

광화학적 아세트알데히드 분해의 Kinetics

박상은 · 주현규^{*†} · 정희록^{**} · 전명석^{*} · 오정무^{*} · 강준원

연세대학교 환경공학과

^{*}한국에너지기술연구원 광화학소재연구팀

^{**}연세대학교 화학공학과

(2001년 10월 5일 접수, 2002년 7월 24일 채택)

Kinetics for the Photocatalytic Degradation of Acetaldehyde

Sang Eun Park, Hyun Ku Joo^{*†}, Hee Rok Jeong^{**}, Myung Seok Jeon^{*}, Chung Moo Auh^{*} and Joon Wun Kang

Department of Environmental Engineering, ^{**}Department of Chemical Engineering,
Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

^{*}Photochemical Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received 5 October 2002; accepted 24 July 2002)

요 약

본 연구에서는 평판에 코팅된 광촉매와 자외선을 가지고 광화학적 방법으로 아세트알데히드를 CO₂로 완전히 분해하였다. 이러한 광화학적 아세트알데히드 분해 경향을 알아보기 위하여 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 속도식을 활용하였다. 코팅 면적별로 초기농도를 변해가며 수행한 실험에서 얻은 상수값을 활용하여 시용 조건에서의 반응을 모델링 할 수 있었으며, 동일 초기농도와 빛의 세기에서는 면적이 클수록 반응속도가 증가하였고, 동일면적에서는 빛의 세기가 증가함에 따라 반응속도가 1차에서 0.5차로 변함을 확인하였다. 이 두 결과에 의하여 면적이 작아도 조사한 빛의 세기에 따라 큰 면적의 경우보다 속도상수가 큰 영역의 존재가능성이 제시되었으며, 실험적으로 이러한 결과를 얻을 수 있는 반응면적과 빛의 세기 영역이 확인되었다. 광화학 반응에서는 빛의 세기 및 코팅면적이 반응속도에 가장 핵심적인 영향인자이며, 두 인자의 적절한 조화는 시너지효과를 유발할 수 있음을 결론지었다.

Abstract – In this study, the photocatalytic degradation of acetaldehyde into CO₂ with coated photocatalyst on the flat substrate was conducted. To obtain the detailed characteristics of the reaction the Langmuir-Hinshelwood kinetics was applied. Modelling of the reaction was successfully achieved with the aid of constants(k_{L-H} , K) extrapolated from the experiments. Reaction rates increased with increased coated area under the same initial concentrations and light intensities. The order of rate, however, changed first to zero with increased light intensity and the same coated area. Those two results brought an issue that at certain light intensity a less-coated area may result in a higher rate, which was finally identified experimentally in this study. The light intensity and the coated area are the most critical factors in photocatalysis, the optimal combination of which can show the synergy.

Key words: Photocatalyst, L-H Kinetics, Acetaldehyde

1. 서 론

VOCs(volatil organic compounds)에 의해 오염되는 지하수나 대기질의 정화를 위한 효율적인 방법으로 광촉매를 이용한 산화반응이 있다 [1-7]. Dibble과 Raupp에 의해 기상 TCE(trichloroethylene)에 대해서 처음으로 광촉매 활용이 실시된 이후로 VOCs제거를 위해 TiO₂/UV 시스템에 대한 다양한 연구가 집중되어 오고 있다[8]. 그 중에 하나인 아세트알데히드는 자극적인 과일 썩는 냄새가 나는 대표적 악취 물질임과 동시에 높은 증기압(740 mmHg @20 °C)으로 휘발성유기화합물로 규제

되고 있으며, 요즘 현대인들에게 “sick building syndrome”이라는 사회적 문제가 되고 있는 물질이기도 하다. 주로 아세트산, 에테르, 피리딘 등의 생산에 사용되어지며, 또한, 염료, 약품, 폭약, 방향제, 레이진, 안티산 화제 등의 제조에 사용되어지고, 감지값(odour threshold)은 0.004 ppm이다.

