

## 기체상에서의 오존(O<sub>3</sub>)과 삼산화황(SO<sub>3</sub>)의 반응연구

權 永 權

연세대학교 보건과학대학 환경과학과

(1991. 12. 10 접수)

### The Kinetic Study of Ozone(O<sub>3</sub>) with Sulfur Trioxide(SO<sub>3</sub>) in the Gas Phase

Young Sik Kwon

Department of Environmental Science, Yonsei University, Seoul 222-701, Korea

(Received December 10, 1991)

**요 약.** 기체상에서의 오존(0.5 torr)과 삼산화황간의 반응속도를 연구하였다. 69~150°C 온도영역에서, 삼산화황은 6~12 torr의 압력 범위에서 반응시켰다. 오존과 삼산화황의 반응속도는 CO<sub>2</sub>가 단독으로 존재하고 있을 때의 오존의 반응속도보다 더욱 빨리 진행되었다. 오존과 삼산화황의 분자 반응에 대한 명백한 증거는 발견되지 않았고 빠른 반응속도는 O<sub>3</sub>+HX → OH+O<sub>2</sub>+X로 시작되는 연쇄반응을 일으키게 하는 SO<sub>3</sub> 반응물에 포함된 불순물(HX) 때문인 것 같고 또한 삼산화황은 더 큰 충돌직경을 가지고 있어 그것이 오존의 열적분해를 더욱 더 빠르게 하는 이유인 것으로 사료된다. 제안된 오존과 삼산화황의 실험속도식;  $[-d(O_3)/dt]=k_a(SO_3)(O_3)+k_b(O_3)^{3/2}$  과 반응속도 상수;  $k_a(M^{-1}s^{-1})=(1.55 \pm 0.67) \times 10^5 e^{-(9.27 \pm 0.43)kcal/RT}$  을 얻었다.

**ABSTRACT.** The kinetics of the gas phase reaction of ozone (~0.5 torr) with sulfur trioxide was investigated in the range of 6~12 torr pressure at 69~150°C. The reaction rate of ozone with sulfur trioxide was faster than the reaction rate of O<sub>3</sub> in the presence of CO<sub>2</sub> alone. No evidence for a molecular reaction of O<sub>3</sub> with SO<sub>3</sub> was found and the faster rate is probably due to impurity (HX) from the SO<sub>3</sub> reactant which gives rise to a chain reaction initiated by O<sub>3</sub>+HX → OH+O<sub>2</sub>+X and also SO<sub>3</sub> has a larger collision diameter, which may be attributed to the O<sub>3</sub> thermal decomposition more feasibly. The proposed experimental law  $[-d(O_3)/dt]=k_a(SO_3)(O_3)+k_b(O_3)^{3/2}$  gives a rate constant  $k_a(M^{-1}s^{-1})=(1.55 \pm 0.67) \times 10^5 e^{-(9.27 \pm 0.43)kcal/RT}$ .

#### 서 론

오존은 대기중에서 반응성이 큰 기체이며 여러 영역의 파장에서 빛을 흡수하나 주된 흡수는 250 nm에서 최대흡수를 일으키며, 불활성 기체와의 반응에서 속도식은 다음과 같다.

$$(O_3) = (O_3)_0 e^{-kt}$$

여기서  $k$ 는 1차속도상수이고,  $(O_3)_0$ 는 오존의 초기 농도이다.

기체 분자의 삼산화황의 기하학적 모형은 D<sub>3h</sub>의 평면구조로서 쌍극자 능력이 없으며 25°C에서의 증기압은 265 torr이며 액화된 SO<sub>2</sub>나 SOCl<sub>2</sub>에 특히

잘 용해되며 물과 아주 빠른 속도로 반응하여 황산을 만든다. 400°C 이상에서 삼산화황은 촉매없이 분해되어진다. 삼산화황은 대단히 반응성이 큰 물질이며 대기중에서 오존과의 반응에 대한 연구는 아직 알려지지 않았지만 본 실험에서 두가지의 반응 mechanism을 밝히고자 한다. 첫째 SO<sub>3</sub>+O<sub>3</sub> → 2O<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>;  $\Delta H^\circ = -10.5 kcal mol^{-1}$ 의 분자반응과 다른 하나는 오존의 열분해반응에서 생성된 발생기 산소(<sup>3</sup>P)와 SO<sub>3</sub>의 반응을 생각하고자 한다.

Jacob과 Winkler<sup>1</sup>는 300 °K에서 반응 SO<sub>3</sub>+O(<sup>3</sup>P) → SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>에서 속도상수  $k=3 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$ 과 활성화 에너지,  $E_a=1 kcal mol^{-1}$ 을 얻었으며 Westen-

berg와 deHass<sup>5</sup>는 위 반응이 삼차 반응이며 속도 상수  $k$ 는 압력에 의존하고 Jacob과 Winkler가 얻은 값보다 4배 가량 큰 값을 얻었다고 보고하였다. 더욱이 Jacob과 Winkler는 삼산화황과 발생기 산소원자와의 반응에서 중간 생성물로서 흰 물질인 SO<sub>3</sub>를 온도 273~293 °K에서 얻었다고 주장하나 Westenberg와 deHass group은 이런 물질이 중간 생성물로 존재함을 강력히 부정하였다. 본 실험은 기상에서 산소와 탄소 기수 분자 존재 여부하에서 오존과 삼산화황 반응이 온도와 압력에 따라 변화하는 mechanism 및 속도 법칙과 속도상수를 구하는데 목적이 있다. 나아가서는 발전소, 공장, 기업체 및 가정에서 연소되는 석탄과 석유에서 발생되는 삼산화황 혹은 화산 폭발로 발생되는 삼산화황을 제거하는 Mechanism에 대한 중요한 정보를 제공하고자 한다.

