

ORIGINAL ARTICLE

n-Pentane 증기의 광촉매 분해 시 Methyl Ethyl Ketone 증기와 Ethyl Acetate 증기의 영향

감상규¹⁾ · 전진우 · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과

Effect of Methyl Ethyl Ketone and Ethyl Acetate Vapor on Photocatalytic Decomposition of n-Pentane Vapor

Sang-Kyu Kam¹⁾, Jin-Woo Jeon, Min-Gyu Lee*

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

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

The photocatalytic decomposition characteristics of single n-pentane, n-pentane mixed with methyl ethyl ketone (MEK), and n-pentane mixed with ethyl acetate (EA) by cylindrical UV reactor installed with TiO₂-coated perforated plane were studied. The effects of the residence time, the inlet gas concentration, and the oxygen concentration were investigated. The removal efficiency of n-pentane was increased with increasing the residence time and the oxygen concentration, but decreased with increasing the inlet concentration of n-pentane. The photocatalytic decomposition rates of single n-pentane, n-pentane mixed with MEK, and n-pentane mixed with EA fitted well on Langmuir-Hinshelwood kinetics equation. The maximum elimination capacities of single n-pentane, n-pentane mixed with MEK, and n-pentane mixed with EA were obtained to be 465 g/m³ · day, 217 g/m³ · day, and 320 g/m³ · day, respectively. The presence of coexisting MEK and EA vapor had a negative effect on the photocatalytic decomposition of n-pentane and the negative effect of MEK was higher than that of EA.

Key words : Photocatalytic decomposition, alkane, ketone, acetate, Elimination capacity

1. 서론

원유 정제과정과 석유화학 공업단지에서는 방향족이나 알칸계 뿐만 아니라 케톤류, 아세테이트류 등과 같은 다양한 종류의 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)이 발생된다. 이 중에서 알칸계 물질인 n-펜탄은 탄소와 수소로만 결합되어 있는 물질로써

인간의 피부에 접촉되거나 호흡기로 흡입되었을 경우 신경계 등에 장애를 일으키는 발암물질일 뿐만 아니라 호흡기 질환의 원인이 되는 등 인체에 상당한 피해를 주는 것으로 알려져 있다(Jenkin와 Hayman, 1999).

기상으로 배출되는 VOCs를 제거하는 연구가 폭넓게 진행되고 있으며, 응축(Hamad와 Fayed, 2004), 흡착(Lee 등, 2012), 연소(Haynes 등, 1995) 그리고 UV 광

Received 16 April, 2014; Revised 20 May, 2014;

Accepted 28 May, 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.

촉매 분해(Pengyi 등, 2003) 등의 방법이 사용되고 있다. 응축 기술은 대상 기체의 농도가 낮은 경우에는 비경제적이고 높은 에너지를 필요로 한다. 흡착 기술은 효율이 높고 비용이 적게 들지만 온도나 습도가 높은 경우에는 제거효율이 떨어지고 흡착제는 일정 시간 사용하고 나면 교체를 해야 하는 단점을 가지고 있다(Urashima와 Chang, 2000). 연소 기술의 경우는 운전비용과 설치비용이 높을 뿐만 아니라, 고온으로 운전됨에 따라 NOx를 발생시키는 문제가 있다(Cha와 Carlisle, 2001). 반면에 광촉매 산화기술은 광촉매에 빛을 쬐어주는 것만으로도 분해가 가능하고 운전비가 적게 들며, 상온·상압에서도 운전이 가능한 환경 친화적인 기술로 알려지고 있다(Jeon 등, 2013).

