

광촉매반응을 이용한 NO분해 반응특성

임 탁형, 정 상문, 김 상돈

한국과학기술원 화학공학과 및 에너지·환경연구센터

NO decomposition with photocatalytic reaction using TiO₂

Tak Hyoung Lim, Sang Mun Jeong and Sang Done Kim

Dept. of Chem. Eng. and Energy & Environment Research Center

KAIST, TaeJon, Korea

서론

산업이 발전함에 따라 국내 에너지 수요가 크게 증가하고 있으며 많은 부분을 화석연료의 연소에 의한 발전에 의존하고 있다. 그에 따라서 대기로 방출되는 질소산화물은 산성비 및 도심스모그의 주범이 되며, 그 미치는 파장이 사회적으로 매우 크다. 이러한 질소산화물을 제거하는 방법으로서 기존의 선택적 촉매 및 비촉매 환원법은 고온을 필요로 하고 설치 및 운전비가 많이 요구된다. 그러므로, 기존의 탈질기술들을 대체하며 비교적 낮은 온도영역에서 조업되는 기술에 대한 개발이 요구되고있다.

광촉매를 이용하여 질소산화물을 저감하는 기술은 비교적 최근에 개발된 신기술로서 일본에서 연구사례가 있다 [1, 2]. Ibusuki [1]등은 TiO₂ 코팅필름을 설치하여 대기중의 저농도(1-2 ppm)의 질소산화물을 저감하는 연구를 하였다. 이는 자동차 배기가스에서 나오는 질소산화물이 출퇴근 시간에 급증하므로 도심주변에 방음막처럼 TiO₂ 필름을 설치하여 광촉매-질소산화물-빛의 반응을 통해 질소산화물을 저감하는 원리로서, 흐린날 정도의 태양빛으로도 충분히 효과적이었다. 기존의 탈질공정은 부가적인 에너지가 필요하지만 광촉매를 통한 질소산화물의 저감기술은 에너지소비가 작다는 장점이 있다. 또한, 기존의 산업분야에서 노후한 보일러나 버너를 통한 질소산화물의 배출을 줄임으로서 갑작스런 보일러 등의 시설물 교체에 대한 비용절감을 이룰 수 있다.

광촉매반응에 의해 NO가 저감되는 원리는 n-type의 광촉매가 band gap energy 이상에 해당하는 파장을 가진 빛을 흡수해 여기되면 conduction band에서 전자들이 valence band로 이동하게 되고 conduction band에서 정공들이 생성된다. 그런 과정을 거친 정공들과 전자들이 쌍을 만들며 반응기체들과 반응하여 산소원자(O), superoxide(O₂⁻), OH radical, HO₂ radical 등을 형성하게 되는데 이러한 species들과 NO가 산화-환원반응을 일으키게 되어 NO가 저감된다.

본 연구의 목적은 NO를 제거할 수 있는 탈질기술의 대체방법으로 광촉매반응을 이용한 TiO₂의 NO 저감특성 및 광촉매반응기의 설계에 기본이 되는 반응속도론을 고찰하여 광반응기의 공정변수들에 따른 최적의 조업조건을 도출하고자 하였다.

실험

본 실험에 사용된 광촉매반응기는 Fig.1 에 보여졌다. 광촉매반응기의 구조는 석영관(20mm-ID, 500mm-high)안에 더 작은 석영관(11.25mm-ID, 500mm-high)을 부착했고 반응기체(NO, He)는 석영관들 사이 4mm 간격의 annulus 부분으로 흐르게 된다. 거울반사경(150mm×450mm) 4면의 중앙에 4개의 자외선램프(Sankyō denki Com. germicidal, fluorescent lamp. G8T5, F8T5. 파장-254nm, 355nm. 8 watt)를 설치했다. 석영관 표면의 TiO₂ 코팅은 5% 현탁액용액을 sonicator로 잘 분산시키고 석영관 표면을 세척한후 dip-coating 방식으로 코팅을 반복했다. 코팅된 석영관을 소성시켜(400℃, 1시간) 코팅표면의 불순물을 제거하고 기계적인 성질을 향상시켰다. 사용된 광촉매는 광촉매효율이 가장 큰 Degussa P-25 TiO₂로서 anatase : rutile 의 비가 7 : 3, BET area 는 55±15 m²/g 이며, 평균 입자크기는 30 nm 이다. 또한 고효율의 광촉매를 제조하기 위해 sol-gel 법을 이용한 TiO₂ 를 제조하였고, UV 램프의 intensity는 UV radiometer(Minolta, Japan)로 측정하였다.