실 험

본 실험 연구에 필요한 고진공 장치는 Fig. 1<sup>6</sup>과 같이 제작하였으며, 지름 5.6 cm, 길이 22 cm, 부피 0.54 l의 석영으로된 반응용기를 고진공장치에 연결하여 항은 전기로 속에 넣는다. 시료인 SO<sub>3</sub>는 General Division of Allied Corporation으로부터 Sulfan

(삼산화황의 고체화를 방지하기 위하여 B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>를 가하여 만든 용액을 Sulfan이라 함)을 도입하여 다음과 같은 방법으로 정제하여 얻는다.

불순물 ([B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>])이 든 Sulfan으로 부터 순수 SO<sub>3</sub>를 얻기 위해 Sulfan이 든 Break Seal Fig. 2를 다음과 같은 실험 방법으로 고진공장치에서 진공 증류한다.

(i) Sulfan 용액을 건조된 질소가스로 채워진 glove bag 내에서 break seal로 운반함. 이때 각별히 주의할 것은 미량의 수분도 있어서는 안됨.

(ii) 건조된 질소 가스로 채워진 glove bag 내에서 Torch로 break seal의 side arm의 기는 부분을 Seal off 한다.

(iii) Break seal의 윗부분을 고진공장치에 연결 한다.

(iv) 10<sup>-6</sup> mmHg의 고진공을 한 후 기는 모세관 위의 Magnet를 이용하여 모세관을 깨뜨려서 증발된 SO<sub>3</sub> gas를 3회 이상 진공 증류하여 불순물을 제거 시킴으로 거의 순수한 SO<sub>3</sub> gas를 얻었다. 그러나 아주 극히 미량의 불순물인 HX는 완전 제거시킬 수 없었다. 그 이유는 기체상의 SO<sub>3</sub>는 시간이 감에 따라 stopcock의 grease나 manometer의 silicon

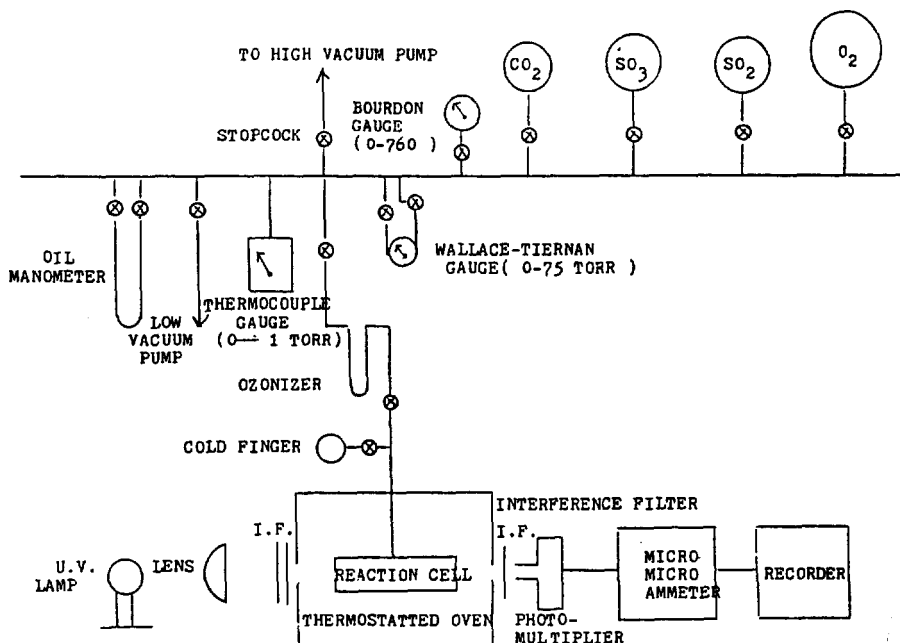


Fig. 1. Schematic diagram of the kinetic apparatus.

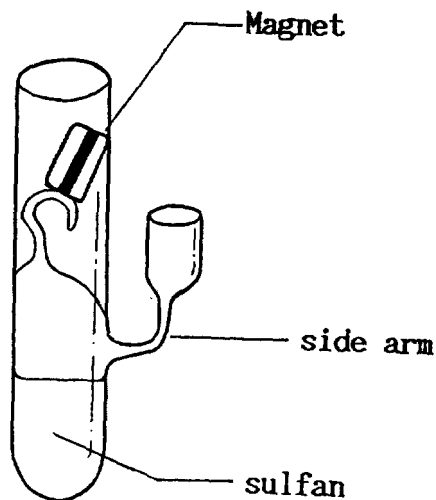


Fig. 2. Break Seal.

oil과 반응하므로 가능한 한 빨리 고진공에서 증류하는데 대단히 애로가 많으며 특히 아주 미량의 수분에 주의하여야 하기 때문이다.

