



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년05월04일
<i>B01J 21/06</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0714849
<i>B01J 8/06</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2007년04월27일

(21) 출원번호	10-2005-0110224	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년11월17일	(43) 공개일자
심사청구일자	2005년11월17일	

(73) 특허권자 경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 수원캠퍼스내

(72) 발명자

정석진
경기 성남시 분당구 야탑동 480-7번지 중일에이스빌 2-101호

강미숙
경기 수원시 영통구 매탄동 810-2번지 동남아파트 4동 702호

반지영
서울 중구 신당1동 236-330호

(74) 대리인 특허법인다인

(56) 선행기술조사문헌
JP14060687 A
KR1020030033545 A
KR1020030067737 A

심사관 : 이영완

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 광촉매 조성물, 그 고정방법 및 상기 광촉매를 이용한 연속식 광촉매 반응기

(57) 요약

본 발명은 난분해성 유기물질 제거용 광촉매 조성물, 그 고정방법 및 상기 광촉매를 이용한 연속식 광촉매 반응기에 관한 것으로, 보다 상세하게는 바인더로서의 실란화합물 1 내지 15중량%와, 광촉매로서의 TiO_2 0.5 내지 9중량% 및 나머지 용매로 구성되고, 상기 TiO_2 /실란화합물 중량비가 0.6 내지 0.8 범위의 광촉매 조성물과 그 고정방법 및 상기 광촉매를 이용한 연속식 광촉매 반응기에 관한 것으로, 본 발명의 광촉매 조성물을 소정의 기재에 고정시키고, 이를 연속식 반응기에 적용하여 휘발성 유기화합물을 분해하는 경우 기존의 광촉매 고정화의 문제점을 해결하여 VOC 제거 공정에서의 고 효율 광촉매 시스템의 적용 가능성을 제공하는 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

휘발성 유기화합물을 소정의 유속을 유지하며 흘려보내기 위한 가스주입장치와,;

내부에는 바인더로서의 실란화합물 및 광촉매로서의 티타니아를 TiO_2 /실란화합물 중량비가 0.6 내지 0.8 범위가 되도록 혼합한 광촉매 조성물을 표면상에 고정된 막대 형상의 기재를 하나 이상 수용하고, 상기 광촉매를 활성화하는 영역의 파장대의 빛을 통과시킬 수 있는 재질이고, 가스도입부에서 가스방출구로 유체의 흐름이 이루어질 수 있도록 양측면이 통해있는 파이프 형상이되 상기 가스도입부보다 가스방출구의 단면적이 더 작고, 상기 도입부는 상기 가스주입장치와 연결되어 있는 하나 이상의 반응관과,;

상기 반응관의 외부에 위치하여 광반응을 유도할 수 있는 광원과,;

상기 광원의 조도를 측정할 수 있는 조도계와,;

반응기의 온도를 측정할 수 있는 온도계 및;

상기 조도계 및 온도계에서 측정된 조도 및 온도를 실시간으로 받아들여 상기 광원의 조도를 피드백 조절하고 반응기의 온도를 제어할 수 있는 제어기를 포함하는 연속식 광촉매 반응기.

청구항 17.

제16항에 있어서,

상기 티타니아는 상기 기재의 표면적을 기준으로 20 내지 30면적% 범위로 차지하게 되도록 고정된 것을 특징으로 하는 연속식 광촉매 반응기.

청구항 18.

제17항에 있어서,

상기 티타니아는 상기 기재의 표면적을 기준으로 25면적%로 차지하게 되도록 고정된 것을 특징으로 하는 연속식 광촉매 반응기.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 난분해성 유기물질 제거용 광촉매 조성물, 그 고정방법 및 상기 광촉매를 이용한 연속식 광촉매 반응기에 관한 것으로, 보다 상세하게는 바인더로서의 실란화합물 1 내지 15중량%와, 광촉매로서의 TiO_2 0.5 내지 9중량% 및 나머지 용매로 구성되고, 상기 TiO_2 /실란화합물 중량비가 0.6 내지 0.8 범위인 광촉매 조성물과 그 고정방법 및 상기 광촉매를 이용한 연속식 광촉매 반응기에 관한 것이다.

휘발성 유기화합물(VOC)는 방향족 탄화수소와 지방족 탄화수소(Paraffin계와 Olefin계) 등의 일반탄화수소와 질소, 산소 및 할로겐원소를 포함하는 비균질 탄화수소(Heterogeneous Hydrocarbon : 예; 알데히드, 케톤류 등)로 분류된다. 이러한 VOC는 화합물 자체로서도 환경 및 건강에 직접 유해하거나 지방족 탄화수소와 같이 주로 대기중의 광화학반응에 참여

하여 광화학산화물 등의 2차 오염물질을 생성하는 것으로 알려져 있는데, 이중 올레핀계 탄화수소 화합물은 광화학 반응성이 큰 것으로 연구보고 되어지고 있다. 또한 VOC는 특유의 냄새를 갖는데 그 중에서도 특히 질소 화합물, 황 화합물, 알데하이드류 및 지방산들은 악취를 발생시키는 원인 물질로 알려져 있다.

전 세계적으로 VOC에 대한 규제 조건은 점차 강화되어 입법화되는 추세인데 반해 VOC의 감소 추세는 매우 미미한 실정이다. 이는 기존의 VOC 제거 공정이 경제적 측면이나, 친환경적 측면, 그리고 처리 효율 면에 있어서 많은 문제점을 내포하고 있음을 의미한다. 그러므로 날로 강화되는 VOC의 규제조건에 대응하기 위해서는 고급 산화 공정인 AOP(Advance Oxidation Process)와 같은 보다 효율적이고 경제적인 VOC제거 방법의 도출이 필요하다.

최근 들어 경제적이거나, 친환경적인 기술로서 평가받고 있는 AOP기술은 VOC 제거 기술로서 많은 주목을 받고 있다. 그 중 광촉매를 이용한 VOC 산화 공정은 다른 VOC 처리 기술에 비해 설치비가 매우 적게 들며, 광촉매에 빛을 쬌어주는 것만으로도 동작이 가능하므로 운전비가 적게 든다. 또한 최종 생성물이 CO_2 , H_2O 등으로 환경에 무해한 점 등의 장점을 가지고 있으므로 최근 들어 VOC 제거기술로서 많은 각광을 받고 있다. 하지만 다른 공정에 비해 처리용량이 작고 비교적 저 농도에서만 처리가 가능하다는 점 등의 단점도 가지고 있다.

