

산화티타늄을 이용한 VOCs의 광촉매 반응

정 수 경

김포대학 호텔조리과

(2007년 10월 9일 접수; 2008년 1월 15일 채택)

Photocatalytic Reaction of VOCs Using Titanium Oxide

Soo-Kyung Jung

Department of Culinary Arts, Kimpo College, Gyeonggi 415-761, Korea

(Manuscript received 9 October, 2007; accepted 15 January, 2008)

Abstract

The VOCs have a direct influence on indoor air pollution, and stimulate respiratory organs and eyes in human body. Also, most of VOCs are a carcinogenic substances and causes to SBS (sickness building syndrome). Therefore, this study was progressed in photocatalysis of VOCs using UV/TiO₂ which was a benign process environmentally. The experiments were performed to know photodegradation characteristics as crystal-line structure of TiO₂ which had anatase, rutile and P-25 (anatase : rutile = 70 : 30). The main purpose of this study was to identify photocatalytic characteristics as inlet concentration of reactants, H₂O, and residence time.

Key Words : VOCs, UV/TiO₂, Photocatalysis, Photocatalytic Oxidation

1. 서 론

광촉매 반응에 대한 연구는 촉매화학의 분야에 있어서도 비교적 그 역사가 짧은 분야로 특히 1970년대 이후로 활발하게 진행되기 시작하였다¹⁾. 물의 광분해 반응에 대한 Fujishima 등²⁾의 연구결과가 발표된 이후로, 태양에너지의 전환 및 저장에 대한 관심이 고조되었고, 이와 더불어 여러 차례의 오일쇼크를 거치면서 광촉매 반응에 대한 연구도 급속하게 진행되기 시작하였다. 광촉매 반응은 크게 산화물반도체를 이용하는 불균일계과 유기금속화합물을 이용하는 균일계로 구분할 수 있다. 특히 반도체 중에서도 산화물 반도체는 빛에 의한 여기(exciting)

에 의해 생성되는 활성 성분인 가전자대(valance band)의 정공(hole)과 전도대(conducting band)의 전자(electron)의 에너지가 크고 취급이 쉽기 때문에, 활발한 연구의 대상이 되고 있다³⁻⁶⁾.

광촉매로 사용될 수 있는 촉매로는 ZnO, CdS, WO₃, TiO₂ 등이 있지만, 광촉매의 종류에 따른 유기물 분해능력에는 큰 차이가 없다. ZnO는 광촉매 반응동안 Zn 이온을 발생하는 단점이 있으며, WO₃는 특정물질에 대해서는 효율이 좋으나 사용할 수 있는 영역이 매우 제한적이다. 반면에 본 연구에서 사용된 산화티타늄은 자신이 빛을 받아도 변하지 않아 촉매의 피독현상이 없을 경우 반영구적으로 사용이 가능할 뿐만 아니라, 염소나 오존보다 산화력이 높고, 강력한 살균과 유기물 분해 능력을 가지며, 유기물 분해기능에 의한 자체정화가 가능한 획기적인 재료이다.

따라서 본 연구에서는 VOCs의 새로운 제어기술로 대두되고 있는 광촉매 반응을 이용하여 benzene, toluene, xylene의 광분해 전환특성을 알아보고자 하였다. UV/TiO₂ 광촉매 공정을 이용하여 광촉매 반응에 영향을 미치는 수분의 양, 유입농도, 체류시간, 촉매의 양 등과 같은 여러 반응 조건에 따른 대기 오염물질의 전환특성을 살펴보고, 중간 생성물의 생성 여부의 확인 및 VOCs의 광분해 활성을 최대화하여 높은 전환율을 나타내기 위한 최적의 반응 조건을 찾고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 촉매

