

이차원 유동층 광촉매 반응기에서 CO에 의한 NO의 광분해 반응특성

임택형, 김상돈

한국과학기술원 화학공학과
및 에너지·환경연구센터

Photocatalytic reduction of NO by CO over TiO₂ catalyst in the modified 2-dimensional fluidized bed photoreactor

Tak Hyoung Lim and Sang Done Kim

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

1. 서론

산업발달과 더불어 급속한 속도로 오염되고 있는 환경문제는 날로 두드러져 그린하우스 효과, 산성비 등의 출현과 더불어 세계 곳곳의 기후이변을 야기하였다. 그 원인은 지구상에서 빠른 산업화 및 과학화로 인하여 화석연료의 과다사용과 그 매연으로 인한 지구환경의 불균형을 초래하였기 때문이며, 지구온난화는 그 좋은 예라고 할 수 있다. 따라서 지구환경 보전문제로서 새로운 유독성 오염물질의 처리기술이 요구되며 에너지 고갈을 대비한 비에너지 소비성 분해기술의 확보가 시급한 실정이다. 그러므로 태양에너지와 같은 무공해 에너지를 driving force 로 활용하여 유독성 오염물질을 상온에서 완전 분해하여 전혀 무해한 물질로 분해하는 시스템의 개발은 필수적이다.

여러 유독성 오염물질 중에서 대기로 방출되는 질소산화물은 산성비 및 도심스모그의 주범이 되며 그 미치는 파장이 사회적으로 매우 크다. 이러한 질소산화물을 제거하는 방법으로 기존 선택적 촉매 및 비촉매 환원법은 고온을 필요로 하고 설치 및 운전비가 많이 요구된다. 그러므로, 기존의 탈질 기술들을 대체하며 비교적 낮은 온도영역에서 조업되는 기술에 대한 개발이 요구되고 있다.

광촉매를 이용하여 질소산화물을 저감하는 기술은 비교적 최근에 개발된 신기술로서 일본에서 연구사례가 있다 [1, 2]. Anpo [1] 등은 이온교환법에 의해 제조된 Cu/zeolite 를 이용하여 275K 에서 NO_x 를 N₂ 와 O₂ 로 분해하는 연구를 하였으며, Ibusuki [2] 등은 TiO₂ 코팅필름을 설치하여 대기중의 저농도 (1-2 ppm) 의 질소산화물을 저감하는 연구를 하였다. 또한, Subbotina [3] 등은 MoO₃/SiO₂ 촉매를 이용하여 자외선의 조사하에 CO 에 의한 NO 의 광촉매 저감을 연구하였고, Thampi [4] 등은 Ru, Rh 와 Cu 가 담지된 TiO₂ 촉매를 이용하여 저온에서 CO 와 NO 간의 광촉매반응 특성을 연구하였다.

광촉매반응에 의해 NO 가 저감되는 원리는 n-type 반도체인 광촉매가 band gap energy 이상에 해당하는 파장을 가진 빛을 흡수해 여기되면 conduction band 에서 전자들이 valence band 로 이동하게 되고 conduction band 에서는 정공이 생성된다. 그런 과정을 거친 정공들과 전자들이 쌍을 만들며 반응기체와 반응하여 산소원자(O), superoxide (O₂⁻), OH radical, HO₂ radical 등을 형성하게 되는데 이러한 reactive species 들과 NO 가 산화-환원반응을 일으키게 되어 NO 가 저감되는 것이다.

일반적으로 광촉매 반응에 의한 NO 제거효율은 다른 상업화된 탈질 공정에 비하여 비교적 낮기 때문에 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히 효율적인 탈질성능 향상을 위해 이차원 유동층 광촉매 반응기를 이용한 연구 [5] 와 더불어 일반적인 NO제거 촉매반응에 환원제로서 사용되는 CO 를 광촉매 반응에 도입하여 회분식 반응기에서 이용하는 연구가 진행중에 있다 [4]. 그러므로 탈질향상이 극대화된 이차원 유동층 광촉매 반응기 내에서 환원제로서 CO 를 이용한 NO제거 반응특성에 관한 연구는 매우 중요하며 점차 관심이 집중되는 분야라고 사료된다.

