

[논문] 한국태양에너지학회 논문집
Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol. 21, No. 2, 2001

광촉매 반응에 의한 기상 MTBE 분해

박상은*, 주현규**†, 정희록***, 전명석**, 오정무**, 강준원*

* 연세대학교 환경공학과

** 한국에너지기술연구원 태양에너지변환연구센터

*** 연세대학교 화학공학과

Photocatalytic degradation of MTBE in gas phase

Sang Eun Park*, Hyunku Joo**†, Heerok Jeong***, Myung Suk Chun**,
Chungmoo Auh**, Joon Wun Kang*

* *Department of Environmental Engineering, Yonsei University*

** *Photocatalysis and Photoelectrochemistry Research Center, Korea Institute of Energy Research*

*** *Department of Chemical Engineering, Yonsei University*

Abstract

This study contains the photocatalytic degradation of methyl-tert-butyl ether(MTBE), one of water-contaminating substances, into CO₂. Herein was investigated factors, kinetics, and reaction pathways related with MTBE degradation. This works is possible to be applied in the field of environmental remediation such as groundwater purification with optimized system configuration in the near future.

Keywords : Photocatalyst, MTBE degradation, quantum yield

† : To whom correspondence should be sent (hkjoo@kier.re.kr)

1. 서 론

최근 환경부의 의뢰로 한국토양환경학회가 조사한 자료에 의하면 토양오염 우려 지역이 소규모 시설까지 포함하여 7천여 개에 이른다고 한다. 이 중에 유류저장시설이 최고 5천여 개로 조사되어 토양오염 및 수질오염에 미치는 이러한 시설들의 심각성이 인식되고 있는데, 유류는 수송이나 저장의 과정에서 사고로 흘러지거나 새는 현상이 빈번히 발생할 수 있으므로 현재의 보급시설의 규모로 미루어 대단한 위험요소가 아닐 수 없다. 토양에 유출된 유류 성분 중 가솔린 첨가제로 사용되는 methyl-tert-butyl ether(MTBE)의 유해성은 이미 알려져 있지만, 현재까지 물에 대한 높은 용해도(약 50 g/l, Mackay 1992) 및 낮은 Henry 상수값(0.022 at 25 °C, ≥ 0.05 휘발성으로 간주)에 의하여 MTBE처리 방법은 대부분이 air stripping 후에 기상에서 처리하고 있다. Henry 상수만으로는 물에서의 MTBE 휘발성을 예측할 수 없는데, 이는 물질의 turbulence나 유속 등의 변수에 의존하기 때문이며, 이런 이유로 경제적인 air stripping이나 sparging 방법도 연구되어지고 있다^{1~4)} 이렇게 기상으로 배출된 MTBE는 활성탄흡착, 촉매산화(catalytic oxidation), 열적산화, 생물학적필터링(biodegradation), 자외선, 오존, 자외선/오존 등을 이용하여 처리되고 있으나, granular activated carbon(GAC)에서 사용된 carbon은 높은 온도에서 steam이나 질소가스를 이용하여 재생하여 사용하기 때문에 비경제적인 처리방법으로 간주되며, 촉매적산화 역시 유기물질을 CO₂나 H₂O로 산화시키는데 400 °C 이상의 온도가 필요하여 운전비가 많이 소요되는 단점이 있다⁵⁾. 또한, 고급산화법(UV/오존/peroxide)과 미생물활용 처리 기술도 비경제성과 매우 낮은 처리 속도 등이 단점으로 지적되고 있다⁶⁾.

이러한 기술적 경제적 문제점을 해결하고자 물질이동에 의한 2차 처리의 필요성이 없는 광촉매

를 활용하여 기체 상태의 MTBE를 분해하였다. 광촉매를 활용하여 광범위한 유기화합물질을 완전 분해하려는 연구가 최근 20년 동안 계속되어 오고 있으나^{7~8)}, ^{9~13)}, 현재까지는 기상에서 MTBE를 광촉매를 이용하여 제거한 연구가 미비하여, 본 연구에서 광분해 반응의 영향인자들의 정립과 중간생성물질 정량화 및 기상에서 MTBE의 광촉매 분해경로를 규명하였다.

2. 실험방법 및 장치

2.1 시 약

광촉매 TiO₂ 분말로서는 Degussa사 제품의 P25(평균입자크기는 30 nm이고, BET 표면적은 50±15 cm²/g 이며, 입자 구조는 80%가 루틸이며 20%가 아나타제 구조)를 이용하였다. Methyl-tert-butyl ether(MTBE), tert-butyl formate(TBF), tert-butyl alcohol(TBA), acetone(AC), methyl acetate(MA)는 Aldrich사의 제품을 이용하였으며, 메탄올(HPLC급, J.T Baker)과 에탄올(Junsei)도 사용하였다. 위의 시약을 더 이상의 정제하지 않고 사용하였다.

2.2 반응기

모든 광촉매 분해 실험은 원통형회분식반응기를 이용하여 수행하였으며, 반응기 부피는 630 ml이며, 길이는 47 cm, 내부직경은 4.4 cm 이었다. 원하는 질량분을 별로 P25 분말을 에탄올에 혼합하여 졸상태로 만든 후, 코팅지지체로 soda lime glass(2.5 cm×20 cm)를 사용하여 dipping 하였다. 에탄올의 휘발을 위하여 120 °C에서 20 분간 열처리하여 반응실험에 사용하였다.

촉매가 코팅된 유리판에 UVA램프(Black light fluorescent, GE Co. 15W)를 사용하여 조사되는 빛세기를 1~9 mW/cm²(0.9028~6.3198 Einstein/min×10⁻⁵) 범위에서 다양하게 조절하였다. 빛세기의 측정은 UV intensity meter(Minolta Co.

Ltd., Japan)를 이용하여 주파장 360 nm에서 측정하였으며, 촉매가 코팅된 양에 따른 투과 세기까지 측정하였다. MTBE 농도에 따라 100 ppmv에서 1000 ppmv까지 다양하게 광분해반응 실험을 하였다. MTBE는 액상으로 반응기에 주입하여 vapor시키고, MTBE가 촉매 표면에 흡착하여 기상에서 농도 평형상태가 된 후 상온, 상압의 조건에서 실시하였다. 농도평형상태는 MTBE 주입 후 약 2 시간 경과 후 이루어 졌으며, dark adsorption에 대한 평형상태의 시간은 2 시간과 10 시간에서의 실험에서 동일한 결과를 보여주었다.

2.3 분석

2.3.1 Gas Chromatography(GC)

반응물질인 MTBE와 중간생성물질인 TBF, acetone의 분석은 FID(250 °C)가 장착된 GC (HP-5890 serious II)를 이용하였다. 사용한 조건은 MTBE분리에 분해능이 우수한 극성컬럼인 HP-FFAP(25 m×0.32 mm, 0.50 μm 필름두께)를 사용하였고, 주입구 온도는 120 °C로, 70 °C 등온으로 헬륨을 2 ml/min로 흘려주었다. 광분해 반응에 의해 생성되는 최종산물인 CO₂는 Porapac N(80/100 mesh) Packed 컬럼이 연결된 GC-TCD를 이용하였으며, 주입구 온도는 150 °C, 150 °C 등온조건으로 헬륨 30 ml/min로 흘려주었다. CO₂ 검정곡선은 표준가스(Supeico. Co.)를 이용하여 보정하였다.

2.3.2 GC/MS 분석

사용된 GC/MS(HP-5973, GC는6890, 60 °C, 1 분 - 10 °C/분 - 120 °C, 1분)에는 HP-INOWAX (50 m×0.2 mm, 0.4 μm 필름두께)컬럼이 활용되었고, 조건은 주입구 온도 170 °C, electron ionization 모드, scan time은 1 초에서 작동시켰다. GC/MS 실험은 광촉매에 의한 MTBE가 분해하는 동안 중간생성물질인 AC, TBA, TBF,

MA를 정성적 확인을 위해 적용하였다.

