을 관찰하기 위해 사용되었다. 변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기의 경우 좁은 간격이 충분히 작다면 기포가 잘 생성될 수 있으며 이런 반응기의 형태는 다른 원통형 유동층 반응기나 충전층 반응기에 비해 자외선이 조사되는 층 물질의 단위 부피 당 면적이 상당히 크기 때문에 광촉매 반응의 응용에 매우 이상적이라 할 수 있다. 그러므로 자외선으로의 광촉매의 노출이 매우 크게 증가될 수 있다. 최근 Yue [5] 등은 질소와 물을 원료로 하여 광촉매 반응을 야기해 암모니아를 합성하는 연구를 수행하였는데 원통형 반응기에 비해 좁은 간격을 갖는 유동층 반응기의 효율이 더 크다고 보고하고 있다.

좁은 간격의 유동층에 자외선이 조사될 경우 자외선은 많은 부분으로 나뉘게 되는데 일부는 반응기 앞벽에 의해 반사될 것이며, 나머지의 빛은 반응기 층 내부로 들어가고 일부는

층 입자에 의해 흡수되거나 반사되고 반응기 뒤벽으로 투과된다. 그러므로 다양한 유동특성에 따른 기포의 형성이 유동층을 통한 자외선의 투과에 큰 영향을 미치게 되는 것이다. 또한 자외선 투과도의 원인이 되는 기포의 형성은 유동층 광촉매 반응기의 효율에 영향을 미치는 중요한 인자인 동시에 입자 특성이나 기체 유속에 의해 많은 영향을 받는다. 또한 고려되어야 할 점으로서 변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기의 좁은 간격 즉 internal bed thickness 이다. Internal bed thickness 가 작아질수록 자외선으로의 촉매 입자의 노출이 증가하고 반응기를 통한 자외선의 투과가 증가되지만 반응기의 유효 부피가 감소하는 단점이 발생된다. 반면에 반응기 두께가 너무 증가되면 광촉매 입자와 자외선의 접촉이 감소됨으로써 광촉매 반응 효율이 떨어지는 문제가 발생할 수 있기 때문에 최적의 광반응기의 internal bed thickness 를 결정해야 될 필요가 있다.

따라서 기-고상의 변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기의 정확한 모사 전에 먼저 유동층 광촉매 반응기의 효율에 영향을 미치는 인자인 광반응기 내부에서 외부로의 자외선의 투과도에 대한 다양한 조업조건에 따른 실험적인 조사 및 분석을 이번 연구를 통해 고찰해보고자 하였다.

2. 실험

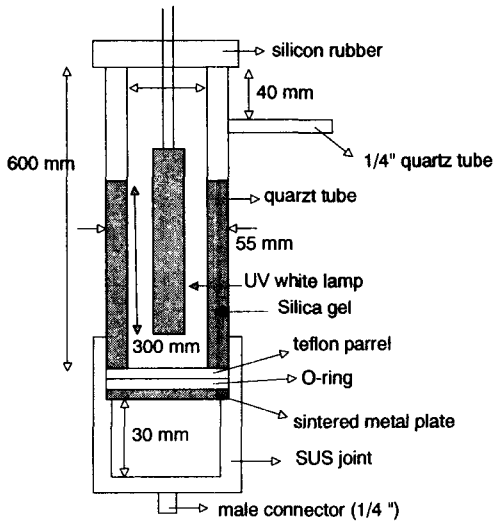


Fig.1 Modified two-dimensional fluidized bed photoreactor

본 실험에 사용된 변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기는 Fig.1 에 나타나 있다. 광촉매 반응기의 구조는 원통형의 석영관 (55 mm-ID, 600 mm-high) 안에 더 작은 지름을 가진 석영관을 부착하였다. 더 작은 석영관의 내부에는 자외선 램프 (300 mm-high, Sankio Denki Com. germicidal white lamp, 10 W, 파장-254 nm) 한 개를 설치하였으며 큰 석영관 밑에는 다공성 분산판 역할을 하는 sintered metal plate 를 부착하였고 다른 크기의 석영관 사이의 annulus 부분에 비교적 자외선이 잘 투과되는 실리카 젤을 충전하게 된다. 사용되는 실리카 젤 (Merck Com., silica gel 60) 은 고체 밀도: 1.88 g/cc, BET area: 490 m²/g, pore volume: 0.71-0.78 cc/g, pore diameter: 28.9-31.8 Å 의 물성을 갖는다. 반응기내로 주입되는 기체는 고순도의 He (99.999%) 으로서 기체유량은 flowmeter (Matheson 603,602) 로 조절하였으며 반응기 내부에서 외부로 투과되는 자외선의 intensity 를 측정하기 위해 UV radiometer (VLX-3W, 파장-254 nm, Cole-parmer Com)를 사용하였다. 기체 유속 및 다양한 조업 조건에 따른 자외선의 투과도는 순간적인 측정에 의하면 다양한 기포의 통과에 의해 많은 변동을 보이기 때문에 일정시간동안 측정된 자외선의 투과도를 평균해서 사용하는 time averaged value 를 이용하여 자외선 투과도를 측정하였다.

