

VOCs 광촉매 분해용 TiO₂ 촉매제조 및 성능평가

이승범 · 이재동 · 박윤신*
경원전문대학 환경과학과
*국립과학수사연구소 중부분소

Performance Test of TiO₂ Catalyst in VOCs Photocatalytic Degradation

Seung-Bum Lee · Jae-Dong Lee and Yoon-Shin Park*

Department of Environmental Science, Kyungwon College, Songnam 461-701, Korea

**Central District of National Institute of Scientific Investigation, Daejeon 305-348, Korea*

Abstract

Titania gel formations were prepared by sol-gel method using titanium(IV) chloride (TiCl₄), and its characteristics were analyzed by varying the epoxide/TiCl₄ ratio and the amount of water. In the end, titania (TiO₂) aerogel were prepared using supercritical drying process. VOCs such as benzene, toluene, and *m*-xylene (BTX) were oxidized using prepared titania aerogel and commercially available TiO₂, and its performance was compared. The surface area, pore volume, and average pore diameter of 1,2-epoxybutane are significantly smaller than the propylene oxide. And the titania aerogels with 6 mol of epoxides have high surface areas, pore volumes, and average pore diameters. As a result of photo-oxidation, conversion of benzene was reached about 70%, and other reactants were reached about 60% similarly. The conversion of BTX was increased as inlet concentration decreased. The reactivity of titania calcined at 600°C was greater than 400 °C and 800 °C. Water is required as a reactants for the oxidation of VOCs, and the continuous consumption of hydroxyl radicals required replenishments to maintain catalyst activity. The activity ratio increased with increasing reaction time when enough amount of water was present in the reactor.

Keywords : *Titania, Volatile Organic Compounds, Photocatalysis, BTX*

I. 서 론

솔-젤 공정과 초임계 건조공정(supercritical drying process)을 이용하여 제조한 TiO₂ 에어로젤(aerogel)은 광촉매로 널리 사용되며, 일반적으로 600°C에서 rutile 구조가 나타나는 것으로 알려져

있다¹⁾. 젤의 골격구조를 그대로 유지하고 있는 에어로젤은 흡착단계가 표면에서 일어나기 때문에 표면적이 넓다는 것은 반응이 일어날 수 있는 촉매 표면의 활성점 수가 많다는 의미이므로 촉매로서 매우 유용한 물질이 될 수 있다²⁾.

휘발성 유기화합물(volatile organic compounds,

VOCs) 제거공정으로는 흡착(adsorption), 응축(c-ondensation), 열분해(thermal decomposition), 촉매산화(catalytic oxidation) 등이 이용되고 있으나 최근 들어 태양광을 이용한 광촉매분해(photocatalytic dagraadation)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 광촉매로는 TiO_2 가 가장 널리 사용되고 있으며, 선행연구를 통해 상용화된 TiO_2 광촉매를 이용하여 VOCs의 분해공정으로서의 적용가능성을 평가하였다. 실험 결과 유입농도, 수분의 양, 촉매의 양과 체류시간에 따라 VOCs의 완전산화 가능성을 확인하였다³⁾.