2.3.3 FTIR 분석

FTIR(BOMEN MB-Series, 600 ~ 4000 cm⁻¹) 분석을 위하여 별도의 광반응기를 제작하였다. 적외선이 통과하도록 반응기의 양면에 silicon wafer를 부착하였고, 반응기는 내부직경이 35 mm이고, 길이가 127 mm이며 부피는 0.125 liter인 석영재질의 batch 형태의 반응기를 이용하여 MTBE의 광촉매 분해 경로를 파악하고자 하였다. 반응기 내부에 광촉매를 코팅한 유리판을 넣고 반응기 외부 위에서 UV를 조사하여 시간의 함수로 MTBE의 분해반응을 실험하였다. 반응물질과 중간생성물의 정성을 위하여 피크의 wavenumber는 미국 National Institute of Standard and Technology(NIST) database를 이용하였다.

2.3.4 UV/Vis 흡수율/반사율 측정

Quantum yields의 계산을 위해서는 실질적으로 촉매가 흡수한 광자를 측정해야 한다. 하지만 기상에서 광촉매가 흡수한 photon을 측정하는 것이 쉬운 것이 아니기 때문에¹⁴⁾, 실험에 사용된 주파장 360 nm에서의 photon flow를 계산하였다. TiO₂를 유리판에 wt/vol %별로 loading weight를 다르게 하여 광촉매의 흡수 파장과, 반사되는 빛의 파장을 측정하였다. 사용된 UV/Vis Spectrometry 모델은 Perkin Elmer를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 Photonic efficiency

Quantum yield(Φ)는 촉매 입자가 받은 photon수와 이것에 의하여 분해되는 물질의 수의 비에 해당하며 일반적으로 식(1)과 같이 표현된다¹⁴⁻¹⁶⁾.

$$\phi = \frac{N_{mol} (mol/s)}{N_{photon} (Einstein/s)} \quad (1)$$

$$N_P = \frac{EA}{U_\lambda} \quad (3)$$

여기에서 Einstein은 1 몰의 photon을 의미하며, $N_{photon}(N_p)$ 는 식 (2)와 (3)에 의하여 단파장 빛의 경우 계산되어 진다.

$$U_\lambda = \frac{hc N_A}{\lambda} \quad (2)$$

- ∴ U_λ (the energy of one Einstein of 360 nm) = J Einstein⁻¹
- h (Planck constant) = $6.6260755 \times 10^{-34}$ J sec
- c (Speed of light) = 2.99792458×10^8 m sec⁻¹
- N_A (Avogadro number) = 6.0221367×10^{23} mol⁻¹

- ∴ N_P = Photon flow (Einstein sec⁻¹)
- E = Average irradiance (W/cm²)
- A = Area (cm²)

위와 같이 계산된 N_p 와 MTBE 분해반응속도로부터 계산된 photonic efficiency를 표 1에 나타내었다. 본 연구에서는 일정한 UVA램프 세기 (5 mW/cm² @ 360 nm)에서 1.0 mg/cm² 정도의 광촉매를 코팅하였을 때 photonic efficiency가 약 11%로 최대로 나타났다. 이 빛세기에서는 0.2 mg/cm² 이상의 광촉매를 코팅한 경우 투과되는 빛 없이 모두 흡수되었으며, 이 결과는 UV-vis 분석에 의해서도 확인되었다. Intensity meter의 측정에서 0.2 mg/cm² 이상에서 빛이 투과되지 않았음을 표 1의 incident photon flow(IPF)와

Table 1. Apparent photonic efficiency for MTBE photodegradation

Coated catalyst (mg/cm ²)	Incident photon flow (IPF)* (Einstein/min)	Absorbed photon flow (APF) (Einstein/min)	Rate of MTBE degradation (μmol/min)	Photonic efficiency by IPF	Photonic efficiency by APF
0.02	4.514	1.2188	0.1443	0.00319	0.01189
0.08	4.514	2.2570	0.7240	0.01603	0.03207
0.2	4.514	4.0780	1.7598	0.03898	0.04315
0.4	4.514	4.2983	2.6436	0.05856	0.06150
0.6	4.514	4.4283	3.4604	0.07665	0.07814
1.0	4.514	4.4779	5.0709	0.11233	0.11324
1.4	4.514	4.4960	4.2489	0.09412	0.09412
2.0	4.514	4.5122	4.2979	0.09521	0.08595

* : Irradiation with UV-A lamp (5 mW/cm² at 360 nm)

absorbed photon flow(APF)와의 비교로 보여주고 있다.

3.2 MTBE분해에서의 인자별 영향

조사되는 빛의 세기에 의하여 MTBE분해 속도가 변화하였으며, 빛의 세기가 $45.14 \mu\text{Einstein}/\text{min}$ 까지 증가하다가 이후 감소하는 경향을 그림 1에 나타냈다. 조사되는 빛세기의 증가는 광촉매 내에서의 전자-정공쌍의 생성을 증가시켜 주어 반응에 도움을 주지만, 일정 이상의 증가는 전자-정공쌍의 생성 및 이동속도보다 표면에서 물질로의 전달속도가 늦은 이유로 반응에의 참여한계와 전하쌍의 재결합 증가 때문에 반응속도를 증가시키지 못하며 결과적으로 quantum yield는 감소하게 되는 것이다. 또한, 그림 2의 실선들은 코팅된 광촉매에 조사한 photon flow와 흡수되는 photon flow에 따른 apparent photonic efficiency(APE)를 보여주며, 점선은 조사한 빛에 따른 반응속도 변화를 보여 주고 있다. IPF, APF가 증가함에 따라 MTBE광분해 반응에 대한 APE는 감소하게 되는 결과를 얻었다. 이러한 MTBE의 광촉매반응의 결과 생성되는 CO_2 의 초기반응속도는 IPF가 $9.028 \mu\text{Einstein}/\text{min}$ 에서 $0.1109 \mu\text{mol}/\text{min}$ 인데 $63.198 \mu\text{Einstein}/\text{min}$ 에서 $0.5456 \mu\text{mol}/\text{min}$ 로 증가한 반면, APE역시 MTBE의 APE결과와 비슷한 경향을 그림 3에 나타냈다.

최적의 촉매량을 결정하기 위하여 $0.02 \sim 2.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 으로 다양하게 유리판에 코팅하여 광분해 실험을 하였다. 그림 4에서는 촉매량에 따른 MTBE 광분해 속도상수와와의 관계를 나타냈다. $1.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 까지의 급격히 상승하는 부분은 촉매 표면적의 증가 때문인 것으로 판단되며, 코팅 두께의 증가는 빛의 투과가 코팅된 촉매의 깊이에 따라 지수적으로 감소되어지기 때문에 반응표면으로부터 적정 깊이 이하에는 빛의 투과 및 반응물의 mass transfer가 불가능하므로 광활성의 증

가에는 효과가 없는 것으로 사료된다. 촉매의 양이 $1.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 과 $1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 일 때 반응속도 상수가 각각 0.1968 min^{-1} , 0.1649 min^{-1} 이었다. 또한 $0.08 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 과 $0.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 일 때 다양한 IPF에 따른 pseudo-first-order constant를 비교한 결과를 그림 5에서 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 IPF의 증가에 따라 반응속도상수 역시 직선적으로 증가하는 결과를 얻었다.