이러한 UV 광촉매 분해 기술을 이용한 VOCs 분해에 관한 많은 연구가 최근 많이 수행되고 있다. Pengyi 등(2003)은 방향족인 톨루엔 단일성분의 광촉매 분해 시 제거특성을 고찰하였으며, Vincent 등(2007; 2008)은 케톤류인 메틸에틸케톤(MEK)이나 아세톤 단일성분의 광촉매 분해 시 반응기작과 속도식에 대해 고찰하였다. Keller 등(2003)은 아세테이트류인 부틸아세테이트 단일성분의 광촉매 분해 시 제거특성을 고찰하였다. 또한 Zhang 등(2007)은 방향족인 벤젠과 톨루엔으로 구성된 2성분 혼합 가스의 광촉매 분해 시 혼합 농도 비에 따른 속도식 해석에 대해 연구하였으며, Vildoza 등(2011)은 방향족인 톨루엔과 알코올류인 2-프로판올로 구성된 2성분 혼합 가스의 혼합 농도 비에 따른 제거특성을 고찰하였다. 이와 같이 광촉매 분해에 관한 많은 연구들은 주로 방향족이나 케톤류 그리고 아세테이트류를 대상으로 하여 이루어지고 있으나 알칸계에 대한 연구는 많지 않다. 최근 Shang 등(2002)은 알칸계인 n-헵탄이 단일성분으로 존재 시의 광촉매 분해 특성과 반응기작 그리고 속도식을 고찰하였으며, Wu 등(2005)은 n-헥산 단일성분의 광촉매 분해 특성을 고찰하였다. 또한 Boulamanti와 Philippopoulos(2009)는 n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산 그리고 n-헵탄 단일성분의 광촉매 분해 특성에 대해 연구하였다. 그러나 산업에서 배출되는 가스는 알칸계를 포함한 여러 종류의 가스들이 혼합된 상태로 배출되기 때문에 이들 가스들이 상호간에 영향을 미치게 되어 알칸계 단일물질인 경우와는 다른 분해 특성을 보인다.

본 연구의 선행연구(Jeon 등, 2013)에서 반응기의 성

능을 향상시키기 위한 방안으로 TiO₂를 다공성 판에 코팅하여 반응기 내에 삽입함으로써 광촉매의 코팅면적을 크게 향상시킴과 동시에 오존이 생성되는 UV_{254+185nm} 램프를 사용함으로써 대상가스의 제거효율이 크게 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 UV_{254+185nm} 램프의 후반부에 UV_{254nm} 램프를 설치함으로써 UV_{254+185nm} 램프에 의해 발생된 잔류 오존을 제거할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 선행연구에서와 같은 반응기를 사용하여 알칸계인 n-펜탄의 광촉매 분해 특성과 유입가스의 체류 시간, 유입농도 그리고 산소농도와 같은 인자들이 미치는 영향을 검토하고, 아울러 n-펜탄의 광촉매 분해 시에 케톤류인 MEK와 아세테이트류인 에틸아세테이트(EA)가 혼합된 경우에 n-펜탄의 분해특성을 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

Fig. 1은 실험에 사용한 장치를 나타낸 것으로 선행연구(Jeon 등, 2013)에서와 같이 TiO₂를 코팅한 다공성 판을 반응기 내에 나선형으로 삽입하였으며, 반응기의 전 후반에는 오존이 발생하는 2개의 16 W UV_{254+185nm}를 설치하고 후반부에는 2개의 16 W UV_{254nm}를 설치하였다. MEK, EA, n-펜탄 증기는 실린지 펌프(Cole Parmer International, p-74901-10)로 액상의 MEK(GR, Junsei), EA(EP, Samchun), n-펜탄(EP, Samchun)을 유입시킨 다음에 Air pump(Young Nam Yasunaga Co. Ltd. LP-40A)를 통해 공급되는 공기로 희박시켜 반응기로 유입하였다. 반응기로부터 유출되는 MEK, EA, n-펜탄 증기의 농도는 FID(Flame Ionization Detector) 검출기가 장착된 Gas Chromatography(GC, Donam DS-6200)를 이용하여 일정 시간 간격으로 분석하였다. GC의 분석조건은 oven 온도를 100 °C, injector 온도는 250 °C 그리고 detector 온도는 200 °C로 하였으며, N₂:H₂:Air의 유량은 30 : 30 : 300으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 체류시간에 따른 제거 특성