VOCs의 광분해 특성을 알아보기 위하여 특급시약인 benzene, toluene, *m*-xylene을 사용하였으며, 광촉매로는 산화티타늄 (TiO₂, Degussa P-25)를 선정하였다. P-25의 결정입자 형태는 약 70%가 anatase 형태를 갖고 있으며, 30%가 rutile 형태를 띄고 있다. Anatase와 rutile 형태는 산화티타늄은 결정구조에 따라 구분되는데 anatase는 점접촉 결정모양이고, rutile은 면접촉 결정모양이다. Anatase가 rutile에 비해 가격이 싸고, hydroxyl radical의 생성이 상대적으로 많아 광촉매 반응성이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 이 촉매 입자의 평균 지름은 20~30 nm, 비표면적은 55 m²/g이다. 광촉매 반응기는 Fig. 1(a)에서 보는 것과 같이 pyrex 재질의 외경 25 mm, 두께 2 mm, 길이 1,000 mm의 tube 형태로 설계하였다. 또한 반응기의 양쪽 끝 부분에는 gas distributor를 설치하여 공기의 흐름이 원활하도록 설계하였다.

2.2. 실험방법

산화티타늄을 메탄올에 분산시켜 슬러리 상태로 만든 후, 직경 4 mm의 glass bead에 코팅하였다. 산화티타늄이 코팅된 glass bead는 촉매가 anatase에서 rutile 형태로 전환되는 400°C가 넘지 않는 범위에서 2시간 동안 소성시켜 광촉매 반응기에 장착하였다. 또한 기상 VOCs의 광분해 장치는 Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 설계하였으며, 사용된 UV 램프는 Sankyo Denki사의 blacklight (BLB, F40T10, 40 W)를 4개 사용하였다. 이 램프의 파장 범위는 300~400

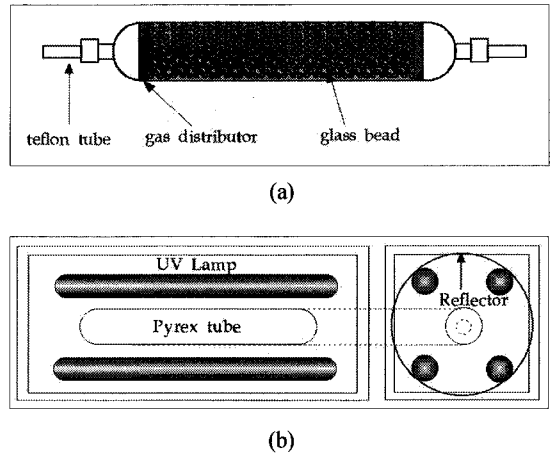


Fig. 1. Schematic diagram of tubular (a) photocatalytic reactor and photocatalytic reactor using (b) UV lamp.

nm, 최대 방출 피크는 352~360 nm이며, radiometer (UVR-2 & UD-36, TOPCON)를 이용하여 측정된 빛의 세기는 4824 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 이었다. 또한 알루미늄 재질의 reflector를 설치하여 UV 램프에서 나오는 자외선의 효율을 높게 하여 반응성을 좋게 하였다.

반응기에 유입되는 공기와 산소는 각각 mass flowmeter (Bronkhorst F-201C)를 사용하여 유량을 제어, 공급하였으며, -OH radical의 생성을 원활하게 하기 위해 초순수를 공급하였다. 촉매의 양은 2.5 g에서 5.0 g까지 0.5 g씩 변화시키면서 광분해 실험을 수행하였으며, VOCs의 유입농도는 각각 50, 100, 200 ppmv로 변화시키면서 실험하였다. 이때 수분 공급량을 각각 0, 500, 1000 mg/m³으로 변화시켰다.

2.3. VOCs 광분해

VOCs의 광분해 전환 특성을 알아보기 위하여 GC/FID (HP 5890)를 on-line으로 연결하였으며, 컬럼은 HP-1 (30 m×0.25 μm)을 사용하였으며, 이동상은 고순도 질소를 이용하였다. 반응 중 중간 생성물을 확인하기 위해 cold trap을 이용하여 반응 후 배출되는 기체를 포집하여 GC/MSD (HP 5890/HP 5972 series)를 사용하여 off-line 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광분해 반응에서 한계 촉매량

촉매의 양에 따른 VOCs의 광분해 특성을 알아보

기 위하여 촉매의 양을 2.5 g에서 5.0 g까지 0.5 g씩 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. VOCs의 유입농도는 50, 200 ppmv로 일정하게 유지하였으며, 1000 mg/m^3 으로 수분을 일정하게 공급하여 광분해 특성을 살펴보았다. 체류시간(residence time)은 52 s이었으며, 반응시간 240분 후에 측정된 전환율을 나타내었다.

