Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 14, No. 10 pp. 5304-5309, 2013

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2013.14.10.5304

연속식 광촉매반응기를 이용한 MEK 분해특성 연구

팽메이메이[1], 차왕석[2*]
[1]한서대학교 화학공학과, [2]군산대학교 환경공학과

Degradation of MEK using continuous single module photo-catalytic reactor

Mei Mei Peng[1] and Wang Seog Cha[2*]
[1]**Department of Chemical Engineering, Hanseo University**
[2]**Department of Environmental Engineering, Kunsan National University**

요 약 methylethylketone(MEK)의 광분해 특성을 연속식 단일관형태의 광촉매반응기를 이용하여 연구하였다. 연속식 광촉매반응기에 적용된 주요 반응변수는 MEK의 초기농도, 광세기, 장기운전의 영향이었다. MEK의 주입농도가 증가할수록 광분해 효율은 감소하였으며, 광분해 감소의 폭은 높은 유속에서 더욱 두드러졌다. 동일한 체류시간의 조건에서 광반응기의 직경과 UV램프의 파장이 증가할수록 MEK제거효율은 감소하였다. 연속식 광촉매반응기를 120시간 연속적으로 운전하여도 MEK 제거효율에서의 감소는 없었다.

Abstract The degradation of methylethylkeone(MEK) was investigated by the continuous single module photocatalytic reactor. Operational conditions were initial concentration of MEK, intensity of photon flux, and activity change according to the long time operation. The photocatalytic degradation was decreased with the increase of MEK concentration, and the degree of decrease was larger at higher flow rate. Removal efficiency of photocatalytic reactor was decreased with the increase of reactor diameter and lamp wavelength under the same residence time condition. Continuous single module photocatalytic reactor was successfully operated without any activity drop during 120hrs operation.

Key Words : Continuous single module reactor, Photocatalytic reaction, Merhylethylketone, Photon flux

1. 서론

산업시설과 산업활동을 통해 폭넓게 배출되는 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 질소산화물과 같이 강한 자외선에 의해 2차 오염물질을 생성하는 주요 대기오염물질이다. 도장공정, 코팅공정 등에서 친수성, 소수성 특성을 갖는 다양한 종류의 휘발성유기화합물이 배출되며, 이 중에서 대표적인 케톤류 휘발성유기화합물인 methyl ethyl keton(MEK)와 methyl isobutyl keton(MIBK)은 합성수지 페인트, 락커, 바닥장판 코팅제, 바니쉬 및 접착제 등의 용제로 많은 산업시설에서 사용되고 있다.

MEK는 무색의 인화성 액체로 아세톤과 유사한 냄새가 나는 물질이며, MIBK는 불쾌한 냄새를 내는 물질로서[1], 인체의 눈, 코, 목의 점막을 자극하는 물질이며 노출되는 농도가 높을수록 중추신경계 장애 및 마취효과도 일으킨다.

휘발성유기화합물을 제거하는 기술로는 흡착, 흡수, 농축, 열소각, 생물학적 처리기술 등이 있으나 각 처리기술들은 상대적으로 경제성이 떨어지거나 2차 오염물질을 생성하는 등의 문제점을 포함하고 있다.

이러한 관점에서 UV/TiO_2 광촉매시스템은 휘발성유

본 연구는 지식경제부 지역특화사업으로 수행된 연구결과입니다.
*Corresponding Author : Wang Seog Cha(Kunsan National Univ.)
Tel: +82-11-9641-4765 email: wscha@kunsan.ac.kr
Received July 15, 2013 Revised October 9, 2013 Accepted October 10, 2013

기화합물이 불규칙하게 배출되거나 혹은 간헐적으로 배출되는 공정에 적합하며 조업이 상온에서 이루어지고 배출되는 물질이 주로 이산화탄소와 물로 구성되어 있어 2차 오염물질 발생도 없다는 장점이 있다[2,3].