기체의 체류시간을 증가시키기 위해 2개의 광촉매반응기를 직렬로 연결해 NO 제거실

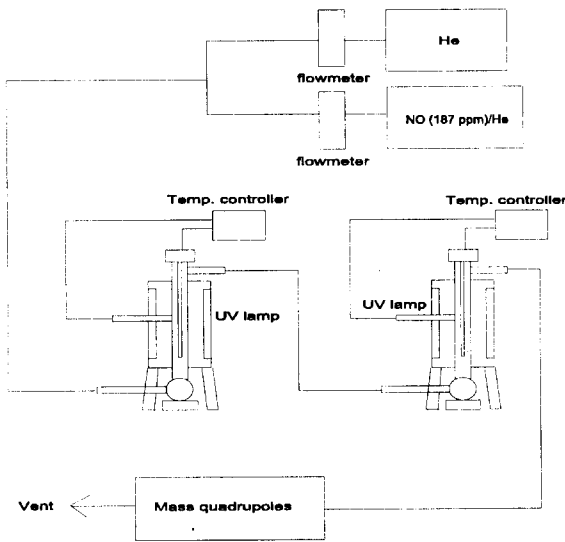


Fig.1 Schematic diagram of a flow type photoreactor

결과 및 고찰

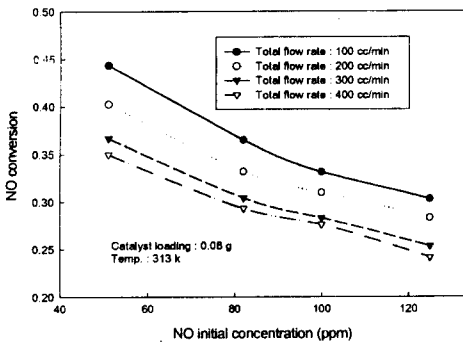


Fig.2 Effect of NO conc. on NO conversion with total flow rate (2-series)

록 NO 전환율이 감소하는 것으로 생각된다.

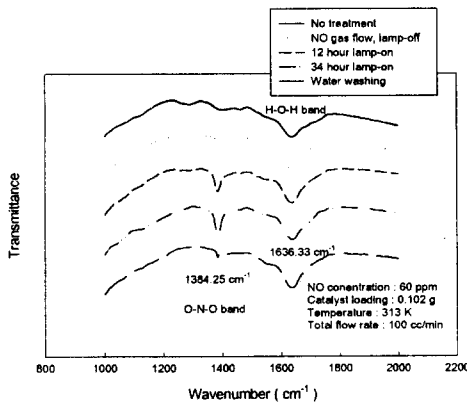


Fig.3 FTIR spectroscopy of NO photoreaction on TiO₂ with reaction time

험을 수행했으며 석영관 안에 PID 조절기에 의해 제어되는 ceramic heater를 설치했다. 그리고 반응기 중간에 열전대 (k-type)를 장착하여 반응기체의 온도를 측정했다. 반응기체는 NO/He balance 이며 유량계(Matheson 600)로 기체유량과 초기농도를 조절했다. 또한 반응된 후 기체의 정량분석은 Mass quadrupole (Balzer Com. Quadstar 421)을 이용하였다.

실험변수로는 기체유량 (100-400cc/min), NO 초기농도 (50-130ppm), 반응온도 (40-230°C), 산화금속담지, light intensity (300-4000 $\mu\text{w}/\text{cm}^2$)를 변화시켜 실험을 수행하였다.

Fig.2 은 전체 유량에 따른 NO 전환율과 NO 초기농도의 영향을 나타내었다. 초기농도가 낮을수록 전체유량이 작을수록 NO 전환율이 증가하는 결과를 보이고 있다. 그 이유는 광촉매반응이 일어나기 위해서는 자외선, 촉매, NO 기체와의 접촉이 잘 이루어져야 한다. 그러나 기체유량이 크면 그 만큼 체류시간이 감소하게 되며 이는 위에서 언급한 자외선-촉매-기체간의 효율적인 접촉없이 반응기체가 bypass 되어 NO 전환율이 낮은 것으로 사료된다. 그리고 초기농도가 낮은 경우에는 일정량의 코팅된 TiO₂가 NO를 제거할수 있는 양은 한정되어있기 때문에 초기농도가 증가할수