광촉매에 의한 VOC의 제거 공정은 처음에는 주로 폐수속의 VOC의 제거에 관한 연구가 주를 이루었다. 대개 폐수속에 함유되어 있는 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 페놀(Phenol), DCA, CCl_4 , CHCl_3 , 헥산(Hexane), 메틸오렌지(Methyl Orange), 포름산(Formic acid) 등의 반응물질을 분상형태(powder type)의 촉매와 고출력의 UV-lamp를 사용해 제거하려는 시도가 많이 되어왔다. 광촉매에 의한 폐수의 정화는 고출력의 광원과 장시간을 요구하는 등 효율이 떨어지는 문제점으로 인해 널리 사용되지 못하여 왔다. 하지만 최근에는 기상의 VOC에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 기상의 광분해는 액상에 비해 반응시간도 많이 단축이 되었을 뿐 아니라 저 출력의 광원으로도 비교적 쉽게 광분해시킬 수 있으며, 적당한 기질 표면에 코팅만 하면 UV광원을 조사하는 것만으로도 오염 물질을 분해시킬 수 있는 장점이 있다.

기상의 VOC제거는 액상과 마찬가지로 여러 물질들을 분해 대상으로 하고 있는데, 포름알데하이드(Formaldehyde), 아세트알데하이드(Acetaldehyde), 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), MEK(Methyl Ethyl Ketone), 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene) 등에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다.

Aldehyde류는 악취를 발생하는 VOC로 몇몇 연구가에 의한 연구가 수행되었고, TCE는 광촉매 반응으로 가장 많이 선택되는 물질 중 하나이며, MEK는 UV영역에서 흡광도가 좋기 때문에 UV에 의한 광반응이 쉽게 일어나 광촉매를 처음 시도하기에 적합한 물질이며, 벤젠(Benzene) 과 톨루엔(Toluene)은 반응이 쉽게 일어나지 않는 물질로 알려져 있다. 작용기에 의한 광촉매 반응을 분류한다면 알콜(alcohol) > 알데히드(aldehydes) > 방향족(aromatics) > 케톤(ketones) > 알켄(alkenes) > 알칸(alkanes)의 순서로 용이하게 일어나게 된다.

이외에도 광촉매로써 가장 널리 사용되는 물질인 티타니아의 광효율을 올리기 위한 여러 가지 시도가 이루어지고 있다. 대표적인 예가 Pt, Fe, Mo, Cr, Cu 등의 금속을 담지시키거나 전류를 흘려주어 여기된 전자/정공쌍의 재결합을 막아 광활성을 증진시키는 시도이다. 금속을 담지시키는 방법에 있어서도 졸-겔(sol-gel) 제법에서 금속을 첨가해 금속을 티타니아 입자사이에 끼워 넣는 방법도 있고, 함침(impregnation)방법을 사용해 촉매의 겔부분에 첨가하는 방법 등이 주를 이루었으나 최근에는 금속이온원(metal ion source)을 이온가속기(ion accelerator)를 사용해 티타니아의 내부에 박아 넣어줌으로써 티타니아의 흡수 파장대를 가시광선 영역까지 확대시켰다는 보고도 있다. UV광선은 태양광에 5% 미만의 매우 미량만이 대기권을 통과하여 지표면에 도달하므로 가시광선의 사용은 태양광의 직접적인 이용이라는 측면에서 매우 고무적인 결과라고 할 수 있다.

하지만, 이상과 같은 연구 이외에 광촉매를 기존의 VOC 제거공정을 대체할만한 공정으로서 사용을 하려면 몇 가지 해결해야 할 문제점이 있다. 그 대표적인 문제로 광촉매의 고정화 문제를 들 수 있다. 광촉매는 일반적인 열 촉매와는 달리 분말 형태의 촉매를 사용하는데 있어서 문제점이 초래된다. 빛의 투과성 면에서 분말형태의 광촉매는 산란에 의한 빛의 차단에 의해 광활성에 저해를 가지고 있으며, 두 번째는 광촉매가 어느 특정한 지지체에 고정시킨 형태로서 사용될 때는 광촉매의 부착강도나, 부착된 광촉매의 빛 투과성 정도, 그리고 광촉매가 부착되어지는 지지체의 형상에 의한 빛의 차폐 효과 등과 같은 문제점을 가지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기에 제시한 문제점을 해결하기 위해 본 개발에서는 실용적인 기상 VOC 제거용 광촉매 반응기의 설계를 위하여 광촉매 고정화에 놓인 문제점을 고찰하고 VOC제거 공정에서의 광촉매 시스템의 적용 가능성을 타진하고자 하였다. 세부적인 내용으로는 실용적인 측면에서 powder 형태의 광촉매가 가지는 문제점을 해결하고자 하였다.

발명의 구성

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 휘발성 유기화합물을 소정의 유속을 유지하며 흘려보내기 위한 가스주입 장치와,; 내부에는 바인더로서의 실란화합물 및 광촉매로서의 티타니아를 TiO_2 /실란화합물 중량비가 0.6 내지 0.8 범위가 되도록 혼합한 광촉매 조성물을 표면상에 고정한 막대 형상의 기재를 하나 이상 수용하고, 상기 광촉매를 활성화하는 영역의 파장대의 빛을 통과시킬 수 있는 재질이고, 가스도입부에서 가스방출구로 유체의 흐름이 이루어질 수 있도록 양측면이 통해있는 파이프 형상이되 상기 가스도입부보다 가스방출구의 단면적이 더 작고, 상기 도입부는 상기 가스주입장치와 연결되어 있는 하나 이상의 반응관과,; 상기 반응관의 외부에 위치하여 광반응을 유도할 수 있는 광원과,; 상기 광원의 조도를 측정할 수 있는 조도계와,; 반응기의 온도를 측정할 수 있는 온도계 및; 상기 조도계 및 온도계에서 측정된 조도 및 온도를 실시간으로 받아들여 상기 광원의 조도를 피드백 조절하고 반응기의 온도를 제어할 수 있는 제어기를 포함하는 연속식 광촉매 반응기를 제공한다.

