

대기중 유기화합물의 처리를 위한 유동층 광반응기의 성능 향상

김명진, 남우석, 한귀영*, 이태규¹
 성균관대학교 화학공학과, 나노팩¹
 (gyhan@skku.ac.kr*)

Enhancement of the fluidized bed photodegradation system for the elimination of organic compounds in the air

Myung-Jin Kim, Woo Seok Nam, Guiyoung Han*, Tai Kyu Lee¹
 Department of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University
 Nanopac, 8F kyunggi Venture B/D Suwon center1017, Inge-dong, Paldal-gu,
 Suwon, Korea¹
 (gyhan@skku.ac.kr*)

서론

광촉매는 빛에 의해 유발된 전자-정공으로 화학적 반응을 일으키도록 도움을 주는 물질을 통칭한다[1]. 1972년 Fujishima와 Honda는 TiO_2 에 의해서 물이 분해됨을 발견하였다. 이 발견 이후로 불균질상 광촉매 반응을 이용하여 많은 연구자들이, 환경정화, 새로운 에너지원 창출에 대하여 연구를 활발히 진행하고 있다[2]. 그러나 대부분의 연구가 광촉매를 nano 크기의 powder를 그대로 이용하기 때문에 각종 반응형태에 응용하기에는 많은 제약이 따른다. 특히 기상 광반응에 있어서 입자상의 광촉매는 쉽게 기류에 비산되므로, filtering bag을 설치해야하는 등의 재처리 시설을 필요로 하게된다. 또한, 상간의 접촉이 매우 우수한 유동층 반응기에 응용하기 위해서는 TiO_2 의 강한 점착력으로 인해서 발생하는 channelling 이나, 비말 동반 현상을 억제하여야 한다. 따라서, 이에 대한 해결 방안으로서 support 물질에 고정하여 사용하는 방법이 많이 연구되어지고 있다[3-5]. 이에 대하여 본 연구팀은 광활성이 가장 우수하다고 알려진 TiO_2 를 sol-gel 법으로 silica gel에 담지시키고, 유동층 광반응기에 적용하여 보다 응용성이 높은 광촉매를 제조하고자 하였다. 또한, 배출 가스내의 잔류 오염물질을 제거하기 위한 후처리 장치로서 유동층을 응용한 새로운 반응 시스템을 설계하고 운전조건을 살펴보았다.

본 연구에서는 제조한 TiO_2/SiO_2 를 이용한 기상 유동층 반응기에서 다양한 휘발성 유기물을 광분해 시켜서 제조한 광촉매의 반응성과 응용성을 살펴보았다.

본론

본 실험에 사용된 TiO_2 는 Titanium tetra iso-propoxide를 전구체로 사용하였고, NANOPAC에서 제조한 sol을 이용하여 촉매를 제조하였다. 담체는 Merck사의 silica gel을 sol로 Sol-gel method로 3회코팅하여 사용하였다. 담체로 사용한 silica gel의 평균입도는 $350\mu m$ 이고, 밀도는 약 $2g/cm^3$ 인 입자로, Geldart에 의한 입자분류로는 Type B에 해당하는 유동화가 잘되는 입자이다. 또한, 입자가 다공성이므로 흡착에 의한 제거도 기대할 수 있다. 제조한 sol에 silica gel을 교반하여 건조한 후, $500^\circ C$ 에서 5시간정도 소성하여 결정화시키기를 3회 반복한 촉매를 실험에 사용하였다. 반응장치는 아크릴수지로 제조하

였다. 전장 1.0 m 내경 0.06m이고, 비말동반되는 입자의 포집을 위해서 cyclone을 설치하였다. UV-lamp는 UV-A 30W BL lamp (Sankyo Denki Co)를 반응기 내부에 설치하였으며, 전체적으로 반응기는 이중관형 유동층으로 설계하였다. 또한, 미 반응물질을 위해 아크릴 수지로 제조되고 내부에 촉매로 코팅된 필터를 가지는 Honeycomb photoreactor를 함께 사용하여 제거 효율을 높였다. 반응에 투입될 유기물들은 bubbler를 통해서 기화되고, 유동화 기체와 혼합된 후, 반응기 하부를 통해서 공급, 광촉매와 반응하도록 하였다. 반응정도는 GC/TCD, FID (Younglin instrument Co., LTD. M600D)를 이용하여 in-situ로 측정하였다. Detector의 column은 carbowax 20M을 사용하여 측정하였다.

