

# 회분식 광촉매반응기를 이용한 아세트알데하이드와 MEK 제거특성 연구

차왕석<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>군산대학교 환경공학과

## Photocatalytic Degradation of Acetaldehyde and MEK using Batch Type Photo-Reactor

Wang Seog Cha<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Kunsan National University

**요약** 본 휘발성유기화합물인 아세트알데하이드와 MEK(methylethylketone)의 광촉매분해특성을 회분식 광반응기를 이용하여 연구하였다. 광촉매분해반응의 주요 반응변수인 아세트알데하이드와 MEK의 초기농도, 수분함량, 그리고 반응온도의 영향을 조사하였다. 아세트알데하이드와 MEK의 광촉매 분해속도에서 어느 일정농도까지는 초기농도가 증가할수록 증가하나, 그 이상에서는 완만한 증가형태를 보이며, 분해반응형태는 Langmuir-Hinselwood 모델이었다. 아세트알데하이드와 MEK의 광분해반응에 있어 수분은 inhibitor 역할을 수행하였다. 그리고 아세트알데하이드와 MEK 분해반응에 있어 최적의 반응온도는 45℃이었다.

**Abstract** The kinetics of photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde and methylethylketone(MEK) were studied by the batch scale of photo-reactor. Variable parameters were initial concentration of acetaldehyde and MEK, water vapor content, and temperature. The photocatalytic degradation rate was increased with increasing concentration of acetaldehyde and MEK, but maintained gentle increase beyond a certain concentration. The Langmuir-Hinselwood model was successfully applied to correlate experimental data. Water vapor inhibited the degradation reaction of acetaldehyde and MEK. The optimum reaction temperature was 45℃ for acetaldehyde and MEK.

**Key Words** : Photocatalytic reaction, inhibitor, Langmuir-Hinselwood model, VOCs

### 1. 서론

도장시설, 세정시설, 세탁시설 등에서 발생하는 휘발성유기화합물(VOCs : Volatile Organic Compounds)은 질소산화물과 같이 강한 자외선에 의해 광반응을 일으켜 오존, 알데하이드, PAN(p-oxyacethlnitrate)등과 같은 유해 2차 오염물질을 생성한다. 따라서 휘발성유기화합물(VOCs)의 제어는 환경보전에 있어서 중요한 연구분야가 되어 왔다. 현재 VOCs를 감소시키는 기술은 열소각, 촉매소각, 흡착, 생물학적 처리 등이 있다. 열소각의 경우

현재 높은 농도의 휘발성유기화합물 처리가 가능하고 높은 처리용량으로 인해 가장 많이 설치되었으나 소각온도가 높아 NO<sub>x</sub> 같은 2차 오염물질이 생성되어지므로, 추가 설비가 필요한 단점이 있다. 촉매연소의 경우 낮은 온도에서 처리가능하나 사용되는 촉매 가격이 높아 경제성이 다소 떨어지는 면이 있다. 흡착법은 처리효율이 높고, 조작이 간단하고, 확인된 기술이어서 매우 일반적인 방법이나 흡착처리 후 농축된 유해한 물질이 남아 2차 오염이 발생되며, 폐흡착제가 다량 발생하는 단점이 있다. 생물학적 처리법은 운영비가 적게 들고, 연료가 필요 없으며,

본 논문은 군산대학교 환경·건설연구소 학술연구 지원에 의하여 연구되었음.

