

고정된 TiO₂를 촉매로 사용한 반응기에서 감광제인 염료 Acid-Blue 92가 기상 아세톤의 분해에 미치는 영향

김지선, 남우경, 김문선, 김병우*
성균관대학교 화학공학과
(bwkim@skku.edu*)

The Effect of Dye Acid-Blue 92 as Sensitizer on the Degradation of Gaseous Acetone in the Reactor with Immobilized TiO₂ Catalysts

Ji Sun Kim, Woo Kyoung Nam, Moon-Sun Kim, Byung-Woo Kim*
Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
(bwkim@skku.edu*)

서론

아세톤이 인체에 유해하고 발암물질의 하나로 알려지면서 화학공정에 사용되는 아세톤의 사용량을 줄어든 것임은 사실이나 아직 공기 중에 잔존하는 아세톤을 제거할 필요성이 있어 이를 효율적으로 제거하기 위한 연구에 관심이 증대되고 있다. 특히 시화 반월공단에서는 2007년부터 배출가스 허용기준을 대폭 강화하였으며 각 공장마다 이 기준을 만족하기 위한 기술도입 및 설비투자가 이루어지고 있다. 이런 측면에서 광촉매를 이용한 기상 아세톤의 분해공정은 매우 합리적이며 광촉매로서 산화티타늄은 경제성, 내구성, 내마모성이 우수하고 2차 오염에 대한 염려가 없어 널리 사용되고 있다[1,5-7].

본 연구에서는 기존의 기상 아세톤 제거방법보다 저렴하면서도 효율적으로 운전하기 위해 고정된 이산화티탄 촉매막을 내장한 광분해 반응기를 제안하였으며 acid-blue 92를 감광제로 사용하여 UV광의 광분해성을 최적화시켰다[2,3,10-12]. 사용되어진 감광제는 광촉매가 고정된 유리 광섬유의 표면에 고정되어 반응기에 내장되며 반응기의 형태, 크기, 공정조건에 관계없이 다양한 형태로 사용이 가능하였다. 고정화된 이산화티탄의 최적 두께는 약 3 μ m 이며 습도, 온도, 광량 등을 주요 변수로 간주하여 아세톤의 분해효과를 높일 수 있는 조건을 제시하였다[1,8]. 이러한 공정연구는 최종적으로 태양광을 이용한 광분해 반응기의 설계에 적용할 수 있다.

실험 방법

기상 아세톤은 (Fig. 1)과 같은 광반응 시스템에서 진행되었다. 아크릴로 제작된 원통형 반응기의 전체 부피는 0.38L, 높이는 30cm이며 내장되는 광섬유의 길이는 30 cm로 결정하였다. 광섬유는 직경이 1mm이며 한쪽 팁 끝을 고르게 polishing 하여 빛의 투과가 원활히 진행되도록 하였으며 광섬유 20개를 반응기 내부에 설치하였다. UV light source로는 BLB lamp(Black Light Blue, 3W, Daytime, Korea)를 사용하였으며 315~400 nm의 파장역(UV-A)을 방사하는 램프이다[1-4, 7-9].

감광제는 주로 이산화티탄보다 흡수파장이 큰 금속인 철, 은, 우라늄 등이 사용되어 왔으나 본 실험에서는 저렴하고 분해성이 우수한 (Fig. 2)와 같은 구조를 갖는 acid-blue 92를 사용하였다. 광섬유에 염료를 먼저 흡착시킨 다음 그 위에 이산화티탄을 고정시켰

다. 감광제로 사용하는 acid-blue 92 (C.I. 13390)는 최대 흡수파장이 571 nm로 넓은 파장범위에서 가시광선의 흡수가 용이하고 흡착능이 우수하였다.

이산화티탄(P 25)를 염료층 위에 고정시키기 위해 티탄계 바인더를 합성하였다. 삼구 플라스크를 질소로 purging 하면서 92.14 mL의 ethanol에 9.47 mL의 TTIP (terta-titanium iso-propane)를 넣은 후 30 분간 교반하였다. 여기에 7.5 mL의 H₂O와 8 mL의 HCl을 혼합한 수용액을 천천히 dropping시키면서 90분 동안 교반하여 졸 상태의 바인더를 제조하였다. 졸 용액에 나노형태의 이산화티탄 입자를 5g/100 mL의 비율로 첨가하고 30분 이상 교반시켜 도포액을 제조하였다. 도포용액에 광섬유를 dip-coating 한 후 상온에서 12시간 동안 건조시킨 뒤 furnace에서 200°C로 1시간 동안 소결하였다 [1, 9].