본 연구에서는 평면에 광촉매가 코팅된 시스템에서 아세트알데히드 분해 반응속도를 평가하기 위하여 Langmuir-Hinshelwood 속도식을 아세트알데히드의 초기 농도와 코팅면적별 실험을 통하여 적용하였다. 대부분의 광촉매 반응은 식 (1)과 같은 단순한 Langmuir-Hinshelwood 속도식에 적용되며 [9-16], 촉매양, 빛의 파장, 반응물의 초기농도, 반응온도, 빛의 세기 등이 광촉매반응의 속도에 영향을 준다는 것은 잘 알려진 사실이다 [17]. 이러한 인자들 외에 본지에서는 자외선 광의 세기와 촉매 면적의 상관관계에 따른 반응속도를 비교하여 반응기 설계에 대

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hkjoo@kier.re.kr

한 실질적인 조건을 확인하고자 하였다.

2. 실험

아세트알데히드(CH_3CHO , Aldrich Co., USA)는 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며, 광촉매 TiO_2 는 P-25(Degussa)를 이용하였다. 본 실험에서 사용된 물은 Milli-Q plus시스템에서 제조된 증류수(저항 $>18 \text{ M}\Omega\text{cm}$)를 이용하였다. 모든 광촉매 분해 실험은 PYREX재질의 원통형 회분식 반응기를 이용하여 수행하였으며, 반응기 부피는 630 ml(길이는 47 cm, 내부직경은 4.4 cm)이었다. 원하는 질량분율 별로 P-25 분말을 초순수에 혼합하여 졸 상태로 만든 후, 입자간 서로 응집되는 것을 방지하기 위하여 30분간 초음파 처리하였다. 코팅지지체로 soda lime glass($2.5 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$)를 사용하여 dipping하였으며, 코팅된 광촉매의 건조는 상온에서 실시하였다.

촉매가 코팅된 유리판에 UVA램프(black light fluorescent, 15 W, GE Co., USA)를 사용하여 조사되는 빛 세기는 촉매가 코팅된 유리판과 광원과의 거리를 이용하여 1.9 mW/cm^2 ($0.9028\text{--}6.3198 \text{ einstein/min} \times 10^{-5}$) 범위에서 다양하게 조절하였다. 빛 세기의 측정은 UV intensity meter (Minolta Co. Ltd., Japan)를 이용하여 주파장 360 nm에서 측정하였으며, 아세트알데히드 농도에 따라 500 ppmv($12.88 \mu\text{mole}$)에서 2,400 ppmv($61.84 \mu\text{mole}$)까지 다양하게 광분해 반응 실험을 하였다. 아세트알데히드는 액상으로 반응기에 주입하였고, 반응은 아세트알데히드가 기화하여 농도 평형상태가 된 후 상온상압의 조건에서 실시하였다. 농도평형 상태는 아세트알데히드 주입 후 약 1시간 경과 후 이루어 졌으며, dark adsorption에 대한 평형은 1시간과 10시간에서의 실험에서 동일하게 유지되었다.

광분해 반응에 의해 감소하는 아세트알데히드 농도는 HP-FFAP($0.32 \text{ mm} \times 25 \text{ m} \times 0.5 \text{ mm}$, HP Co.) 칼럼이 장착된 GC(HP 5,890 series II)-FID를 이용하여 측정하였으며, 최종산물인 이산화탄소의 정량분석은 Porapak N(80/100 mesh, HP Co.) 칼럼을 사용하여 GC(HP 5,890 series II)-TCD를 이용하여 측정하였다. 중간생성물을 정성분석을 위하여 별도의 광반응기(0.125 리터 , 내부직경 35 mm, 길이 127 mm)를 제작하여 FT-IR(BOMEN MB-series)를 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 1에는 평형상태의 동일 초기농도에서 코팅면적에 따른 아세트알데히드의 분해 및 CO_2 의 생성 경향을 나타내었다. 반응물과 최종생성