\*Corresponding Author : Wang Seog Cha (Kunsan National University)

Tel: +82-11-9641-4765 email: wscha@kunsan.ac.kr

Received October 26, 2012 Revised November 9, 2012 Accepted March 7, 2013

2차 오염물질 생성이 적으나 처리속도가 낮고 온도와 습도에 민감한 단점이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 경제적이며, 효율성이 높고, 2,3차 오염을 일으키지 않은 청정처리기술이 요구되고 있다. 최근에 널리 연구되고 있는 대표적인 청정기술로는 고급산화공정(Advanced Oxidation Process : AOPs)기술을 들 수 있으며 그 중에서도 광촉매를 이용한 대기오염물질 처리에 관한 연구가 크게 주목을 받고 있으며, 국내·외에서 활발한 연구가 진행되고 있다. Dibble 등[1]은 고정층과 유동층 광반응기에서 trichloroethylene(TCE)분해특성과 kinetics를 연구하였으며, TCE에 수분이 함유될 시 수분은 반응에 강한 억제제(inhibitor)역할을 한다고 하였다. Anderson[2]은 휘발성유기화합물의 광분해반응에 대한 빛의 세기, 주입 휘발성유기화합물 농도, 반응온도 등의 영향을 조사하였으며, 450ppm이하의 주입농도에서는 반응속도가 초기주입농도에 영향을 받지 않는다고 보고하였다. 그리고 아세트론의 광분해반응시 수분은 inhibitor로 작용한다고 Peral[3]등이 보고하였고, Muggli 등[4]은 formic acid 광촉매분해에 있어 수분은 반응을 촉진시키는 역할을 수행한다고 보고하였다. 그리고 Retzsova 등[5]은 carbon molecular sieve에 TiO<sub>2</sub>를 담지한 광촉매를 이용하여 에탄올과 아세트알데하이드의 광분해반응 특성에 대해 연구하였다. 본 연구에서는 회분식 광촉매반응기를 사용하여 아세트알데하이드와 MEK의 광촉매분해 kinetics를 연구하였으며 아울러 광촉매 반응의 최적 반응조건을 도출하기 위해 초기주입농도, 수분함량, 반응온도의 영향도 조사하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

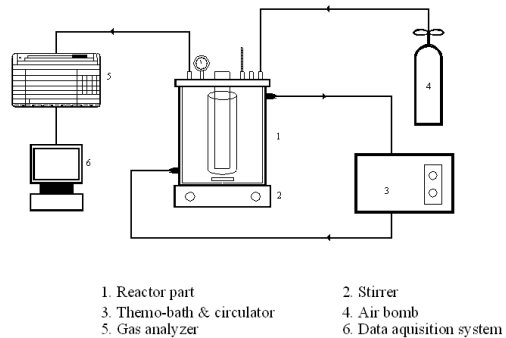
### 2.1 촉매제조

분말상의 촉매를 증류수에 일정농도로 투여한 후 sonicator를 사용하여 충분히 분산시킨 후 isopropyl alcohol을 첨가하여 재분산시켜 촉매 용액으로 제조하였다. 반응관의 촉매코팅은 반응관의 한쪽 끝은 밸브를 연결하고 다른 한쪽은 개방한 채 밸브 쪽이 아래 방향이 되도록 수직으로 고정하여 세운다. 제조한 코팅용 sol-용액으로 반응관을 가득 채운 후, 관 하단의 밸브를 열어 용액이 배출되게 하여 관 내부를 코팅하는 방식으로 dip coating과 원리가 유사하다. 이 때 용액의 선속도가 빠르거나 느리면 코팅이 균일하지 않으므로 코팅의 선속도는 5mm/min 정도로 하였다. 관 내부를 코팅한 후 용액이 반응기로부터 완전히 배출되면 코팅된 반응기는 자연건조

후 120℃의 dry oven에서 1시간동안 다시 건조되며, 건조 후 400℃의 가열로에서 2시간동안 소성과정을 거친다.

### 2.2 실험장치

우선 대상 VOC의 광촉매 반응특성, 즉 kinetics 연구를 수행하기 위한 반응기는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 내경 100mm, 높이 210mm, 부피가 약 1634cc이며, 석영관으로 구성되어 있다. 반응기 중심부에 수직으로 UV lamp를 삽입하고 그 외부에 촉매를 코팅한 석영관을 고정시켰으며 반응기 내의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 항온조/순환장치를, 그리고 반응기 내의 농도가 균일하도록 반응기 하부에 magnetic stirrer를 설치하였다. 회분식 반응기 및 UV lamp는 6W의 254nm를 사용하였다.