결과 및 고찰

티탄계 binder를 사용하여 이산화티탄 미립자(P-25)를 광섬유 표면에 1~5회 반복 dip coating한 결과 이산화티탄 막의 두께는 (Fig. 3)과 같다. 1회 도포했을 때 이산화티탄 막의 두께는 1.50 μm 였으며 2, 3, 4, 5 회로 도포횟수를 증가시키에 따라 도포막의 두께는 2.61, 3.19, 3.98, 4.24 μm 로 증가하였다. 그러나 3회 coating시 광분해능이 가장 우수하여 본 연구에서는 이 조건에서 모든 실험을 진행하였다[5, 9].

(Fig. 4)는 이산화티탄/염료를 두 단계 도포법으로 고정시킨 광촉매 막과 염료의 전처리 없이 이산화티탄만을 단독으로 고정시킨 광촉매 막을 사용한 아세톤의 광분해능을 보여준다. 염료없이 이산화티탄만을 단독으로 광촉매로 사용하는 경우, 100 ppm의 아세톤은 10, 20, 30, 40, 50, 60 초 경과 후에 45, 32, 27, 22, 12, 8 ppm으로 감소하였으나 염료를 sensitizer로 일차 도포를 하고 그 위에 이산화티탄을 이차 도포한 경우에 아세톤은 10, 20, 30, 40, 50, 60 초 경과시 39, 25, 21, 15, 9, 5 ppm으로 감소하였다.

결론

본 연구에서는 기존의 기상 아세톤 제거방법보다 저렴하면서도 효율적으로 사용하기 위해 이산화티탄 촉매막과 UV광을 내장한 광분해 반응기를 제안하였으며 acid-blue 92를 감광제로 사용하여 UV광의 광분해성을 최적화시켰다[1-4,7,8]. 사용되어진 감광제는 광촉매가 고정된 유리 광섬유는 반응기 내에 내장되며 반응기의 형태, 크기, 공정조건에 관계없이 다양한 형태로 사용이 가능하였다. 5 wt%의 염료를 감광제로 사용한 경우 동일한 광촉매 조건에서 평균 20~25%의 개선효과가 있었다.

참고문헌

1. Wonyong Choi, Joung Yun Ko, Hyunwoong Park and Jong Shik Chung, Applied Catalysis B: Environmental, **31**, 209-220, (2001).
2. Wojciech Baran, Andrzej Makowski, Wladyslaw Wardas, Elsevier, *Dyes and Pigments*, **76**, 226-230 (2008).
3. Debabrata Chatterjee, Shimanti Dasgupta, Rita S. Dhodapkar, Nageswar N.Rao, Elsevier, *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical*, **260**, 264-268 (2006).
4. Marco S. Lucas and José A. Peres, Elsevier, *Dyes and Pigments*, **74**,

- 622–629 (2007).
5. Monjoy Sreemany and Suchitra Sen, Elsevier, *Materials Research Bulletin*, **42**, 177–189 (2007).
 6. Jun Lin and Jimmy C. Yu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **116**, 63–67 (1998).
 7. Minghua Zhou, Jiaguo Yu and Bei Cheng, *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 1838–1847 (2006).
 8. Michael E. Zorn, Dean T. Tompkins, Walter A. Zeltner and Marc A. Anderson, Elsevier, *Applied Catalysis B: Environ.*, **23**, 1–8 (1999).
 9. Jong-Min Lee, Moon-Sun Kim and Byung-Woo Kim, *Water research*, **38**, 3605–3613, (2004).
 10. T.Aarthi, Prashanthi Narahari, Giridhar Madras, Elsevier, *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 725–734, (2007).
 11. Chaoyan Li, Xichuan Yang, Ruikui Chen, Jingxi Pan, Haining Tian, Hongjun Zhu, Xiuna Wang, Anders Hagfeldt, Licheng Sun, Elsevier, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, 1863–1871, (2007).
 12. Akihito Imanishi, Hidenori Suzuki, Naomichi Ohashi, Toshiaki Ohta, Yoshihiro Nakato, Elsevier, *Inorganica Chimica Acta*, **361**, 778–782, (2008).