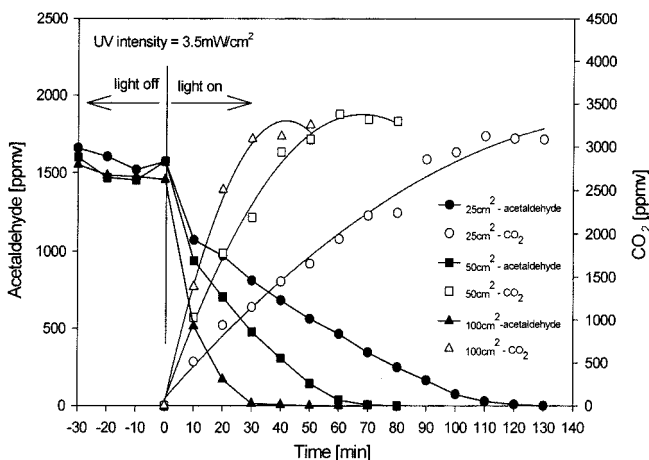


Fig. 1. Summarized result of CH_3CHO degradation with the formation of CO_2 .

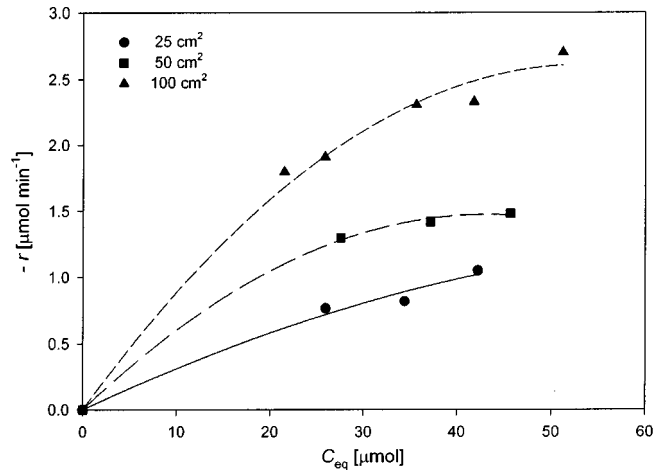


Fig. 2. Dependence of the initial rate on the equilibrium concentration (C_{eq}).

물의 양론비가 1:2로 측정되어 아세트알데히드가 완전히 CO_2 로 무기물화 되었음을 증명하였다. 동일한 초기농도와 빛의 양에서 면적이 증가할수록 증가하는 반응속도는 빛이 조사되는 광촉매의 표면적(활성표면적)이 증가하기 때문이다. 반대로 동일한 면적과 빛의 양에서의 광촉매량의 증가는 빛의 투과 깊이까지는 속도를 증가시키나 그 이상의 증가는 반응속도를 증가시키지 않는 것으로 알려져 있는데[18-20], 이러한 결과들은 광촉매 반응에서 빛이 조사되어 침투할 수 있는 표면적의 증가가 반응속도 증가에 매우 중요함을 나타낸다. 또한 초기농도에 따라 반응속도가 증가하다 멈추는 경향은 처리대상 물질기질의 농도와 표면활성자리 간의 상대적 양으로 설명될 수 있다. 초기농도가 낮은 경우에는 활성자리가 완전히 점유되지 않아 속도가 1차적으로 증가하나, 농도가 커질수록 표면활성 자리가 완전히 점유되어 속도가 0차가 된다[21-22]. 위와 같은 경향은 표면반응을 설명할 때 많이 사용되는 식 (1)과 같은 Lanmuir-Hinshelwood(L-H) 형의 반응속도를 따르며 이 식의 $K_i C_i$ 가 1보다 매우 클 때와 매우 작을 때, 각각 1차와 0차 식으로 간주됨은 자명하다(Fig. 2).