광화학반응에서 산소분자의 효과는 공유띠로부터 광여기되어 생성된 전도띠의 전자를 트랩하여 전자-정공쌍의 재결합을 억제하여 공유띠의 hole에 의한 산화반응을 가속화시킨다고 알려져 있다. 흡착산소 분자의 환원반응에 의해 생성된 superoxide radical은 효과적인 산화제로 광분해 반응에서 시너지효과를 나타내며 흡착된 MTBE 분자뿐만 아니라 촉매 표면에 흡착된 라디칼과 라디칼이온들 까지도 환원시키게 된다¹⁷⁾. 본 연구에서도 산소분위기에서 속도상수는 0.0221 min^{-1} , 질소분위기에서 0.0146 min^{-1} , 공기의 경우 0.0208 min^{-1} 로 나타나, 산소 및 공기분위기에서의 k값은 질소의 경우 k값의 두 배였으며, 산소 및 공기분위기에서의 k값의 차이는 거의 없음을 확인하였다. 또한 코팅된 광촉매에 30 분동안 광조사 후 반응에 대한 효과도 확인하였다. 반응전 광조사 후 광촉매와 MTBE주입후 광조사한 광촉매 반응에 대한 MTBE의 pseudo-first-order constant는 각각 0.0971 min^{-1} 과 0.0683 min^{-1} 이었다. 이는 광촉매 표면에 흡착된 수산기이온(OH^-)은 공유띠의 정공에 의한 직접산화에 의하여 $\text{OH}\cdot$ 을 형성하고, 흡착된 산소분자는 전도띠의 전자에 의한 $\text{O}_2\cdot^-$ 로의 환원에 의하여 이들 라디칼에 의하여 MTBE 광분해 반응속도를 증가시키는 것으로 사료된다.

3.3 Langmuir-Hinshelwood kinetics

대부분의 유기화합물의 기상에서의 광분해 kinetics는 간단한 Langmuir-Hinshelwood 식으

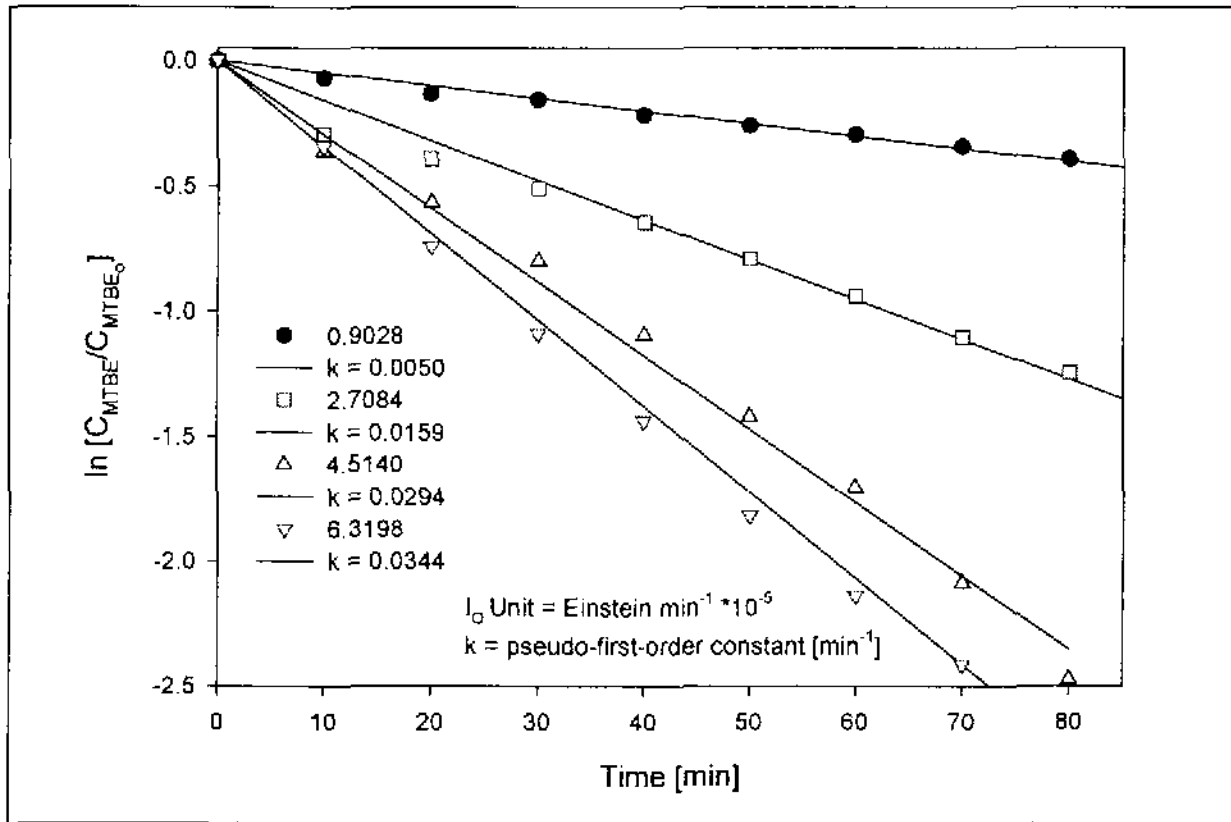


Fig. 1. Effect of incident photon flow on the MTBE degradation.
 Conditions : TiO_2 loading weight = 0.08 mg/cm^2 , $[\text{MTBE}]_0 = 1000 \text{ ppmv}$, coating area = 50 cm^2

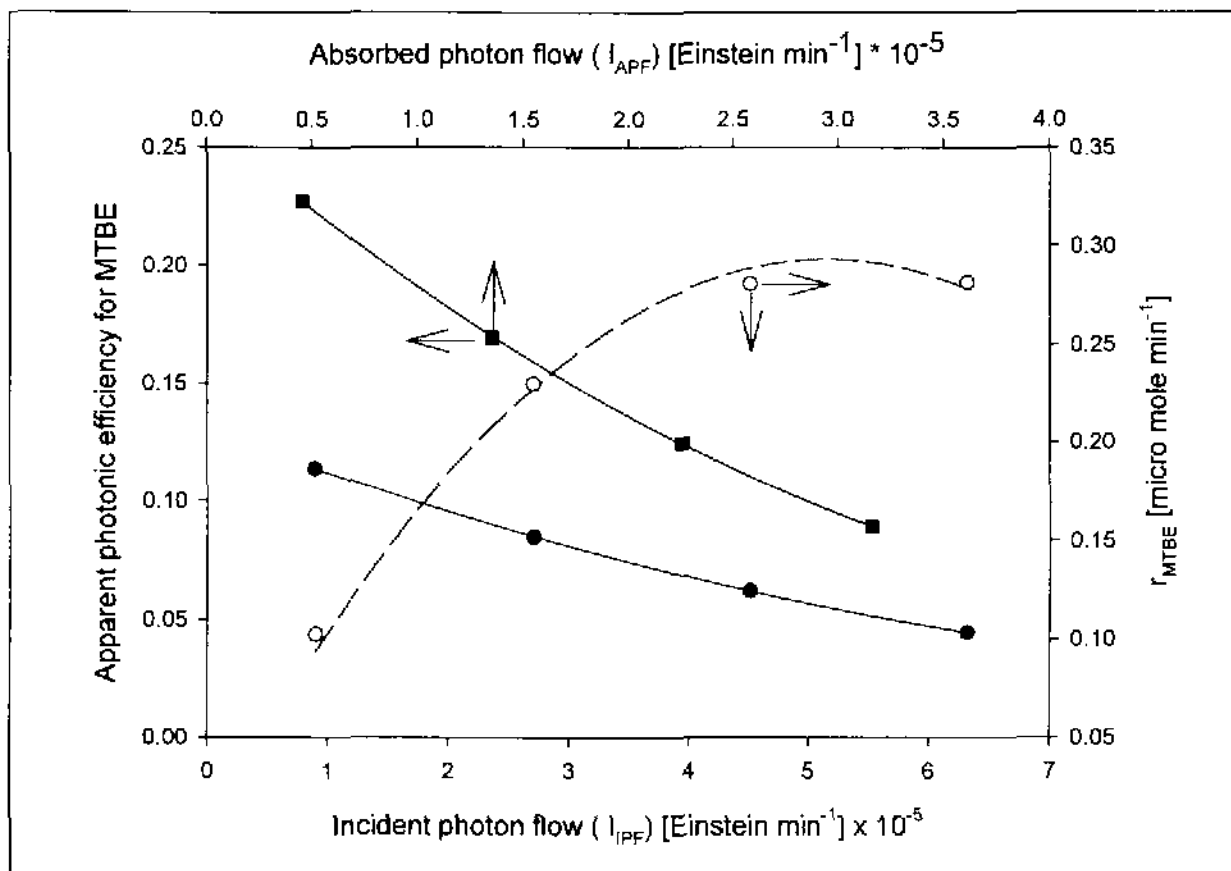


Fig. 2. Apparent photonic efficiency and pseudo-first order rate constant for MTBE photodegradation as a function of incident and absorbed photon flow.
 Conditions : TiO_2 loading weight= 0.08 mg/cm^2 , $[\text{MTBE}]_0=1000 \text{ ppmv}$, coating area= 50 cm^2