Dry ice로부터 얻어진  $\text{CO}_2$  gas도 Oxygen gas (Matheson Ultra pure; 99.8%)처럼 3회 이상 진공 증류하여 시료로 사용하였으며 실험에 필요한  $\text{SO}_3$  gas의 압력은 Silicon oil manometer(Dow corning 704)로 측정하였으며 실험할 때마다  $\text{SO}_3$ 의 압력은 적어도 오존 압력(0.3~0.6 torr)보다 7배 이상 유지시켰다(즉  $\text{SO}_3$  gas를 과량으로 반응시킴). 오존은 순도 높은 산소(Matheson Ultra pure; 99.8%의 진공 증류한 것)를 자체 제작한 Ozonizer를 통하여  $-196^\circ\text{C}$ 의 온도에서 고전압 방전시켜 만든다. 제조된 오존의 농도는 저압의 수은등(Osrans Hg/3)에서 나오는 자외선 빛을 세개의 interference filter를 사용하여 파장 254 nm의 빛으로 측정할 후 광전자(RCA IP28)에 연결되어 다시 Keithley 610A electrometer에 연결되어 나타나는 current를 측정하여 Beer's 법칙, 즉  $\log(I_0/I_T) = \epsilon LC$ 에 의하여 계산하였다( $I_0$ : 반응용기가 진공 때의 통과한 빛의 세기,  $I_T$ : 반응용기에 오존이 있었을 때 통과한 빛의 세기,  $\epsilon$ : 흡광계수( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), L: 반응용기의 길이(cm)).

Cary 17 Spectrophotometer로 측정된 삼산화황 gas의 spectrum은 Fig. 3과 같으며 파장 254 nm에서는 아주 약하게 흡수대를 보이며  $110^\circ\text{C}$ 에서 측정된 삼산화황의 흡광계수  $3.5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 는

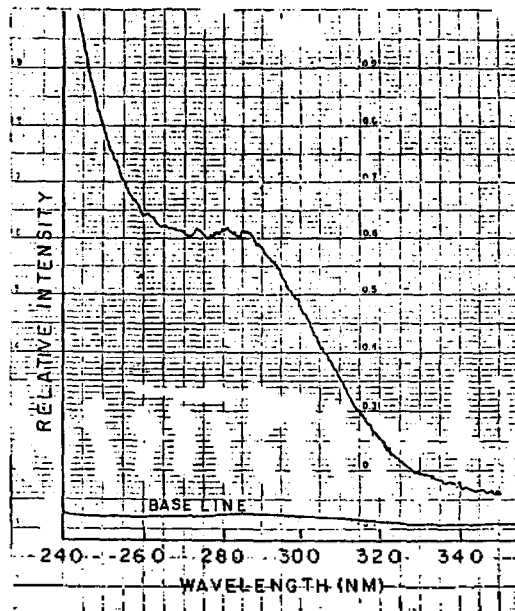


Fig. 3. Electronic absorption spectrum of sulfur trioxide at room temperature (around 22 torr)(Done on the Cary 170 spectrophotometer).

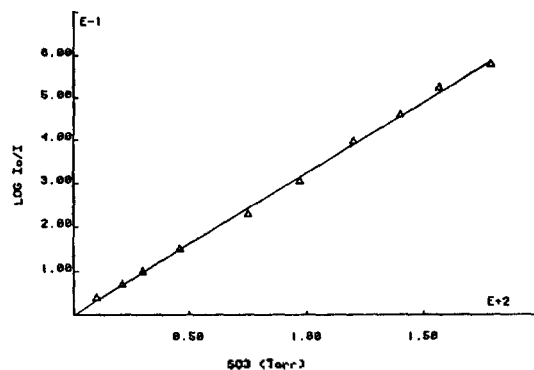
Fig. 4. Beer's plot for  $\text{SO}_3$  at 254 nm ( $110^\circ\text{C}$ ).

Fig. 4로부터 얻었다.

## 결 과

오존과 삼산화황 반응에 대한 Computer Program. Beer's 법칙으로 부터  $\text{O}_3$ 의 농도는 (A)식으로 부터 구하며

$$(\text{O}_3) = \frac{1}{(\epsilon_{\text{O}_3} - \epsilon_{\text{SO}_2})} \left[ \frac{1}{21.9} \log \frac{I_0}{I_T} - \epsilon_{\text{SO}_3} [\text{SO}_3] - \epsilon_{\text{SO}_2} [\text{O}_3]_0 \right] \quad (\text{A})$$

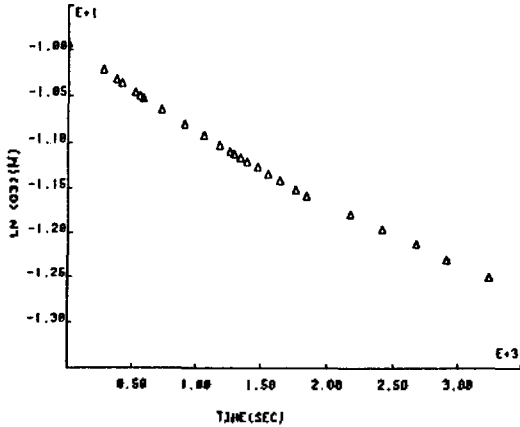


Fig. 5. Typical plot of  $\ln(O_3)$  versus time at  $110^\circ C$  ( $P_{SO_3}=13.2$  torr;  $P_{O_3}=1.15$  torr).

