

ORIGINAL ARTICLE

톨루엔의 광촉매 분해시 벤젠, 아세톤 및 메틸메르캡탄 증기가 미치는 영향

감상규 · 전진우¹⁾ · 이민규^{1)*}

제주대학교 환경공학과, ¹⁾부경대학교 화학공학과

Effect of Benzene, Acetone, and Methyl Mercaptan Vapor on Photocatalytic Decomposition of Toluene Vapor

Sang-Kyu Kam, Jin-Woo Jeon¹⁾, Min-Gyu Lee^{1)*}

Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

¹⁾Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Abstract

In this study, the photocatalytic decomposition characteristics of single toluene, toluene mixed with benzene, toluene mixed with acetone, and toluene mixed methyl mercaptan (MM) by UV reactor installed with TiO₂-coated perforated plate were studied. The photocatalytic decomposition rate of single toluene, toluene mixed with benzene, toluene mixed with acetone, and toluene mixed with MM fitted well on Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetics equation. The maximum elimination capacity was obtained to be 628 g/m³·d for single toluene, 499 g/m³·d for toluene mixed with benzene, 318 g/m³·d for toluene mixed with acetone, and 513 g/m³·d for toluene mixed with MM, respectively. The negative effect in photocatalytic decomposition of toluene are found to be in the order of acetone>benzene>MM.

Key words : Photocatalytic decomposition, Acetone, Benzene, Toluene, Methyl mercaptan

1. 서론

최근 급속한 도시화와 산업화로 인해 화석연료의 사용량이 증가하고 자동차를 비롯해 다양한 수송수단들의 증가로 인해 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 발생량이 점점 증가하고 있다(Jeon 등, 2013). VOCs 중 톨루엔은 방향족 물질로써 분해가 어렵고, 증기가 인체에 흡입되는 경우에는 현기증, 구토, 두통 등을 일으킨다(Wen 등, 2009). 화학공장이나 하수처리장과 같은 산업체에서 배출되는 기체에

서는 톨루엔이 단독으로 존재하는 것이 아니라 벤젠, 아세톤, MM 등과 같은 물질이 혼합되어 배출되며, 이들은 톨루엔의 제거에 영향을 미치게 된다(Kim 등, 2004).

톨루엔과 같은 기상오염물질의 처리방법으로는 응축(Buzek 등, 1999) 활성탄흡착(Lee 등, 2012), 연소(Everaert와 Baeyens, 2004), 바이오필터(Lee 등, 2003) 그리고 광촉매 분해(Zhang 등, 2006) 등이 사용되어 오고 있다. 응축 기술과 활성탄 흡착은 악취 및 VOCs를 완전히 제거하는 방법이 아니기 때문에 추가적인 공정이 필요하다. 그리고 연소 기술은 운전비용과 설치비용이 높고,

Received 7 August, 2014; Revised 11 September, 2014;

Accepted 12 September, 2014

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고온으로 운전되고 NO_x를 발생시킨다(Urushima와 Chang, 2000). 바이오 필터 기술은 비용이 저렴하지만 고온이나 고압의 조건에서는 미생물의 성장 환경을 조성하기 어려운 문제점을 가지고 있다. 이에 반하여 UV 광촉매 분해 기술은 운전비가 저렴하며, 광촉매에 빛을 쬐어주는 것만으로도 분해가 가능한 환경 친화적인 기술이다.

이러한 UV 광촉매 분해를 이용한 VOCs 제거에 대한 연구는 주로 단일성분 기체에 대한 분해특성이나 속도해석에 대해 많이 이루어지고 있다. Zhang 등(2006)은 단일성분 벤젠의 광촉매 분해 시 반응기작과 속도해석을 하였으며, Korologos 등(2011)은 단일성분 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자이렌과 같은 방향족 물질의 광촉매 분해 시 속도해석을 하였다. Li 등(2006)은 단일성분의 MM(Methyl mercaptan)의 광촉매 분해 시 제거특성과 속도해석을 고찰하였으며, Neti 등(2010)은 단일성분 톨루엔, 아세톤, 에탄올의 광분해 시 제거특성을 고찰하였다. 그러나 일반적으로 산업체에서 배출되는 가스는 단일가스로 존재하기 보다는 벤젠, 톨루엔, 아세톤, MM과 같은 물질이 혼합되어서 배출된다.