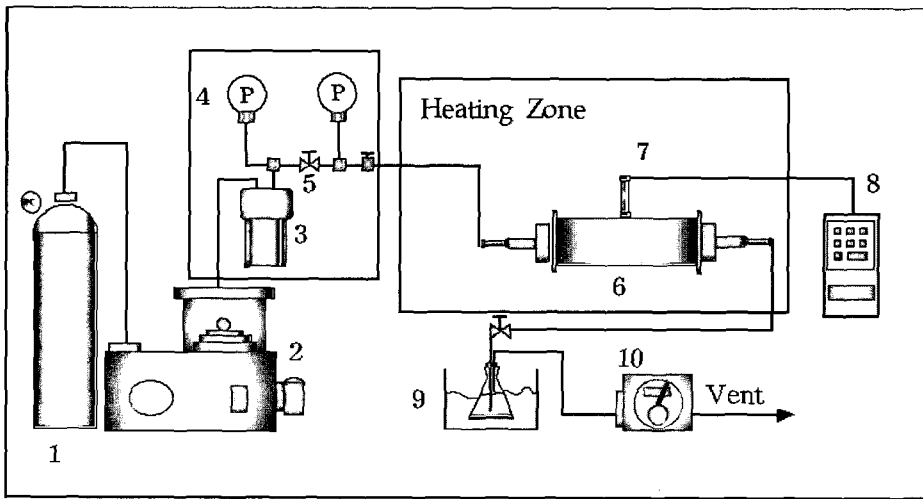
따라서 본 연구에서는 용해력이 우수한 propylene oxide와 1,2-epoxybutane을 사용하여 가수분해 및 중합을 조절하므로써 TiO_2 습윤젤을 만들고, 초임계 건조공정을 이용하여 비표면적이 넓은 TiO_2 에어로젤을 제조하여 각각의 물성특성을 살펴보았다. 또한 최적의 TiO_2 에어로젤 제조공정으로 제조된 광촉매를 이용하여 기존의 상용화된 촉매와의 VOCs 제거공정에서의 성능특성을 비교하고자 하였다.

II. 실험방법

1. TiO_2 에어로젤의 제조

솔-젤 반응 공정에서 사용된 시약은 전구체로 titanium(IV) chloride를 사용하였으며, epoxide로 propylene oxide, 1,2-epoxybutane을 사용하였다. 전구체와 용매로 사용된 methanol을 혼합한 후 1시간 동안 교반하였으며, epoxide를 첨가하여 vortex가 완전히 사라질 때까지 반응하여 TiO_2 습윤젤을 제조하였다. 공기를 차단시켜 숙성시킨 습윤젤을 초임계 건조 반응기에 넣고 이산화탄소를 흘리면서 젤에 함유된 용매를 완전히 제거시켜 에어로젤을 제조하였다. 초임계 건조 장치를 Fig. 1에 나타내었으며, 반응기 온도는 $60^\circ C$, 압력은 3500 psi로 일정하게 유지시켰다.

초임계 건조공정을 통해 얻어진 TiO_2 에어로젤은 $400\sim 800^\circ C$ 로 소성시킨 후 산소분위기 하에서 2시간 열처리하여 결정구조를 관찰하였다.



- | | |
|-------------------------------|---------------------------|
| 1. CO ₂ cylinder | 6. Extractor |
| 2. Gas booster | 7. Thermocouple |
| 3. CO ₂ reservoir | 8. Temperature controller |
| 4. Pressure gauge | 9. Cold trap |
| 5. Forward pressure regulator | 10. Wet gas meter |

Fig. 1. Schematic diagram of supercritical drying process.

2. VOCs의 광촉매 분해반응

기상 VOCs의 광분해를 위한 광촉매 반응기는 pyrex 재질로 제작하여 사용하였으며³⁾, glass bead에 TiO₂를 코팅하여 충전할 수 있는 형태의 반응기를 사용하였다. 실험에 사용된 TiO₂는 methanol에 분산시켜 슬러리 상태로 만든 후, 직경 4 mm의 glass bead에 코팅하여 200℃에서 2시간동안 소성시켜 반응기에 장착하였다. 또한 실험에 사용된 UV lamp는 Sankyo Denki사의 blacklight (BLB, F40T10,40W)를 사용하였으며, 파장범위는 300~400 nm, 최대 방출피크는 352~360 nm이다. 반응기에 유입되는 공기와 산소는 각각 mass flowmeter (Bronkhorst F-201C)를 사용하여 300 mg/m³으로 제어, 공급하였으며, -OH radical의 생성을 원활하게 하기 위해 초순수를 1000 mg/m³로 공급하였다. VOCs의 유입농도는 각각 50, 100, 200 ppmv로 변화시키면서 실험하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 에어로젤의 제조 특성