변형된 유동층 광촉매 반응기의 수행성에 큰 영향을 주는 유동층의 거동과 수행성을 고찰하기 위해서 층내부의 고체입자의 혼합 정도, 반응기체의 기포생성, 기체-고체간의 접촉의 정도 그리고 유동층 내에서의 불균일성에 영향을 주는 인자들에 대해 실험 변수를 선정하여 실험하였다. 기체유속 (1-8 U_{mf}), void fraction (0.44-0.58), 층높이 (전체 층높이 30 cm 에서 3cm 마다 측정), 사용되는 실리카 젤의 평균입자크기 (173, 211, 273, 324 μm) 그리

고 내부 유동층의 thickness (2.5, 4.5, 8.5, 11 mm) 를 변화시켜가며 실험하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

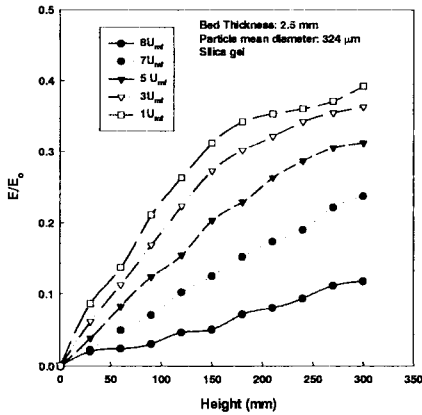


Fig. 2 Effect of bed height on UV light transmittance with gas velocity

수 및 크기가 증가하여 자외선의 투과율이 증가하는 현상을 보이는 것이다 [6].

Fig. 3 는 기체 유속을 변화시킬 경우 internal bed thickness 에 따른 자외선 투과도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 실험조건은 층높이는 300 mm, 사용된 실리카 젤은 324 μm 의 평균입자크기를 가지고 있다. 그림에서

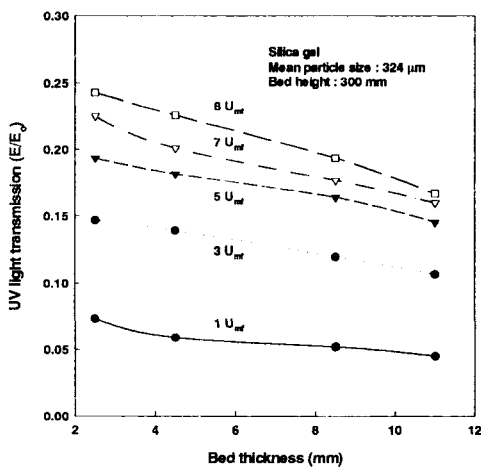


Fig. 3. Effect of bed thickness on UV light transmission with superficial gas velocity

부에서 외부로의 자외선의 투과도가 증가되게 되는 것이다. 그러므로 bed thickness 가 감소할수록 bed thickness 보다 더 큰 직경을 가진 기포가 더 많이 생성되므로 visible bubble voidage 가 증가하고 상대적으로 invisible bubble voidage 가 감소하기 때문에 bed thickness 가 증가하면 자외선 투과도는 감소하고 bed thickness 가 감소하면 자외선 투과도는 증가하는 것이다.

Fig. 2 는 기체 유속을 변화시켰을 경우 층높이가 자외선 투과도에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험조건은 내부 유동층의 두께는 2.5 mm, 평균 입자크기가 324 μm 인 silica gel을 사용하였다. 그림에서 보는바와 같이 층 높이가 증가할수록 그리고 기체유속이 증가할수록 자외선 투과도가 증가함을 알 수 있다. 또한, 유속이 높아질수록 층높이에 따른 자외선 투과도의 증가율이 증가하는 경향을 보이고 있다. 그 이유는 층높이가 낮을 경우 작은 기포들이 분산판 근처에서 생성되어 자외선의 투과도가 작지만 층높이가 높아질수록 생성된 기포들의 합체가 이루어지며 기포 크기가 성장하여 그 기포를 통한 자외선의 투과도가 증가하기 때문이다. 또한, 기체 유속이 증가할수록 생성되는 기포의 빈도

한 자외선의 투과도가 증가하기 때문이다. 또한, 기체 유속이 증가할수록 생성되는 기포의 빈도 수 및 크기가 증가하여 자외선의 투과율이 증가하는 현상을 보이는 것이다 [6].