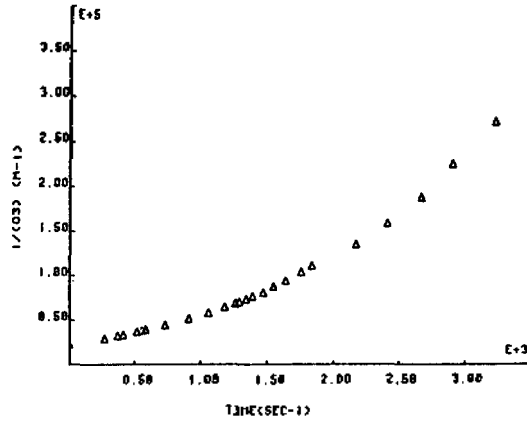


Fig. 6. Typical plot of  $1/(O_3)$  versus time at  $110^\circ C$  ( $P_{SO_3}=13.2$  torr;  $P_{O_3}=1.15$  torr).

여기서  $\epsilon_{O_3}$ 와  $\epsilon_{SO_2}$  및  $\epsilon_{SO_3}$ 는 오존과 아황산 가스 및 삼산화황 가스의 흡광계수,  $I_0$ 와  $I_T$ 는 반응용기가 진공일 때의 통과한 빛의 세기와 반응용기에 오존이 있을 때 통과한 빛의 세기,  $[O_3]_0$ 는  $t=0$ 일 때의 오존의 초기 농도

식 (A)의 오존의 농도계산은 A.P.L Computer Program<sup>7</sup> KWONC에 의하여 산출되어 진다. Computer Subprogram(DiP, EFT, AND, VS, KWONC, PLOT과 LEASTSQUARES) KWONC<sup>8</sup>는 시간에 따른 오존의 농도 및 속도변화와 평균시간을 계산한다. 오존과 삼산화황 반응 연구의 목적은 삼산화황이 직접 오존과 분자반응을 하는지 혹은 오존 자체의 분해에서 생성된 발생기 산소 O(<sup>3</sup>P)와 반응하는지의 mechanism을 연구하는데 의의가 있다. 본 실험에서 오존과 삼산화황 반응속도가 Fig. 5와 6에서처럼 오존농도에 대한 일차식도 혹은 이차식도 아님을 증명하였으므로 오존과 삼산화황의 반응속도를 식 (1)로 표현한다.

$$-\frac{d(O_3)}{dt} = k_1(SO_3)(O_3) + k_2(SO_3)^p(O_3)^m \quad (1)$$

$$= R_1 + R_2$$

여기서  $R_1$ 은 오존농도에 대한 일차 속도항( $O_3 + SO_3$ 의 이분자간의 충돌로만 반응이 일어나는 일차 속도항),  $R_2$ 는 오존농도에 대한  $m$ 차 속도항( $R_1$  반응을 제외한 나머지 전 반응을 표시하는 이차 속도항),  $k_1$ 과  $k_2$ 는 이차 및  $p+m$ 차 속도상수,  $p$ 와  $m$ 는

정수 또는 반정수의 반응차수.

오존과 삼산화황 반응에서 항상 삼산화황의 농도(적어도 오존 농도의 7배 이상)를 과량 사용하였으므로 식 (1)을 다음과 같이 표시한다.

$$-\frac{d(O_3)}{dt} = k_1'(O_3) + k_2'(O_3)^m \quad (2)$$

여기서  $k_1' = k_1(SO_3)$ ,  $k_2' = k_2(SO_3)^p$ 이다.

실험 data로부터  $k_1'$ 과  $k_2'$ 의 정확한 값을 얻기는 대단히 어려우므로 식 (2)를 적분하면 식 (3)과 같다.

$$\frac{1}{n} \ln \left[ \frac{K(O_3)^n / 1 + K(O_3)^n}{K(O_3)_0^n / 1 + K(O_3)_0^n} \right] = -k_1' t + \frac{1}{n} \ln \left[ \frac{K(O_3)_0^n / 1 + K(O_3)_0^n}{K(O_3)^n / 1 + K(O_3)^n} \right] \quad (3)$$

여기서  $K = k_2' / k_1'$ ,  $n = m - 1$ ,  $(O_3)_0$ 와  $(O_3)$ 는 오존의 초기 농도  $t=0$ 일 때와  $t=t$ 일 때의 오존의 농도이다.  $K$ 와  $k_1'$ 이 얻어지면  $k_2'$ 를 얻을 수 있다. 식 (3)에서 만일  $m > 1$ 이면 (1) 식의 두번째 항  $R_2$ 가 초기 반응에서 우선적으로 지배하게 되고, 따라서 식 (2)를 정리하면 아래 식과 같다.

$$\ln(\text{rate}) = m \ln(O_3) + \ln k_2'$$

윗 식의 좌변  $\ln(\text{rate})$  vs.  $\ln(O_3)$ 을 도시화 하면  $m$ 값을 찾게 된다. 여기서  $m$ 값은 정수 혹은 반정수를 나타낸다. 만일  $R_1$ 값이  $R_2$ 값에 비하여 무시 못할 경우  $m$ 값은 일차항과 이차항의 혼합으로 나타나거나 또는 일차항과  $m$ 차항의 중간형이다.