TiO₂ 에어로젤을 제조하기 위해 사용한 솔-젤공정은 금속 alkoxide의 가수분해와 중합반응에 의하여 금속 산화물을 제조하는 방법으로, 생성된 젤을 소성을 통해 금속산화물을 제조하는 방법이다. 이 방법은 고순도, 고균질의 제품을 얻을 수 있으며, 대부분의 공정이 저온에서 이루어지기 때문에 제조경비 절감이 가능하고, 액상제조법이기 때문에 생산성이 높고, film 등의 여러 형태로 제조가 가능한 유연성을 갖는다. 솔-젤공정에 의해 제조된 습윤젤을 건조하기 위해서 젤의 수축과 균열을 방지하기 위해 기-액 계면을 가지지 않는 초임계 건조공정을 이용하였다. 솔-젤공정에서 널리 사용되는 전구체는 금속 alkoxide이며, 이는 가수분해와 중합반응을 이용하여 나노크기의 금속산화물의 젤을 형성할 수 있으나 가격이 고가이며, 습기, 열 빛에 민감하여 저장에 어려움이 있다⁴⁾. 따라서 본 연구에서는 non-alkoxide를 사용하여 습윤젤을 제조하였다.

수분의 양에 따른 솔-젤공정의 특성변화를 알아보기 위해 초순수를 전구체 1 mol 당 0~10 mol까

지 변화시켜 실험을 수행하였다. 먼저 전구체와 용매인 methanol을 1 mol당 30 mol로 혼합하여 1시간동안 교반시킨 후 초순수를 변량 첨가한다. 초순수를 첨가한 후 30분간 더 교반하고 epoxide 6 mol을 첨가하여 습윤젤을 제조하였다. 제조된 습윤젤은 초임계 건조공정에 의해 건조시켜 TiO₂ 에어로젤을 제조하였다.

첨가한 수분의 양이 6 mol이상일 경우에는 가수분해가 중합에 비해 빨리 이루어져 시간이 지날수록 젤에서 빠져나오는 용매의 양이 증가하였으며, 젤의 형태도 단단해지지 않았다. 또한 젤의 형성시간은 첨가한 수분의 양이 많아질수록 짧아졌지만, 젤의 색깔은 점점 불투명한 흰색으로 변화하는 것을 확인하였다. 이는 젤이 빨리 형성되거나 너무 느리게 형성될 경우 침전이 생기며, 유동성이 지닌 젤이 형성되는 것을 알 수 있었다.

따라서 수분의 양을 전구체 1 mol당 2 mol로 고정시킨 후 epoxide의 양을 1~10 mol의 범위로 변화시켜 최적 epoxide 첨가량을 알아보았다. Epoxide로 propylene oxide (PO), 1,2-epoxybutane (EB)을 사용하였으며, 전구체 1 mol당 3 mol 이하의 범위에서는 epoxide가 전구체의 가수분해와 중합반응을 촉진시키지 못해 젤이 형성되지 않았다. 제조된 TiO₂ 에어로젤의 비표면적과 기공부피 측정을 통해 epoxide의 양이 6 mol일 경우 가장 우수한 특성을 나타내었다.

2. BTX의 광촉매 분해반응

본 연구에서는 기존 상용화된 광촉매인 Degussa P-25 촉매와 제조된 TiO₂ 에어로젤 (titania-PO, titania-EB)의 광촉매 분해효과를 비교하기 위해 유입농도에 따른 광분해 반응을 수행하였다. 광촉매 분해를 수행한 유기용매는 benzene, toluene, *m*-xyrene (BTX)이고, BTX의 유입농도는 각각 50, 100, 200 ppmv, 수분의 양은 1000 mg/m³으로 일정하게 유지하였다.

각각의 유입농도에 따른 광분해 전환율을 Fig. 2~4에 나타내었다. 본 실험에서는 반응 후 생성물을 기체 크로마토그래피와 on-line으로 연결하여 피크의 크기의 비로 전환율을 계산하였다.