Fig.3 는 반응전의 순수한 TiO₂ 입자, NO 기체만 흘린경우, 자외선의 조사에 의해 광반응 후의 TiO₂ 입자의 FTIR를 찍어본 결과이다. 순수한 TiO₂ 입자와 NO 기체만을 흘린 경우에는 변화가 생기지 않았으나 광반응후의 TiO₂ 입자의 경우 1384.25 cm⁻¹ 에서의 O-N-O 결합이 생성되어 TiO₂ 에 흡착되었고 조사시간이 증가함에 따라 O-N-O 결합양이 증가하였다. 또 광반응후의 TiO₂ 입자들을 증류수로 세척한 결과 O-N-O 결합이 사라짐을 확인하였는데 이것은 O-N-O가 촉매표면에 흡착되어 활성이 떨어진 TiO₂ 입자를 물로 세척함으로써 다시 광촉매 활성을 회복할수 있다는 가능성을 확인하였다.

Fig.4 는 순수한 TiO_2 를 사용했을 경우와 CuO 가 loading된 경우의 반응온도에 따른 NO 전환율의 변화를 나타내었다. 온도가 증가할수록 NO 전환율이 증가하였다. 그 이유는 먼저 광촉매 반응이 일어나기 위한 필수조건으로 자외선의 조사에 의한 전자-정공쌍들이 생성되어야 하는데 반응온도 증가효과가 직접적인 전자-정공 쌍 형성의 주된 원인은 되지 않고 단지 전자-정공 쌍들과 반응기체들의 확산속도와 충돌빈도를 증가시키기 때문에 반응성을 향상시키는 것으로 사료된다. 그리고 NO 의 광촉매분해반응을 NO 초기농도의 1차라고 가정하고 반응속도상수와 반응온도를 Arrhenius plot 해본 결과 각각의 경우에 따라서 온도의 역수와 반응속도상수가 선형적인 관계를 보이고 있다. 그에 따른 activation energy(pure TiO_2 : 8.23 KJmol^{-1} , CuO/TiO_2 : 10.04 KJmol^{-1})와 pre-exponential factor(pure TiO_2 : $0.0325 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$, CuO/TiO_2 : $0.4643 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$)를 구해보았다. 얻어진 결과는 다른 문헌들의 값과 근사하는 경향을 보이고 있는데 일반적으로 광촉매반응은 비교적 activation energy가 낮는데 그 이유는 광촉매반응의 필수요소인 전자-정공 쌍들의 생성과정은 반응온도상승에 의한 에너지로는 반응이 진행되기 어려워 반응온도변화에 민감하지 않기 때문이며 그 결과로서 다른 반응들과 비교해서 활성화에너지가 낮은 것으로 보고되고 있다. [6, 7]

Fig.5 는 UV 램프의 intensity에 따른 반응속도를 파장에 따라 실험해본 결과이다. 램프의 intensity가 증가할수록 반응속도도 증가하는 결과를 보이고 있다. 일반적으로 빛의 intensity와 반응속도는 power law[8]를 따르는데 255nm의 경우 자외선의 조사에 의해 생성되는 전자-정공 쌍들은 NO 제거반응에 관여하는 산화-환원반응보다는 전자-정공쌍들간의 재결합 반응이 더 주도적으로 일어나 intensity의 0.5승에 비례한다.[9] 그리고 355nm의 경우 산화-환원반응이 재결합반응보다 주도적으로 일어나 intensity에 선형적으로 비례하는 것으로 보고되고 있다.[9] 또한 1 sun equivalent ($1000-2000 \mu \text{w/cm}^2$) 라는 기준 intensity[9] 보다 큰 intensity의 경우 intensity의 0.5승에 비례하며 작은 경우에는 intensity에 선형적으로 비례한다고 보고되고 있는데 실험결과 255nm의 경우는 intensity의 0.4785승, 355 nm는 0.8666승에 비례하는 결과를 얻을 수 있었다.