임의의 여러가지 값  $K$ 에 대하여 직선식 (3)의

왼쪽항을 시간에 대하여 도시화 하는데 APL Computer Subprogram SEARCH'를 사용하여 계산한다. SEARCH에 의하여 반응  $\text{SO}_3 + \text{O}_3$ 에 대한 변할 수 있는  $K$ 값( $10 \sim 10^9$ )을 얻고 이 값에 해당하는 가장 큰 값의 상관계수에 해당하는 하나의 직선 즉 최소평균 제곱 직선을 얻게 된다.  $k_2' = k_2(\text{SO}_3)^m$ 로부터  $k_2'$ 대 ( $\text{SO}_3$ )를 도시화 하면  $p$ 값을 얻게 된다.

그러므로 오존과 삼산화황가스(과량)반응의 속도식은 식 (4)로 표현된다. ((4)식의 둘째항 3/2차는 나중에 증명됨)

$$-\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = k_a'(\text{O}_3) + k_b'(\text{O}_3)^{3/2} \quad (4)$$

여기서  $k_a' = k_a(\text{SO}_3)$ 이고,  $k_b' = k_b(\text{SO}_3)^p$ 이다.

식 (4)를 적분하면 식 (5)를 얻게 된다.

$$\ln \frac{(\text{O}_3)^{1/2}[1 + K(\text{O}_3)^{1/2}]}{(\text{O}_3)_0^{1/2}[1 + K(\text{O}_3)_0^{1/2}]} = -(k_a'/2)t \quad (5)$$

여기서  $K = k_b'/k_a'(\text{O}_3)_0$ 와  $(\text{O}_3)_0$ 는 각각  $t=0$ 일 때와  $t=t$ 일 때의 오존의 농도이다.

SEARCH'를 사용하여  $K$ 값을 변화시키면서 최대 상관계수를 주는 직선을 얻고, 이 때의  $K$ 값과 이 직선의 기울기로 부터  $k_a'$ 와  $k_b'$ 를 얻는다.

$\text{SO}_3 + \text{O}_3$ 의 반응속도. 오존과 과잉의 삼산화황가스의 반응속도식을 식 (6)과 같이 표시하며

$$-\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = k_a'(\text{O}_3) + k_b'(\text{O}_3)^m = R_1 + R_2 \quad (6)$$

여기서  $k_b' = k_b(\text{SO}_3)$ 이고,  $k_b' = k_b(\text{SO}_3)^p$ 이다.

$R_1$ 과  $R_2$ 는 식 (6)의 각각의 오존농도에 대한 일차 속도항과 오존농도에 대한  $m$ 차 속도항이다. 결과적으로 오존에 대한 전체 반응차수는 (6)에서 1차항과  $m$ 차항의 합으로 되어 있다. 오존의 전체 반응차수를 결정하는 데는 적분형의 식 (3)을 정수  $m=1$ ,  $m=1.5$ 와  $m=2$ 에 대하여 도시화하면 상수  $m=1.5$ 에 대하여 최상의 상관계수 0.999보다 큰 직선을 갖고 나머지 정수  $m=1$  혹은  $m=2$ 에 대하여는 훨씬 낮은 상관계수를 얻었다. Table 1은 온도 69, 90, 110, 130°C 및 150°C 에서 정수  $m=3/2$ 에서 pseudo 일차 반응속도 상수  $k_a'$ 와 상관계수들을 보여주며, Fig. 7 (A~D)는 각 온도에 따른 pseudo 일차 반응속도

상수  $k_a'$ 대 전체압력  $P$ 에 대하여 도시화하였으며 각각의 직선은  $k_a' = k_a(P)$ 의 관계를 나타낸 그림이다. 여기서  $k_a$ 는 각각의 직선의 기울기이며 이차 속도상수이고 전체 압력  $P = \text{O}_3 + 0.96\text{CO}_2 + 0.44\text{O}_2 + \alpha\text{SO}_3$ 로 나타낸다.