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

또한, 본 발명의 또 다른 측면은 상기 티타니아가 상기 기재의 표면적을 기준으로 20 내지 30면적% 범위로 차지하게 되도록 고정된 것을 특징으로 하는 연속식 광촉매 반응기를 제공한다.

이하에서 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명의 광촉매 조성물은 바인더로서의 실란화합물 1 내지 15중량%와, 광촉매로서의 TiO_2 0.5 내지 9중량% 및 나머지 용매로 구성된다. 상기 실란화합물의 바람직한 예로는 테트라에틸오르소실리케이트(tetra etyl ortho silicate), 테트라메틸오르소실리케이트(tetra methyl ortho silicate), 테트라메틸실란(tetra methyl silane) 및 테트라프로필오르소실리케이트(tetra propyl ortho silicate)로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니고 본 발명의 목적에 부합하는 것이면 모두 사용가능하다는 것을 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면

알 수 있을 것이다. 상기 실란화합물은 전체 조성물의 총중량을 기준으로 1 내지 15중량% 범위로 첨가된다. 상기 실란화합물의 첨가량이 전체 조성물의 총중량을 기준으로 1중량% 미만이면 바인더로서의 역할을 제대로 할 수 없고, 반면 15중량%를 초과하는 경우에는 첨가량만큼의 효과가 없고 오히려 광촉매의 효율, 즉 광반응 효율이 저하되기 때문이다.

상기 티타니아는 광촉매로서 역할을 수행한다. 티타니아가 광촉매로서 작용하는 사실은 상당히 오래전에 알려져 있으며, 전술한 바와 같이 여러 분야에서 사용되고 있다. 본 발명자들은 상기 티타니아가 기재에 고정화될 때 이론적인 광촉매 효율이 얻어질 수 없음을 알고, 상기 티타니아의 광촉매 효율을 극대화하기 위한 연구를 수행하던 중 바인더로서의 실란화합물과 티타니아의 농도 및 TiO_2 /실란화합물 중량비에 따라 광촉매 활성도가 달라지는 것을 알고 본 발명을 안출하기에 이른 것이다. 상기 티타니아는 전체 광촉매 조성물의 총중량을 기준으로 0.5 내지 9중량% 범위의 것이 바람직하다. 상기 티타니아의 첨가량이 0.5중량% 미만인 경우에는 광촉매로서의 효과가 미미하고, 반면 9중량%를 초과하는 경우에는 오히려 광촉매 효율이 떨어지기 때문이다. 또한, 상기 티타니아는 아나타제 또는 루타일 구조인 것이 바람직하다. 상기 외의 구조를 갖는 티타니아는 광촉매 효율이 저하되기 때문이다.

본 발명의 광촉매 조성물은 상기 실란화합물과 티타니아 외에 나머지 용매를 포함한다. 상기 용매의 바람직한 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로필알콜로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 광촉매 조성물은 TiO_2 /실란화합물 중량비가 0.6 내지 0.8인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.65 내지 0.7 범위인 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 0.67(2/3)인 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, 본 발명자는 바인더로서의 실란화합물과 광촉매로서의 티타니아가 소정의 비율로 조합되는 경우에 광촉매의 효율이 상승하고 그 외의 비율에서는 효율이 저하되는 것을 발견하였다. 그 정확한 이유는 알 수 없지만, 본 발명자들은 기재의 표면에 고정되는 바인더와 티타니아의 구조가 도 5c에 나타난 바와 같은 구조를 가지는 것이 가장 효과적인 광촉매 효율을 나타내는 것이라고 결론지었다.

상기 조성물은 다음과 같이 제조될 수 있다. 상기 실란화합물은 일반적으로 알킬화된 형태로 존재하다가 가수분해를 통해 실란의 형태로 존재하게 된다. 상기 실란 용액에 분상의 티타니아를 첨가하여 제조된다.

본 발명의 또 다른 측면은 전술한 바와 같은 광촉매 조성물을 고정하는 방법을 제공한다. 본 발명의 광촉매 고정방법은 i) 바인더로서의 실란화합물 및 광촉매로서의 티타니아를 TiO_2 /실란화합물 중량비가 0.6 내지 0.8 범위가 되도록 용매에 첨가하고 혼합하여 광촉매 조성물을 제조하는 단계; ii)소정의 기재상에 상기 광촉매 조성물을 코팅하는 단계 및; iii)상기 기재를 300 내지 600℃의 온도에서 열처리하는 단계를 포함한다. 전술한 바와 같이, 바인더로서의 실란화합물과 티타니아를 TiO_2 /실란화합물 중량비가 0.6 내지 0.8 범위가 되도록 용매에 첨가하고 혼합하여 광촉매 조성물을 제조한 후, 소정의 기재에 상기 광촉매 조성물을 코팅하게 된다. 상기 코팅은 특별히 제한되는 것은 아니며, 자기조립 등의 방법으로 수행될 수 있다. 특히, 간단하게 기재를 상기 광촉매 조성물 용액에 침지하는 것으로 코팅이 수행될 수 있다. 상기 코팅 후, 기재를 300 내지 600℃의 온도에서 열처리하게 된다. 상기 열처리를 거치면서 코팅된 광촉매 조성물이 소성이 되어 일정한 분자배열구조를 가지고 기재상에 고정된다.

상기 기재는 상기 열처리에 의해 변형되거나 열분해 등의 열적불안정성만 보이지 않는 재질이면 되고, 특별히 제한되지는 않는다. 본 발명의 일실시예에서는 유리재질의 기재가 사용되었으나, 본 발명의 상기 기재의 재질이 상기 유리로만 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 알 수 있을 것이다.