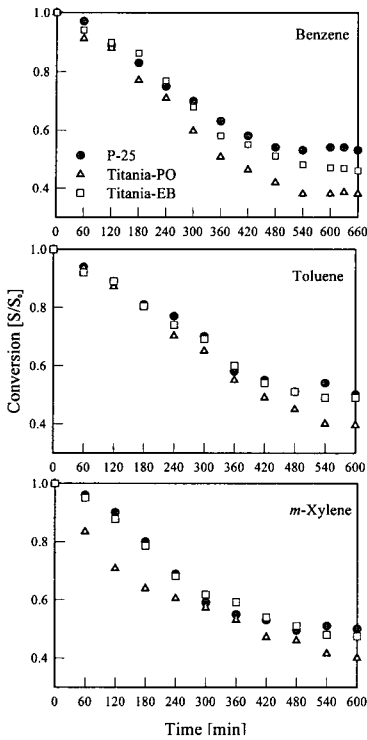


Fig. 2. Photocatalytic conversion of BTX at 50 ppmv-inlet concentration.

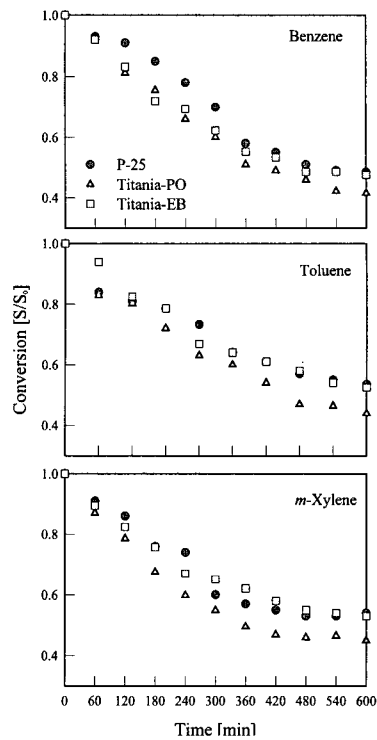


Fig. 3. Photocatalytic conversion of BTX at 100 ppmv-inlet concentration.

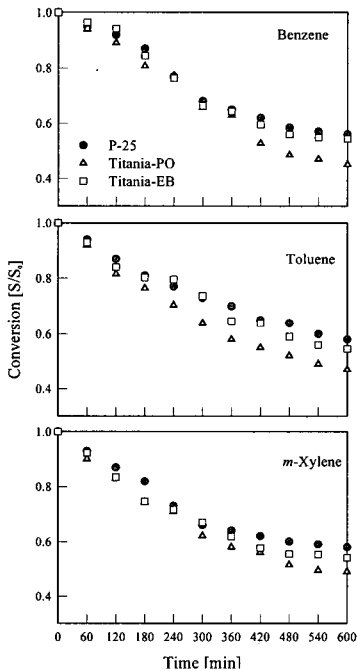


Fig. 4. Photocatalytic conversion of BTX at 200 ppmv-inlet concentration.

상용화 촉매인 P-25의 경우 촉매수명이 480분이었으며, epoxide 종류에 따라 제조된 TiO₂ 에어로젤 (titania-PO, titania-EB)의 경우에는 540분이었다. 유입농도 50 ppmv의 결과인 Fig. 2의 경우 benzene의 전환율은 70%, toluene과 m-xylene의 전환율은 약 65%로 계산되었다. Titania-PO 촉매의 경우 다른 촉매에 비해 전환율이 크게 나타났으며, 이는 제조된 광촉매 titania-PO의 경우 BET 비표면적이 150 m²/g으로 titania-EB(72.8 m²/g), P-25(55 m²/g)보다 커서 광촉매 활성점이 많기 때문이다. 또한 유입농도가 100, 200 ppmv인 Fig. 3~4의 결과 역시 같은 경향을 나타내었다. 그러나 유입농도가 증가함에 따라 반응 전환율은 감소하였는데, 이는 유기용매의 광촉매 분해반응에서 자외선 파장대의 빛이 조사되면 전자와 전공의 재결합을 억제하는 -OH radical의 농도가 증가하기 때문으로 사료된다. 광촉매 표면의 -OH radical의 농도가 많아지면 광촉매 입자들이 자외선의 흡수