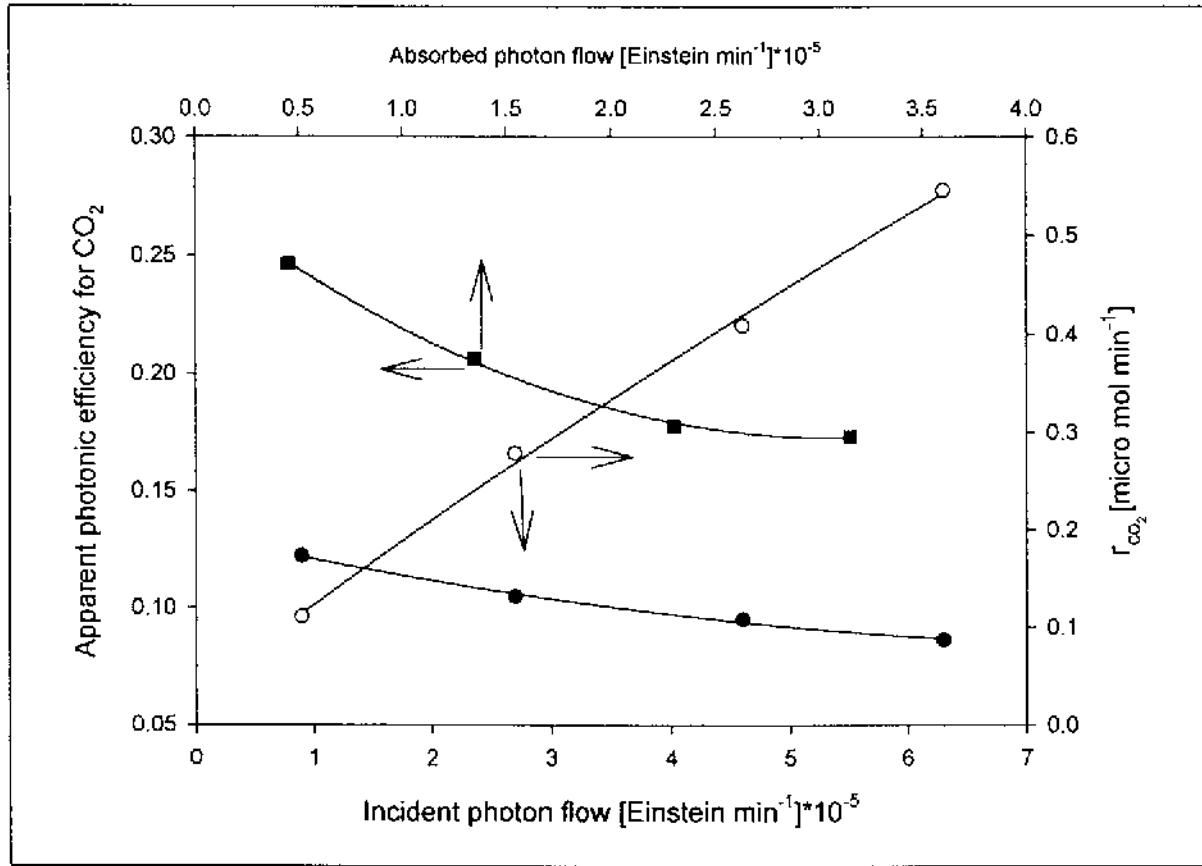


Fig. 3. Apparent photonic efficiency and CO₂ producing rate constant as a function of incident and absorbed photon flow.
 Conditions : TiO₂ loading weight=0.08 mg/cm², [MTBE]₀=1000 ppmv

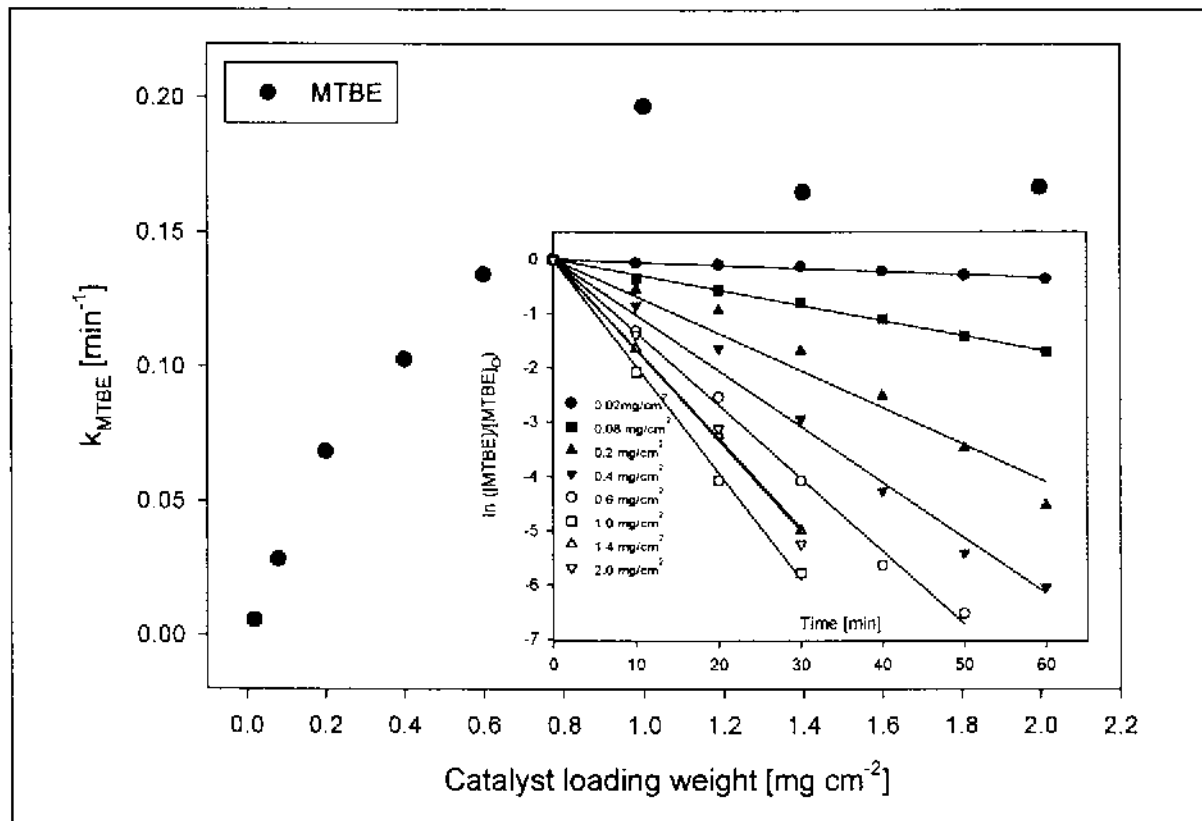


Fig. 4. Effect of amount of coated catalyst on the rate constant.
 Conditions : incident photon flux = 4.514×10^{-5} Einstein/min, [MTBE]₀ = 1000 ppmv, coating area = 50 cm²

로 적용된다^{18)~23)}.