UV/TiO_2를 이용한 광촉매시스템에 관한 연구는 주로 회분식반응기를 이용한 광반응 kinetics와 반응조건에 따른 광분해 특성에 관한 연구[4-6]와 다양한 종류의 전이금속 또는 귀금속을 첨가하여 광촉매의 효율향상에 관한 연구[7,8]이었다. 그리고 다양한 형태의 광반응시스템을 이용하여 광반응 효율향상에 관해 많은 연구자들이 연구하였다. Park 등[9]은 multi-channel 형태의 고정층 반응기를 이용하여 톨루엔의 광분해 특성을 연구하였으며, Obee[10]는 유리재질의 plate형 반응기를 사용하여 톨루엔과 포름알데히드의 광산화 특성을 연구하였으며, Jhang 등[11]은 유동층반응기를 사용하여 기상의 카르보닐화합물을 대상으로 광분해율을 조사하였다. Taranto 등[12]은 하나컴형 반응기에 TiO_2를 코팅한 형태의 반응기를 사용하였으며 Denny 등[13]은 channelled optical fiber에 TiO_2를 코팅한 형태의 광반응기를 사용하여 휘발성유기화합물의 제거특성을 연구하였다.

본 연구에서는 내경에 광원이 삽입되고 외경에 광촉매가 코팅된 형태의 연속식 환형(annular) 광촉매시스템을 제작하여 대표적 휘발성유기화합물인 MEK를 대상으로 초기농도, 조업유속, 광세기 등을 포함한 공정변수에 따른 광촉매반응특성을 연구하였다.

2. 실험장치 및 방법

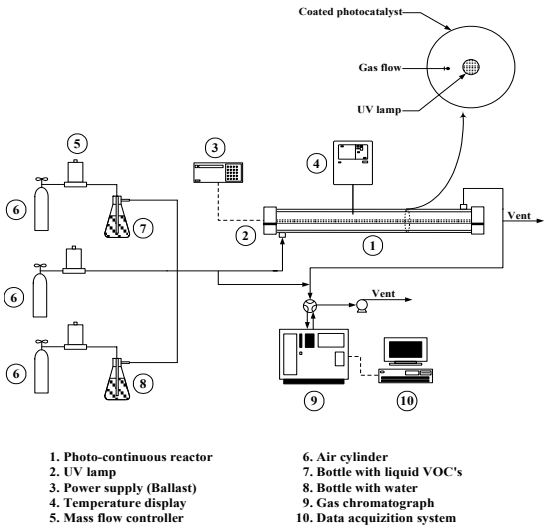
2.1 촉매제조

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 sol용액으로 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

연속시 single module UV/TiO_2 광반응시스템은 내경에 광원이 삽입되고 외경에 상용촉매인 TiO_2가 코팅된 형태의 환형(annular type)이며 상세 개략도는 Fig. 1과 같다.

그림에서 나타난 바와 같이 가스도입부, 반응부, 분석부로 구성되어 있다. thermo-regulated bath를 이용하여 MEK와 물이 들어있는 용기의 온도를 일정하게 유지시킨 후 각 운전변수에 적합한 양의 공기를 공급함으로써 주입 MEK와 수분농도를 조절하였다. 반응부는 길이 1500mm, 내경 75mm인 pyrex유리관을 사용하였으며 내벽에 광촉매를 코팅하였다. pyrex 유리관 내부에 UV램프를 설치하였다. UV램프를 파장 254nm, 65W, 893mm길이, 15mm외경을 갖는 Germicidal lamp이다.



[Fig. 1] Schematic diagram of continuous photo-catalytic reactor.

2.3 실험방법

연속식 광반응시스템으로 일정농도의 MEK와 수분이 함유된 반응가스를 주입하여 광촉매와 대상 휘발성유기화합물 간 흡착평형에 도달시킨 후 UV 광원을 조사하여 반응물질에 대한 광반응특성을 측정하였다.