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{k_{i,L-H} K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (1)$$

여기서, r 은 반응속도, $k_{i,L-H}$ 는 겉보기 반응속도상수, K_i 는 흡착상수, C_i 는 반응물의 농도를 나타낸다.

면적별로 초기농도를 달리하여 실험을 수행하여 L-H식의 겉보기 상수와 흡착상수를 구할 수 있는데, 식 (1)을 변형하여 식 (2)와 같이 초기 반응속도의 역수인 $1/(-r_{i,o})$ 와 초기농도의 역수인 $1/C_{i,o}$ 와의 관계를 이용하였다.

$$\frac{1}{-r_{i,o}} = \frac{1}{k_{i,L-H}} + \frac{1}{k_{i,L-H} K_i} \left(\frac{1}{C_{i,o}} \right) \quad (2)$$

식 (2)는 단일 화합물질에 대해서 초기 광촉매 분해 단계에 대해서만 타당하다. 광촉매 반응면적 50 cm^2 와 100 cm^2 에 대한 $1/r_{i,o}$ 와 $1/C_{i,o}$ 에 대한 그래프의 직선성($r^2=0.9695$)은 이러한 접근 방법이 타당함을 확인시켜 주었으며, 직선의 y축 절편과 기울기로부터 구하였다. 결과적으로 촉매반응면적이 50 cm^2 와 100 cm^2 에 대해서 각각 $k_{i,L-H}$ 값은 $1.8999 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 과 $3.9780 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 이었고, k_i 값은 $0.0783 \mu\text{mol}^{-1}$ 과 $0.0373 \mu\text{mol}^{-1}$ 이었다. 광촉매 반응면적이 두 배 증가할 때 $k_{i,L-H}$ 값은 거의 두 배 증가하고 흡착상수 k_i 값은 1/2배로 감소하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 Langford 그룹에서 보고한 빛 세기가 감소할 경우 흡착

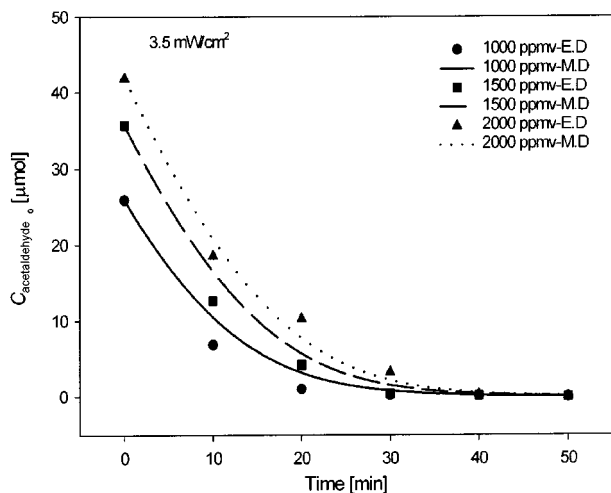


Fig. 3. Comparison between measured and modeled concentration with different initial concentration (100 cm², E.D=experimental data, M.D=modeled data).

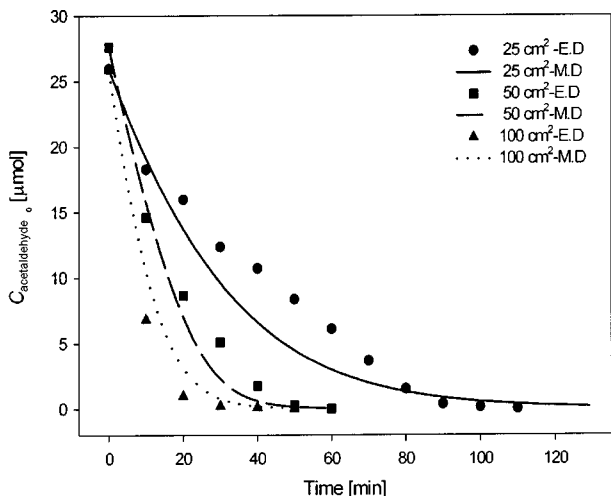


Fig. 4. Comparison between measured and modeled concentration with various coated area (E.D=experimental data, M.D=modeled data).