[Fig. 1] Schematic diagram of bath photocatalytic reactor.

### 2.3 실험방법

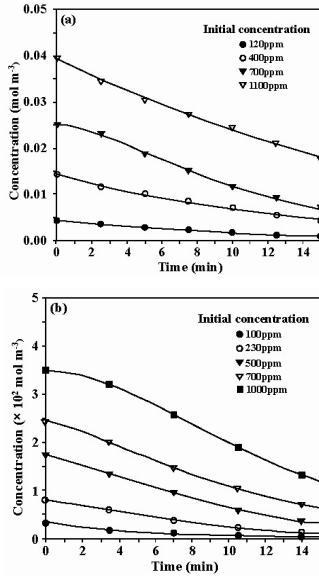
광촉매반응기에 촉매가 담지된 석영관을 장착한 후 공기 유입구와 유출구를 개방한 채 충분히 공기를 통과시켜 공기분위기를 만들었다. 반응기 내를 대기압 조건으로 조성한 후 반응 대상 VOC를 주입하였다. 광촉매와 VOC 대상 물질간 흡착평형에 도달하면 UV 광원을 조사하여 반응물질에 대한 광반응성을 측정하였다. 이때 광촉매반응에 대하여 온도, 수분, VOC 농도에 대하여 실험을 수행하였다. 분석 방법은 auto sampling valve를 이용하여 반응기체를 일정시간 마다 Gas Chromatography (GC-FID)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 광촉매반응 kinetics

Fig. 2는 반응기에 주입된 휘발성유기화합물의 농도변화를 반응시간에 따라 나타낸 그림이며 반응기에 주입된

농도는 약 100ppm을 시작으로 약 1100ppm까지 증가시켰다. 그림에서 반응기에 주입된 아세트알데하이드와 MEK 공히 반응시간이 경과함에 따라 선형적으로 감소하며 각 농도에서의 초기기울기도 상이함을 알 수 있다.



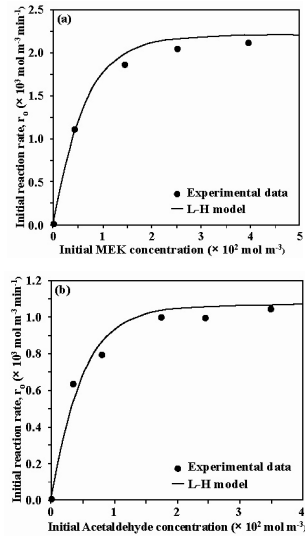
[Fig. 2] Photocatalytic degradation of each VOC according to initial concentration(a) MEK, (b) Acetaldehyde ; UV source: germicidal (254nm) lamp ; temperature: 45℃).

실제 휘발성유기화합물이 발생하는 공정에서 광촉매 반응기를 적용시 초기반응속도가 광촉매반응기의 크기, 효율 등에 큰 영향을 미치므로 이에 대한 영향을 좀 더 상세히 조사하기 위해 Fig. 2의 자료를 사용하여 각 농도에서의 초기반응속도를 구한 후 초기농도에 따른 초기반응속도의 변화형태로 Fig. 3에 나타내었다.

에세트알데하이드와 MEK 공히 저농도 영역에서는 주입농도 증가에 따라 초기반응속도도 급격히 증가하나 일정농도 이상의 고농도 영역에서는 주입농도가 증가하여도 초기반응속도의 증가는 완만한 증가형태를 보여주고 있다.