실험은 ethanol, acetone, MEK(methyl ethyl ketone), 그리고 toluene을 사용하여, 대상 물질에 따른 각각의 물질의 반응성을 살펴보았다. 또한 상대적으로 난분해성 물질인 MEK와 toluene에 대하여 그 초기 농도를 다르게 하여, 저농도 영역에서의 분해성능을 평가하였다.

기준으로 농도는 500ppm에서 실험하였고, 반응기에 충전된 $\text{TiO}_2/\text{silica gel}$ 촉매는 500g으로 TiO_2 의 양으로는 35g이다. 유량은 최소 유동화 속도(U_{mf} ; minimum fluidization velocity)를 기준으로 하였으며, 최소유동화 속도는 $350\mu\text{m}$ 에서 $1 U_{mf}$ 는 2.24 cm/sec이다.

실험은 흡착제거 효과를 확인하기 위해 초기부터 lamp를 키고 기체 농도의 변화를 관찰하여 silica gel에 의한 흡착제거와 광분해를 통한 제거율의 변화를 실험하였다.

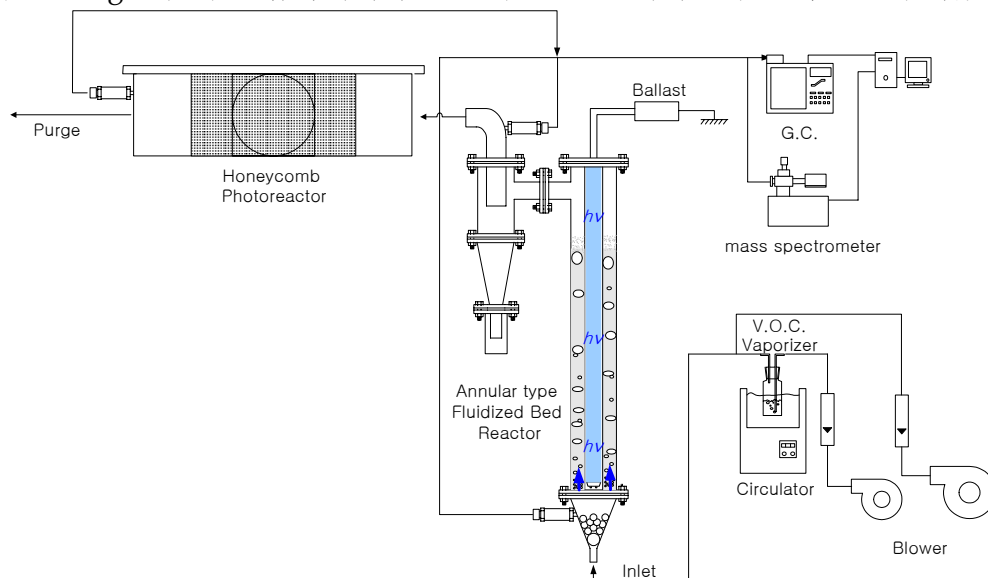


Figure 1. Schematic diagram of gas phase fluidized bed photoreactor

결론

반응기에 $350\mu\text{m}$ 의 광촉매 500g을 충전하였다. 유속은 $1.2 U_{mf}$ 로 반응기에 공급하였고, 일정한 농도로 반응기내로 유기물질을 공급하며 반응기 내 lamp를 점등하여 각 대상물질에 대한 분해율을 비교하였다. acetone과 ethanol은 초기 흡착에 의한 제거 성능이 우수하다. 또한 Figure.에서 보는 바와 같이 ethyl alcohol에서 약 40%에 달하는 광분해율을 acetone에서는 약 20%의 광분해율을 보인다.