본 연구의 목적은 탈질 효율이 극대화된 변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기에서 환원제

로서 CO 를 이용하여 NO 제거 성능을 향상시키고 또한 여러 공정 변수들에 따라 탈질 성능을 향상시킬 수 있는 최적의 조업조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험

2.1 광촉매 반응기

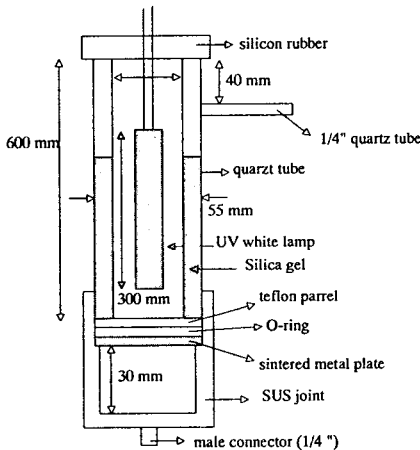


Fig.1 Modified two-dimensional fluidized bed photoreactor

의 intensity 를 측정하기 위해 UV radiometer (VLX-3W, 파장-254 nm, Cole-parmer Com)를 사용하였다. 반응기체 (NO, CO, N₂O)의 분석은 Nondispersed Infrared 방식을 이용한 기체분석기 (Chung Eng. CO., Hartmann & Braun Co.)를 이용하였고 반응 전후의 생성물 분석은 Mass quadrapole (Balzer Com. Quadstar 421)을 이용하였다.

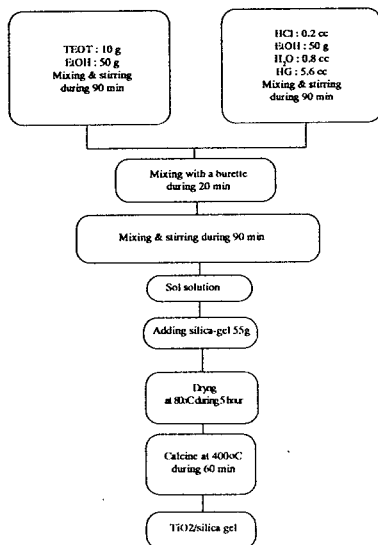


Fig.2 Schematic diagram for TiO₂/SiO₂ coating by the sol-gel method

한다. 그러면 혼탁해진 용액이 가수분해 반응과 축합반응이 일어나서 투명해지며 TiO₂ 졸

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. 석영관 하단에는 반응기내부에서 반응기체의 고른 분산과 촉매의 균일한 혼합을 유도하는 다공성 분산판 (sintered metal plate)을 부착하였다. 자외선의 효율적인 조사를 위해 반응기 외부에 6 각기둥의 거울을 설치하여 6개의 자외선 lamp (240 mm-high, Sankio Denki Com. germicidal white lamp, 8W, 파장-254 nm)를 부착하였고 더 작은 석영관 내부에 한 개의 자외선 램프 (300 mm-high, Sankio Denki Com. germicidal white lamp, 10 W, 파장-254 nm)를 설치하였다. 반응기내로 주입되는 기체는 고순도의 He (99.999%), NO (247 ppm)/He, CO (375 ppm)/He 로서 기체유량은 flowmeter (Matheson 603,602) 로 조절하였으며 반응기 내부에서 외부로 투과되는 자외선

2.2 광촉매 제조

일반적으로 광촉매로 사용되는 TiO₂ 는 입자크기가 매우 작아서 (30-200 nm) 유동화 특성이 나쁜 Geldart C type 으로 분류된다, 그러므로 이러한 단점을 극복하여 좋은 유동화특성을 얻기 위해 Geldart B type 에 속하며, 비교적 자외선을 잘 투과하는 silica gel 에 sol-gel 법을 이용하여 TiO₂ 를 코팅하게 된다. Sol-gel 법에 사용되는 원료물질들은 titanium ethoxide, ethanol, HCl, Hexylene glycole, Milli-Q water 이며 sol-gel 법 과정은 다음과 같다 (Fig.2). 먼저 ethanol 50.5g에 titanium ethoxide 10g을 넣은 후 90분 동안 잘 혼합한다. 그리고 다시 ethanol 50.5 g에 Milli-Q water (0.8cc), HCl (0.2cc), hexylene hexylene (5.6cc)을 90분 동안 혼합한 뒤 뷰렛을 이용하여 두 용액을 섞어 90분 동안 혼합