본 발명의 또 다른 측면은 상기 광촉매 조성물을 고정시킨 기재를 적용하여 광촉매반응을 수행할 수 있는 연속식 광촉매 반응기를 제공한다. 본 발명에 따른 연속식 광촉매 반응기 실시예는 휘발성 유기화합물을 소정의 유속을 유지하며 흘려보내기 위한 가스주입장치(111)와, 내부에는 바인더로서의 실란화합물 및 광촉매로서의 티타니아를 TiO_2 /실란화합물 중량비가 0.6 내지 0.8 범위가 되도록 혼합한 광촉매 조성물을 표면상에 고정한 막대 형상의 기재(13)를 하나 이상 수용하고, 소정 영역의 파장대의 빛을 통과시킬 수 있는 재질이고, 가스도입부(11)에서 가스방출구(14)로 유체의 흐름이 이루어질 수 있도록 양측면 이 통해있는 파이프 형상이되 상기 가스도입부보다 가스방출구의 단면적이 더 작고, 상기 도입부(11)는 상기 가스주입장치(111)와 연결되어 있는 하나 이상의 반응관(112)과, 상기 반응관의 외부에 위치하여 광반응을 유도할 수 있는 광원(210)과, 상기 광원의 조도를 측정할 수 있는 조도계(211)와, 반응기의 온도를 측정할 수 있는 온도계(214) 및; 상기 조도계 및 온도계에서 측정된 조도 및 온도를 실시간으로 받아들여 상기 광원의 조도를 피드백 조절하고 반응기의 온도를 제어할 수 있는 제어기(220)를 포함한다.

이하에서는 본 발명의 바람직한 태양인 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

실시예 1(광촉매 조성물 제조)

우선 분말상의 티타니아를 기재에 고정시키기 위하여 Si계열 바인더를 제조하였다. 본 실시예에서는 실란화합물로서 테트라에틸 오르소-실리케이트(Tetraethyl ortho-silicate, TEOS, 99.999%, Aldrich, USA)를 사용하였다. 상기 TEOS와 증류수를 10:100 중량비로 혼합한 후 질산을 첨가하여 pH를 3이하로 맞춘 후 약 5시간 이상 교반하였다. 상기 실란화합물과 증류수는 Si 바인더 전구체와 상기 전구체를 용해하기 위한 용매로 사용되었으며, 질산(nitric acid, 60%, Yakuri Pure Chemical, Japan)은 혼합물의 가수분해 촉매로 사용되었다. 즉, 첨가된 질산에서 발생된 수소 양이온은 TEOS의 -OR기와 반응하여 ROH 기로 떨어져 나옴과 동시에 TEOS에서 -OR기가 빠져 나간 빈자리는 첨가된 물에 의하여 -OH기로 채워진다. 그 다음, 상기 실란용액과 분상의 티타니아(상품명 P-25, 독일 Degussa 제품)를 혼합한 후 에탄올(99.9%, Ethanol, Carlo Erba, France)을 첨가하여 용액의 양이 100ml이 되도록 하고, 3시간동안 교반하여 광촉매 조성물의 모 용액을 제조하였다. 상기 모 용액은 필요에 따라 용질인 실란용액과 티타니아를 더 넣거나 용매인 에탄올을 더 첨가하여 하기에서 보는 바와 같이 원하는 농도로 제조할 수 있다.

상기 P-25는 일반적으로 광촉매의 광활성을 평가하는데 있어 기준 물질로 많이 사용되는 상업용 촉매로서 본 연구에서는 제조 차이에 따른 티타니아의 광활성 차이를 배제하고자 P-25를 사용하였다. P-25는 순수한 티타니아로 구성되어 있으며, 아나타제와 루타일의 비는 약 7:3 이다.

실시예 2(유리기재에의 광촉매 고정방법)

상기 실시예 1에서 제조한 광촉매 조성물을 하기와 같이 유리기재에 고정하였다. 특히, 본 실시예 2에서는 실란화합물의 양을 전체용액의 1.5중량%로 고정하고 티타니아의 양을 각각 1, 2, 3 및 4중량%로 하여 제조한 광촉매 조성물을 기재에 고정시켜 보았다. 파이렉스 재질의 막대(길이 13cm, 지름 2mm)를 상기와 같이 제조한 광촉매 조성물(용액)에 침지하는 방법으로 코팅을 수행하였다. 이때의 침지(dipping) 속도는 6cm/min 로 고정 하였다. 그 다음, 광촉매 조성물이 코팅된 상기 기재를 전기로에 넣고 450℃에서 1 시간 동안 소성하였다.

실시예 3(티타니아의 농도변화에 따른 광촉매 효과 실험)

상기 실시예 2에서 제조한 광촉매가 고정된 기재를 본 발명의 연속식 광촉매 반응기에 장착하여 광촉매 효과, 즉 VOC의 광분해를 수행하였다. 도 1a 및 b는 각각 본 발명에 따른 연속적 광촉매 반응기의 반응관의 일실시예의 개략단면도 및 상기 반응관을 포함한 본 발명에 따른 연속식 광촉매 반응기를 포함하는 반응시스템의 일실시예의 개략적인 구조를 설명하기 위한 시스템의 개략도이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 촉매의 효과적인 활성 비교를 위해 도 1은 배치 및 연속형 반응이 모두 가능하도록 만들어졌으며, 원통형 반응기를 사용하였으며 재질은 퀴츠(quartz)를 사용하여 만들어 UV-A 및 UV-C 램프(lamp)의 사용이 가능하게 하였다. 하지만 활성 측정에는 UV-A 램프를 사용하였으므로 파이렉스 반응기만을 사용하였다. UV-A 램프를 광반응에 사용한다는 점은 가시광선에 가까운 빛을 사용해 효율 및 실용성에 관한 연구가 가능하게 되는 점 외에도 반응기의 제작 단가를 낮출 수 있어 경제적인 반응기의 제작이 가능하게 된다. 반응기(12)는 길이는 15.5cm이고 지름은 1 인치(inch)의 크기로 제작하였고 내부는 약 80cm²의 부피를 갖게 설계하였다. 1인치(inch)의 구멍이 뚫려있는 쪽(11)으로는 코팅된 촉매를 반응기 내부에 설치하였으며 반대쪽(14)은 1/4 인치(inch)의 크기로 제작하여 GC 용 셉텀(septum)(16)을 장착해 가스 타이트 실린지(gas tight syringe)를 사용해 농도의 분석이 가능하게 하였다. 양쪽은 ultra torr(15)로 막아 누설(leaking)을 방지하여 실험에 사용하였다. 반응기 내부에는 길이 13cm, 지름 2mm의 유리봉 6 개에 티타니아 촉매를 코팅하여 스테인레스(stainless) 지지대를 사용하여 반응기 내부에 고정시켰으며, 반응기의 위쪽에서 15W, UV-A 램프의 빛이 균일하게 조사되도록 하였다. 또한 연속적으로 반응을 실시할 경우, 반응 시스템의 구성은 반응물인 VOC 주입 부분과 광반응을 위한 광반응기 부분, 그리고 반응한 후의 생성물의 분석을 위한 GC(Gas chromatograph, HP 5890 Series II (FID), Column : Capillary column(HP-1))분석 부분으로 구성하였다. 미량의 벤젠을 일정하게 주입하기 위하여 실린지(syringe)를 사용하였으며, 액상으로 주입된 벤젠을 기상조건으로 변환하기 위하여 벤젠 주입 부분(130)을 약 80℃로 가열하였다. 광반응을 위한 광 반응기 부분은 광량을 조절할 수 있도록 램프의 개수를 1~4개로 조절할 수 있도록 하였으며, 반응후의 생성물은 온라인(on-line)으로 GC(310)에 연결하여 분석하였다. 이하, 하기 실시예 및 비교예에서도 고정되는 광촉매 조성물의 조성변화만 있을 뿐, 동일한 고정방법을 이용하여 광촉매가 고정된 기재를 적용한 상기 연속식 광촉매 반응기를 이용하여 광활성을 측정하였다.