같은 ketone류인 acetone에 비해 MEK는 흡착에 의한 제거 능력이 크게 감소됨을 알 수 있고 또한 분자 내 탄소 원자의 수가 많아 광반응에 의한 제거 능력도 떨어짐을 볼 수 있다. toluene의 경우 같은 benzene ring을 가진 거대 분자는 표면에서의 흡착에 의한 제거와 또한 광분해에 의한 제거는 500ppmv의 농도에서는 기대하기 어렵다.

MEK와 toluene을 사용하고 500g의 TiO₂/SiO₂ 광촉매에 대하여 초기 약 500ppmv과 100ppmv의 농도로 실험을 실시하였다. 유입 기체의 유속은 1.25 U_{mf}로 하였으며, 담지체로 쓰인 silica gel의 입자는 350 μ m이다. 초기에 균일한 농도로 기체를 반응기내로 들여보내며, lamp를 켜 시간부터 반응시간으로 설정하였다. 초기에는 흡착과 동시에 광분해가 일어나게 되어 유입되는 거의 모든 기체를 제거할 수 있다. 그러나 시간이 지나면서 흡착에 의한 제거는 점점 감소하게 되고 단지 광분해에 의해서만 제거 된다.

MEK의 경우 유입농도가 500ppmv인 경우에는 흡착에 의한 제거가 끝날 때 광분해에 의한 MEK의 분해는 기대할 수 없었다. 그보다 저농도인 100ppmv의 경우에는 약 20%정도의 분해율을 보였다.

Toluene의 경우 MEK보다 흡착에 의한 제거가 어려움을 볼수 있다. 초기 유입농도가 500ppmv인 경우에는 MEK의 경우와 마찬가지로 흡착이 끝날 경우 광분해에 의한 제거 효과를 기대할 수 없다. 100ppmv인 경우에는 약 15%의 분해율을 보였다.

Bench scale 수준으로의 scale-up을 위해서는 많은 처리유량을 소화할 수 있어야 한다. 이러한 대규모의 처리를 위해서는 TiO₂/SiO₂ 광촉매의 충전량을 증가시켜 접촉 시간을 늘려주는 방법과, silica gel에 담지시키는 TiO₂의 양을 늘려주거나, 반응기를 나오는 유출가스의 적당한 후 처리 공정이 필요하다. 유동층 반응 system에서 유속을 늘려 처리량을 증가시키면, 반응물질과 촉매와의 접촉시간이 짧아지고, 또한 by-pass되는 반응물질들이 증가하여, 처리율이 떨어지게 된다. 이러한 점을 보완하고자 후처리 공정으로 honeycomb photo reactor를 사용하였다. ethanol, acetone, MEK, 그리고 toluene에 대해 유속을 변화하면서 후처리 공정으로서의 가능성을 확인하였고, 처리 효율은 Table 1에 나타내었다.

본실험에서 처리량을 늘리기 위해 유속을 증가하면 상간의 접촉시간의 감소와 더불어 대상물질의 by-pass 되는 양이 증가되어 처리율의 감소를 보이지만, 실험을 통해 이번 실험에 사용된 반응 system과 광촉매는 우수한 흡착능력과 제거율을 가지고 있음을 확인하였다.

또한 유속이 많은 경우 제거율의 감소로 배출가스의 농도가 높게 유출되는 것을 방지하기 위한 후 처리 공정으로 Honeycomb photoreactor를 사용하여 배출 기체의 반응물 농도를 낮출 수 있었다. 또한, 비산된 광촉매의 미세 입자들이 honeycomb 반응기 입구 부분에서 자연 침강하는 것을 확인하였다. 즉, honeycomb photo-reactor가 bag-filter의 역할을 동시에 할 수 있음을 확인하였다.