이는 광촉매반응에서 광반응이 일어나기 위해서는 광촉매, 자외선, 반응기체가 효율적으로 접촉하여야 하며 일정농도 이상의 휘발성유기화합물을 분해시키기 위해서는 광촉매의 양 또한 증가하여야 하나 광촉매반응기의 경우 광촉매 양의 증가에 한계가 존재한다. 반응기 특성 상 주어진 반응기형태에서 단지 촉매코팅 횟수 또는 촉매층 두께의 증가 형태로 촉매양을 증가시키기 때문이다 [6]. 초기농도에 따른 초기반응속도에 대한 여러 관계식

중에서 Fig. 3과 같은 형태를 이루는 관계식은 Langmuir-Hinselwood 관계식이다.

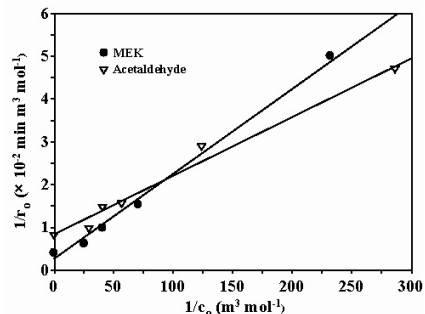


[Fig. 3] Initial reaction rate versus initial VOCs concentration((a) MEK, (b) acetaldehyde ; UV source: germicidal (254nm) lamp, temperature: 45℃).

Langmuir-Hinselwood 관계식인 식(1)을 사용하여  $r_0^{-1}$  와  $C_0^{-1}$ 의 값을 구한 후 이를 linear plot하면 Fig. 4가 얻어진다.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kK} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k} \quad (1)$$

식(1)에서 k는 속도상수, K는 흡착평형상수, 그리고 C는 휘발성유기화합물의 농도를 나타낸다.



[Fig. 4] Langmuir-Hinshelwood plots of the reciprocal of the initial reaction rate versus the reciprocal of the initial VOCs concentration.

Fig. 4에 나타난 각 직선을 선형회귀분석하면 k와 K의

값을 얻을 수 있으며, 선형회귀분석하여 얻은 k와 K값을 Table 1에 나타내었다.

[Table 1] Langmuir-Hinselwood parameters obtained in the photocatalytic degradation of each VOCs

Compounds	k (mol m <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	K (m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	kK (min <sup>-1</sup> )
MEK	2.406×10 <sup>-3</sup>	235	0.565
Acetaldehyde	1.19×10 <sup>-3</sup>	286	0.34

그리고 실험을 통해 얻은 k, K값을 식(1)에 대입하여 r<sub>0</sub>와 C<sub>0</sub>에 대한 관계식을 얻은후 이를 plot한 결과가 Fig. 3에 선형으로 표시된 부분이다(Langmuir-Hinselwood model).

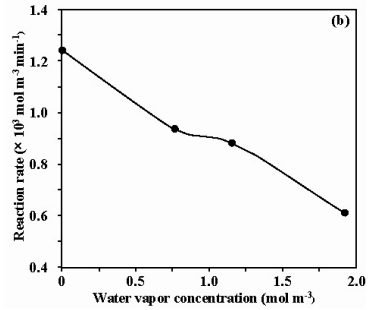
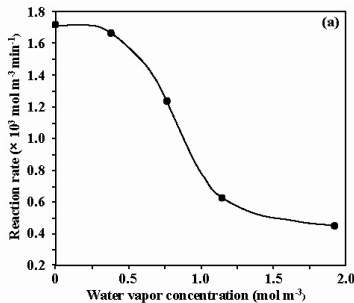
점의 형태로 표시된 실험결과와 선형으로 표시된 Langmuir-Hinselwood model과 매우 잘 일치하며 본 실험에서 수행한 광촉매반응은 Langmuir-Hinselwood model을 따름을 확인할 수 있다.

### 3.2 주요 반응조건의 영향

광촉매반응에 있어 수분은 촉매와 빛에 의해 분해되어 OH라디칼을 형성하여 반응의 개시, 전과과정에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있어 많은 연구자들이 수분에 대한 영향연구를 수행하였다.