를 방해하기 때문이다⁵⁾. 유입농도에 관계없이 benzene의 전환율이 toluene과 m-xylene의 전환율에 비해 높게 측정되었으며, 이것은 각각의 BTX 전환경로와 연관된다. O. Hennezel 등⁶⁾의 연구에 따르면 반응초기에는 -OH radical이 benzene보다 toluene과 m-xylene의 치환기와 더 잘 반응하지만 benzene 고리의 경우에는 OH group의 공급량에 따라 반응정도가 결정된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서의 결과에서처럼 일정한 수분의 양을 주입할 경우 -OH radical의 생성은 거의 일정하기 때문에 benzene의 전환율이 다른 방향족 화합물에 비해 크게 나타난 것으로 사료된다.

제조된 titania-PO 촉매의 소성온도에 따른 광촉매 분해특성을 Fig. 5에 나타내었다. BTX의 유입농도는 저농도인 50 ppmv로 유지하였으며, 소성온도는 400, 600, 800°C로 변화시켜 실험을 수행하였다.

제조된 titania-PO 촉매의 소성온도에 따른 BET 비표면적은 400°C에서 180 m²/g, 600°C에서 150 m²/g, 800°C에서 63 m²/g으로 측정되었다. 600°C로 소성한 경우 400°C로 소성한 경우에 비해 비표면적은 적으나 BTX의 전환율은 약간 높게 측

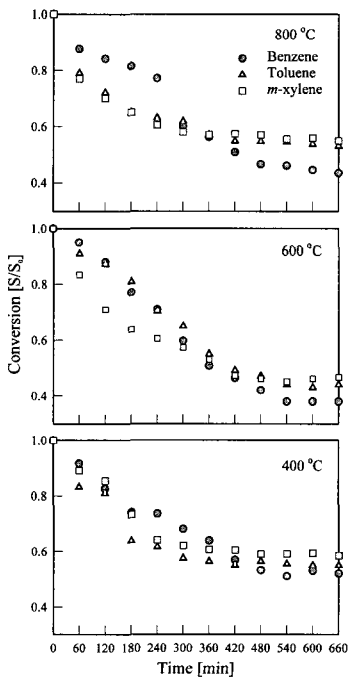


Fig. 5. Photocatalytic conversion of BTX as the calcination temperature of TiO₂ aerosol.

정되었는데, 이는 광촉매의 구조에 따라 빛을 흡수하는 능력이 다르기 때문으로 사료된다. Cao 등⁷⁾은 소성온도에 따라 BET 비표면적과 같은 광촉매의 표면 성질뿐 아니라 광촉매의 구조도 변한다고 보고하였다. 소성온도에 따라 TiO₂ 촉매는 결정구조가 anatase형에서 rutile형으로 바뀌게 되는데, 600°C의 소성온도의 경우 높은 띠틈간격과 광효율이 우수한 anatase형과 결정입자의 크기가 큰 rutile형이 고르게 분포되어 빛의 투과도가 증가되고, 광촉매 입자에 의한 screen effect가 감소하여 광촉매의 활성이 증대된 것으로 사료된다⁸⁾.

광촉매 분해반응에서 공급된 수분은 광촉매 표면에 OH group으로 흡착되어 광촉매 활성증대에 큰 역할을 하는 것으로 보고되고 있다³⁾. 따라서 본 연구에서는 수분의 공급 여부에 따른 BTX의 광촉매 분해 전환율을 실험하여 이를 Fig. 6에 나타내었다.