최근 Zhang 등(2007)은 벤젠과 톨루엔의 혼합농도비에 따른 속도식을 고찰하였으며, Vildoza 등(2011)은 톨루엔과 2-프로판올의 혼합 농도 비에 따른 각 물질의 제거특성을 연구하였다. Qijin 등(2012)은 벤젠과 메탄올의 혼합 몰 비를 달리한 경우에 메탄올로부터 생성된 메탄올 라디칼이 벤젠의 분해에 미치는 영향을 고찰하였다. 이와 같이 혼합기체에 대한 광분해연구에서는 주로 방향족 물질들의 상호간에 영향을 보거나 방향족 물

질에 아세테이트나 알코올 기를 가진 VOCs가 혼합된 경우에 상호간에 미치는 영향을 고찰하였다. 그러나 방향족 물질인 톨루엔에 방향족 물질인 벤젠, 케톤류 물질인 아세톤, 황화합물질인 MM이 혼합된 경우에 톨루엔의 광분해특성에 대한 연구는 보이지 않는다.

본 연구자들은 선행연구(Jeon 등, 2013)에서 반응기의 성능을 향상시키기 위한 방안으로 TiO₂를 다공성 판에 코팅하여 반응기 내에 삽입함으로써 광촉매의 코팅 면적을 크게 향상시킴과 동시에 오존이 생성되는 UV_{254+185nm} 램프를 사용함으로써 대상가스의 제거효율이 크게 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 선행연구에서와 같은 반응기를 사용하여 톨루엔 단일성분 경우의 분해 특성과 톨루엔에 방향족 물질인 벤젠, 케톤류 물질인 아세톤 그리고 황화합 물질인 MM이 혼합된 경우에 톨루엔의 광분해특성을 비교하고, 속도식을 적용하여 검토하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서 사용한 실험 장치는 선행연구(Jeon 등, 2013)에서와 같이 반응기 내에 TiO₂를 코팅한 다공성 평판을 나선형으로 삽입하고, 반응기의 전반부에는 2개의 16 W UV_{254+185nm}를 설치하였으며, 후반부에는 2개의 16 W UV_{254nm}를 설치하여 사용하였다. Fig. 1은 실험에 사용한 장치로 실리카겔, 활성탄, 액상시료 도입부, 혼합기, 반응기 및 GC 분석 장비로 구성되어 있다. 벤젠, 톨루엔, 아세톤 증기는 실린지 펌프(Cole Parmer International, p-74901-10)로 액상의 벤젠(C₆H₆, Junsei,

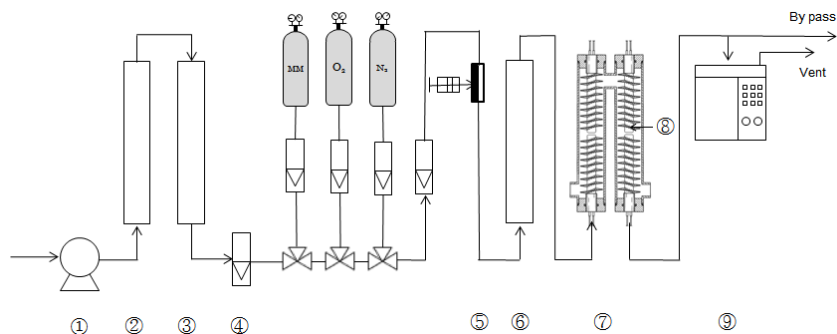


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus (① air pump, ② silica gel, ③ activated carbon, ④ flow meter, ⑤ syringe pump, ⑥ mixer, ⑦ UV reactor, ⑧ perforated plane, ⑨ GC).