$$-r_i = k\Theta = -\frac{dC_{MTBE}}{dt} \quad (4)$$

$$= \frac{k K_{MTBE} C_{MTBE_0}}{1 + K_{MTBE} C_{MTBE_0}}$$

식(4)를 변형하여 직선형태로 바꾸면, 식(5)와 같이 나타내어진다.

$$\frac{1}{-r_{io}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k K_{MTBE}} \left(\frac{1}{C_{MTBE_0}} \right) \quad (5)$$

여기서, 식 (5)는 L-H 속도상수 k 와 흡착상수 K 를 계산하기 위하여 적용된다. 위 식은 단일 화합물질에 대해서 초기 광촉매 분해 단계에 대해서만 타당하다. 여기서 r_i 는 MTBE가 광분해되는 초기속도, C_{MTBE_0} 는 초기농도, k 는 속도상수, K_{MTBE} 는 반응물질의 흡착상수이다. 그림 6에서는 다양한 MTBE 초기 농도에 따른 초기반응속도의 결과를 나타냈으며, 그림 7은 식(5)로부터 도출된 $1/r_{MTBE_0}$ 과 $1/C_{MTBE_0}$ 에 대한 그래프를 보여 주고 있으며, 그래프의 직선성 ($r^2=0.9886$)은 Langmuir-Hinshelwood model의 적용이 타당하다는 것을 보여 주고 있다. 반응속도상수 k 와 K_{MTBE} 에 해당하는 값은 y 절편 (0.8581)과 기울기(8.6151)로부터 식 (5)에 의해 계산되었다. 각각 k 와 K_{MTBE} 값은 $1.1512 \mu \text{ mol min}^{-1}$, $0.1005 \mu \text{ mol}^{-1}$ 이었다.

3.4 중간생성물

액상에서의 TiO_2/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, 초음파 기술을 이용한 반응에서의 MTBE분해 경로는 밝혀져 있다^{24~29)}. Barreto 등²⁶⁾은 불균일 TiO_2 액상시스템에서 중간생성물로 TBF, TBA,

acetone, iso-butene, tert-butyl hydroperoxide, α -hydroperoxy MTBE, acetic acid, 그리고 formic acid를 검출하여 반응 메카니즘을 제안하였으며, MTBE 1 mM을 제거하는데 4시간의 반응시간이 소요되었다. Japar 등²⁷⁾은 기상상태에서 MTBE의 약 40%가 직접산화하여 2-methoxy-2-methyl propionaldehyde(MMP)로 전환됨을 제안함과 동시에 중간생성물로 acetone, TBF, formaldehyde를 검출하였다. Idriss 등²⁸⁾은 TiO_2 와 철산화물을 이용하여 MTBE중간생성물로 iso-butene, acetone, formaldehyde, methanol을 보고하였다. 강준원과 Hoffmann은²⁹⁾ 오존 존재하에 MTBE의 초음파 분해에 대한 kinetic과 TBF, acetone, MA, TBA에 대한 부산물을 정량화하여 메카니즘을 제안하였으며, 액상에서 1 mM MTBE분해에 대한 1차반응 속도상수는 $4.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 으로 연구결과를 나타냈다. Wagler 등³⁰⁾도 액상에서 최대반응속도상수는 0.14 min^{-1} 의 결과를 보였고, formaldehyde, 1,1-dimethylethyl formate를 중간생성물로 검출하였다. 그러나 광촉매를 이용한 기상에서의 MTBE 광분해반응에 대해서 아직 연구된 결과가 없다.

기상 평형 상태가 된후 빛조사를 시작하면 MTBE는 본 실험조건에서 얻어진 반응속도상수 $k=0.1968 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ 의 pseudo-first-order kinetics을 따르며 OH 라디칼과 높은 반응속도로 산화된다. 10 분 안에 최초 중간생성물인 TBF가 급격히 생성되며, 동시에 acetone 역시 생성되며, 다른 초기 부산물과 비교해볼 때, acetone은 가장 높은 농도로 생성되었다. acetone은 최종산물인 이산화탄소로 완전 광분해되었으며, 또한 반응한 MTBE는 CO_2 와 carbon balance에 맞게 1:5의 몰비로 생성되었다. 180 분 조사시 반응기 내에서 MTBE는 더이상 검출되지 않았다. GC/MS 분석에 의해 중간생성물인 acetone, MA, TBF, TBA의 검출시간과 질량대 전하비(m/z)는 4.033 분(58 m/z), 4.101 분(74, 59 m/z), 4.554 분(59,

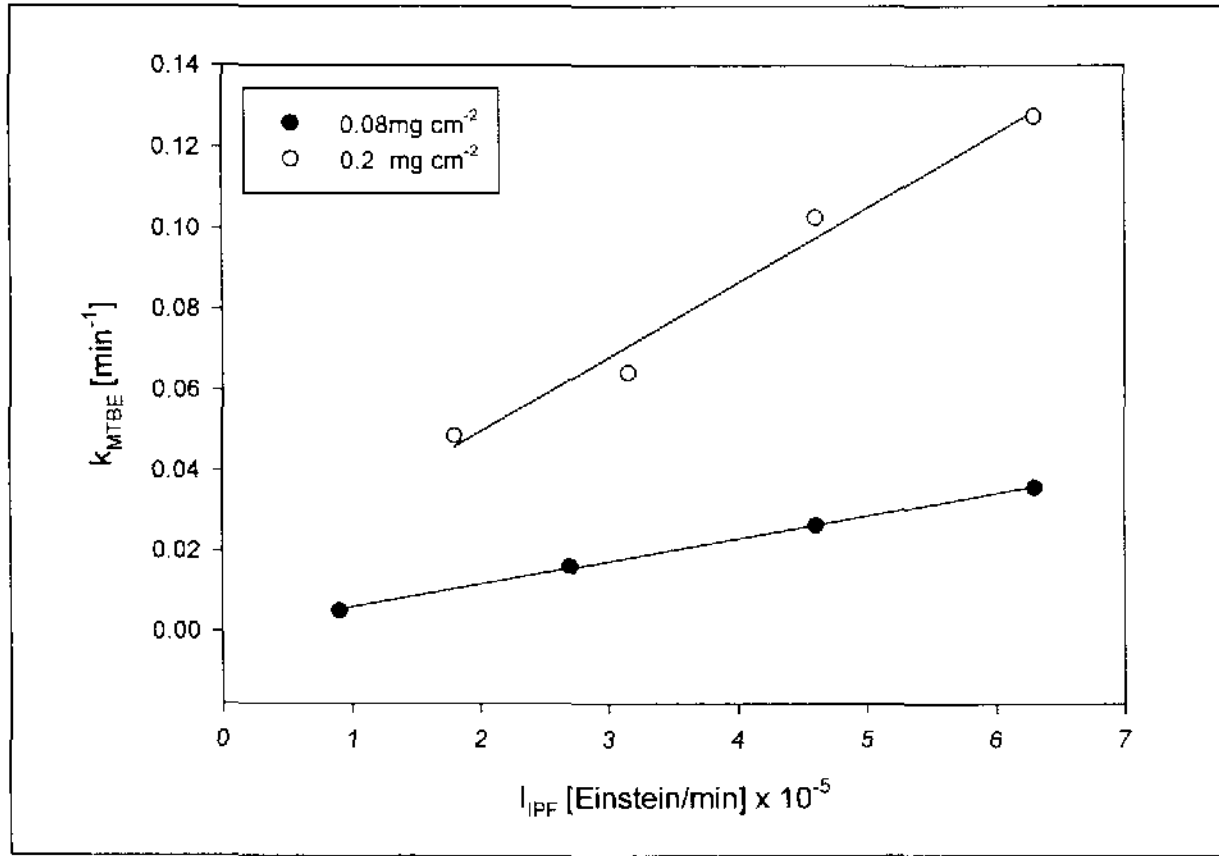


Fig. 5. Effect of coated amount and incident photon flow on the rate constant for MTBE degradation. Conditions : incident photon flux = 4.65×10^{-5} Einstein/min, $[MTBE]_0 = 1000$ ppmv, coating area = 50 cm^2