과량의  $\text{SO}_3$ 와  $\text{O}_3$ 의 반응에 대한 pseudo 일차 속도 상수  $k_a'$ 는 낮은 압력범위에서  $\text{O}_3$ 와 충돌하는 각 입자들의 특성에 의존한다.  $\text{CO}_2$ 와  $\text{O}_2$ 가 각각  $\text{O}_3$ 와 충돌해서  $\text{O}_3$ 가 분해되는 상대적 효율은 낮은 압력에서는 각각 0.96과 0.42<sup>9</sup>이다. 본 실험에서  $\text{SO}_3$ 가  $\text{O}_3$ 에 대한 충돌 효율  $\alpha$ 를 온도 69, 90, 110, 130°C 및 150°C 에서 각각, 1, 1, 2, 2.2과 2를 발견하였으며 이들 값들은 실험적으로 최적 선형인 Fig. 7(A~D)로부터 얻어진다. 오존 분해에 대한  $\text{SO}_3$ 의 상대적인 효율이 온도에 대하여 변화가 거의 없어야 하나 반대로 위의 온도에 대한  $\alpha$ 의 변화는 아마 sulfan의 불순물과 아직껏 알려져 있지 않은 온도효과로 볼 수 있다. SEARCH program은 전체 반응속도를 오존농도에 대한 일차 속도항과 오존농도에 대한  $m$ 차 속도항으로 나누고 각 속도 항에 해당하는 선형에 아주 적합한 parameter에 맞는 상관계수를 준다. 그러나 원래 삼산화황이 불순물을 갖고 있으므로  $k_b'$ 대 ( $\text{SO}_3$ )의 도시화는 실험값들이 너무 산발적으로 나타나서 정수  $P$ 를 구하기는 불가능하였다. 그러므로 본 실험에서 구한 속도식은 다음과 같다.

$$-\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = k_a(\text{SO}_3)(\text{O}_3) + k_b'(\text{O}_3)^{3/2} = k_a'(\text{O}_3) + k_b'(\text{O}_3)^{3/2} \quad (7)$$

이차 속도 상수  $k_a$ 는 Fig. 7(A~D)에서와 같이  $k_a'$  ( $k_a(\text{SO}_3)$ )대 전체 압력  $P$ 를 도시화하여 상관계수가 좋은 직선들의 기울기로부터 얻는다. Fig. 7로부터 각각 온도에 따른  $k_a$ 값을 계산하면 다음과 같다.

T(K)	423	403	383	364	342
$k_a(M^{-1}s^{-1})$	2.5	1.73	0.768	0.388	0.198

Fig. 8는  $k_a$ 가 온도에 의존함을 보여주는 Arrhenius 식을 도시한 결과 속도상수  $k_a(M^{-1}s^{-1}) = (1.55 \pm 0.67) \times 10^5 e^{-(9.27 \pm 0.43)kcal/RT}$ 의 값을 얻었다.

Table 1. Rate constants and correlation coefficients for the reaction O<sub>3</sub>+SO<sub>3</sub> (All pressures in torr; S: search  $\kappa_s'(s^{-1}) \times 10^{-4}$ ; N: nonsearch  $\kappa_n'(s^{-1}) \times 10^{-4}$ ; CC: correlation coefficient;  $\kappa_a(M^{-1}s^{-1})$ ,  $\alpha=2$  at 150°C,  $\alpha=2.2$  at 130°C,  $\alpha=2$  at 110°C and  $\alpha=1$  at 90 and 69°C)

T(K)	RUN	S	N	CC	P <sub>O<sub>2</sub></sub>	$\alpha P_{SO_3}$	0.96 P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	0.42 P <sub>O<sub>2</sub></sub>	P <sub>T</sub>	k <sub>a</sub>
423	105	5.1		0.9995	0.884	8.757			9.6	1.4
423	109	5.3		0.9990	0.913	8.757			9.671	1.445
423	110	7.05		0.9986	0.91	12.13			13.04	1.426
423	115	9.11		0.9996	0.87	12.34			13.21	1.82
423	118	26.6		0.9998	0.844	7.6	14.5		22.94	3.06
423	119	16.4		0.9999	0.95	12.7	4.61		18.26	2.37
423	120	27		0.9999	0.870	11.1	8.83		20.8	3.424
423	121	35		0.9999	0.897	13.72	16.32		30.94	2.987
423	123	27		0.9991	0.607	11.1		10.92	22.63	3.15
423	124	27		0.9994	0.844	11.61		9.66	22.11	3.22
423	125	22		0.9991	0.844	12.7		6.3	19.84	2.92
423	128	33.6		0.9992	0.923	14.8		12.6	28.32	3.13
423	129	20.6		0.9997	1.27	10.6		6.17	18.04	3.01
423	133	18.2		0.9993	0.818	12.7		3.486	17.00	2.82
423	134	11.2		0.9997	0.844	10.8			11.64	2.54
423	137	22.1		0.9998	0.95	19			19.95	2.92
423	148	6.1		0.9999	0.92	9			9.92	1.622
423	150	7.02		0.9995	0.89	9.6			10.49	1.765
403	65	19		0.9997	0.671	21.77			22.44	1.95
403	67	8.4		0.9999	0.671	8.963			9.63	2.02
403	68	7.567		0.9996	0.4075	10.73			11.14	1.568
403	69	9.33		0.9996	0.3016	12.81			13.11	1.64
403	76	14.4		0.9997	0.6635	21.87			22.54	1.47
403	90	8.29		0.9999	0.88	19.8	9.6		30.28	
403	91	8.13		0.9999	0.804	24.6	10.56		35.964	
403	92	4.67		0.9999	0.824	13.16	12.48		26.464	
403	93	7.5		0.9999	0.827	14.72	17.28		32.83	
403	94	3.4		0.9999	0.769	18.91	12.3		31.98	
383	59		2.92	0.9979	0.623	11.27			11.89	0.586
383	60		2.74	0.9969	0.623	11.27			11.89	0.550
383	70		4.96	0.9998	0.64	17			17.64	0.671
383	71		7.73	0.9963	1.146	26.27			27.42	0.6733
383	72		4.57	0.9989	0.757	16			16.76	0.6513
383	74		3.36	0.9955	0.523	9.7			10.22	0.785
383	85		2.95	0.9974	0.86	10.03			10.89	0.647
383	89		6.7	0.9995	0.788	17.96	10.56		29.31	1.51
383	B		4.37	0.9986	0.757	16			16.76	0.623
383	D		3.02	0.9882	0.523	9.679			10.22	0.705
383	97		2.95	0.9981	0.757	14.81	21.12		36.69	
383	98		2.06	0.9937	0.74	9.79	17.28		27.81	
383	99		5.97	0.9985	0.764	22.83	14.78		38.37	
383	100		1.95	0.9996	0.781	9.41	17.76		27.95	
383	101		2.71	0.9960	0.757	9.6	9.89		20.24	
364	61		1.1	0.9996	0.604	5.175			5.8	0.435
364	62		1.67	0.9954	0.667	10.58			11.24	0.337
364	86		1.6	0.9982	0.75	8.51			9.26	0.392
342	63		0.602	0.9983	0.595	5.779			6.37	0.2015
342	64		1.49	0.9997	0.6185	15.6			16.21	0.196