GR), 톨루엔(C₆H₅CH₃, Junsei, GR), 아세톤(CH₃COCH₃, Junsei, GR)을 유입시킨 다음에 공기 펌프(Young Nam Yasunaga Co. Ltd. LP-40A)를 통해 공급되는 공기로 기화시켜 제조하였다. 그리고 메틸메르캡탄(MM, Methyl mercaptan)은 에어코리아(주)에서 구입하여 사용하였으며, 공기 펌프로부터 공급되는 공기에 MM 증기(100 ppmv=2,170 mg/m³)를 일정량 혼합시켜 필요한 농도로 제조하였다. 이 때 공기 펌프를 통해 공급되는 공기는 실리카겔 층에 통과시켜 수분의 변동을 최소화하였다. 반응기로부터 유출되는 벤젠, 톨루엔, 아세톤, MM 증기의 농도는 불꽃 이온화 검출기(FID, Flame Ionization Detector)가 장착된 가스 크로마토그래피(GC, Gas Chromatography, Donam DS-6200)를 이용하여 일정 시간 간격으로 분석하였다. GC의 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Analysis conditions of gas chromatography

GC	DONAM DS 6200
Detector	FID (Flame Ionization Detector)
Oven temperature	100 oC
Injector temperature	250 oC
Detector temperature	200 oC
Flow rate	30 : 30 : 300 (N ₂ : H ₂ : Air)

3. 결과 및 고찰

3.1. 유입농도에 따른 제거특성

Fig. 2는 톨루엔 단일성분과 톨루엔에 방향족인 벤젠, 케톤류인 아세톤, 황화합물인 MM이 혼합된 경우에 톨루엔의 제거효율 변화를 살펴보기 위하여 각 물질의 농도는 95 mg/m³, 체류시간은 17 s로 일정하게 하고서 톨루엔의 농도를 95 mg/m³에서 377 mg/m³로 달리한 경우에 톨루엔의 제거효율 변화를 나타낸 것이다. 톨루엔의 유입농도가 95 mg/m³인 경우에 톨루엔 단일성분의 제거효율은 96.4 %이었으며, 톨루엔에 벤젠, 아세톤 및 MM이 혼합된 경우에 제거효율은 각각 64 %, 56 % 및 78.4 %로 톨루엔의 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 톨루엔 증기의 유입농도가 동일한 경우에 제거효율은 톨루엔 단일성분>MM이 혼합된 톨루엔>벤젠이 혼합된 톨루엔>아세톤이 혼합된 톨루엔 순

으로 감소하였다. 톨루엔의 농도가 증가함에 따라 톨루엔의 제거효율이 감소하는 것은 반응물의 농도가 증가함에 따라 TiO₂ 표면의 활성영역이 포화되기 때문에 감소하는 것으로 생각되며(Shang 등, 2003), 또한 MM, 벤젠 및 아세톤이 첨가됨에 따라서는 결합해리 에너지의 크기가 MM<벤젠<아세톤인 순으로 톨루엔의 분해에 영향을 주는 것으로 사료되었다(Luo, 2002).

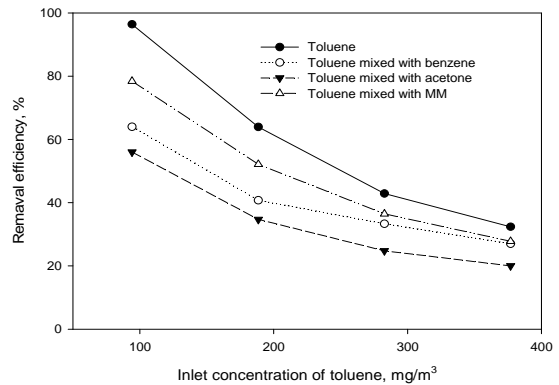


Fig. 2. Effect of inlet concentration of toluene on the removal efficiency of toluene (concentration of competing vapor = 95 mg/m³, linear velocity = 3.9 m/min).

3.2. 속도식

본 연구에서는 톨루엔 단일성분과 톨루엔에 방향족인 벤젠, 케톤류인 아세톤, 황화합물인 MM이 혼합된 경우에 톨루엔의 광분해 반응속도는 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 식을 사용하여 검토하였다.

$$r = \frac{kK C_i}{1 + K C_i} \quad (1)$$

여기서, r 은 광분해 반응속도(mg/m³·s), k 는 반응 속도 상수(mg/m³·s), K 는 톨루엔의 L-H 매개변수(m³/mg), C_i 는 유입농도(mg/m³)이다.