Fig. 2는 n-펜탄의 유입농도를 148 mg/m³ (50 ppmv)로 일정하게 하고서 체류시간을 달리함에 따른 제거효율을

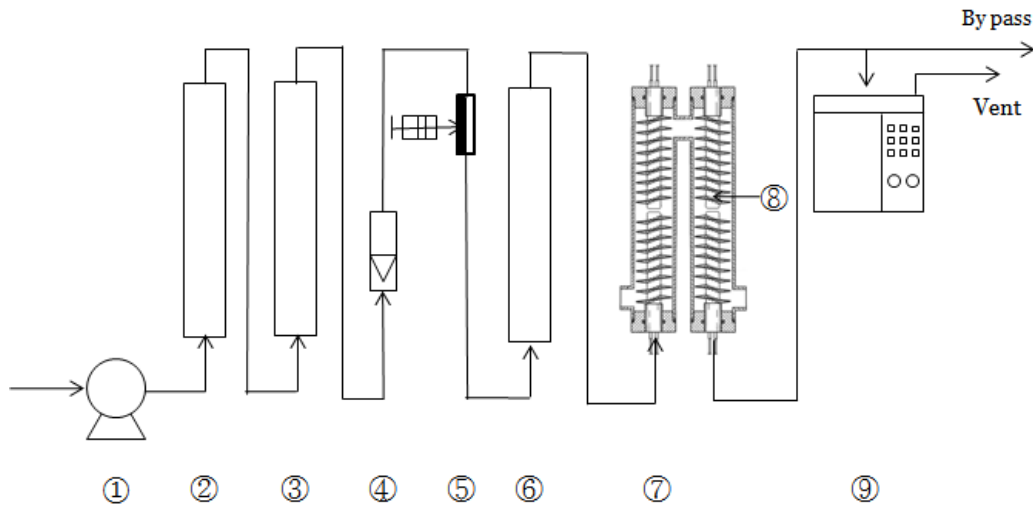


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus(① air pump; ② silica gel; ③ activated carbon; ④ flow meter; ⑤ syringe pump; ⑥ mixer; ⑦ UV reactor; ⑧ perforated plane ; ⑨ GC).

나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 체류시간이 35.5 s (1 L/min) 이상인 경우에는 n-펜탄의 제거효율이 90% 이상이었지만 체류시간이 26.9 s (2 L/min) 이하로 감소하는 경우에는 제거효율이 65%로 감소하였다. 이는 유량이 2배로 높아짐에 따라 유입부하가 2배 증가하였을 뿐만 아니라 반응기 내부에 n-펜탄의 체류시간이 감소함에 따라 n-펜탄 증기가 TiO₂ 표면에서 산화되어 제거되기 전에 배출됨으로써 n-펜탄의 제거효율이 감소한 것으로 사료된다. 또한 체류시간이 17 s인 경우에 n-펜탄의 유입농도가 148 mg/m³ (50 ppmv)에서 296 mg/m³ (100 ppmv)으로 증가하는 경우에는 제거효율이 48%에서 30%로 감소하였다. 본 연구에서와 마찬가지로 오존이 생성되는 UV_{254+185nm} 램프를 사용하였으나, 반응기 내부 벽면에만 TiO₂를 코팅한 반응기를 사용한 Boulamanti와 Philippopoulos(2009)의 연구에서 n-펜탄의 유입농도가 90 ppmv, 체류시간이 17 s인 경우에 n-펜탄의 제거효율은 22% 이었다고 하였다. 이들의 결과를 본 연구에서 n-펜탄의 유입농도가 100 ppmv, 체류시간 17 s인 경우에 n-펜탄의 제거효율이 30%인 것과 비교해 볼 때, 본 연구에서 더 높은 제거효율을 보였는데, 이는 본 연구에서 TiO₂를 코팅한 다공성 판이 설치된 UV 반응기를 사용함으로써 반응기 내부 벽면에만 TiO₂를 코

팅한 반응기 보다 광촉매의 코팅 면적이 증가함에 따라 n-펜탄의 제거효율이 더 높게 나타나는 것으로 생각된다.

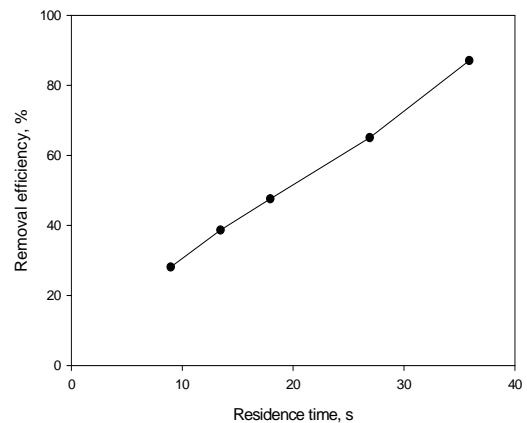


Fig. 2. Effect of residence time on the removal efficiency of n-pentane (inlet concentration = 148 mg/m³).

3.2 산소 농도에 따른 영향

Fig. 3은 n-펜탄의 유입농도를 148 mg/m³, 체류시간을 17 s로 일정하게 하고서 산소 농도를 달리한 경우에 제거효율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 질소가스(산소농도 0%)를 사용한 경우에 제거효율은 10% 이하였으나 산소의 농도가 21%에서 100%(순수 산소가

스)로 증가함에 따라 제거효율은 26%에서 34%로 증가하였다.