Fig. 3 는 기체 유속을 변화시킬 경우 internal bed thickness 에 따른 자외선 투과도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 실험조건은 층높이는 300 mm, 사용된 실리카 젤은 324 μm 의 평균입자크기를 가지고 있다. 그림에서 보면 internal bed thickness 가 증가할수록 자외선 투과도가 감소하는 경향을 보이며 기체 유속이 낮을 경우에 비하여 유속이 높을 경우 internal bed thickness 에 따른 자외선 투과율의 감소정도가 더 큰 경향을 보이고 있다. Yue [7] 등에 따르면 이차원 유동층 광촉매 반응기에 설계 및 분석에 있어서 dense phase 와 bubble phase 의 voidage 에 대한 분석은 매우 필수적이라고 주장하고 있다. 유동층 내로 주입되는 기체는 dense phase 의 voidage 와 bubble phase 의 voidage 로 나뉘며 다시 bubble phase 의 voidage 는 invisible bubble voidage 와 visible bubble voidage 로 나누어지게 된다. 초기 조건에서는 먼저 invisible bubble voidage 가 형성되다가 internal bed thickness 보다 더 큰 bubble 이 형성되면 visible bubble voidage 로 변하게 되는데 이러한 visible bubble voidage 에 의해 반응기 내

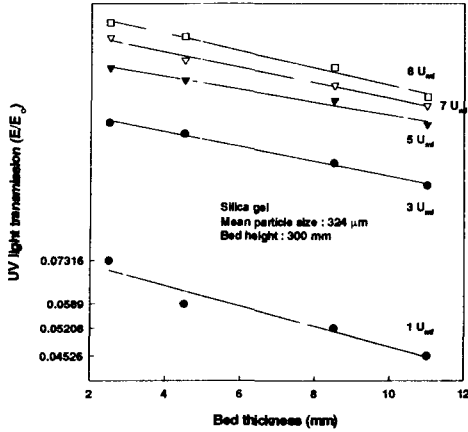


Fig 4. Effect of bed thickness on UV light transmission with superficial gas velocity (log plot)

으며 위에서 실험한 다른 실험변수들이 자외선 투과도에 미치는 영향보다는 비교적 작은 영향을 나타내는 결과를 보였다.

4. 결론

변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기에 주입되는 반응기체의 유속 및 층높이가 증가할수록 visible bubble voidage 가 증가하기 때문에 자외선 투과도가 증가하였으며 internal bed thickness 가 증가할수록 invisible bubble voidage 가 증가하고 상대적으로 visible bubble voidage 가 감소하여 자외선 투과도가 감소하였다. 그리고 internal bed thickness 와 자외선 투과도의 감소 정도가 Beer-Lambert law 에 잘 일치하였으며 silica gel 의 입자크기가 증가할수록 자외선 투과도가 증가하였다. 이런 실험 결과를 바탕으로 광촉매 반응에 매우 효과적인 반응기로서 변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기를 적용함에 있어서 반응기의 효율에 직접적인 영향을 미치는 유동특성을 분석하기 위한 다양한 조업조건에 따른 자외선 투과도를 측정하였다. 이러한 실험결과들은 변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기를 설계하는데 있어서 최적의 조업조건을 찾는 데 필수적인 자료로 활용될 수 있을 것이다.

5. 참고문헌

1. Cassano A. E., Silverstone P. L., *Ind. Engng. Chem.* 59, 18 (1967)
2. Jacob S. M. and J. A., *AIChE*, 64, 54 (1968)
3. Skarbo R. and Williams J. A., *Chem. Eng. Sci.*, 28, 83 (1978)
4. Spadoni G., Bandini E., Santarelli F., *Chem. Eng. Sci.*, 33, 517 (1978)
5. Yue P. L. and Khan F., *Chem. Eng. Sci.* 38, 1893, (1983)
6. L. Rizzuti and P.L.Yue, *Chem. Eng. Sci.*, 38, 1241 (1983)
7. P. L. Yue, L. Rizzuti and V. Augugliaro, *Chem. Eng. Sci.*, 41, 171 (1986)
8. D. Iatridis, P. L. Yue, L. Rizzuti and A. Brucano, *The Chem. Eng. J.*, 45, 1 (1990)

Fig. 4 는 Fig. 3 에 나와있는 자외선 투과도에 대한 실험 결과를 log plot 를 한 그림이다. 그림에 따르면 internal bed thickness 에 따른 자외선 투과도의 감소정도가 선형적인 관계를 보임을 알 수 있다. 이 결과는 빛에너지가 불균일계 전송체를 통과하면서 optical length 에 따라 감소한다는 Beer-Lambert law

$$E = E_0 \exp(-\alpha I)$$

E : light energy,

E_0 : initial light energy,

α : 전송체 물질에 따른 상수,

I : optical length

에 잘 일치하는 결과를 보이고 있다 [8].

그리고 사용되는 silica gel 의 평균 입자크기를 변화시켜 실험한 결과 입자크기가 증가할수록 자외선 투과도가 증가하였