Wang 등[7]은 Trichloroethylene(TCE)에 수분을 주입시 광분해반응을 강하게 억제한다고 하였으며, d'Hennezel 등[8]은 1-butanol에 수분을 주입시 광분해반응에 거의 영향을 주지 않는다고 보고하였다.

Fig. 5는 수분함량 변화에 따른 아세트알데하이드와 MEK의 광분해반응 정도를 나타낸 그림이며, 이때 광반응기에 주입된 아세트알데하이드와 MEK의 농도는 약 1.747×10<sup>-2</sup>molm<sup>-3</sup>이었다.



[Fig. 5] The effect of water vapor concentration on the photocatalytic degradation rate of each VOC((a) MEK(Co = 1.797×10<sup>-2</sup> mol m<sup>-3</sup>), (b) acetaldehyde (Co = 1.747×10<sup>-2</sup> mol m<sup>-3</sup>); UV source: germicidal (254nm) lamp, temperature: 45 °C).

그림에서 MEK의 경우 0.32molm<sup>-3</sup>농도범위 즉 저농도의 수분영역에서는 수분의 영향을 거의 받지 않으나 일정이상의 농도부터 inhibitor로 작용하였으며, 아세트알데하이드의 경우 수분의 존재시 저농도에서부터 inhibitor로 작용하였다.

이는 수분이 반응을 일으키는 OH radical을 생성하지만, 또한 촉매표면에 경쟁적으로 흡착하여 아세트알데하이드의 흡착을 방해하는 역할도 강하게 작용하기 때문이다[9].

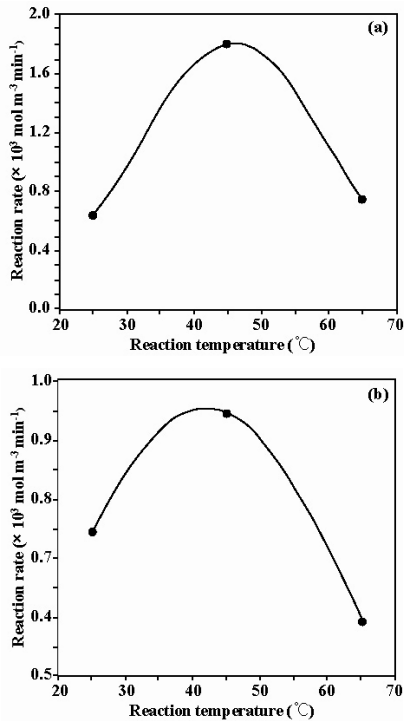
온도는 기체-고체반응에서 매우 중요한 반응변수 중 하나이다.

광촉매반응은 다른 일반적인 반응과는 달리 광의 세기 또는 양에 의해 활성화되기 때문에 고온으로의 승온은 필요하지 않으나 광촉매반응 특성상 반응물 및 생성물의 광촉매와의 흡탈착과정이 중요하며 흡탈착반응은 온도에 매우 민감하므로 이에 대한 영향을 고려하여야 한다 [10].

Fig. 6은 반응온도에 따른 아세트알데하이드와 MEK의 분해속도 변화를 나타낸 그림이다. 반응기에 주입된 아세트알데하이드와 MEK의 농도는 가능한 동일한 양으로 주입하였으며 주입농도는 약 1.75 ~ 1.8molm<sup>-3</sup>범위이었다.

아세트알데하이드와 MEK 공히 반응온도 45℃에서 광반응속도가 가장 높았다.

이는 아세트알데하이드와 MEK 공히 반응온도가 낮은 경우 생성물의 탈착과정이 반응속도를 지배하고, 반응온도가 상대적으로 높은 경우 반응물의 흡착과정이 전체 반응속도를 지배하기 때문이다. 따라서 광촉매반응의 경우 주어진 반응조건에서 최적의 반응온도조건이 존재함을 알 수 있다.