일반적으로 광촉매 분해 시 산소는 185 nm 영역의 빛을 흡수하여 오존이나 다른 활성산소(라디칼 이온)로 전환됨으로써 VOCs를 더 효과적으로 분해시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(Wang 등, 2000). 따라서 산소의 농도가 21%와 100%인 경우에는 UV_{254+185nm} 램프에 의해 산소가 오존으로 전환되기 때문에 오존의 산화력과 동시에 광촉매의 산화력이 동시에 일어나기 때문에 n-펜탄의 제거효율이 증가하지만 질소가스를 사용한 경우에는 UV 빛을 조사받은 광촉매 표면에서 n-펜탄의 분해만 일어나기 때문에 제거효율이 낮은 것으로 생각된다(Feiyan 등, 2002). 그리고 산소의 농도가 21%에서 100%로 증가하여도 방사되는 자외선의 양은 일정하기 때문에 산소로부터 전환되는 오존의 양에 한계가 있으므로, 산소의 농도를 약 5배 증가시켰음에도 불구하고 n-펜탄의 제거효율은 8% 증가한 것으로 사료되었다.

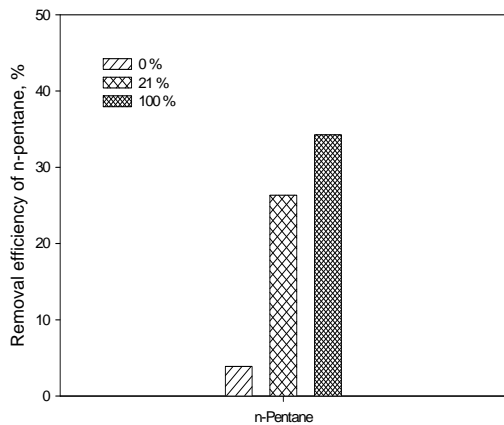


Fig. 3. Effect of oxygen concentration on the removal efficiency of n-pentane (inlet concentration = 148 mg/m³, residence time : 17 s).

3.3 혼합가스의 제거특성

n-펜탄의 광분해 시 케톤류인 MEK와 아세테이트류인 EA가 미치는 영향을 살펴보기 위하여 농도 95 mg/m³의 MEK와 EA가 각각 첨가된 경우에 n-펜탄의 제거효율 변화를 Fig. 4에 나타내었다. n-펜탄의 유입농도가 74 mg/m³인 경우에 단일성분의 n-펜탄의 제거효율은 71%이었으며, n-펜탄에 MEK가 혼합된 경우와 n-

펜탄에 EA가 혼합된 경우에 n-펜탄의 제거효율은 각각 39% 및 47%로 나타났다. n-펜탄 단일성분, n-펜탄에 MEK가 혼합된 경우, n-펜탄에 MEK EA가 혼합된 경우 모두에서 n-펜탄의 유입농도가 증가함에 따라 n-펜탄의 제거효율은 감소하였는데, 이는 TiO₂ 표면의 활성영역이 일정하고 오존의 생성량은 일정하지만 반응물의 농도가 증가하게 됨으로써 활성영역이 포화되기 때문에 제거효율이 감소하는 것으로 생각된다(Shang 등, 2003).

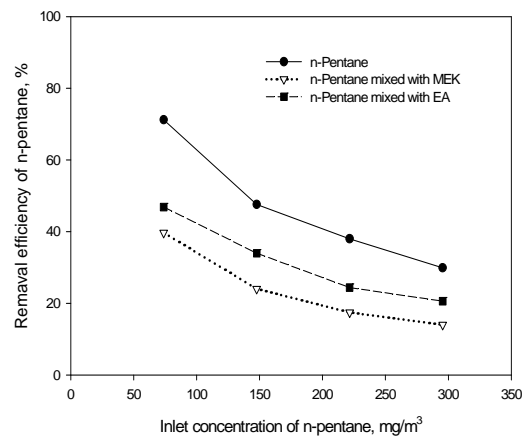


Fig. 4. Effect of inlet concentration of n-pentane on the removal efficiency of single n-pentane, n-pentane mixed with MEK, and n-pentane mixed with EA (concentration of competing vapor = 95 mg/m³, residence time : 17 s).