상수 값이 증가하는 연구결과와 관련이 있는 것으로 판단되며, 이에 대한 정확한 설명을 조사 중에 있다[23]. 반응에 사용한 실험조건 범위 내에서의 반응 모델링을 위하여 얻은 결과를 위의 식 (1)을 적용하여 대입하면 농도를 시간 (t)의 함수로 나타낼 수 있다. 식 (3)에 의해 모델화된 값이 초기농도별 실험과 면적별 실험의 결과와 일치함을 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다.

$$\ln \frac{C_{io}}{C_i} + k_{L-H} K_i (C_{io} - C_i) = k_{L-H} t \quad (3)$$

Fig. 5는 동일한 면적, 코팅량, 그리고 초기농도에서 빛의 세기를 증가할 때의 반응속도의 변화이다. 사용된 코팅량과 초기농도에 따라 어느 정도까지는 광량(Φ)에 비례하여 증가하다가 그 이상에서는 제곱근에 비례하게 증가한다[24-26]. 이것은 광량이 지나치게 많아지면 전자/정공쌍의 재결합 속도가 계면에서 흡착된 물질로의 전자전이 속도보다 커지기 때문이며, 이는 근원적인 광화학반응에서의 효율 제한요인으로 작용한다.

Fig. 6은 다른 코팅면적에서 조사되는 빛의 세기에 따른 1차 속도상수 (k, min⁻¹)값의 변화이다. x축은 빛의 세기로 광의 flux개념을 의미한다. 동

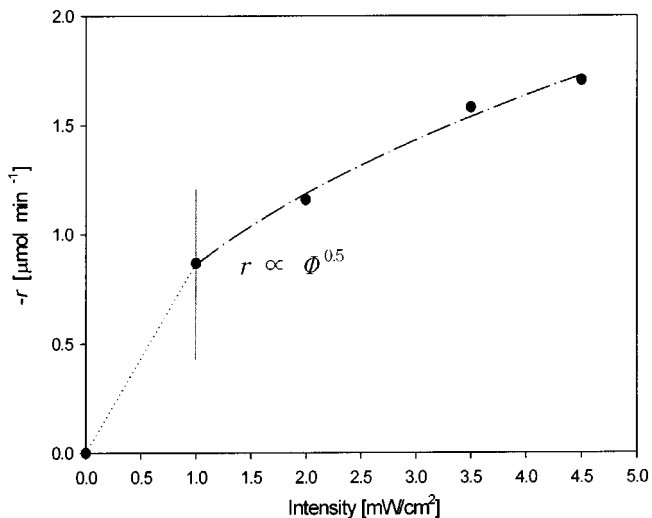


Fig. 5. The effect of light intensity on the rate (100 cm², 0.15 g, 1,500 ppmv).

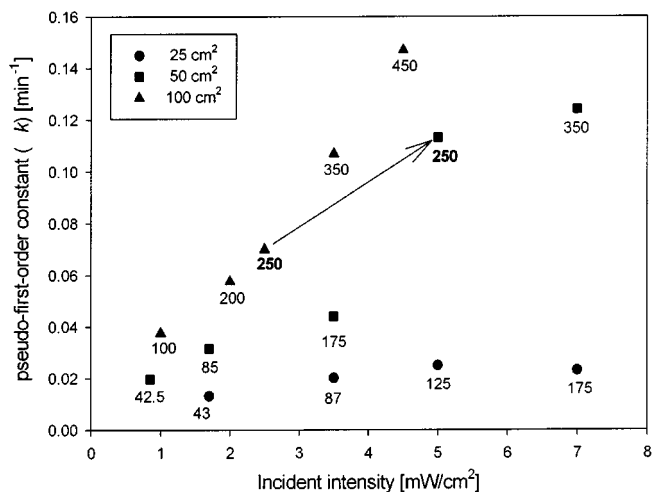


Fig. 6. Effect of the photon flow on the rate constant.