바인더의 양이 1.5중량% 이상일 경우에 티타니아가 기질위에 안정하게 고정되어 있는 것을 확인하였으므로, 티타니아가 안정하게 고정된 바인더 농도인 1.5중량%에서 티타니아의 양을 늘려가며 광촉매 성능 평가를 실시하였다. 그 결과, P-25 (Degussa)가 1중량% 일 때는 반응 개시 후 60분에 전환율이 약 30%에 도달하는 것을 관찰하였는데 그러나 티타니아의

양이 3중량% 이상일 경우에는 벤젠의 전환율이 반응 개시 후 60분에 약 50% 이상에 도달하는 것을 볼 수 있다. 이것은 코팅 용액, 즉 광촉매 조성물 중 티타니아의 양이 3중량% 이상 되어야만 광활성을 발휘할 만큼의 TiO_2 powder가 기질 위에 고정되기 때문인 것으로 판단된다. 하기 표 1에 그 결과를 정리하였다.

[표 1] 바인더 1.5 비율 고정 - 촉매량 변화에 따른 벤젠분해 성능

실란바인더(중량%)	TiO_2 (중량%)	60분 후 벤젠 제거 성능
1.5	1.0	33
1.5	2.0	36
1.5	3.0	52
1.5	4.0	65

실시예 4(바인더의 농도변화에 따른 광촉매 효과 실험)

실시예 3에서 나타난 결과는 티타니아의 VOC 광분해 효율이 기질위에 고정되는 티타니아의 양이 많을수록 증가하는 것으로 판단되기 때문에 보다 많은 양의 티타니아를 기질위에 고정시키고자 티타니아를 4.0 중량%로 고정하고 바인더를 점차 증가시킨 경우의 벤젠에 대한 광분해 성능 평가를 실시하였다. 그 결과를 하기 표 2에 제시하였다. 고정화 방법은 실시예 2와 동일하다. 그 결과, 바인더가 비교적 많은 양에서 고정되었을 경우에는 티타니아의 양이 증가함에 따라 광분해 활성이 선형적으로 증가하지 않음이 관찰되었다. 바인더가 6.0 중량%이고 티타니아가 4.0 중량% 일 때 전환율은 약 90%의 높은 활성을 보였다.

[표 2] 4.0중량% 광촉매/다양한 Si 바인더 비에 놓인 벤젠 분해 성능

실란 바인더(중량%)	TiO_2 (중량%)	60분후의 벤젠분해 성능
1.5	4.0	60
3.0	4.0	40
4.5	4.0	35
6.0	4.0	90

도 3 및 도 4는 각각 바인더의 함량을 1.5중량%로 고정하고 티타니아의 함량을 변화시킨 본 발명의 광촉매 조성물이 유리 기재상에 고정화 된 상태의 XRD 그래프 및 티타니아의 함량을 3중량%로 고정하고 바인더의 함량을 변화시킨 본 발명의 광촉매 조성물이 유리기재상에 고정화 된 상태의 XRD 그래프이다. 일반적인 Degussa P-25 티타니아의 특성 피크를 나타내고 있음을 관찰할 수 있었으며, 아나타제와 루타일의 비도 본 실험의 티타니아 물질로서 사용된 P-25와 유사한 7:3의 비율을 가지고 있음을 보이고 있다. 이것으로 미루어보아 바인더에 의해 티타니아가 고정화 될 때 티타니아의 결정구조에는 큰 변화없이 순수한 티타니아가 기질위에 성공적으로 고정되었다고 판단된다. 각 샘플에 대한 XRD 데이터를 살펴보면, Si 바인더가 1.5중량%로 고정되고 티타니아가 증가할 경우와 Si 바인더와 티타니아가 증가할 경우 티타니아의 결정 피크들의 세기가 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 앞의 두 가지 종류의 샘플(sample) 모두 기질위에 존재하는 티타니아의 양이 점차 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 티타니아의 양을 3중량%로 고정하고 바인더의 양을 증가시켰을 경우에는 전체적인 피크의 세기가 감소하는 경향을 보이고 있는데 이것으로 보아 바인더의 양이 증가할수록 기질위에 고정되는 티타니아의 양이 바인더에 묻혀서 감소하는 것으로 판단된다. 티타니아를 고정할 때 사용되는 바인더는 Si 바인더로서 고정화된 촉매를 소성할 때 SiO_2 형태의 결정을 형성할 것이라고 판단되었다.