Fig. 2(a)는 유입농도가 50 ppmv, (b)는 유입농도가 200 ppmv인 VOCs의 광분해 결과이다. VOCs의 유입농도 증가에 따라 전환율이 감소하였음을 확인할 수 있었으며, benzene의 전환율이 toluene, *m*-xylene에 비해 높게 나타남으로써 반응이 가장 잘 진행되는 것으로 나타났다. 하지만 반응물의 농도가 증가하면서 VOCs의 전환율은 모두 감소하여 VOCs 종류에 따른 영향이 잘 관찰되지 않았다. 광촉매 양

을 증가시키면 VOCs의 전환율은 증가하나 촉매의 양이 4.0 g 이상에서는 변화가 거의 없었다. 일반적으로 광촉매 반응을 이용한 광분해 공정에서는 사용된 광촉매의 양이 증가함에 따라 광분해 전환율이 증가하는 것으로 알려져 있지만 일정 수준의 촉매 양 이상에서는 더 이상의 전환율의 증가를 나타내지 않게 된다. 이는 일정 수준의 광촉매 사용량 이상에서는 이미 반응에 필요한 촉매의 활성점이 충분히 존재하며, 또한 지나치게 많은 양의 촉매를 유리비드에 코팅하여 사용하게 되면 오히려 광에너지의 흡수와 투과를 방해하여 더 이상의 광촉매 활성을 나타내지 않게 된다. 또한 VOCs의 광분해 반응이 주로 촉매의 표면에서 진행되고, 충분한 활성점이 존재하기 때문에 촉매의 증가에 따른 전환율의 증가 효과가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

3.2. 광분해 특성 분석

반응기 내 반응물의 체류시간에 따른 영향을 알아보기 위해 VOCs의 유입농도를 50 ppmv로 수분의 양을 1000 mg/m^3 으로 일정하게 반응기 내로 공급하여 광분해 특성을 살펴보았다. 이때 반응물의 체류시간은 각각 52, 35, 26 s였으며, VOCs의 광분해 특성 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

결과에서 알 수 있듯이 유속 증가에 따라 즉, 반응기 내 반응물의 체류시간이 감소함에 따라 반응 전환율이 크게 감소되었다. 또한 유입농도가 증가함에 따라 그 전환율의 감소는 더욱 크게 나타났다. Benzene의 전환율이 toluene, *m*-xylene에 비해 높게 관찰됨으로써 반응성이 우수한 것으로 나타났으며, 유속이 빠른 경우 체류시간의 감소로 인한 반응성의 감소가 나타났다. 또한 이러한 체류시간의 영향은 benzene에 비하여 toluene, *m*-xylene이 더 크게 받는 것으로 판단된다.

본 연구에서와 같이 얇은 필름의 형태로 광촉매가 코팅되어 있는 유리비드를 채운 충전관형반응기(packed-bed tubular reactor)형태의 불균일 광촉매 반응에서 자외선이 충분히 통과하여 모든 광에너지의 활용이 가능할 경우에는 유동층 반응기에서와는 달리 광촉매 입자간의 전달저항은 충분히 무시될 수 있다. 그러므로 반응물의 물질전달 및 표면반응 저항으로 광분해 반응의 율속단계를 설명할 수 있다. 만약 반응물의 물질전달이 율속단계인 경우 반응물