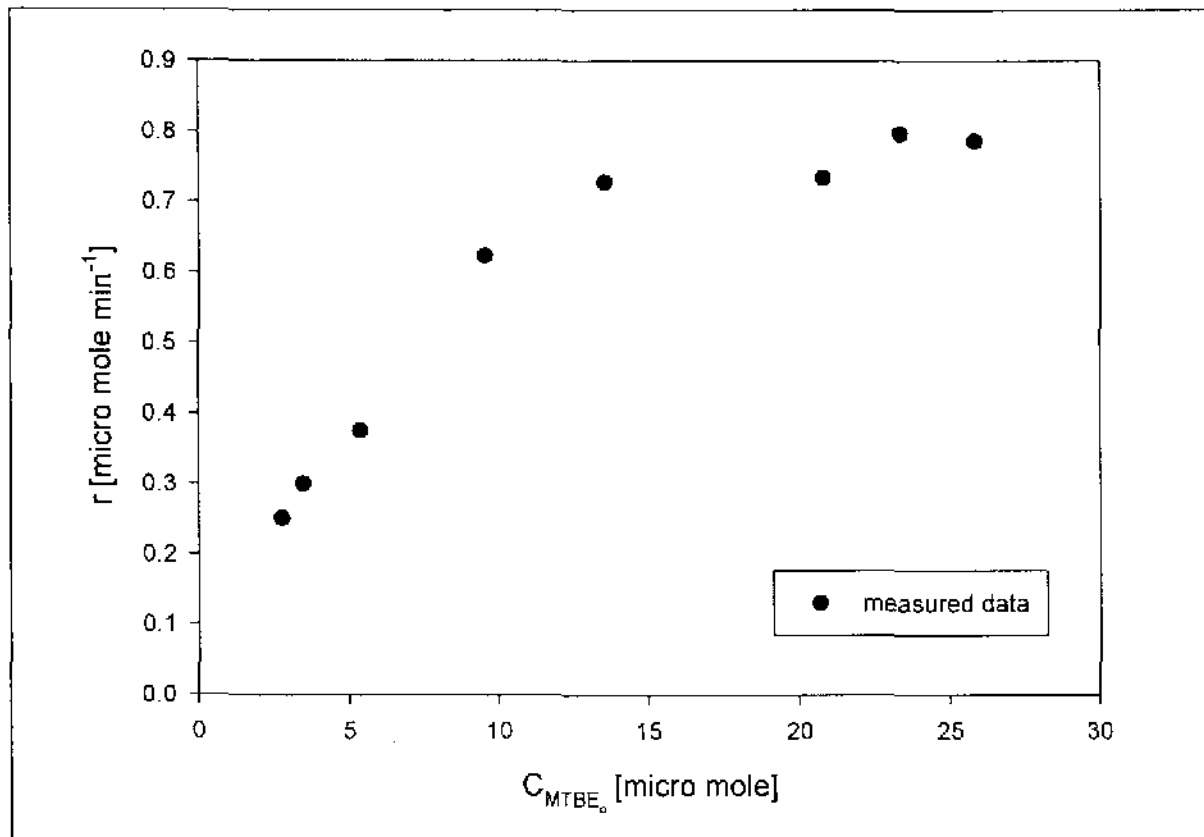


Fig. 6. Plot for decomposition rate of MTBE against different initial concentration over UV illuminated pure TiO_2 .

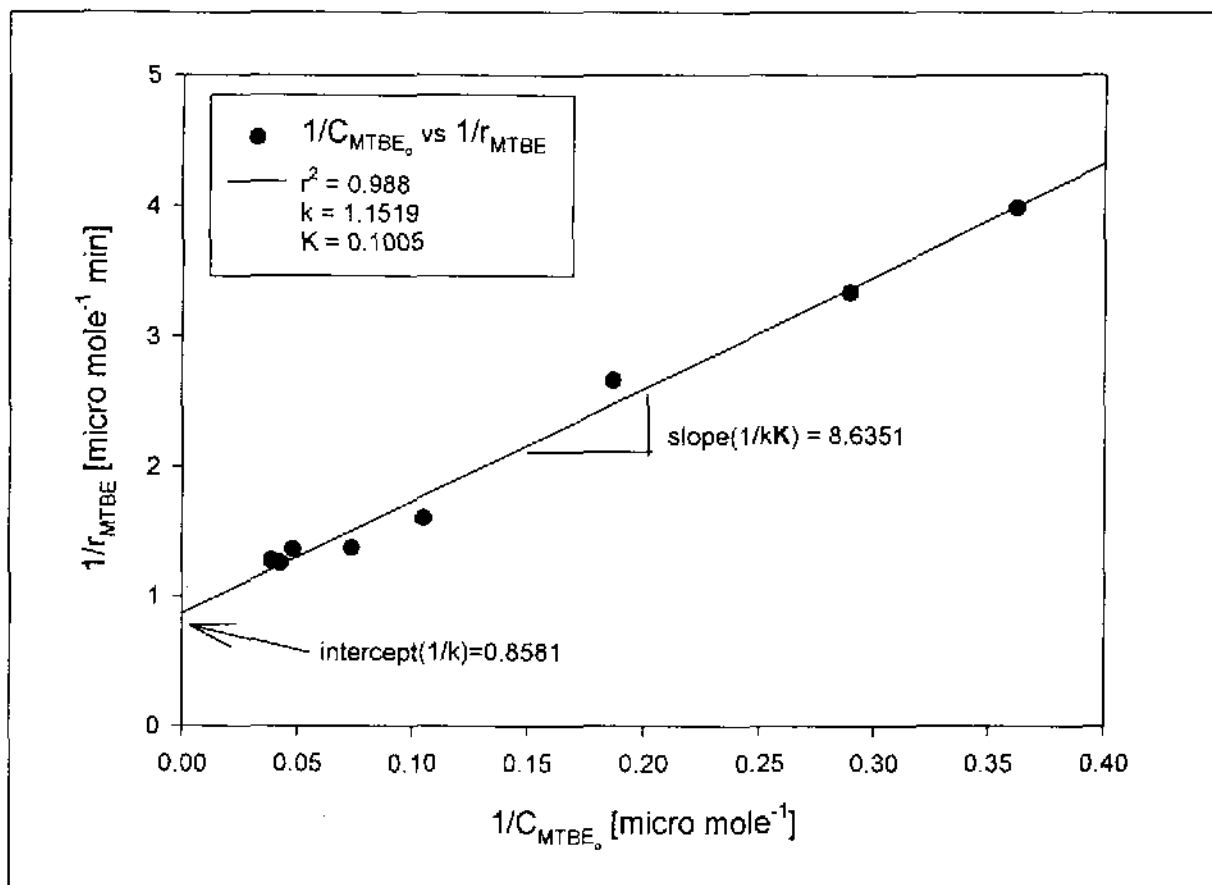


Fig. 7. Linearized plot of $1/r_{MTBE}$ against $1/C_{MTBE_0}$ using the decomposition rate for MTBE in Fig. 6.

