

산화티탄 및 CuO 가 담지된 산화티탄을 이용한
NO 의 광촉매 반응특성

임탁형, 김상돈

한국과학기술원 화학공학과
및 에너지·환경연구센터

Degradation characteristics of NO
by photocatalysis with TiO₂ and CuO/TiO₂

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 과장이 사회적으로 매우 크다. 이러한 질소산화물을 제거하는 방법으로서 기존의 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, Thampi [4] 등은 Ru, Rh 와 Cu 가 담지된 TiO₂ 촉매를 이용하여 저온에서 CO 와 NO 간의 광촉매반응 특성을 연구하였으며, 다양한 연구자들 [3] 에 의해 전이금속 도핑이 산화티탄의 물리적, 광촉매적 특성에 미치는 영향과 산화티탄의 광촉매 활성을 증가시킨다는 연구결과를 얻을 수 있었다.

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. 그러므로 이런 단점을 극복하고 광촉매 활성을 높이기 위하여 산화티탄에 산화금속을 담지하여 광촉매 활성을 증가시키는 연구는 매우 중요하며 점차 관심이 집중되는 분야라고 사료된다.

본 연구의 목적은 annular flow type 의 광촉매 반응기 내에서 초기 NO 농도, TiO₂ 에 담지된 CuO 양, 온도의 영향을 고찰하며, 변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기에서 UV light intensity 와 superficial gas velocity 가 탈질 효율에 미치는 영향 등 NO 제거 성능을

향상시키기 위해서 다양한 공정 변수들에 따른 최적의 조업조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험

2.1 Annular flow type 광촉매

반응기

본 실험에 사용된 annular flow type 광촉매 반응기는 Fig.1 에 보여졌다. 광촉매반응기의 구조는 quartz 관 (20mm-ID, 500mm-high) 안에 pyrex 관 (11.25mm-ID, 500mm-high) 을 부착했다. 반응기체 (NO, O₂, He)는 quartz 관 안과 pyrex 관 외부에 존재하는 4mm 간격의 annulus 부분으로 흐르게 된다. 조사된 UV-light 를 잘 반사시키기 위해 거울반사경 (150mm × 450mm) 4면의 중앙에 4개의 자외선 lamp (Sankyo denki Com. germicidal lamp, G8T5, 파장-254nm, 8 watt) 를 설치했다. Pyrex 관 표면에 TiO₂ 코팅은 5% TiO₂ slurry 용액을 sonicator 로 잘 분산시키고 pyrex 관 표면을 아세톤으로 세척한후 dip-coating 방식으로 코팅을 반복한다.

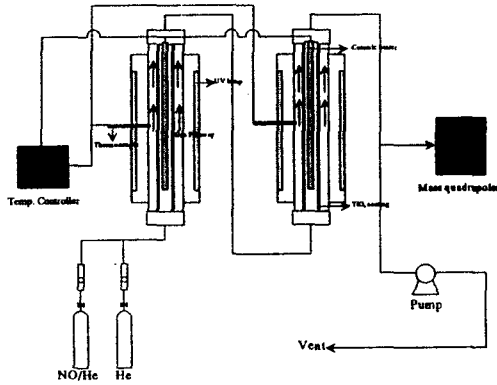


Fig. Schematic diagram of an annular flow type photoreactor

코팅된 pyrex 관을 소성시켜 (400℃, 1시간) 코팅표면의 불순물을 제거하고 기계적인 성질을 향상시켰다.

기체의 체류시간을 증가시키기 위해 2개의 광촉매반응기를 직렬로 연결해 NO 제거실험을 수행했다. 반응기의 온도를 상승시키기 위해 pyrex 관 안에 PID controller 에 의해 제어되는 ceramic heater 를 설치했고 반응기 중간에 열전대 (k-type)를 장착하여 반응기체의 온도를 측정했다. 반응기체는 NO/O₂/He balance 이며 flowmeter (Matheson 600) 로 기체유량과 초기농도를 조절했다. 반응된 후 기체의 정량분석은 Mass quadrupole (Balzer Com. Quadstar 421)을 이용하였다.