실시예 5(바인더 및 티타니아의 농도변화에 따른 광촉매 효과 실험)

본 실시예에서는 바인더의 첨가량과 티타니아 첨가량을 동시에 증가시켰을 경우 벤젠분해능을 측정하여 보았다. 그 결과는 표 3와 같다. 첨가되는 바인더의 양이 3~4중량%로 증가될 경우에는 광활성이 오히려 감소하다가 바인더양이 6중량% 일 때 광활성이 급격히 증가하는 것을 관찰 할 수 있다. 이 결과를 살펴보면 기질위에 Si 바인더를 이용해서 티타니아를 고정시켰을 때의 광분해 활성은 티타니아와 Si 바인더가 일정한 비율로 혼합될 때 급격히 향상되는 것으로 판단되는데, EDAX 분석에 의하면 티타니아와 Si 바인더가 일정한 비율로 혼합될 때만 티타니아의 고정화 효율이 좋아지는 것으로 사료된다. 이와 같이 티타니아와 Si 바인더의 일정한 혼합 비율에 의해 최적의 티타니아 고정화 효율이 나타나고, 이로 인한

기질 위에서 티타니아 농도 증가가 티타니아의 광분해 활성증진에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 즉, 가장 높은 활성을 보였던 티타니아와 Si 바인더의 비율을 계산한 결과, TiO_2 /실란화합물 중량비가 0.67의 비율로 존재할 때 가장 높은 활성을 보임을 확인하였다.

[표 3] 바인더/광촉매 비의 동시 변화에 따른 벤젠분해 성능

실란 바인더(중량%)	TiO_2 (중량%)	60분 후 벤젠분해성능
1.5	1.0	33
3.0	2.0	80
4.5	3.0	90
6.0	4.0	84
7.5	5.0	85
9.0	6.0	32

실시에 6(바인더 및 티타니아의 농도변화에 따른 광촉매 효과 실험)

상기 실시예에서와 같이, 본 발명의 광촉매 조성물에 따른 실시예 중 TiO_2 /실란화합물 중량비가 0.67 일때 가장 좋은 광활성을 나타내는 것을 확인하고, TiO_2 /실란화합물 중량비를 0.67로 고정한 상태에서 기질위에 고정화되는 티타니아의 양을 증가시키하고자 각각의 첨가량을 증가시켜 벤젠의 광분해 성능을 관찰한 후 그 결과를 표 4에 나타내었다. 첨가되는 티타니아와 Si 바인더가 증가할수록 광활성은 증가하여 티타니아가 7.5중량%이고 Si 바인더가 5중량%일때 반응 후 10분에 전환율 80%에 도달하는 최고 활성을 나타내고 있다. 그러나 티타니아가 9중량%로 증가하고 Si 바인더가 6중량%로 증가하면, 전환율은 급격히 감소하여 광활성이 사라지는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과에서부터 TiO_2 /실란화합물 중량비가 0.67의 비율로 혼합되더라도 광활성을 증진하는데 있어서 최적의 첨가량이 존재 한다는 것을 알 수 있었다. EDAX 분석에 의하면 각각의 첨가량이 늘어날수록 기질 표면위에서의 Ti 농도가 급격히 증가하고, 티타니아가 6중량% 이고 Si 바인더가 9중량%일 때 Ti 농도가 약 29%로 최고 수치를 나타내었다. 따라서 EDAX 결과와 광활성 결과를 비교해보면, 기질 표면에서의 Ti 농도의 증가와 광활성의 증가관계는 선형적이지 않음을 알 수 있다. 기질 표면에서 Ti의 농도가 약 25%일 때에 가장 좋은 활성을 보이며, Ti의 농도가 29%로 증가 하게 되면 활성은 오히려 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 경향은 바인더가 고정되고, 티타니아가 증가하는 경우와 그 반대의 경우에서도 찾아볼 수 있다. 전자의 경우 EDAX 분석에서 가장 많은 양의 Ti 농도는 약 18%이고, 후자의 경우는 약11%이다. 그러나 두개의 벤젠에 대한 광활성을 비교해보면 기질 표면에서의 Ti 농도가 약 11%인 경우가 우수한 광활성을 보이고 있다. 이러한 결과는 광활성을 증진하는 요인이 기질위에 존재하는 티타니아 양 이외에도 바인더로 첨가되는 Si에 의한 기질표면위에서의 SiO_2 양에 의해 좌우됨을 의미한다.

[표 4] 최적 TiO_2 /실란화합물 중량비에서 반응기에 충전된 코팅량 변화에 따른 벤젠 제거

P-25/실란 바인더(중량%)=0.67	60분후 벤젠분해성능(%)
1.0g	28
2.0g	45
3.0g	88
4.0g	68
5.0g	86
6.0g	26

결국, Si 바인더가 티타니아를 고정화시킬 때 예상 모델 형태는 도 5의 (a)와 같은 일반적인 형태의 model-1로 생각할 수 있다.그러나 EDAX분석 결과에 의하면 기질위에 티타니아가 Si 보다 적은 양이 존재하므로 이와 같은 1:1 형태의 model은 타당성이 없는 것으로 생각된다. 그러므로 Si 바인더의 메카니즘(mechanism)은 model-2나, model-3의 형태로 작용한다고 생각할 수 있다. 이와 같은 모델(model)들은 티타니아와 실란 중량의 비가 1:1.5(0.67)일 때 상호간의 작용으로 가장 안정한 형태의 결합을 형성하여 고정되는 것으로 사료된다. 또한, 티타니아와 실란 중량비의 비율을 0.67로 고정시킨 상태에서 각각의 첨가량을 늘렸을 경우, 기질위에서의 Ti 농도가 약 25%일 때 가장 좋은 광활성을 보이는데 이는 기질 표면에서 티타니아와 실란 중량비가 1.0:4.0로 존재할 경우 광활성을 증진시키는 가장 적절한 Si 첨가 양임을 보여준다.

도 5는 본 발명의 핵심인 최적의 벤젠 분해능을 가지는 광촉매와 실란 바인더 사이의 고정화된 모델을 나타낸 도이다. 도 5a, b 및 c는 본 발명에서 광촉매가 기재상에 고정된 모델을 나타낸 구조도이다. 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 광촉매 조성물을 기재에 고정하게 되면 도 5c의 구조로 되는 것이 광촉매의 효율이 가장 우수할 것으로 판단된다.