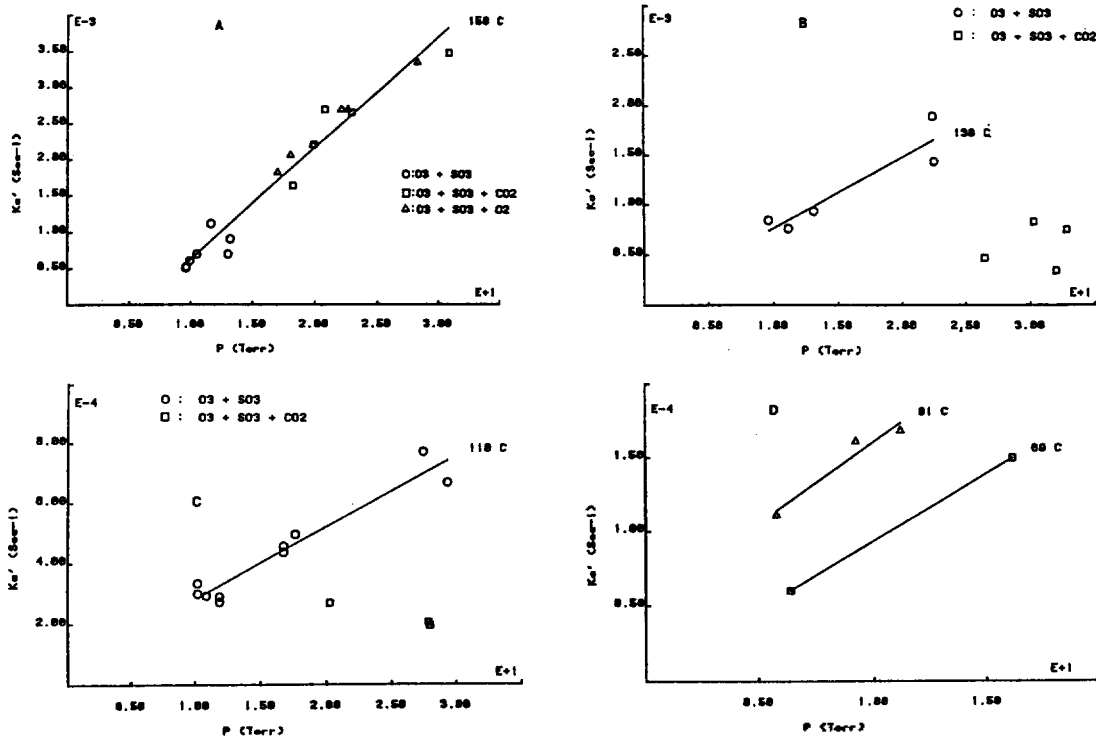


Fig. 7. (A~D) Plot of  $k_a$  versus total pressure  $P$  for the reaction of  $O_3$  with  $SO_3$  at  $69^\circ C$ ,  $90^\circ C$ ,  $110^\circ C$ ,  $130^\circ C$  and  $150^\circ C$ .

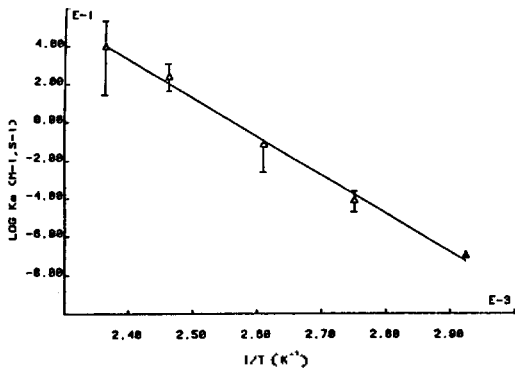


Fig. 8. Arrhenius plot for the reaction  $O_3 + SO_3$ .