본 연구에서 n-펜탄의 광분해속도를 다음과 같은 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 식을 사용하여 검토하였다.

$$\frac{\ln(C_i/C_o)}{(C_i - C_o)} = kK \frac{\tau}{(C_i - C_o)} - K \quad (1)$$

여기서 k는 반응 속도 상수(mg/m³·s), K는 L-H 매개변수(l/mol), C_i는 유입농도(mg/m³), C_o는 유출농도(mg/m³), τ는 체류시간(s)이다.

Fig. 5는 Fig. 4의 실험 자료를 식 (1)에 적용한 결과를 나타낸 것이다. 실험결과를 L-H 속도식에 적용한 경우에 결정계수(r²) 값은 0.962~0.987로써, n-펜탄 단일성분 뿐만 아니라 n-펜탄에 MEK가 혼합된 경우와 n-펜탄에 EA가 혼합된 경우에 n-펜탄의 광분해속도는 L-H

속도식에 잘 맞는 것으로 나타났다. 이때, n-펜탄 단일성분, n-펜탄에 MEK가 혼합된 경우, n-펜탄에 EA가 혼합된 경우에 반응속도상수 k는 각각 $5.63 \text{ mg/m}^3 \cdot \text{s}$, $2.57 \text{ mg/m}^3 \cdot \text{s}$, $3.56 \text{ mg/m}^3 \cdot \text{s}$ 로 얻어졌다. 따라서 n-펜탄에 아세테이트류인 EA가 혼합된 경우보다 케톤류인 MEK이 혼합된 경우에 n-펜탄의 k 값을 더 감소시키는 것으로 나타났다.

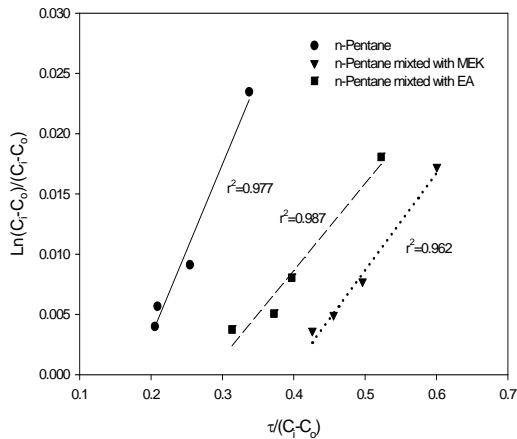


Fig. 5. Linearization of experimental results for single n-pentane, n-pentane mixed with MEK, and n-pentane mixed with EA by the L-H kinetic model.

제거용량(elimination capacity)은 실제 시스템의 설계 및 운전에서 있어서 매우 중요한 인자로써 다음과 같이 구하였다.

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

여기서 C_i 는 초기 유입농도(mg/m^3), C_o 는 유출농도(mg/m^3), V 는 UV 반응기 부피(m^3), Q 는 유량(m^3/min)이다.

Fig. 6은 단일성분 n-펜탄, n-펜탄에 MEK가 혼합된 경우, n-펜탄에 EA가 혼합된 경우에 n-펜탄의 제거용량 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 단일성분 n-펜탄의 경우에는 최대 제거용량은 $465 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 이었으며, n-펜탄에 MEK가 혼합된 경우와 n-펜탄에 EA가 혼합된 경우에 n-펜탄의 최대 제거용량은 각각 $217 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$, $320 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 로 감소하였다.

따라서 n-펜탄은 아세테이트류 물질인 EA보다 케톤류 물질인 MEK가 n-펜탄의 광분해에 더 크게 방해하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 k 값이 단일성분 n-펜탄>EA가 혼합된 n-펜탄>MEK가 혼합된 n-펜탄의 순으로 나타난 것과 같은 결과를 보였다.

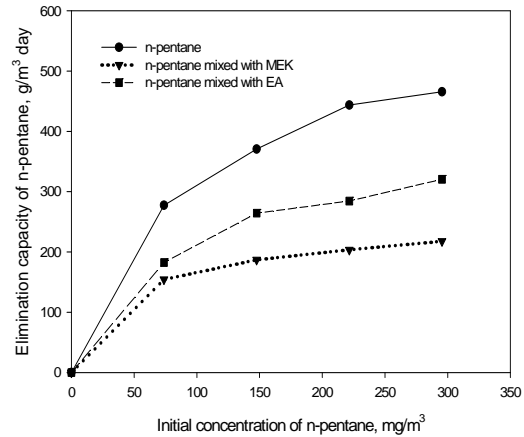


Fig. 6. Comparison of the elimination capacity for the single n-pentane, n-pentane mixed with MEK, and n-pentane mixed with EA.