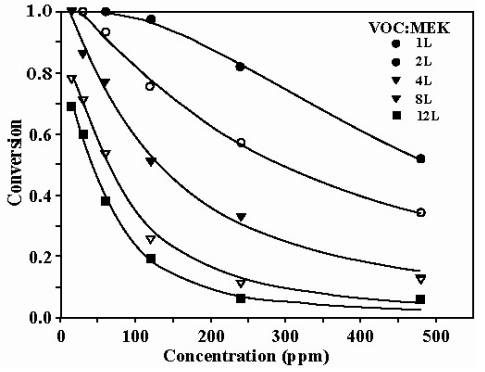
분석방법은 auto sampling valve를 이용하여 반응기체와 생성기체를 교대로 일정시간마다 gas chromatography (GC-FID)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초기농도 및 광세기 영향

single 반응시스템이 bundle형태로 연결된 상용화 규모의 광반응시스템을 설계 및 제작하는 데 있어 가장 기본 형태가 single module 연속식 광반응시스템이다. 따라서 상용규모 광반응시스템을 설계·제작하기 위해서는 single module 연속식 광반응시스템을 사용한 다양한 공정요소의 연구가 필요하다.

본 연구에서 사용한 광반응시스템은 UV램프가 반응기 중심에 위치하여 램프의 벽과 반응기 내벽사이의 공간이 반응영역인 annular형태이며 이러한 광반응시스템은 가장 일반적인 광반응시스템이다.



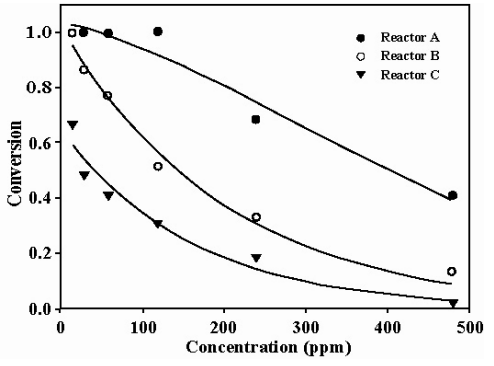
[Fig. 2] Change of MEK conversion with initial concentration.

Fig. 2는 single module 연속식 광반응시스템을 이용하여 초기농도에 따른 MEK 제거효율 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 광촉매반응시스템으로 주입되는 MEK의 초기농도가 증가할수록 전환율 또한 전체적으로 감소하는 경향을 보이며 이러한 감소의 폭은 주입되는 유량이 클수록 더욱 두드러졌다. 비교적 저농도 조건인 25ppm의 MEK를 분당 12ℓ 의 유량으로 주입할 때 광촉매반응시스템의 MEK 제거효율은 약 75% 수준이었으나 고농도인 480ppm의 MEK를 분당 12ℓ 의 유량으로 주입할 때 광촉매반응시스템의 MEK 제거효율은 약 5% 수준이었다. MEK를 비롯한 대부분의 휘발성유기화합물은 초기 유입농도가 높을 경우 광촉매 표면이 짧은 시간에 휘발성유기화합물로 포화되어 주입되는 휘발성유기화합물의 초기농도나 유량에 거의 영향을 받지 않기 때문이다.

즉 휘발성유기화합물의 광촉매 분해반응에 있어 낮은 농도에서는 초기 유입농도에 대한 반응속도가 선형적으로 증가하는 1차반응이고, 높은 농도에서는 반응속도가 거의 일정해지는 0차 반응을 따르기 때문이다[14]. UV/TiO_2 광반응시스템은 일반적인 화학반응과는 달리 광의 세기 또는 조사되는 양에 따라 활성화되는 정도가 달라지므로 광의 세기에 대한 영향을 파악하는 것이 중요하다. UV/TiO_2 광반응시스템에서 조사되는 광원으로부터 가까워질수록 광원으로부터 photon energy를 많이 받음을 의미한다.

연속식 annular형 광촉매반응기에서 광원과 코팅된 반응기 내벽의 간격이 클수록 반응가스 처리량은 증가될 수 있으나 광원과의 거리가 증가하여 내벽에 코팅된 광촉매에 도달하는 빛의 세기와 양은 감소하게 된다.

이는 결국 광촉매와 광원과의 거리 UV/TiO_2 광반응기 처리량과 처리효율에 직접적인 영향을 미치게 된다.