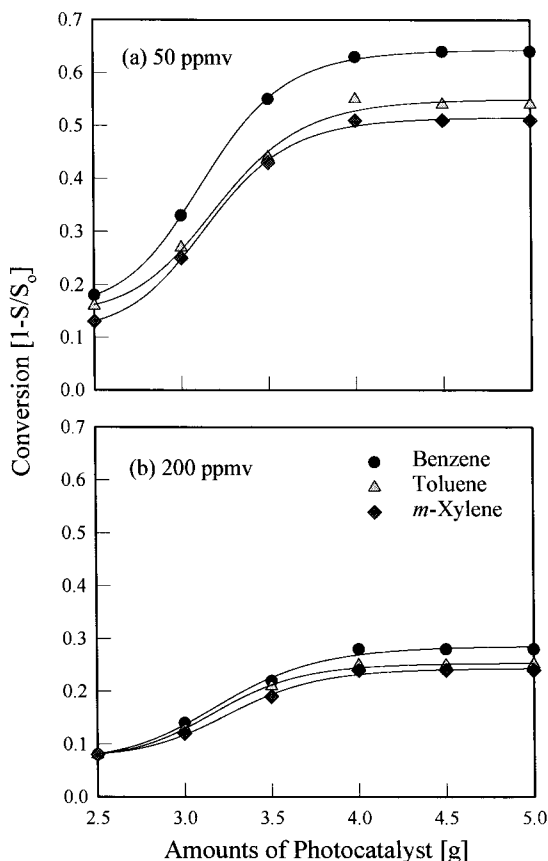


Fig. 2. Photocatalytic conversion of VOCs as amounts of photocatalyst.

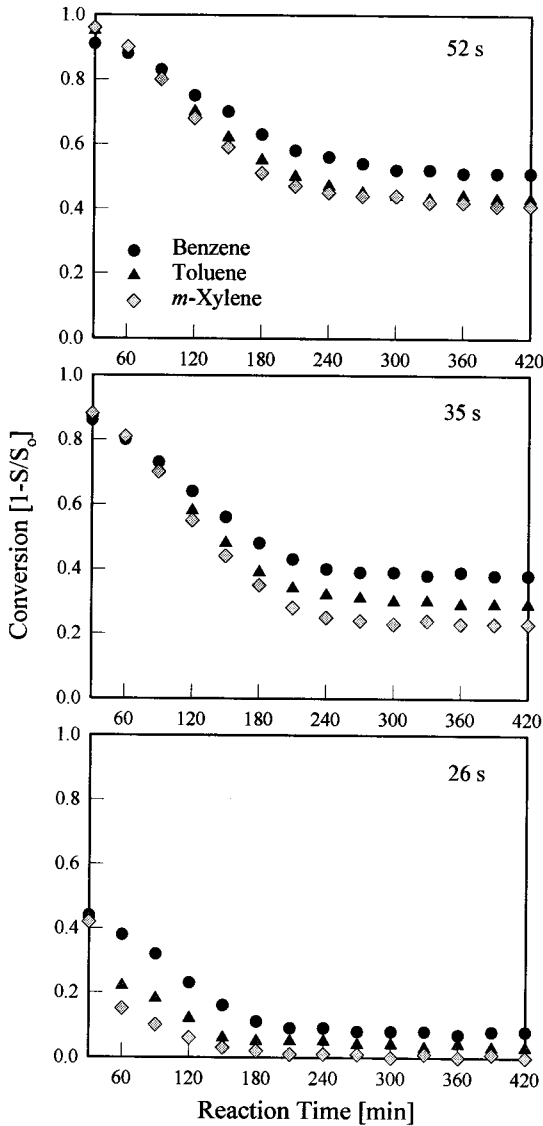


Fig. 3. Photocatalytic conversion of VOCs of 50 ppmv inlet concentration as various residence time.

의 유속이 증가하게 되면 반응물의 물질전달 영향이 감소하므로 반응속도가 증가하게 된다. 그러나 본 실험의 결과와 같이 유속 증가에 따라서 오히려 VOCs의 광분해 전환율이 감소하는 것은 광분해 반응속도에 미치는 반응물의 물질전달에 의한 영향을 충분히 무시할 수 있음을 의미한다. 따라서 체류시간이 증가함에 따라 VOCs의 광분해 성능이 크게 나타난 이유는 광촉매와 반응물의 접촉시간이 반응기