비교예 1(수열법에 의한 티타니아 고정방법)

비교예 1에서는 티타니아의 박막 필름을 제조하고자 수열합성법을 이용하여 티타니아 용액을 제조하였다. 제조 방법은 일반적인 수열법을 따랐다. 제조된 TiO_2 콜로이드(전체 용액의 10 중량%) 용액은 선택된 유리봉 기질에 딥(dip) 코팅 방법으로 코팅하였다. 이때 코팅횟수를 1회에서 3회까지 조절하여 코팅두께에 따른 벤젠의 분해 성능차이를 관찰하고자 하였다. 그 결과는 표 5에 나타내었다. 우선 1회 코팅 시 그 활성을 살펴보면 박막으로 코팅된 티타니아의 벤젠 광분해 활성은 60분 후 약 30%의 전환율을 보이고 있으며, 특이한 점은 코팅횟수를 증가시켜 박막의 두께를 증가시킬 경우에 벤젠 제거 활성에는 큰 영향이 없는 것으로 관찰되었다. 이렇게 광활성이 낮은 이유로는 박막으로 코팅된 티타니아의 경우, 지지체 표면에 존재하는 Ti의 농도가 매우 작기 때문에 실질적인 광촉매의 활성점 역할을 하는 전자와 정공 쌍의 농도가 매우 작아지고, 그로 인해 VOC와 같은 난분해성 물질을 분해하는 것에는 한계가 있기 때문인 것으로 사료된다. 결국 광촉매의 활성은 표면에 존재하는 티타니아 광촉매의 농도에 크게 의존하는 것으로 판단되며, 내부에 존재하는 티타니아의 농도는 외부에 존재하는 티타니아의 빛 산란 효과 때문에 광의 도달 정도가 미약하므로 광활성에 거의 영향을 주지 못하는 것으로 사료된다. 즉, 비교예 1에서 박막상으로 코팅된 티타니아의 벤젠분해 효율은 실질적인 광활성을 나타내는 Ti의 농도가 너무 작아 그 활성이 매우 낮은 것으로 사료된다. 따라서 실용적인 VOC의 제거 공정에 광촉매를 적용하기 위해서는 고농도의 티타니아 존재도를 유지해야 될 것으로 생각된다. 따라서 본 발명은 고농도 티타니아를 기질위에 유지시키기 위하여 티타니아 분말(powder)을 바인더를 이용하여 직접 지지체에 고정화시키는 방법을 고려했다.

[표 5] 수열법에 의해 제조된 티타니아 박막에서의 벤젠분해 성능

촉매	코팅횟수	1회	1회	1회	1회	3회	3회	3회	3회
	열처리 (°C)	-	350	450	500	-	350	450	500
벤젠전환율(%)		42	30	37	25	42	31	38	20

발명의 효과

이상에서 살펴본 것과 같이, 본 발명은 분말 형태의 티타니아를 실란 바인더를 이용하여 기질에 다량, 안정적으로 고정시킴으로써 난분해성 물질의 광분해에 매우 효과적인 광촉매 조성물, 그 고정방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 광촉매 반응을 효율적으로 수행할 수 있는 연속식 광촉매 반응기를 제공한다.

앞에서 설명되고, 도면에 도시된 본 발명의 일실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1a 및 b는 각각 본 발명에 따른 연속적 광촉매 반응기의 반응관의 일실예의 개략단면도 및 상기 반응관을 포함한 본 발명에 따른 연속식 광촉매 반응기를 포함하는 반응시스템의 일실예의 개략적인 구조를 설명하기 위한 시스템의 개략도

도 2a 및 b는 각각 본 발명의 광촉매 조성물의 제조방법 및 상기 광촉매 조성물 중 바인더가 기재상에 고정되는 현상을 설명하기 위한 설명도

도 3은 바인더의 함량을 1.5중량%로 고정하고 티타니아의 함량을 변화시킨 본 발명의 광촉매 조성물이 유리기재상에 고정화 된 상태의 XRD 그래프