Fig. 3은 Fig. 2의 실험 자료를 식 (1)에 적용한 결과를 나타낸 것이며, 그림에서 실선은 식 (1)에 적용하여 계산된 결과이다. 톨루엔 단일성분과 톨루엔에 벤젠, 아세톤, MM이 혼합된 경우에 L-H 속도식에서 구한 결정 계수(r^2) 값은 0.991~0.999로써, 톨루엔의 광분해속도는 L-H 속도식에 잘 맞는 것으로 나타났다. 그리고 톨

루엔 단일성분과 톨루엔에 벤젠, 아세톤, MM이 혼합된 경우 k 는 각각 $8.64 \text{ mg/m}^3\cdot\text{s}$, $7.30 \text{ mg/m}^3\cdot\text{s}$, $3.78 \text{ mg/m}^3\cdot\text{s}$ 및 $7.41 \text{ mg/m}^3\cdot\text{s}$ 로 톨루엔 단일성분의 k 값이 가장 크고, 톨루엔에 방향족인 벤젠>황화합물인 MM>케톤류인 아세톤이 혼합된 순으로 k 값이 감소하였다.

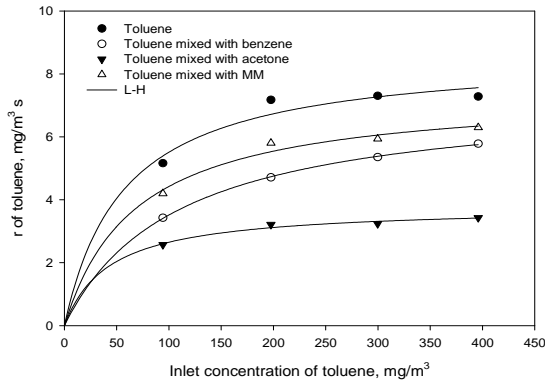


Fig. 3. Variation of reaction rate of toluene as a function of inlet concentration of toluene for single toluene, toluene mixed with benzene, toluene mixed with acetone, and toluene mixed with MM.

Table 2. Comparison of L-H kinetic parameters obtained from regression of the experimental results

VOC	$k, \text{mg/m}^3 \cdot \text{s}$	r^2
S	8.64	0.991
M_{T+B}	7.30	0.999
M_{T+A}	3.78	0.997
M_{T+MM}	7.41	0.996

S : single toluene

M_{T+B} : toluene mixed with benzene

M_{T+A} : toluene mixed with acetone

M_{T+MM} : toluene mixed with MM

3.3. 유입농도에 따른 제거용량

톨루엔의 제거용량(elimination capacity, $\text{g/m}^3\cdot\text{d}$)은 다음과 같이 계산하였다(Kam 등, 2014).

$$\text{Elimination capacity} = \frac{(C_i - C_o)G}{V} \quad (2)$$

그리고 톨루엔에 벤젠, 아세톤, MM이 각각 혼합된 경우에 톨루엔의 광분해 특성을 살펴보기 위하여 단일

목적성분 경우의 제거용량과 다른 성분이 혼합된 경우에 목적성분의 제거용량의 비인 다음과 같은 영향력 계수(impact factor)를 사용하여 나타내었다.

$$\text{Impact factor} = \frac{\text{Elimination capacity of mixed component}}{\text{Elimination capacity of single component}} \quad (3)$$

여기서, 영향력 계수 값이 0에서 1사이인 경우에는 다른 성분으로 인해 분해가 방해받으며, 1인 경우에는 다른 성분으로 인해 아무런 영향을 받지 않고, 1보다 큰 경우에는 다른 성분으로 인해 분해가 촉진되는 것을 나타낸다.