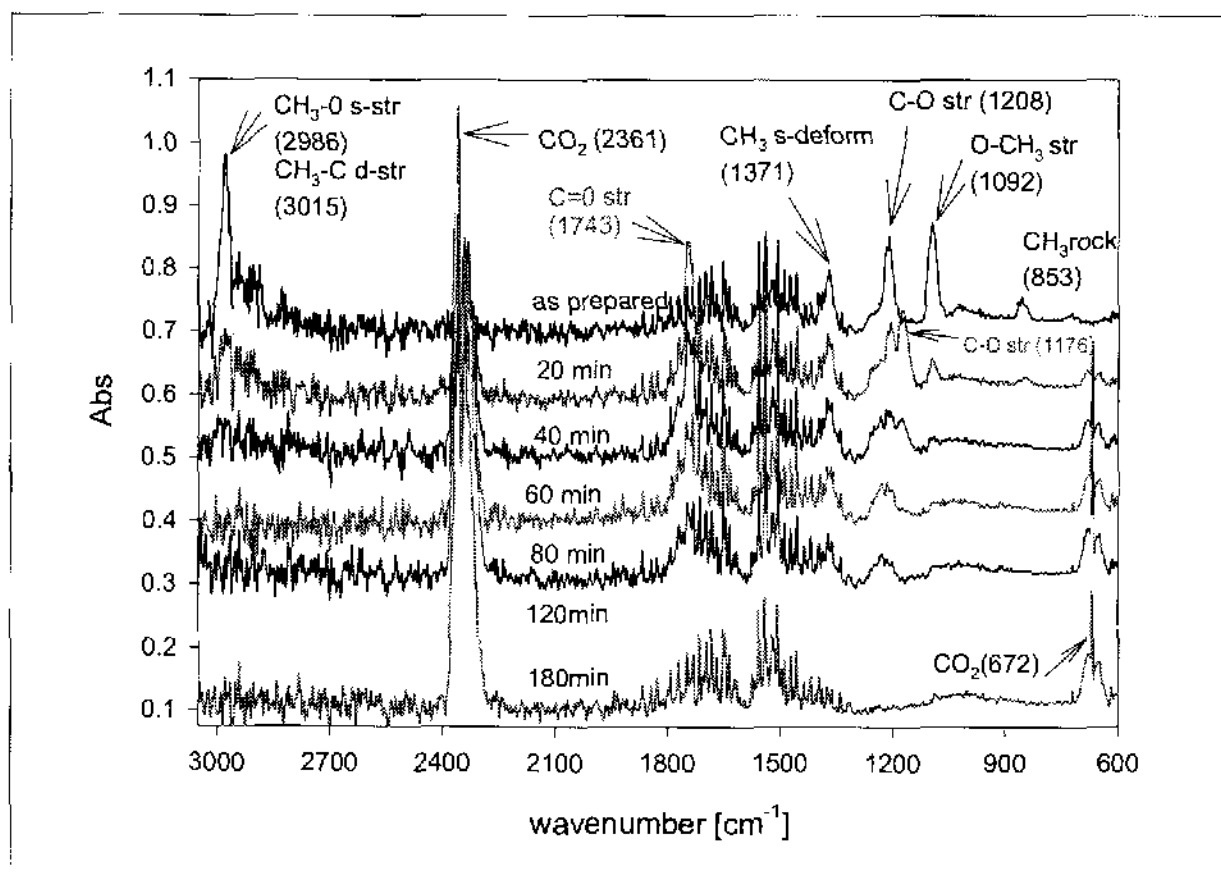


Fig. 8 FTIR analysis during the photodegradation of MTBE.

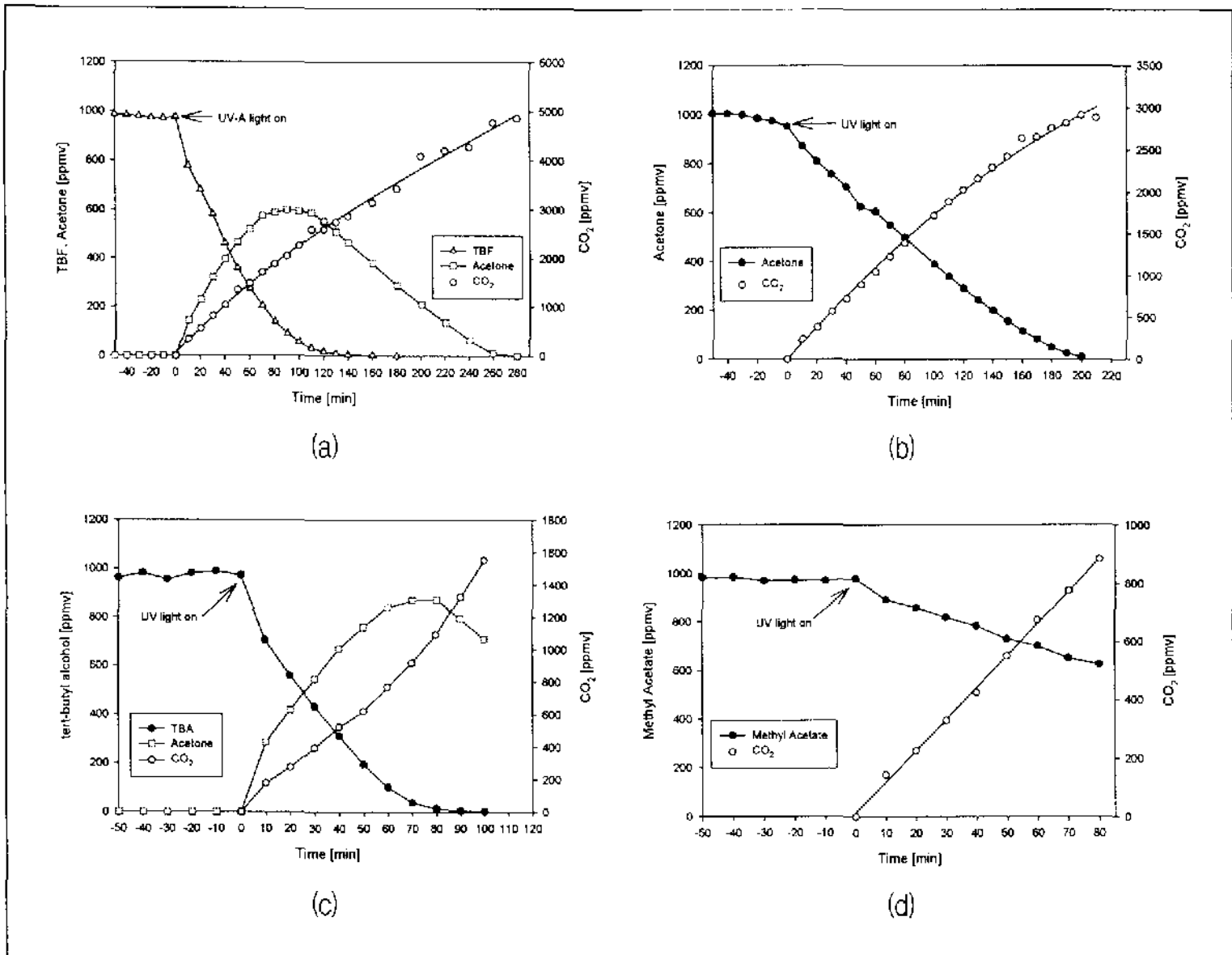


Fig. 9. Photodegradation of TBF(a), AC(b), TBA(c) and MA(d).

Conditions : TiO₂ loading weight = 0.08 mg/cm² incident photon flow = 4.514×10^{-5} Einstein/min, C₀ = 1000 ppmv

57 m/z), 4.722 분(59, 43 m/z) 의 시간순서로 검출되었다. MA와 TBA는 다른 부산물에 비하여 거의 생성되지 않았으며, 촉매량이 많고 IPF가 높을 때는 검출되지 않았다. 광분해 반응경로의 해석을 위해 생성되는 부산물인 TBF, TBA, AC, MA를 초기 반응물로 하여 MTBE와 동일한 조건에서 광촉매 분해 반응에 대한 결과를 그림 9에 나타냈다.

본 연구에서는 GC/MS 분석에 의한 정성과 더불어 in-situ FTIR 분석을 통하여 기상에서 MTBE 광촉매 분해 경로를 파악하고자 하였다.