도 4는 티타니아의 함량을 3중량%로 고정하고 바인더의 함량을 변화시킨 본 발명의 광촉매 조성물이 유리기재상에 고정화 된 상태의 XRD 그래프

도 5a, b 및 c는 본 발명에서 광촉매가 기재 상에 고정된 모델을 나타낸 구조도

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

11: 가스도입부 12: 반응기

13: 유리기재상에 코팅된 촉매 14: 가스방출구

15: 울트라토르(Ultra torr) 16: GC용 Septum

110: 질소공급용기 111: 유기물질주입장치

112: 수증기주입장치 120: 유량제어장치

130: 증발장치 140: 혼합용기

210: UV광원 211: 조도측정계

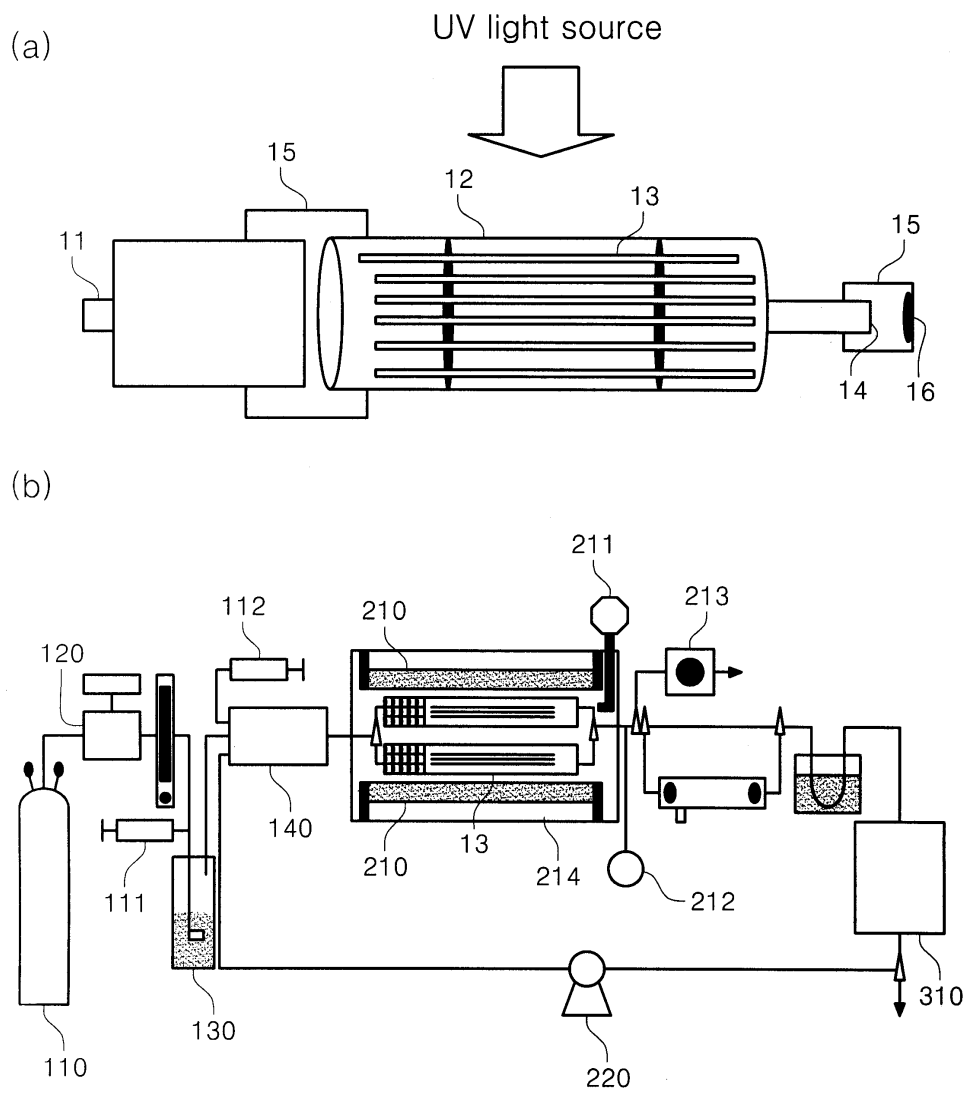
212: 압력계 213: 유량측정기

214: 온도계 220: 제어기

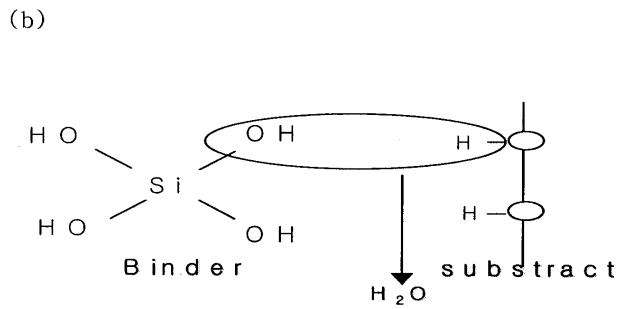
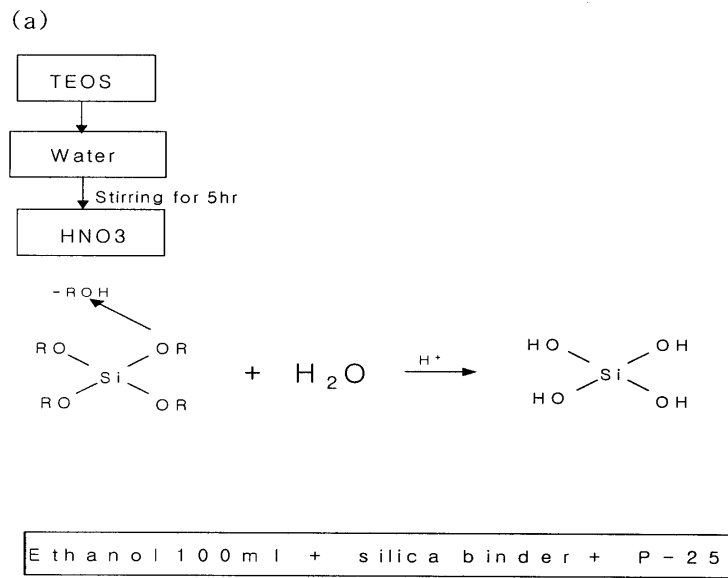
310: GC(Gas Chromatography)

도면

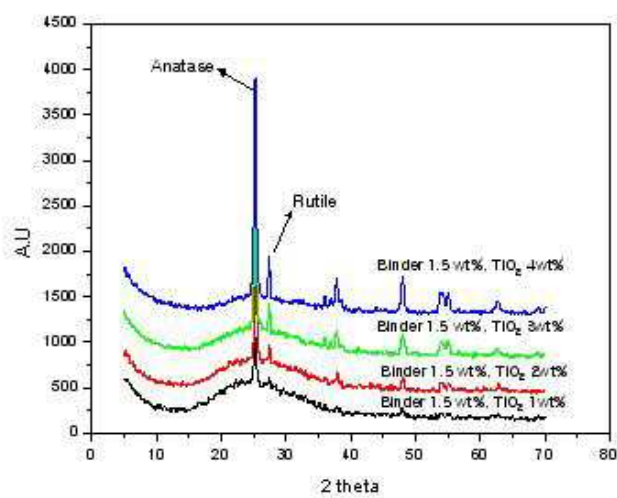
도면1



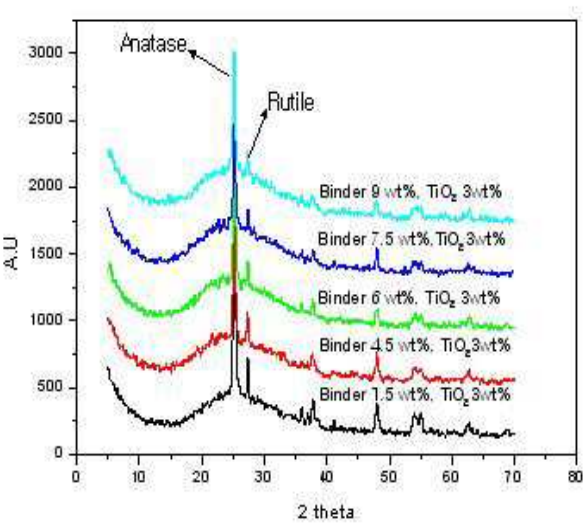
도면2



도면3



도면4



도면5