일 면적에서 광량이 증가할수록 속도상수가 증가하다 유지되고, 면적이 증가할수록 동일 flux에서 속도상수가 작은 앞의 결과와 일치하는 현상이다. 그러나 그림 내의 실험값 밑의 숫자는 코팅면적에 조사된 광의 총량으로 (photon flow=photon flux×코팅면적), 어떤 영역의 photon flow에서는 코팅면적이 작아도 증가된 photon flux에 의하여 높은 속도상수 값을 가짐을 확인할 수 있다. 광촉매 반응면적이 50 cm²이고 빛의 세기가 5 mW/cm²일 경우와, 100 cm²와 2.5 mW/cm²일 경우 250 mW로 동일한 photon flow (Fig. 6 화살표 참조)를 나타내지만, 각각의 pseudo-first order constant는 0.1131 min⁻¹, 0.07 min⁻¹ 이었다. 이러한 결과로 볼 때, 빛의 세기는 증가하였지만, 반응면적이 작은 50 cm²에서 더 좋은 광촉매 분해성능을 알 수 있다. 본 연구의 실험 조건에서는 이 영역이 200-350 mW로 추정할 수 있으며, 이러한 결과는 광촉매량과 photon flux간의 최적의 상관관계가 존재함을 의미한다. 그러므로 코팅형 (내벽, 평판형 등) 반응기 설계의 경우 반응기 부피의 증가를 유발하는 코팅면적의 증가보다 광원과 코팅면 사이의 위치 조절로 보다 우월한 반응속도를 얻을 수 있다.

아세트알데히드의 초기농도를 25.71 μmol (1,000 ppmv), 38.57 μmol (1,500 ppmv), 51.53 μmol (2,000 ppmv)과 같이 다르게 하고 광촉매 반응면적을 25 cm²로 광분해 반응을 하였을 때 반응속도의 역수 (-1/r_A)를

참고문헌

- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W.: *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995).
- Turchi, C. S. and Ollis, D. F.: *J. Catal.*, **122**, 178(1990).
- Joo, H., Jeon, M. and Lee, T.: *J. of Korean Soc. of Environ Engr.*, **21**, 1231(1999).
- Yoon, J. K., Yoon, W. S., Joo, H. K., Jeon, M. S. and Lee, T. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 288(2000).
- Bolton, J. R. and Cater, S. R., in Helz, G. R., Zepp, R. G. and Crosby, D. G.(Eds.): *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton 467(1994).
- Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H.(Eds.): *Photocatalyzed Purification of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam(1993).
- Serpone, N. and Pelizzetti, E.: *Photocatalysis(Fundamental and Applications)*, John Wiley & Sons, New York(1989).
- Dibble, L. A. and Raupp, G. B.: *J. Mol. Catal.*, **77**, 297(1992).
- Bolton, J. R.: *Ultraviolet Applications Handbook*, Bolton Photosciences Inc., 22-23.
- Fox, M. A. and Dulay, M. T.: *Chem. Rev.*, **93**, 341(1993).
- Ollis, D. F.: *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 480(1985).
- Serpone, N.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **104**, 1(1997).
- Mehrvar, M., Anderson, W. A., Murray, M. Y. and Reilly, P. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4885(2000).
- Kosanic, M.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **119**, 119(1998).
- Obuchi, E., Sakamoto, T. and Nakano, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1525(1999).
- Yiming, X. and Langford, C. H.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **133**, 67(2000).
- Hoffman, A. J., Mills, G. and Hoffman, M. R.: *J. Phys. Chem.*, **96**, 5546(1992).
- Ilisz, I., Laszlo, Z. and Dombi, A.: *Applied Catalysis A: General*, **180**, 25(1999).
- Inel, Y. and Okte, A. N.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **96**, 175(1996).
- Choi, W., Hong, S. J., Chang, Y. S. and Cho, Y. M.: *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4810(2000).
- Terzian, R., Serpone, N., Minero, C. and Pelizzetti, E.: *J. Catal.*, **128**, 352(1991).
- Sabate, J., Anderson, M. A. and Kikkawa, H.: *J. Catal.*, **127**, 127(1991).
- Yiming, X. and Langford, C. H.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **133**, 67(2000).
- Okte, A. N., Resat, M. S. and Yuksel, I.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **134**, 59(2000).
- Lepore, G. P., Pant, B. C. and Langford, C. H.: *Can. J. Chem.*, **71**, 2051(1993).
- Aguado, M. A., Anderson, M. A. and Hill, C. G.: *J. Mol. Catal.*, **89**, 165(1994).