Fig. 4는 Fig. 2의 결과로부터 톨루엔 단일성분과 톨루엔에 일정 농도의 방향족인 벤젠, 케톤류인 아세톤, 황화합물인 MM이 각각 혼합된 경우에 제거용량의 변화를 나타낸 것이다. Table 3은 Fig. 4의 결과로부터 식 (2)와 식 (3)에서 구한 톨루엔의 제거용량과 영향력 계수 값을 비교하여 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이 톨루엔 단일성분의 경우에 최대 제거용량은 $628 \text{ g/m}^3\cdot\text{d}$ 이었다. 이러한 결과는 Ku 등(2007)이 환형 반응기 내부의 pyrex 유리 및 stainless steel에 TiO_2 를 코팅하여 사용한 $\text{UV}_{365\text{nm}}(7.05\text{W/m}^2)/\text{TiO}_2$ 공정에서 톨루엔의 제거능이 $71.7 \text{ g/m}^3\cdot\text{d}$, Korologos 등(2011)이 환형 반응기의 내부 유리 표면에 TiO_2 를 코팅시켜 사용한 $\text{UV}_{254\text{nm}}(18\text{W})/\text{TiO}_2$ 공정에서 톨루엔의 제거능이 $41.5 \text{ g/m}^3\cdot\text{d}$ 인 것과 비교할 때 본 연구에서 사용한 반응기 시스템의 경우가 약 9~15배 정도 우수한 제거능을 보였다. 또한 본 연구에서 사용한 반응기 시스템의 경우에 톨루엔 단일성분의 경우에 최대 제거용량은 $628 \text{ g/m}^3\cdot\text{d}$ 이었고, 톨루엔에 벤젠, 아세톤, MM이 각각 혼합된 경우에 톨루엔의 최대 제거용량은 각각 $499 \text{ g/m}^3\cdot\text{d}$, $318 \text{ g/m}^3\cdot\text{d}$ 및 $513 \text{ g/m}^3\cdot\text{d}$ 로 톨루엔 단일성분의 제거용량에 비해 감소하였다. 그리고 톨루엔에 아세톤, MM이 혼합된 경우에 영향력 계수는 각각 $0.61 \sim 0.79$, $0.47 \sim 0.53$ 및 $0.67 \sim 0.81$ 이었다. 따라서 톨루엔에 케톤류인 아세톤>방향족인 벤젠>황화합물인 MM이 혼합된 순으로 톨루엔의 광분해를 더 방해하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 제거효율과 k 값이 MM이 혼합된 톨루엔>벤젠이 혼합된 톨루엔>아세톤이 혼합된 톨루엔 순으로 나타난 것과 같은 결과였다.

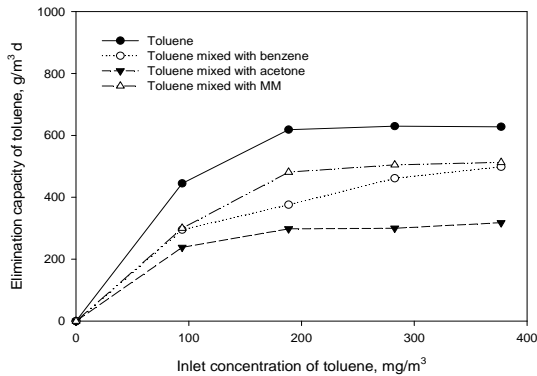


Fig. 4. Comparison of the elimination capacity for single toluene, and toluene mixed with benzene, toluene mixed with acetone, and toluene mixed with MM.

Table 3. Comparison of maximum elimination capacity and impact factor for single toluene and toluene mixed with benzene, acetone, and MM

	Maximum elimination capacity, g/m³·d	Impact factor
S	628	1
M _{T+B}	499	0.61~0.79
M _{T+A}	318	0.47~0.53
M _{T+MM}	513	0.67~0.81

4. 결론

본 연구에서는 톨루엔 단일성분 경우의 분해특성과 톨루엔에 방향족 물질인 벤젠, 케톤류 물질인 아세톤, 황화합물질인 MM이 각각 혼합된 경우에 톨루엔의 광분해특성을 살펴보았다. 톨루엔 단일 성분의 경우에 유입농도 95 mg/m³에서 톨루엔의 제거효율은 96.4%이었으며, 톨루엔에 벤젠, 아세톤, MM이 혼합된 경우에 톨루엔의 제거효율은 각각 64% 및 56% 및 78.4%로 나타났다. 톨루엔 단일성분 경우와 톨루엔에 벤젠, 아세톤, MM이 각각 혼합된 경우에 톨루엔의 광분해속도는 L-H 속도식에 잘 부합하였다. 톨루엔 단일성분의 경우에 최대 제거용량은 628 g/m³·d였으며, 톨루엔에 벤젠, 아세톤, MM이 혼합된 경우에 톨루엔의 최대 제거용량은 각각 499 g/m³·d, 318 g/m³·d 및 513 g/m³·d로 감소하였다. 또한 톨루엔에 벤젠, 아세톤, MM이 각각 혼합된 경우에 영향력 계수는 각각 0.61~0.79, 0.47~0.53 및

0.67~0.81로써, 톨루엔에 혼합되는 증기는 케톤류인 아세톤>방향족인 벤젠>황화합인 MM 순으로 톨루엔의 광분해를 더 방해하는 것으로 나타났다.