광촉매반응의 FTIR 분석결과는 그림 8에 진동피크와 형태를 함께 나타냈다. MTBE의 주피크는 C-H의 비대칭 및 대칭 신축진동흡수 피크가 2986, 3015 cm⁻¹에서 강하게 나타나며, 1380 cm⁻¹에서 -C-H의 굽힘진동 피크가, 또한, tert-butyl기는 1371 cm⁻¹에서, C-O-C기는 1208 cm⁻¹에서, O-CH₃기는 신축진동피크로 1092 cm⁻¹에서 강하게 나타난다. UVA의 빛을 4.5141×10^{-5} Einstein/min의 세기로 조사하였을 때, MTBE분해에 의해 생성되는 초기 부산물인 TBF의 특성 피크가 나타났다. 빛이 조사되면 O-CH₃ 신축진

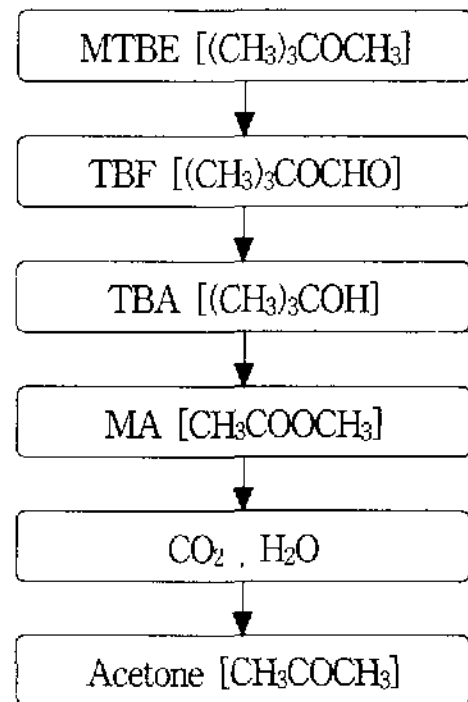
동피크가 급격히 줄어들고, 1752 cm^{-1} 에서 TBF의 주 피크인 C=O 신축진동피크가 강하게 나타나며, 또한 동시에 MTBE의 tert-butyl기에 결합된 methyl기의 C-H 결합이 끊어져서 2986 cm^{-1} 대의 피크는 20 분 조사 후에 측정된 결과에서 상당히 감소하는 것을 볼 수 있다. 20 분 조사에서는 C-H 결합은 파괴되어 피크가 줄어들지만, tert-butyl기의 감소는 TBF역시 tert-butyl기를 가지고 있기에 감소하지 않아야 하지만, 20 분 조사시에도 tert-butyl기의 분해가 일어나고 있다는 것을 알 수 있다. UV램프의 40 분 조사에서는 acetone의 주 피크인 C-C 결합을 나타내는 신축진동 피크가 1216 cm^{-1} 에서 나타나며, TBF의 C-O 결합(1176 cm^{-1})의 피크는 감소한다. 180 분에서는 acetone의 C-C 결합 피크는 전혀 보이지 않게 되고, 남아있게 되는 피크는 CO_2 를 나타내는 627-724, 2341, 2361 cm^{-1} 에서 H_2O 는 지문 영역(fingerprint region)에서 나타났다. CO_2 피크는 UV 빛 조사시부터 초기 MTBE 분해에 의해 점진적으로 증가하고 있다.

4. 결 론

1. Incident photon flow가 증가할수록 MTBE 광분해 속도와 CO_2 생성속도는 증가하지만 CO_2 , MTBE의 apparent photonic efficiency는 감소한다.
2. 코팅된 촉매량의 증가에서는 비표면적이 커짐으로써 분해속도는 증가하지만 Langmuir saturation 이상의 촉매양에서는 incident photon의 투과의 제한과 생성된 전하쌍의 물질로의 전달속도 때문에 더 이상의 증가를 보이지 않았다.
3. 전도띠의 전자트랩으로서 산소는 전자-정공 재결합의 속도를 감소시키고, 생성된 라디칼과 라디칼 이온을 통한 반응촉진으로 MTBE 광

분해 속도를 증가시킨다. 분해 반응의 영향인 자로서의 전조사의 효과는 흡착 site의 증가 및 superoxide 라디칼의 생성에 의한 전자 trapping때문으로 사료된다.

4. MTBE 초기 반응은 Langmuir-Hinshelwood 속도식의 타당성을 보였고, 부산물로는 tert-butyl formate(TBF), tert-butyl alcohol(TBA), methyl acetate(MA), acetone이 검지되었으며, 완전 광분해된 최종 산물로 CO_2 가 확인되었으며, MTBE의 분해로부터 화학양론적으로 생성되었다.
5. GC/MS와 in-situ FTIR분석을 통하여 본 실험에서 광촉매에 의한 기상 MTBE광분해 반응경로는 다음과 같다.



참 고 문 헌

1. K. M. Truong, and C. S. Parmele : Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater, 27, (1992), 461.
2. S. E. Burns, and M. Zhang, : Environ. Sci. Tech., 35, (2001), 204.

3. R. B. Eldridge, C. W. Simpson, and D. J. Elliott : *Environmental Progress*, 14, (1995), 25.
4. A. D. Nelson, R. J. Schmitt, and D. Dickeson : *Environmental Progress*, 16, (1997), 43.
5. A. A. Keller, O. C. Sandall, R. G. Rinker, M. M. Mitani, B. Bierwagen, and M. J. Snodgrass : *Ground Water Monitoring and Remediation*, 20, (2000), 114.
6. J. M. Suffita, and M. R. Mormille : *Environ. Sci. Technol.*, 27, (1993), 967.
7. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann : *Chem. Rev.*, 95, (1995), 69.
8. C. S. Turchi, and D. F. Ollis : *J. Catal.* 122, (1990), 178.
9. 주현규, 전명석, 이태규 : *대한환경공학회지*, 21, 6 (1999), 1231.
10. 윤재경, 윤우석, 주현규, 전명석, 이태규 : *화학공학회지*, 38, (2000), 288.
11. J. R. Bolton, and S. R. Cater in G. R. Helz, R. G. Zepp, and D. G. Crosby(Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, (1994), pp.467~490.
12. D. F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalyzed Purification of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, (1993).
13. N. Serpone, E. Pelizzetti : *Photocatalysis (Fundamental and Applications)*, John Wiley & Sons, New York. (1989).
14. A. N. Okte, M. S. Resat, and I. Yuksel : *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.*, 134, (2000), 59.
15. N. Serpone, R. Terzian, D. Lawless, P. Kennepohl, and G. Sauve : *J. Photochem. Photobiol., A:Chem* (1993), 11.
16. J. R. Bolton : *Ultraviolet Applications Handbook*, Bolton Photosciences Inc., pp.22~23
17. M. A. Fox, and M. T. Dulay : *Chem. Rev.*, 93, (1993), 341.
18. D. F. Ollis : *Environ. Sci. Technol.*, 19, (1985), 480.
19. N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.*, 104, (1997), 1.
20. M. Mehrvar, W. A. Anderson, M. Y. Murray, and P. M. Reilly : *Chem. Eng. Sci.*, 55, (2000), 4885.
21. M. Kosanic : *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.*, 119, (1998), 119.
22. E. Obuchi, T. Sakamoto, and K. Nakano : *Chem. Eng. Sci.*, 54, (1999), 1525.
23. X. Yiming, and C. H. Langford : *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.*, 133, (2000), 67.
24. S. R. Cater, M. I. Stefan, J. R. Bolton, and A. S. Amiri : *Environ. Sci. Technol.*, 34, (2000), 659.
25. M. I. Stefan, J. Mack, and J. R. Bolton : *Environ. Sci. Technol.*, 34, (2000), 650.
26. R. D. Barreto, K. A. Gray, and K. Anders : *Water Res.*, 29, (1995), 1243.
27. S. M. Japar, T. J. Wallington, J. F. O. Richert, and J. C. Ball : *Int. J. Chem. Kinet.*, 22, (1990), 1257.
28. H. Idriss, A. Miller, and E. G. Seebauer : *Catal. Today*, 33, (1997), 215.
29. J. W. Kang, and M. R. Hoffmann : *Environ. Sci. Technol.*, 32, (1998), 3194.
30. J. L. Wagler, J. P. Malley, and J. N. Jr : *Engl. Water Works Assoc.*, 108, (1994), 236.