2.2 Modified 2-dimensional fluidized bed photocatalytic reactor

본 실험에 사용된 변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기는 Fig.2 에 보여졌다. 광촉매반응기의 구조는 석영관 (30mm-ID, 400mm-high) 안에 더 작은 석영관 (20mm-ID, 400mm-high) 을 부착했다. 거울반사경 (150mm × 450mm) 4면의 중앙에 4개의 자외선램프 (Sankyo Denki Com. germicidal, G8T5, 파장-254nm, 8 watt) 를 설치했다. 큰 석영관 밑에는 다공성 분산판 역할을 하는 석영 필터 (100 mesh) 를 사용하였고, 각각의 석영관 사이의 annulus 부분으로 반응기체가 흐르게 되며 그 부분에 광촉매가 충전된다. 자외선의 효율적인 조사를 위해 작은 석영관 안에 자외선 램프를 한 개 더 설치했다.

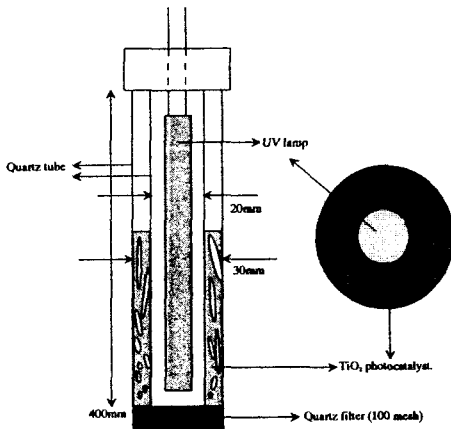


Fig. Modified two-dimensional fluidized bed photoreactor

일반적으로 TiO₂ (Geldart C type) 입자는 크기가 매우 작으므로 유동특성이 상당히 나쁘다. 그러므로 이 점을 보완하기 위해 비교적 자외선 투과율이 높으며 유동화 특성이 좋은 silica-gel (Geldart B type) 에 줄

-젤법을 이용하여 TiO₂ 를 코팅하였다. Silica gel (Merck com., silica gel 60) 은 고체 밀도: 1.88 g/cc, BET area: 490 m²/g, poe volume: 0.71-0.78 cc/g, pore diameter: 28.9-31.8Å 의 물성을 갖는다. 졸-젤법에 의해 생성된 졸용액에 적당량의 silica gel 을 넣어 혼합한 후 상온에서 24시간 건조시킨다. 그 후 공기 분위기에서 400°C, 1시간 소성해 일정량의 TiO₂ 가 코팅된 silica gel 을 광촉매로 사용하였다. 그리고 광촉매의 활성을 증진시키기 위한 방법으로 CuO 를 loading 시키기 위해 졸용액 생성시 Cu(NO₃)₂ 3H₂O 를 첨가하여 CuO/TiO₂ 가 코팅된 silica gel 을 제조하였다.

실험변수로는 기체유량 (88-92l cc/min), NO 초기농도 (30-140 ppm) 에 따라 실험했으며, 전 실험에서 보고된 annular flow type 의 광촉매 반응기에서 최적의 NO 전환율을 얻기 위한 CuO 담지량이 TiO₂ 무게기준으로 3.3 wt% 인 것에 따라서 졸-젤법을 이용하여 3.3 wt % CuO/TiO₂ 를 silica-gel 에 코팅하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 선행실험으로서 무촉매, NO 가스 흐름 상태에서 UV lamp on/off 그리고 유촉매, NO 가스 흐름 상태에서 UV lamp on/off 에 대한 blank test 를 실시하였다. 그 결과 무촉매, NO 가스 흐름상태에서 UV lamp 의 on/off 에 관계없이 NO 의 저감은 발생하지 않았다. 그러나 유촉매 상태에서 lamp-on 일 경우는 NO 농도가 감소되는 결과를 얻을 수 있었다.

TiO₂ 광촉매에 자외선이 조사됨으로서 광촉매 반응에 의해 NO 가 반응하여 생성되는 기체를 알기 위해 반응전후의 기체를 정성 분석하였다. 그 결과 NO 가 광촉매 분해반응을 통해 N₂, N₂O, NO₂ 기체가 생성됨을 확인하였으며, 이 결과는 다른 연구자들에 의한 결과와 일치하였다.

정상 상태에서 NO 의 광촉매 반응속도, R 은 이상기체 거동을 따른다고 가정하면, 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$R = \left(\frac{QP}{wrT} \right) [C_{in} - C_{out}] \quad (1)$$

여기서 Q 는 반응기로 주입되는 반응기체의 유량, P 는 압력, w 는 광촉매의 양, r 은 기체 상수, T 는 온도, C_{in} 은 반응 전의 NO 초기 농도, C_{out} 는 반응 후의 NO 농도를 나타낸다.