4. 결론

본 연구에서는 TiO_2 를 코팅한 다공성 판과 오존이 생성되는 $\text{UV}_{254+185\text{nm}}$ 램프를 설치하여 사용한 반응기에서 알칸계 물질인 n-펜탄의 분해특성을 살펴보았으며, n-펜탄에 케톤류인 MEK와 아세테이트류인 EA가 혼합된 경우에 n-펜탄의 분해특성을 검토하였다. n-펜탄의 유입 농도가 148 mg/m^3 인 경우에 체류시간이 35.5 s 이상에서는 제거효율이 90% 이상이었으며, 체류시간이 감소함에 따라 n-펜탄의 제거효율이 감소하였다. 산소 농도가 21%에서 100%(순수 산소가스)로 증가함에 따라 n-펜탄의 제거효율은 26%에서 34%로 증가하였으며, n-펜탄의 농도가 148 mg/m^3 에서 296 mg/m^3 로 증가함에 따라 제거효율은 48%에서 30%로 감소하였다. 단일성분 n-펜탄 경우, n-펜탄에 MEK가 혼합된 경우, n-펜탄에 EA가 혼합된 경우의 n-펜탄 광분해 속도는 L-H 속도식에 잘 부합하는 것으로 나타났다. 그리고 단일성분 n-펜탄의 경우에 최대 제거용량은 $465 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 이고, n-펜탄에 MEK가 혼합된 경우에

n-펜탄의 최대 제거용량은 217 g/m³·day이었으며, 그리고 n-펜탄에 EA가 혼합된 경우에는 최대 제거용량이 320 g/m³·day이었다. 따라서 n-펜탄은 아세테이트류인 EA보다 케톤류 물질인 MEK가 혼합된 경우에 n-펜탄의 광촉매 분해를 더 크게 방해하는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- Boulamanti, A. K., Philippopoulos, C. J., 2009, Photocatalytic degradation of C5-C7 alkanes in the gas-phase, *Atmos. Environ.*, 43, 3168-3174.
- Cha, C. Y., Carlisle, C. T., 2001, Microwave process for volatile organic compounds abatement, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 51, 1628-1641.
- Feiyan, C., Pehkonen, S. O., Ray, M. B., 2002, Kinetics and mechanisms of UV-photodegradation of chlorinated organics in the gas phase, *Wat. Res.*, 36, 4203-4214.
- Hamad, A., Fayed, M. E., 2004, Simulation-aided optimization of volatile organic compounds recovery using condensation, *Chem. Eng. Res. Des.*, 82, 895-906.
- Haynes, T. N., Georgakis, C., Caram, H. S., 1995, The design of reverse flow reactors for catalytic combustion systems, *Che. Eng. Sci.*, 50, 401-416.
- Jenkin, M. E., Hayman, G. D., 1999, Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters, *Atmos. Environ.*, 33, 1275-1293.
- 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.
- Keller, V., Bernhardt, P., Garin, F., 2003, Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts, *J. Catal.*, 215, 129-138.
- Lee, M. G., Lee, S. W., Kam, S. K., Lee, S. H., 2012, Variation of adsorption characteristics of binary vapor according to packing system of double-layer adsorption bed, *J. Environ. Sci.*, 21, 305-312.
- Pengyi, Z., Fuyan, L., Gang, Y., Qing, C., Wanpeng, Z., 2003, A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV, *J. Photochem. Photobiol. A*, 156, 189-194.
- Shang, J., Du, Y., Xu, Z., 2002, Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO₂, *Chemoshere*, 46, 93-99.
- 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.
- Vincent, G., Marquaire, P. M., Zahraa, O., 2008, Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: study of gaseous acetone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 197, 177-189.
- Vincent, G., Queffeuilou, A., Marquaire, P. M., Zahraa, O., 2007, Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 191, 42-50.
- Wang, J. H., Ray, M. B., 2000, Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in the gas phase, *Sep. Purif. Technol.*, 19, 11-20.
- Wu, C., Zhao, X., Ren, Y., Yue, Y., Hua, W., Cao, Y., Tang, Y., Gao, Z., 2005, Gas-phase photo-oxidations of organic compounds over different forms of zirconia, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 229, 233-239.
- 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.