용액을 생성된다. 생성된 TiO₂ 졸용액에 silica-gel 55g을 넣고 80℃, 24시간 동안 건조시킨 후 550℃에서 1시간 동안 소성하여 0.15g TiO₂/g silica-gel 의 광촉매를 제조한다. TiO₂가 코팅되기 전, 후의 silica gel 의 물리적 특성은 Table 1 에 나타나있다. 감소된 surface diameter, pore volume, mean pore diameter 는 코팅된 TiO₂ 에 의한 pore plugging 에 의한 것이라고 사료된다.

	BET surface area	Mean pore diameter	Mean pore volume
Pure silica gel	432 (m ² /g)	0.78 (Å)	73 (cc/min)
TiO ₂ /silica gel	389 (m ² /g)	0.63 (Å)	64 (cc/min)

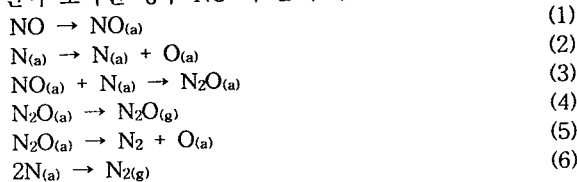
Table 1. The physical properties of the silica-gel and TiO₂/silica-gel

3. 결과 및 고찰

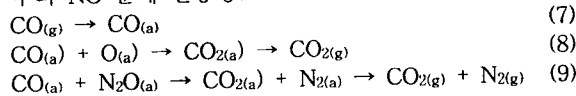
먼저 선행실험으로서 무촉매, CO 가스 흐름 상태에서 UV lamp on/off 그리고 유촉매, CO 가스 흐름 상태에서 UV lamp on/off 에 대한 blank test 를 실시하였다. 그 결과 무촉매, CO 가스 흐름 상태에서 UV lamp 의 on/off 에 관계없이 NO 의 저감은 발생하지 않았다. 그러나 유촉매 상태에서 lamp-on 일 경우는 지난 번 [5]의 연구결과와 일치하게 NO 가 감소되는 결과를 얻을 수 있었고, reducing agent 로 사용되는 CO 가스의 흐름 상태에서는 NO 전환율이 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 그러므로 TiO₂/silica gel에 자외선의 조사됨으로써 광촉매 반응에 의해 NO 가 저감되며 CO 의 주입에 의해 NO 저감 효율이 더욱더 증가됨을 확인할 수 있었다.

TiO₂/silica gel 광촉매에 자외선이 조사됨으로써 광촉매 반응에 의해 CO 와 NO 가 반응하여 생성되는 기체를 알기 위해 반응전후의 기체를 정성 분석하였다. 그 결과 반응 전에 CO 와 NO 가 혼합되어 광촉매 반응이 일어난 후에는 CO, NO 농도는 감소하였으며 N₂, CO₂, N₂O 기체가 생성됨을 확인하였다. 이 결과는 다른 연구자 [4]들에 의한 결과와 일치하였으며 CO 의 첨가를 통해 제안된 광촉매적 NO 저감 반응 경로는 다음과 같다.

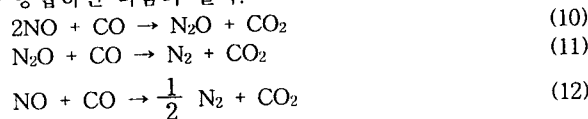
I. 광촉매에 자외선이 조사된 경우 NO 의 분해 경로



II. CO 가 첨가된 후의 NO 분해 반응경로



위 두 반응경로를 종합하면 다음과 같다.