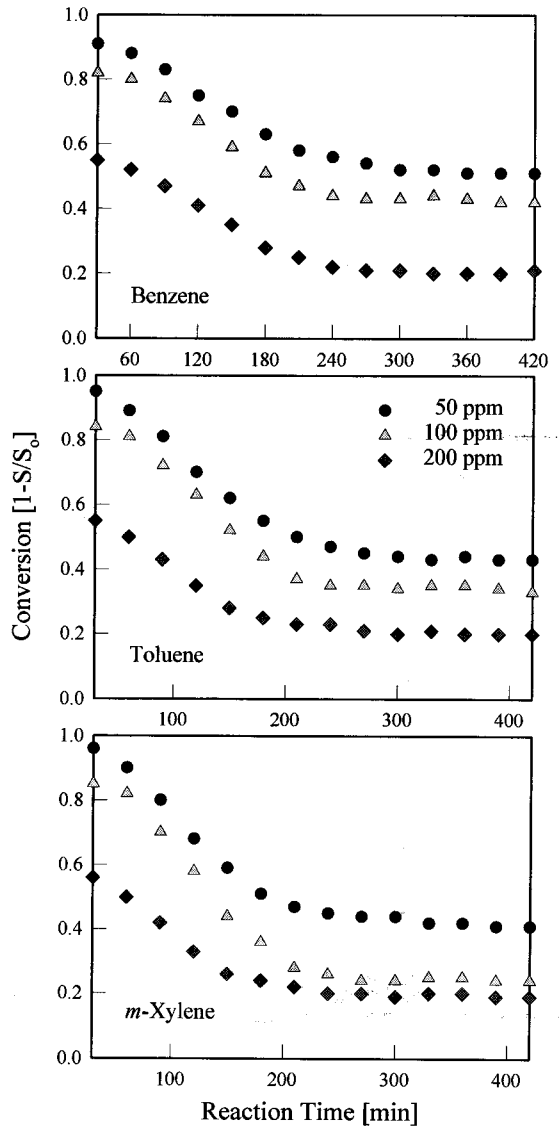


Fig. 4. Photocatalytic conversion of VOCs as various inlet concentration.

내에서 증가하기 때문에 전환율이 증가된 것으로 사료된다.

VOCs의 유입농도에 따른 광분해 특성을 알아보기 위하여 유입 농도를 각각 50, 100, 200 ppmv로 변화시키면서 실험을 수행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 수분의 양은 1000 mg/m³으로 일정하게 유지하여 공급하였으며, 반응기 내의 반응물의 체류시간은 52 s이었다.

결과에서 확인할 수 있듯이 유입농도 50 ppmv benzene의 경우 초기에 90%에 가까운 높은 전환율을 나타내었으나 시간이 증가함에 따라 천천히 전환율이 감소하면서 240분 이후에는 약 50%의 일정한 전환율을 보이고 있다. 유입농도가 50 ppmv인 toluene, *m*-xylene 역시 반응초기에는 각각 95% 이상의 높은 전환율을 나타내었으나, 반응시간이 길어짐에 따라 전환율이 감소하여 240분 이후에는 benzene 보다 낮은 전환율인 43%, 41%를 나타내었다. 따라서 광분해 반응성은 toluene, *m*-xylene에 비해 benzene이 더 높은 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 모든 반응 조건에서 동일하게 관찰되었다.

유입농도가 100, 200 ppmv로 증가함에 따라 VOCs 전환율의 전반적인 감소를 확인할 수 있었으며, toluene, *m*-xylene에 비해 benzene의 전환율 감소가 더 큰 것으로 관찰되었다. 따라서 반응물인 VOCs의 광분해 반응성은 benzene > toluene > *m*-xylene의 순서로 크게 나타났다. 이와 같은 결과로 광촉매공정의 이용은 고농도에서보다 저농도에서 높은 제거효과를 가져올 수 있으며, toluene, *m*-xylene에 비하여 benzene의 제거에 더욱 효과적일 것으로 사료된다.

일반적으로 기상 오염물질의 처리에 있어서 초기 오염물질의 유입농도는 반응의 중요한 변수로 작용하고 있다. 또한 일반적으로 오염물질의 분해반응은 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘을 따르며 초기 유입농도가 낮은 경우에는 대부분 1차 반응속도를 따르는 것으로 보고되고 있다⁷⁾. 따라서 반응속도는 유입농도에 반비례하여 유입농도가 높아질수록 반응성이 떨어지는 것으로 판단된다. 이러한 결과로부터 광촉매 반응을 이용하여 기상의 오염물질을 광분해 할 경우, 높은 농도의 기상 오염물질보다 낮은 농도의 기상 오염물질을 보다 효율적으로 분해, 처리할 수 있을 것으로 판단된다.