수분에 의해 여기되어 발생된 전공(electron hole)과 반응하여 -OH radical을 생성하며, 또한 산소분자는 전자들과 결합하여 O₂⁻를 생성한다. 하지만 O₂⁻에 비해 -OH radical의 산화력이 상대적으로 강하여 광촉매 반응이 진행되는 동안에 소모된다. 따라서 촉매활성을 일정하게 유지하기 위해서는 연속적인 수분공급이 필요하게 된다. 본 연구 결과에서도 수분공급 여부에 따라 시간이 지남에

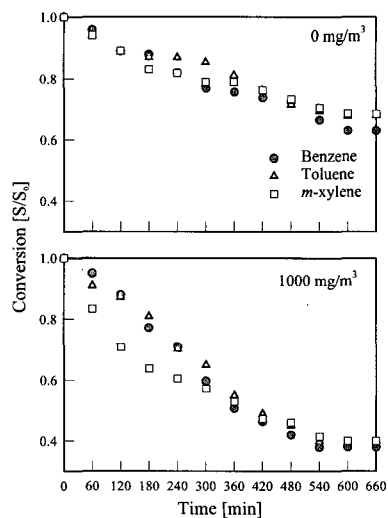


Fig. 6. Photocatalytic conversion at 50 ppmv BTX inlet concentration as amounts of H₂O.

따라 전환율이 차이가 크게 나타남을 알 수 있었다. 반응초기에는 광촉매 표면에 부착되어 있는 수분의 영향으로 전환율의 큰 차이가 측정되지 않았으나 반응이 진행됨에 따라 수분의 공급이 없는 경우에는 전환율이 증가하지 못함을 알 수 있었다. 따라서 효과적인 BTX의 광촉매 분해공정을 위해서는 연속적인 수분공급이 필수적인 것을 알 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 non-alkoxide 습윤젤을 초임계 건조공정으로 건조하여 제조된 TiO_2 에어로젤의 BTX에 대한 광촉매 분해성능을 평가하였다.

1. 초임계 건조공정을 통해 기공의 수축이 없고 비표면적이 넓은 우수한 TiO_2 에어로젤을 제조할 수 있었으며, 최적 전구체 : propylene oxide : 수분의 비는 몰비로 1 : 6 : 2인 것을 알 수 있었다.
2. BTX의 광촉매 분해특성 결과 제조된 titania-PO 촉매의 활성이 가장 우수하였으며, 소성 온도 600°C에서 가장 뛰어난 광촉매 구조를 확인할 수 있었다.
3. 연속적인 수분공급을 할 경우 BTX의 분해공정으로 본 연구에서의 TiO_2 광촉매 분해공정을 추천할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto and A. Fujishima : An efficient TiO_2 thin-film photocatalyst ; Photocatalytic properties gas-phase acetaldehyde degradation, J. Photochem. & Photobiol., 98, 79-86, 1996.
2. D. J. Suh : Synthesis of aerogel and their applications in catalysis, Prospec. of Ind. Chem., 4(3), 53-63, 2001.
3. S.-B. Lee and J.-D. Lee : Catalytic oxidation of VOCs using photocatalysis, Korean J. Sanitation, 18(2), 52-59, 2003.
4. A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Jr, L and W. Hrubesh : J. Non-Crystal., 285, 22, 2001.
5. S. B. Kim, H. T. Hwang, and S. C. Hong : Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO_2 photocatalyst, Chemsphere, 48, 473-484, 2002.
6. L. Cao, A. Huang, F. J. Spiess, and S. L. Suib : Gas-phase oxidation of 1-butane using nanoscale TiO_2 photocatalysts, J. Catal., 188, 48-57, 1999.
7. H. S. Lee, J. H. Kim, and H. I. Lee : Effect of heat treatment on the crystallinity and the activity of TiO_2 photocatalyst for the degradation of a pyrimidine derivative, Appl. Chem., 3(2), 212-215, 1999.