변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기에서 광촉매 반응에 의한 NO 가 저감되는 특성을 알기 위해 기체유속, 광촉매층 높이, internal bed thickness 를 변화시켜 최적의 조업조건을 도출하고자 하였다. Fig. 3 에서는 기체유속에 따른 NO 전환율에 대한 영향을 나타낸 것이다. 1U_{mf} 보다 작은 유속에서는 자외선이 촉매층의 표면에만 도달하기 때문에 전에 사용되었던 흐름형식 광반응기 [5]와 비교하여 비슷한 NO 전환율을 보이고 있다. 그러나 기체유속

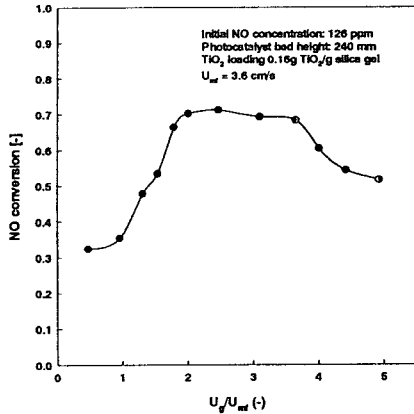


Fig.3 Effect of superficial gas velocity on NO conversion

이 1.3 U_{mf} 이상으로 증가하면 적당한 유속에 의해 생성되는 bubble 들의 크기 및 빈도가 증가하여 자외선 투과도가 증가한다. 따라서 광촉매 층속으로 자외선 침투가 증가하여 광촉매 반응에서 필수적인 자외선, 광촉매, 반응기체의 접촉이 늘어나 NO 전환율이 급격하게 증가하게 된다. 그러나 기체유속이 2.0-3.1 U_{mf} 일때 NO 전환율이 최적값을 보이지만 그 이상의 기체유속으로 증가되면 bubble 을 통한 미반응 NO gas 의 bypass 현상과 촉매층에서의 체류시간 감소로 인하여 NO 전환율은 오히려 감소하는 결과를 보인다.

위의 실험을 통해서 NO 저감에 대한 이차원 유동층 광반응기의 최적 조업조건을 얻었으며 CO 가스 첨가에 의한 광촉매적 NO 저감 특성에 대한 실험을 수행하였다. 반응유속의 증가에 따른 CO 가스의 slip 현상 고찰과 CO 첨가량에 따른 NO 저감 특성 및 광촉매

반응 후에 생기는 N_2O 의 형성과 저감 특성에 대한 고찰이 이루어 졌다.

4. 결론

입자가 작아서 유동화 특성이 나쁜 TiO_2 를 졸-겔법을 이용하여 silica gel 에 담지 시킴으로서 유동특성을 향상시켰으며 일반적으로 사용되는 흐름형식의 광반응기에 비하여 NO 분해 효율이 향상된 이차원 유동층 광반응기를 제작하였다. 제작된 이차원 유동층 광반응기에서 기체유속, 광촉매 층 높이 및 internal bed thickness 등의 조업 조건에 따른 NO 저감 특성을 고찰하였다. 그리고 고찰된 최적조업조건에서 CO 에 첨가를 통해 반응기체의 유속이 CO slip 에 미치는 영향 및 최적 CO 첨가량, NO 의 광분해에 의해 생성되는 N_2O 의 저감 특성에 대한 고찰이 이루어졌다. 이상의 실험 결과로부터 변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기에서 CO 를 이용한 NO 의 광촉매 분해 반응 system 은 NO 를 제거하는 데 효율적이라고 방법이라고 결론지을 수 있었다.

5. 참고문헌

1. Anpo M., M. Matsuoka, H. H. Patterson, : *Coordinate Chemistry Reviews*, 175, 171 (1998)
2. Ibusuki T., Takeuchi K. : *J. of Mol. Catal.*, 88, 93 (1994)
3. Subbotina I. R., Shelimov B. N., Kazansky V. B. : *J. of Catal.*, 390, 184 (1999)
4. Thampi K. R., Ruterana P., Gratzel M. : *J. of Catal.*, 572, 126 (1990)
5. Lim T. H., Jeong S. M., Kim S. D. : *Proceedings of 98 KICChE autumn Meeting*, 1435 (1998)