- [1] A.Fujisima and K Honda, *Nature*, **37**, 238 (1972)
 [2] A. Mills and S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **108**, (1997)
 [3] X. Gao and I.E. Wachs, *Catalysis Today*, **51**, 233 (1999)
 [4] Y. Xu, W. Zheng and W. Liu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **122**, 57 (1999)
 [5] W.R. Richmond, R.L. Jones and P.D. Fawell, *Chem. Eng. J.*, **71**, 67 (1998)

Table 1. Photodegradation rates of Honeycomb photoreactor.

Target materials	Ethyl alcohol			Acetone	MEK	Toluene
flow rate(L/min)	0.8	0.8	4.5	4.5	4.5	4.5
residence time(min)	32.5	32.5	5.7	5.7	5.7	5.7
initial concentration(ppmv)	100	200	230	425	450	480
photodegradationrate(μ mol/s)	0.046	0.088	0.128	0.172	0.050	-
photodegradation ratio (%)	95	90	20	13	5	-

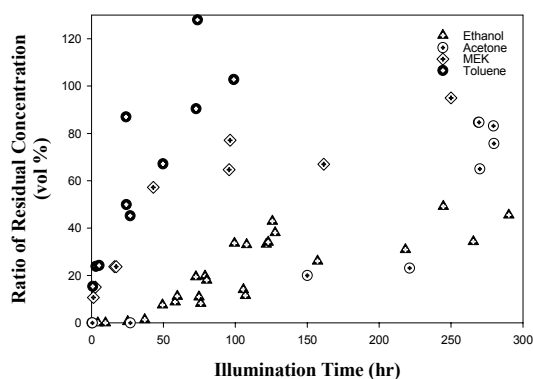


Figure 2. Comparisons of photodegradation rate of ethyl alcohol, acetone, MEK and toluene using the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts in Fluidized bed photoreactor (air flow rate $1.2 U_{mf}$, room temperature, $350\mu\text{m}$, initial concentration 500ppmv)

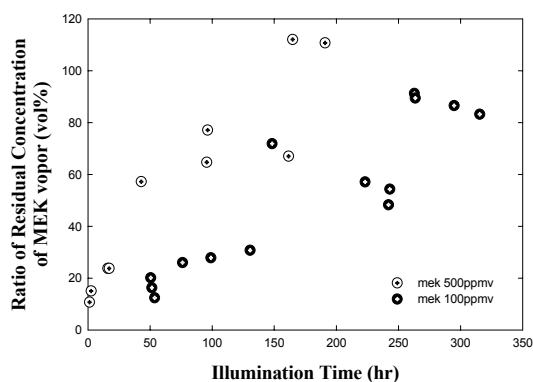


Figure 3. Comparison of photodegradation rate of MEK using the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts in Fluidized bed photoreactor (air flow rate $1.25 U_{mf}$, room temperature, $350\mu\text{m}$, initial concentration 100 and 500 ppmv)

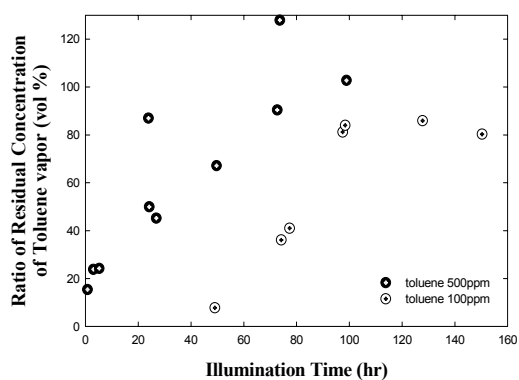


Figure 4. Comparison of photodegradation rate of Toluene using the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts in Fluidized bed photoreactor (air flow rate $1.25 U_{mf}$, room temperature, $350\mu\text{m}$, initial concentration 100 and 500 ppmv)