[Fig. 6] The effect of temperature on the photocatalytic degradation rate of each VOC(a) MEK( $\text{Co} = 1.797 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$ ), (b) acetaldehyde ( $\text{Co} = 1.747 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$ ); UV source: germicidal (254nm) lamp).

#### 4. 결론

회분식 광촉매반응기를 이용하여 아세트알데하이드와 MEK의 제거반응특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 광촉매반응에서 일정농도까지는 반응물질 농도가 증가함에 따라 반응속도도 급격하게 증가하나 그 이상의 농도에서는 완만한 증가형태를 보였다.
2. Langmuir-Hinselwood 모델은 아세트알데하이드와 MEK의 광촉매분해반응에 우수하게 적용되었다.
3. 아세트알데하이드와 MEK의 광촉매반응에서 수분은 inhibitor로 작용하였으며, MEK보다 아세트알데하이드가 더욱 심하게 영향을 받음을 알 수 있었다. 그리고 반응온도 영향에서는 최적의 반응온도조건이 존재하며 최적반응온도는 45°C이었다.

#### References

- [1] Dibble, L.A., and G.B. Raupp(1992), Fluidized Bed Photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated air streams. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 492-495. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es00027a006>
- [2] Anderson, M.A., S. Yamazakinichida, and C.M. Salvador(1993), Photodegradation of TCE in the Gas Phase using TiO<sub>2</sub> porous ceramic membranes. In *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier Science Publisher, 405-418.
- [3] Peral, J. and D.F. Ollis(1992), Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyd, formaldehyde and m-xylene oxidation. *J. Catalysis*, 136, 554-565. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90085-V](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(92)90085-V)
- [4] Muggli, D.S. and J.L. Falconer(1999), Parallel pathways for photocatalytic decomposition of acetic acid on TiO<sub>2</sub>, *J. Catalysis*, 187, 230-237. DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1999.2594>
- [5] Reztsova, T., C. Chang, J. Koresch, and H. Idriss(1999), Dark and photoreaction of ethanol and acetaldehyde over TiO<sub>2</sub>/carbon molecular sieve fibers. *J. Catalysis*, 185, 223-235. DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1999.2520>
- [6] Jang, H.T., J. Kim, and W. Cha(2006), The performance of photocatalyst filter for an air cleaner-effect of novel metal, *J. of Korea Academic-Industrial Cooperation Society*, 7(6), 1284-1291.
- [7] Wang, K.H., H.H. Tsai, and Y.H. Hsieh(1998), The Kinetics of Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas Phase over TiO<sub>2</sub> supported on Glass Bead. *Applied catalysis B: Environmental*, 17, 313-320. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00099-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00099-4)
- [8] d'Hennezel, O., P. Pichat, and D.F. Ollis(1998), Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H<sub>2</sub>O and HCl pretreated TiO<sub>2</sub>: By-products and mechanisms. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 118, 197-204. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00366-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00366-9)
- [9] Kim, S.B., Y.M. Jo, and W.S. Cha(2001), Effects of Water Vapor, Molecular Oxygen and Temperature on the Photocatalytic Degradation of Gas-Phase VOCs using TiO<sub>2</sub> Photocatalyst: TCE and Acetone, *J. KOSAE*, 17(E2), 35-42.
- [10] Kim, S.B., W.S. Cha, and S.C. Hong(2002), Photocatalytic Degradation of Gas-Phase Methanol and

Toluene Using Thin-Film TiO<sub>2</sub> photocatalyst II.  
Kinetic Study for the Effect of Initial Concentration and  
Photon Flux, J. Ind. Eng. Chem., 8(2), 162-167.

---

**차 왕 석**(Wang-Seog Cha)

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공학  
학과(공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공학  
학과(공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공학  
학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학교  
토목환경공학부 교수

<관심분야>

폐기물 가스화 및 열분해