우리 주위의 실제 대기 중에 존재하는 오염물질을 포함하고 있는 유해가스에는 많은 양의 수분이 존재하고 있으며, 이들은 광촉매 반응의 활성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 따라서 반응물 중에 일정량의 수분을 함께 공급하여 VOCs의 광분해 반응의 활성을 살펴보았다. VOCs의 유입농도를 모두 100 ppmv로 일정하게 유지시킨 가운데, 반응기로 공급되는 수분의 양을 각각 0, 500, 1000 mg/m³으로

변화시키면서 광분해 활성을 살펴본 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이때 반응기 내의 반응물의 체류시간은 52 s이다.

실험 결과에서 나타났듯이 유입되는 수분 양의 증가할수록 광분해 반응의 활성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 광촉매 반응을 이용한 분해 반응은 수분의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Isopropanol이나 TCE (trichloroethylene)의 분해

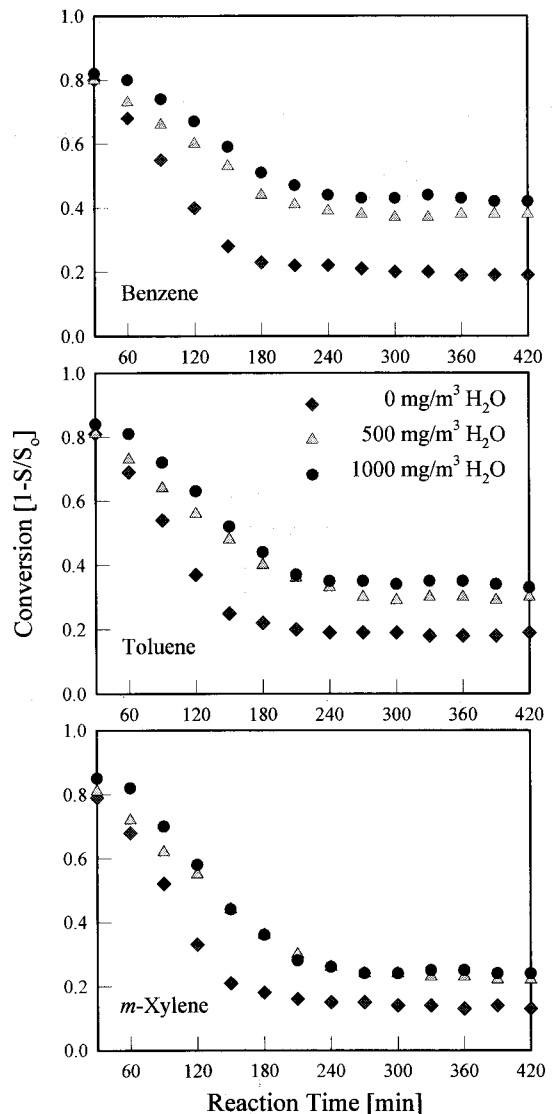


Fig. 5. Photocatalytic conversion of VOCs as amounts of H₂O.

반응에서 수분의 공급은 광촉매 반응속도를 감소시키며, 1-butanol의 분해반응에서는 아무런 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있으며, VOCs의 광분해 반응에서는 오히려 반응속도를 증가시키는 것으로 보고되고 있다⁸⁾. 본 연구 결과에서도 나타난 바와 같이 광촉매 반응을 이용한 분해반응에서 수분의 공급은 전환율을 증가시키는 것을 확인할 수 있었다. VOCs 모두 수분의 공급으로 인하여 전환율의 증가가 나타났으며, 수분의 공급이 전혀 없는 경우, 실험 결과에서 보는 바와 같이 반응물의 종류와 상관없이 반응시간 240분 이후에는 모두 20%정도의 낮은 전환율을 나타내었으며, 반응물질에 대한 광분해 반응성도 비슷하게 나타난 것으로 관찰되었다. 공급되는 수분의 양이 500, 1000 mg/m³으로 증가하면서 각각의 전환율도 증가하였으며, 광분해 반응성 역시 현저한 차이를 나타내었다. 또한 benzene이 toluene, *m*-xylene에 비해 전환율이 상대적으로 높게 나타났으며, 반응물질에 대한 전환율의 현저한 차이를 보임으로써 benzene의 높은 광분해 반응성을 확인할 수 있었다. VOCs 모두 공급되는 수분의 공급량이 500, 1000 mg/m³인 경우 전환율의 차이가 크게 나타나지 않음으로써, 일정한 수분의 공급량 이상에서는 전환율에 있어서 증가율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