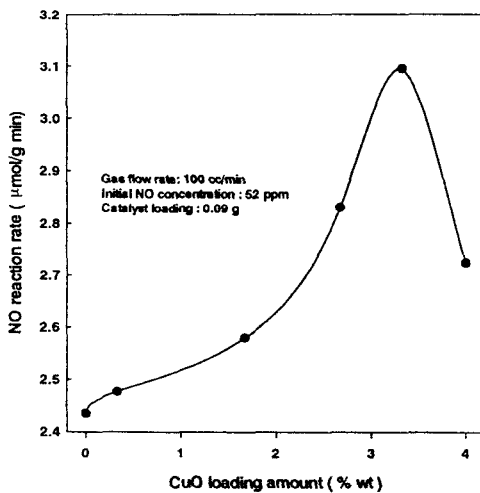


Fig 3. Effect of CuO loading on NO reaction rate

Fig. 3 에서는 산화티탄에 담지되는 CuO 양에 따른 NO 광분해 반응속도의 관계를 나타낸 그림이다. CuO 담지량이 3.3 wt % 전 일 경우 CuO 담지량에 따라 NO 광분해 반응속도는 증가하는데 그 이유는 산화금속이 담지됨으로서 자외선의 조사에 의해 생성된 전자와 정공 중에서 전자들을 trap 하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합 반응을 감소시킨다. 그러므로 광촉매 활성이 증가되어 반응속도가 증가되는 것이다. 그러나 그 이상으로 CuO 담지량이 증가할 경우 NO 분해 반응속도는 감소하는데 그 이유는 CuO 담지량이 너무 많이 증가하면 산화티탄 표면에 NO 광분해 반응에 중요하게 작용하는 OH radical 등을 가려서 NO 의 광분해 속도는 감소하게 되는 것이다. 이 실험을 통하여 최적의 CuO 담지량은 3.3 wt % 임을 확인하였다.

Fig.4 는 3.3 wt % 의 CuO 가 담지된 TiO₂/silica gel 을 사용하였을 경우 기체 유속이 NO 전환율에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 0.4 cm/s 보다 작은 유속에서는 자외선이 촉매층의 표면에만 도달하기 때문

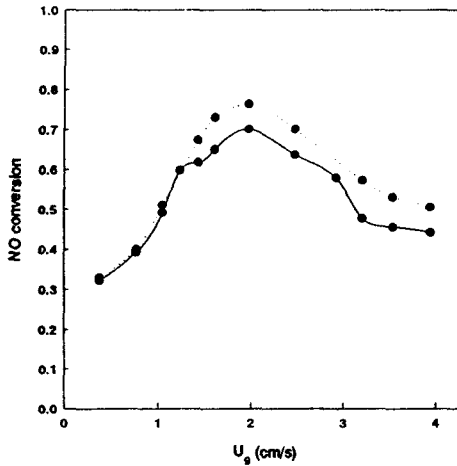


Fig.4 Effect of superficial gas velocity on NO conversion with CuO loading

시켰으며, 산화금속인 CuO 를 TiO₂ 에 담지시켜 광촉매 활성을 향상시켰고, 최적 담지량이 3.3 wt % 임을 확인하였다. 또한, 일반적으로 사용되는 흐름형식의 광반응기에 비하여 NO 분해 효율이 향상된 이차원 유동층 광반응기를 제작하였다. 제작된 이차원 유동층 광반응기에서 기체유속, 3.3 wt % CuO 가 담지된 산화티탄의 사용 등의 조업 조건에 따른 NO 저감특성을 고찰하였다. 이상의 실험 결과로부터 변형된 이차원 유동층 광촉매 반응기에서 3.3 wt % 의 CuO 가 담지된 산화티탄을 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)

에 annular type 광촉매 반응기와 비교하여 비슷한 NO 전환율을 보이고 있다. 그러나 기체유속이 1cm/s 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 cm/s 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.

4. 결론

입자가 작아서 유동화 특성이 나쁜 TiO₂ 를 졸-겔법을 이용하여 silica gel 에 담지 시킴으로서 유동특성을 향상