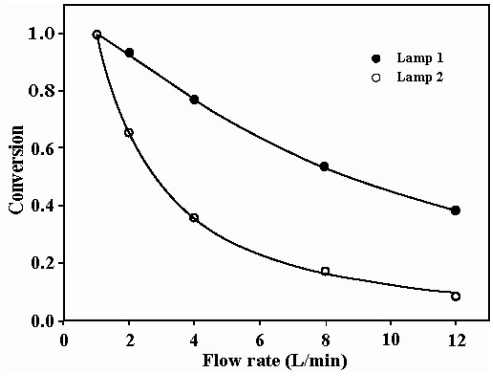
[Fig. 3] Change of MEK conversion with reactor size(reactor A : diameter 37.2mm, reactor B : diameter 44.7mm, reactor C : diameter 64.1mm).

Fig. 3은 광촉매와 광원과의 간격의 영향을 파악하기 위해 다양한 직경을 가진 반응기를 교체하여 각 반응기의 MEK 제거효율을 비교하였다. 사용된 각 관형반응기의 직경은 37.2, 44.7, 64.1 mm 이었으며 광촉매와 광원과의 간격 영향만을 조사하기 위해 각 실험에서의 반응가스 체류시간은 5초, 반응온도는 25℃로 동일한 반응조건을 유지되도록 하였다. 그림에서 동일한 체류시간을 갖는 유속에서 광촉매반응기의 직경이 증가할수록 전체적으로 MEK의 제거효율은 감소하였다. 그리고 광촉매반응기의 크기가 가장 작은 경우(직경 37.2 mm) MEK의 주입농도가 100ppm이 될 때까지 거의 100% 전환되다가 주입농도 200ppm 이상부터는 선형적으로 감소하였다.

광촉매반응기의 크기가 큰 경우(직경 44.7, 64.1 mm), 주입 반응가스의 농도가 증가할수록 MEK 제거효율은 지수함수형태로 급격히 감소하였다. 이로부터 광촉매반응기는 광반응기의 간격 즉 광의 세기에 크게 영향 받음

을 알 수 있다.

광반응에서 광의 세기에 영향을 줄 수 있는 또 다른 요인은 램프에서 발생되는 빛의 파장의 차이이다. 일반적으로 파장이 더 짧은 광원은 보다 더 큰 에너지를 가진 광원이라고 할 수 있다. 그리고 광촉매인 TiO_2에 있어 밴드갭에너지 이상의 에너지가 조사되는 경우 일정 수준까지는 조사되는 빛의 파장에 반비례하는 활성을 보이다가, 일정 수준 이상부터는 빛의 파장은 TiO_2 광촉매의 활성에 영향을 미치지 않는다.



[Fig. 4] Change of MEK conversion with wavelength (MEK initial concentration : 120ppm, Lamp1 : 254nm, Lamp2 : 352nm).

Fig. 4는 조사되는 빛의 파장 크기에 따른 광촉매의 MEK 전환능을 측정한 그림이며, 각 조건에서 사용한 광원은 254 nm, 352 nm의 주파장을 갖는 램프를 사용하였다. 그리고 파장크기만의 영향을 파악하기 위해 광원과 광촉매와의 간격은 동일하게 하였다. 본 실험에서 사용한 램프의 파장이 클 경우 대체적으로 MEK 전환능이 낮음을 알 수 있다. 그리고 펌프의 파장이 큰 경우 유속증가에 따른 전환능력 감소의 폭이 더욱 큼을 알 수 있다. 이는 실험에 사용한 램프 중 254 nm를 갖는 램프가 동일한 조사 간격에서 보다 더 강한 에너지를 발산하기 때문이다.

3.2 광반응시스템의 장기운전

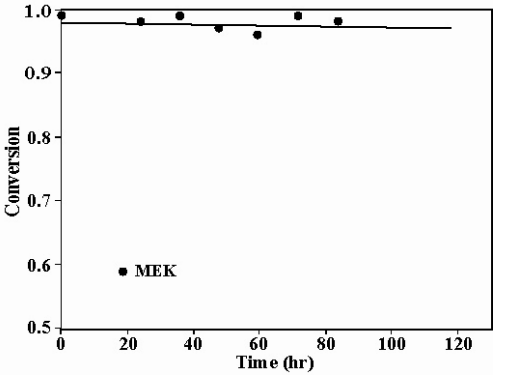
UV램프와 광촉매인 TiO_2를 사용하는 연속식 광반응시스템의 경우 TiO_2 표면에서 대부분의 휘발성유기화합물이 분해되므로 TiO_2의 수명이 광촉매 반응시스템의 single module의 교체시기 또는 전체 광반응시스템의 수명을 좌우한다.