광에너지를 흡수하여 생성된 정공과 수분의 반응으로 hydroxyl radical이 생성되며, 또한 hydroxyl radical은 VOCs와 수분 분자간의 경쟁적인 흡착을 일으키게 된다. 따라서 산화티타늄 표면에서 수분 분자의 점차적인 축적은 VOCs의 흡착을 방해하게 되며, 수분의 농도가 낮은 경우에는 느리게 진행되지만 수분의 농도가 높을 경우에는 빠른 속도로 진행되어 VOCs의 광분해 반응 속도를 감소시키는 것으로 판단된다. 이러한 경쟁흡착에 의해 반응초기의 높은 전환율은 반응시간이 증가함에 따라 감소하여 240분 후에는 정상상태로 유지된 것으로 판단된다.

4. 결 론

UV/TiO₂ 광촉매 공정을 이용한 VOCs의 광분해 실험 결과 유입농도에 따른 영향으로는 유입농도가

증가함에 따라 전환율이 감소하는 경향을 확인하였다. 또한 광분해 반응성은 benzene이 가장 높게 나타났으며, 광분해 반응에 있어 수분이 증가할수록 광분해 활성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 광분해 반응에 직접적인 역할을 하는 hydroxyl radical의 생성이 원활하기 때문인 것으로 사료된다. 수분이 공급됨으로써 VOCs의 전환율의 전반적인 증가가 확인되었으며, 높은 전환율을 얻기 위해서는 수분의 공급이 반드시 이루어져야 한다.

VOCs의 광분해 전환율은 촉매의 양과 체류시간이 증가함에 따라 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 일정량의 촉매사용량 이상에서는 더 이상의 전환율 증가가 나타나지 않았다. 이는 공급된 광에너지를 사용할 수 있는 촉매의 활성점이 충분히 존재하며, 촉매 사용량의 증가로 빛의 투과를 방해할 수 있기 때문인 것으로 사료된다. 또한 체류시간의 증가에 따른 전환율이 증가한 것은 광촉매와 반응물의 접촉시간이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) Formenti M., Teichner S. F., 1978, A Specialist Periodical Report, Catalysis, 2, 87.
- 2) Fujishima A., Honda K., 1972, Electrochemical photolysis of water at a semi-conductor electrode, Nature, 238, 37.
- 3) Bedja I., Hotchandani S., Carpentier R., Fressenden R. W., Kamat P. V., 1994, Chlorophyll b-modified nanocrystalline SnO₂ semiconductor thin film as a photo-sensitive electrode, J. Appl. Phys., 75, 5444-5446.
- 4) Vinodgopal K., Hotchandani S., Kamat P. V., 1993, J. Phys. Chem., 97, 9040.
- 5) Fox M. A., 1987, Topics in Current Chemistry ; Electrochemistry I, Springer-Verlag, Berlin.
- 6) Sakata T., Kawai T., Hashimoto K., 1982, Photochemical diode model of Pt/TiO₂ particle and its photocatalytic activity, Chem. Phys. Lett., 88, 50.
- 7) Somorjai G. A., 1981, Chemistry in two dimensions ; Surfaces, Cornell University Press, Ithaca, U.S.A., 551.
- 8) Formenti M., Julliet F., Meriaudeau P., Teichner S. J., 1974, Photointeraction on the surface of titanium dioxide between oxygen and alkanes, Faraday Discuss Chem. Soc., 58, 185.