References

Buzek, L., Warmuzinski, K., Tanczyk, M., Janusz-Cygan, J., 1999, Cost analysis for the removal of volatile organic compounds from air using hybrid systems: membrane separation/condensation versus membrane separation /combustion, Chem. Eng. Proc., 38, 273-279.

Everaert, K., Baeyens, J., 2004, Catalytic combustion of volatile organic compounds, J. Hazard. Mater., B109, 113-139.

Jeon, J. W., Lee, D. H., Seo, J. S., Kam, S. K., Lee, M. G., 2013, Photocatalytic oxidation characteristics of benzene, toluene, and ethylbenzene by UV reactor inserted TiO₂-coated porous screw, Proceed. Korean Environ. Sci. Soc. Conf., 22, 750-753.

Kam, S. K., Jeon, J. W., Lee, M. G., 2014, Effect of methyl ethyl ketone and ethyl acetate vapor on photocatalytic decomposition of n-pentane vapor, J. Environ. Sci. Intern., 23(6), 1151-1156.

Kim, S. Y., Kim, J. I., Kang, S. W., 2004, A study on the characteristics of odors by industrial classification, Rep. Busan Inst. Health Environ., 14, 21-40.

Korologos, C. A., Philippopoulos, C. J., Pouloupoulos, S. G., 2011, The effect of water presence on the photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase, Atmos. Environ., 45, 7089-7095.

Ku, Y., Chen, J. S., Chen, H. W., 2007, Decomposition of benzene and toluene in air streams in fixed-film photoreactors coated with TiO₂ catalyst, J. Air Waste Manage. Assoc., 57, 279-285.

Lee, M. G., Jun, P. J., Lee, D. H., Kam, S. K., 2003, Removal of toluene vapor in the biofilter packed with activated carbon/polyurethane composite media, J. Korean Ind. Eng. Chem., 14, 864-868.

Lee, M. G., Lee, S. W., Kam, S. K., Lee, S. H., 2012, Variations of adsorption characteristics of binary vapor according to packing system of double-layer adsorption bed, J. Environ. Sci., 21, 305-312.

- Li, X. Z., Hou, M. F., Li, F. B., Chua, H., 2006, Photocatalytic oxidation of beads in foul gas for odor control, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 487-494.
- Luo, Y. R., 2002, Handbook of bond dissociation energies in organic compounds, CRC press.
- Neti, N. R., Parmar, G. R., Bakardjieva, S., Subrt, J., 2010, Thick film titania on glass supports for vapour phase photocatalytic degradation of toluene, acetone, and ethanol, *Chem. Eng. J.*, 163, 219-229.
- Qijin, G., Qingming, W., Bin, Z., 2012, Adsorption and photocatalytic oxidation of methanol-benzene binary mixture in an annular fluidized bed photocatalytic reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 15360-15373.
- Shang, J., Li, W., Zhu, Y., 2003, Structure and photocatalytic characteristics of TiO₂ film photocatalyst coated on stainless steel webnet, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 202, 187-195.
- Urashima, K., Chang, J. S., 2000, Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 7, 602-614.
- Vildoza, D., Portela, R., Ferronato, C., Chovelong, J. M., 2011, Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels, *Appl. Catal. B: Environ.*, 107, 347-354.
- Wen, Z., Wang, Z., Zhou, J., Cen, K., 2009, A theoretical study on the mechanism and kinetic of the reaction between ozone and benzene, *Ozone Sci. Eng.*, 31, 393-401.
- Zhang, Y. P., Yang, R., Xu, Q. J., Mo, J. H., 2007, Characteristics of photocatalytic oxidation of toluene, benzene, and their mixture, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 57, 94-101.
- Zhang, S., Zheng, Z., Wang, J., Chen, J., 2006, Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature, *Chemosphere*, 65, 2282-2288.