결론

반응기로 유입되는 전체유량이 감소할수록, 즉 residence time 이 증가할수록, 또한 NO 초기농도가 감소할수록 NO 전환율이 증가하였다. 그리고 반응기 내의 반응온도를 높임으로서 NO 전환율이 증가했고 그에 따른 순수한 TiO_2 와 CuO/TiO_2 의 경우에 대하여 각각의 activation energy(pure TiO_2 : 8.23 KJmol^{-1} , CuO/TiO_2 : 10.04 KJmol^{-1})와 pre-exponential factor(pure TiO_2 : $0.0325 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$, CuO/TiO_2 : $0.4643 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$)를 구했다. 또한 UV-lamp의 intensity와 반응속도와의 관계를 각 파장에 따라 비교분석한 결과 255nm의 경우 intensity의 0.4785승에 비례하고 355nm의 경우는 0.8666승에 비례하는 결과를 얻었다.

참고문헌

1. Koji Takeuchi : *Look Japan*, December, 24 (1995)
2. Ibisuki T., Takeuchi K., : *J. of Mol. Cat.*, 88, 93 (1994)
3. Noel W. Cant, John R. Cole : *J. of Cat.*, 317, 134 (1992)
4. K. Ravindranathan Thampi, P.Ruterana : *J. of Cat.*, 572, 126 (1990)
5. Akihiko Kudo, Tadayoshi Sakata : *Chem. Lett.* 2381, (1992)
6. Xianzhi Fu, Louis A., : *J. of Photochem. and Photobio.*, 181, 97 (1996)
7. H. Idriss, A. Miller, E.G. Seebauer : *Cat. Today*, 215, 33 (1997)
8. Ollis, D.F., E. Pelizzetti, and N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, 1523, 25(1991)
9. Timothy N., Obee and Robert T. Bro주 : *Environ. Sci. Technol.*, 1223, 29(1995)

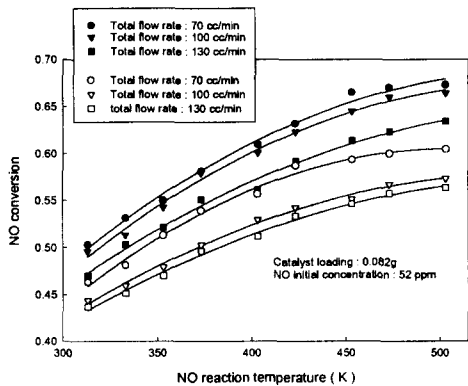


Fig.4 Effect of reaction temperature on NO conversion with total flow rate (closed symbol : CuO loading , opened symbol : pure TiO₂)

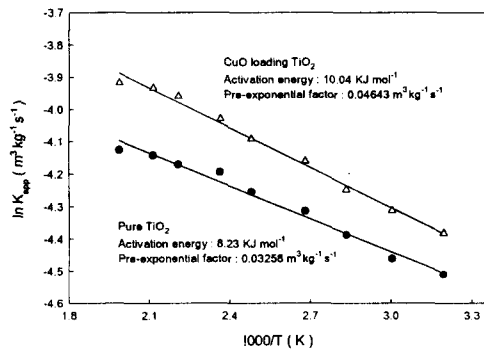


Fig.4 Arrhenius plot for the photoreaction of NO on TiO₂

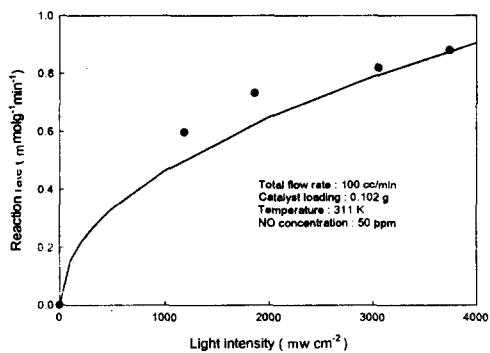


Fig.5 Effect of light intensity on reaction rate (wave length : 255 nm)

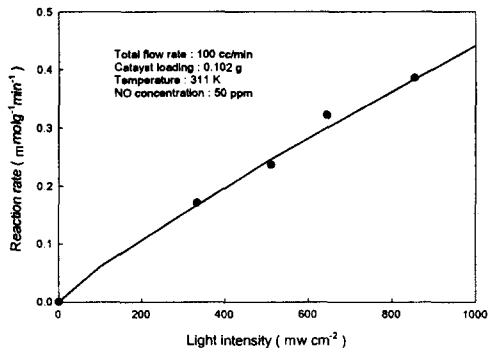


Fig.5 Effect of light intensity on reaction rate (wavelength : 355 nm)