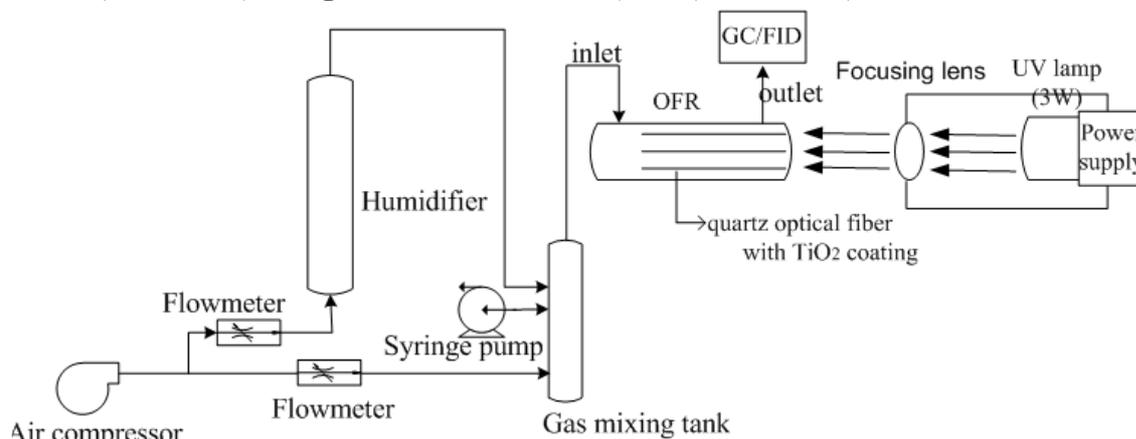


Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic reaction system.

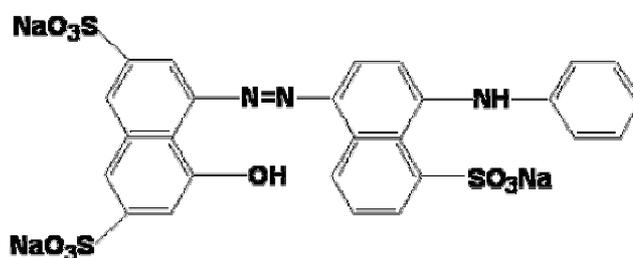


Fig. 2. Chemical structure of dye acid-blue 92 (C.I. 13390).

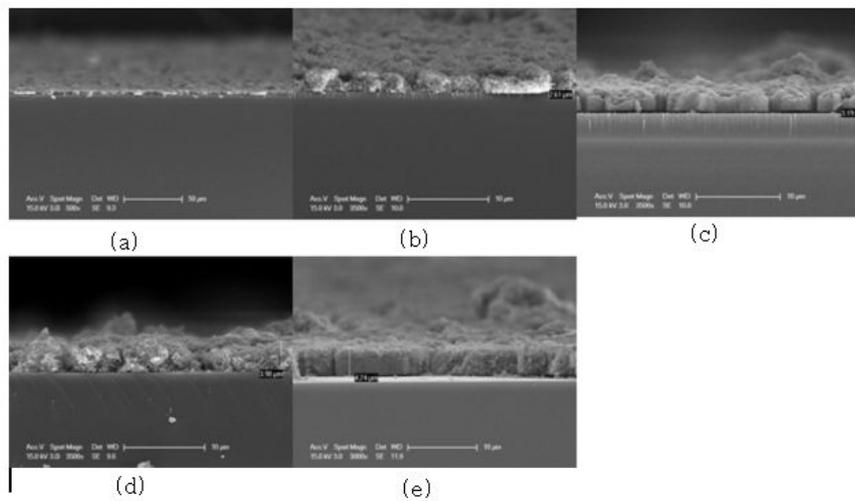


Fig. 3. Cross-sections images of titanium dioxide layers with (a) 1-, (b) 2-, (c) 3-, (d) 4-, and (e) 5-coatings by SEM (magnification: 3,500).

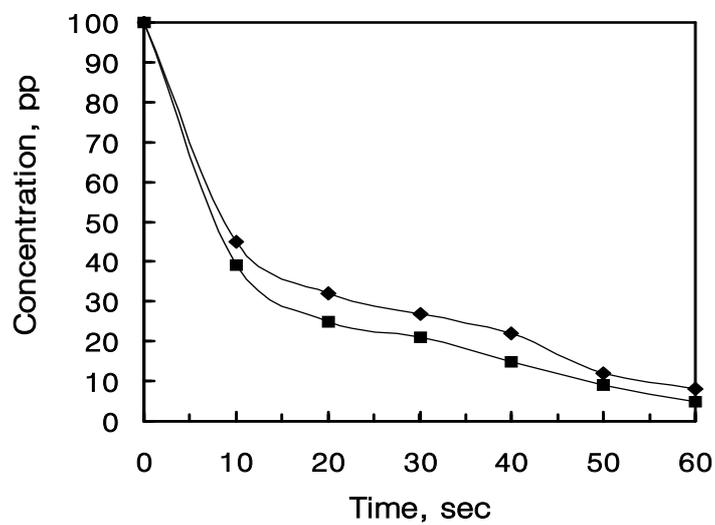


Fig. 4. Conversion of gaseous 아세톤 by TiO₂ (◆) and TiO₂/dye (■) photocatalysts with time at 30°C (C_{initial} : 100 ppm, TiO₂ thickness: 3.19 μm , number of photo-fibers: 20, and humidity: 30%).