대부분의 휘발성유기화합물은 광촉매표면에서 광분해반응이 일어나 물과 이산화탄소의 형태로 분해되나 일부 휘발성유기화합물의 경우 광촉매 표면에서 다른 형태의 유기물로 전환 및 점착되어 광촉매의 광분해능을 감소시키는 역할을 하기도한다.

대표적 휘발성유기화합물인 MEK에 대한 UV/TiO_2 광촉매반응시스템의 내구성을 조사하기 위해 연속식 광촉매시스템에 100ppm 농도의 MEK 모사가스를 분당 2ℓ의 유량으로 주입하여 조업시간에 따른 MEK 제거효율 변화를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 100ppm 농도의 MEK 가스를 5일간 연속적으로 주입하여도 UV/TiO_2 광촉매반응시스템에서의 MEK 제거능력의 감소는 발견되지 않았다. 이는 UV/TiO_2 광촉매반응시스템은 휘발성유기화합물인 MEK 제거에 적합함을 알 수 있다.

Single annular 연속식 광촉매반응시스템에서 처리효율을 증가시킬 수 있는 여러 영향인자들은 광촉매의 활성능, 반응온도, 광세기, 광반응 면적 등이 있으며 이 중에서 광반응 면적의 영향이 매우 중요한 영향요소 중의 하나이다.

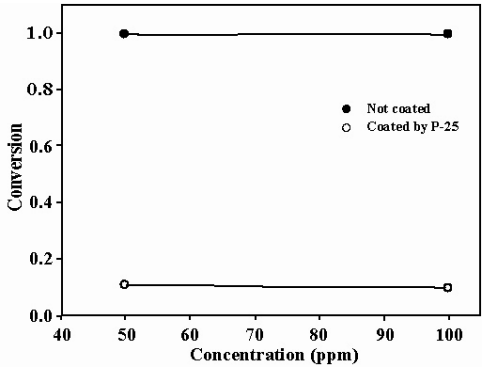
UV/TiO_2를 사용한 광반응시스템은 기체인 휘발성유기화합물과 고체인 TiO_2 광촉매간의 접촉에 의해 광분해반응이 일어나므로 기체와 고체간 접촉을 증진시킬 수 있으면 동일한 광반응스시템에서 휘발성유기화합물의 처리효율 즉 처리량도 증진시킬 수 있다.



[Fig. 5] Change of MEK conversion with operation time (MEK concentration : 100ppm).

Fig. 6은 기체 및 고체간 접촉면적을 증가시키기 위해 UV램프벽과 반응기내벽에 TiO_2 광촉매를 코팅한 single module 연속식 광반응시스템을 사용하여 휘발성유기화합물인 MEK의 제거효율 변화를 나타낸 그림이다. UV램프에 코팅한 광촉매는 투명한 광촉매와 반투명한 광촉매를 사용하였다. 그림에서 투명한 광촉매, 반투명한 광촉매를 UV램프에 코팅한 두 경우 공히 UV램프에 광촉매를 코팅하지 않은 경우보다 MEK 제거율이 초기주입농도에 관계없이 크게 감소함을 보여주고 있다. 이는 TiO_2

광촉매 또는 촉매 binder가 UV램프를 도포함으로써 광촉매반응을 유발하는 UV의 통과를 크게 저해하기 때문인 것으로 사료된다.



[Fig. 6] Change of MEK conversion with the TiO_2 coating of UV Lamp.

4. 결론

single module 연속식 광반응시스템을 이용하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 연속식 광반응시스템에서 주입되는 휘발성유기화합물의 초기농도가 증가할수록 전환율은 전체적으로 감소하는 경향을 보이며 감소의 폭은 유량이 증가할수록 더욱 두드러졌다.
2. 동일한 체류시간을 가지는 유속에서 광반응기의 직경이 증가할수록 그리고 램프이 파장이 증가할수록 전체적으로 MEK 제거효율은 감소하였다.
3. 연속식 UV/TiO_2 광반응시스템을 120시간 연속적으로 운전하여도 운전시간에 따른 MEK 제거효율 감소는 없었다.