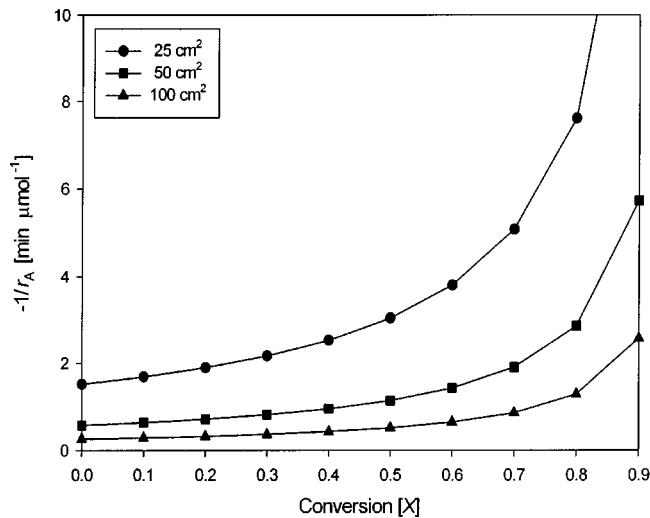


Fig. 7. A plot of the reciprocal rate of reaction($-1/r_A$) as function of conversion(3.5 mW/cm^2 , $1,000 \text{ ppmv}$).

반응물질의 전환율의 함수로 나타내면, 초기 농도의 80% 제거에 대한 $-1/r_A$ 값은 7.6169, 7.1833, 6.8013 $\text{min} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ 로 차이가 거의 없는 결과를 얻었는데, 이와 같은 결과는 필요한 반응기 부피 계산에서 부피 변화에 큰 영향을 주지 않게 된다. 그러나 Fig. 7에서와 같이 광촉매 반응면적을 25 cm^2 , 50 cm^2 , 100 cm^2 로 다르게 하여 수행한 광분해 반응에 대해서는 $-1/r_A$ 값은 각각 7.6169, 2.8640, 1.2894 μmol^{-1} 로 반응면적이 25 cm^2 과 100 cm^2 인 경우 면적은 네 배 크기지만, $-1/r_A$ 값은 약 1/7로 감소함을 확인하였다. 이 결과는 동일한 photon flux에서 코팅면적 증가는 반응기 부피를 감소시키는데 큰 영향을 줄 수 있음을 나타낸다.

4. 결 론

광촉매 반응에서는 빛의 세기와 반응면적이 중요인자로 작용하며, 반응기 설계에 있어서 반응면적과 빛의 세기에 관하여 최적의 조건이 존재함을 확인하였다. 동일한 광원 사용의 경우 광원과의 거리 조절로 빛의 세기를 증가시켜 반응속도 증가를 도모할 수 있어 경제적 반응기 설계에 장점으로 작용하리라 사료된다.

사용기호

r	: reaction rate [$\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$]
k	: rate constant(1^{st}) [min^{-1}]
k_{L-H}	: rate constant(L-H) [$\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$]
K	: adsorption constant(L-H) [μmol^{-1}]
C	: reactant concentration [μmol]
Φ	: light intensity(= photon flux) [mW/cm^2]
photon flow	: (=photon flux \times coated area) [mW]