References

[1] Amoore, J. and E. Hautala(1983), Odor as an aid to chemical sagety: odor thresholes compared with threshold limit values and solatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J. Appl. Toxicol.* 3: 272-290.
DOI: http://dx.doi.org/10.1002/jat.2550030603

[2] Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J. J., and Shao, R.(2009), Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmos. Environ.* 43: 2229-2247.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.034

[3] Jordi Palau, Margarita Colomer, Josep M. Penya-Roja, and Vicente Matinez-Soria(2012), Photodegradation of toluene, m-Xylene, and n-Butyl acetate and their mixtures over TiO_2 catalyst on glass fibers. Ind, Eng, Chem. Res. 51: 5986-5994.
DOI: http://dx.doi.org/10.1021/ie300357x

[4] 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_2 photocatalyst: TCE and Acetone. *J. KOSAE.* 17(E2): 35-45.

[5] Kim, S.B., W.S. Cha, and S.C. Hong(2002), Photocatalytic degradation of gas-phase methanol and toluene using thin-film TiO_2 photocatalyst Ⅱ. Kinetic study for the effect of initial concentration and photon flux. *J. Ind. Eng. Chem,.* 8(2): 162-167.

[6] Raillard, C., Hèquet, V., Le Cloirec, P., and Kegrand, J.(2005) TiO_2 coating types influencing the role of water vapor on the photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in the gas phase. *Appl. Cata., B* 59: 213.

[7] Jang, H.T., J. Kim, and W.S. Cha(2006), The performance of photocatalyst filter for an air cleaner-effect of novel metal. *J. of Korea Academic-Industrial Coorperation Society*, 7(6): 1284-1291.

[8] Keller, V., Bernhardt, P., and Garin, F.(2003), Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO_2, Pt/TiO_2, and WO_3/TiO_2 catalysts. *J. Catal.* 215: 129.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00002-2

[9] Park, O.H, and H.Y Na(2008), Photocatalytic degradation of toluene vapour using fixed bed multichannel photoreactors equipped with TiO_2 coated fabrics. *Environ. Technol.,* 29: 1001-1007.
DOI: http://dx.doi.org/10.1080/09593330802166327

[10] Obee, T. N.(1996), Photooxidation of sub-parts-per-million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass-plate reactor. *Environ, Sci, Technol.,* 30: 3578-3584.
DOI: http://dx.doi.org/10.1021/es9602713

[11] Zhang, M., T. An, J. Fu., G. Sheng, X. Wang, X. Hu, and X. Ding(2006), Photocatalytic degradation of mixed gaseous carbonyl compounds at low level on adsorption TiO_2/SiO_2 photocatalyst using a fluidized bed reactor. *Chemosphere*, 64: 423-431.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.062

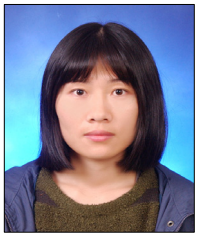
[12] Taranto, J., D. Frochot, and P. Pichat(2009), Photocatalytic air purification: Comparative efficacy and

pressure drop of a TiO_2-coated thin mesh and a honeycomb monolith at high air velocities using a 0.4 m^3 close-loop reactor. *Sep. Purif. Technol.,* 67: 187-193. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2009.03.017

[13] Denny, F., J. Scott, G.D. Peng, and R. Amal(2010), Channelled optical fibre photoreactor for improved air quality contron. *Chem. Eng. Sci.,* 65: 882-889. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.09.038

[14] Cha, W.S.(2013), Photocatalytic degradation of acetaldehyde and MEK using batch type photo-reactor. J. KAIS., 14(3): 1527-1532 DOI: http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2013.14.3.1527

팽메이메이(Mei Mei Peng) **[정회원]**



- 2008년 6월 : 안휘중의약대학교 중약학과 (약학학사)
- 2012년 2월 : 한서대학교 화학공학과 (공학석사)
- 2012년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 화학공학과 (박사재학)

<관심분야>
유기촉매 반응, 흡착

차 왕 석(Wang-Seog Cha) **[정회원]**

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

<관심분야>
폐기물 가스화 및 열분해