고찰

지금까지 기상에서 오존과 삼산화황 반응에 대한 mechanism을 밝힌 바 없으므로 본 실험에서 오존과 삼산화황 반응이 직접 분자 반응을 하는지 아니면 먼저 오존이 분해하여 생긴 발생기 산소가 삼산화황과 반응하는지 여기에 대한 반응 mecha-

nism을 규명하는데 본 논문의 의의가 있으며 본 예비 실험<sup>6</sup>에서  $CO_2$  존재하에서 오존의 분해 반응의 속도상수  $k_1(M^{-1}s^{-1}) = 1.18 \times 10^{11} e^{-20.97 \text{ kcal}/RT}$ 의 값은 일찍이 Johnston's group<sup>9</sup>이 얻은  $k_1(M^{-1}s^{-1}) = 9.9 \times 10^{11} e^{-22.7 \text{ kcal}/RT}$  값과 거의 일치하며 식 (7)에서 삼산화황과 오존 반응의 속도상수  $k_a(M^{-1}s^{-1}) = 1.55 \times 10^5 e^{-9.27 \text{ kcal}/RT}$ 의 값을 얻었다.  $k_1$ 과  $k_a$ 값을 비교하면  $SO_3$  존재하의 오존 반응이  $CO_2$  존재하의 오존 반응속도 보다 훨씬 큰 것을 알 수 있으며 Table 2는 이 반응의 mechanism을 설명하는 단일 단계반응들을 수록하였다. Table 2로부터 중간 생성물인 (O), (OH)와 ( $HO_2$ )의 농도 계산은 정유상태 이론으로 구하여진다. 그러나, 식 (7)은 실험 결과로부터 유도해낸 실험식이다.

식 (7)에서  $k_a$ 는 이차 속도 상수이고  $k_a'$ 는 pseudo 3/2차 속도 상수이다.

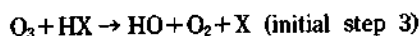
식 (7)의  $k_a'$ 는  $150^\circ C$ 에서 관계식  $k_a' = k_a(P)$ 로부터 가져와진 기체농도  $CO_2$ 나  $O_2$ 에 직선형으로 비례함을 보여주나 활성화 속도는 낮은 온도( $130^\circ C$ ,  $110^\circ C$ ,

Table 2. Mechanism 1: reaction of O<sub>2</sub> with SO<sub>2</sub>

O <sub>2</sub> +M→O <sub>2</sub> +O+M	k <sub>1</sub> ' and k <sub>-1</sub> '
O+O <sub>2</sub> →2O <sub>2</sub>	k <sub>2</sub> '
O <sub>3</sub> +HX→HO+O <sub>2</sub> +X	k <sub>3</sub> '
O <sub>3</sub> +HO→HO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	k <sub>4</sub> '
O <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub> →HO+2O <sub>2</sub>	k <sub>5</sub> '
O+SO <sub>3</sub> +M→SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +M	k <sub>6</sub> '
O+SO <sub>2</sub> +M→SO <sub>3</sub> +M	k <sub>7</sub> '
2OH+M→H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +M	k <sub>8</sub> '

$$\text{Rate law is } -\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = k_6(\text{SO}_3)(\text{O}_2) + k_3'(\text{O}_3)^{3/2}.$$

90°C와 69°C)에서 오히려 증가하는 CO<sub>2</sub> 농도에 비해 오히려 감소함을 나타내었다. Fig. 7(A~D)는 이러한 사실을 보여준다. 고온인 150°C에서 k<sub>6</sub>'에 P에 대한 도시화에서 부의 값인 절편을 보인 이유는 아주 미량으로 존재하는 불순물이 오존과의 반응을 일으킨 것이며(O<sub>3</sub>+HX→HO+O<sub>2</sub>+X)<sup>10</sup> 식 (7)에서 반응속도를 두 개의 항의 합으로 나타내었으며 첫번째 항은 오존 분해반응의 pseudo 일차 속도 상수는 가해준 기체 압력에 비해함을 나타내고 다른 하나는 sulfan에 존재하여 있던 불순물 B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>가 HX의 형태로 고진공 증류 때 SO<sub>3</sub>에 부착되어 반응물로서 연쇄 반응을 일으킨 항이며 기체분자 SO<sub>3</sub>는 산화제이며 또한 오존과 삼산화황과의 분자 반응을 할 수 있는 강한 Lewis acid<sup>11</sup>이다. 그러나 본 실험의 결과(Fig. 7 참고)는 어떤 분자간의 반응도(Table 2 참조) 발견할 수 없으며 뿐만 아니라 단순한 산화 환원(ΔH° = -10.5 kcal/mole)의 분자 반응도 아님을 나타내었다. CO<sub>2</sub>에 비하여 SO<sub>3</sub> 존재하에 O<sub>3</sub>의 빠른 반응은 첫째 Table 2의 mechanism에서처럼 불순물의 연쇄 반응으로 다음과 같이 간주된다.



둘째는 CO<sub>2</sub>에 비하여 SO<sub>3</sub>는 molecular cross section이 크므로 (SO<sub>3</sub>; δ=0.465 nm CO<sub>2</sub>; δ=0.43 nm)<sup>12</sup> O<sub>3</sub>를 분해시키는데 더욱 효과적이다. 속도식 (7)의

둘째항의 pseudo 일차 속도 상수 k<sub>3</sub>'는 sulfan으로부터 완전히 불순물을 제거하지 못하므로 불분명한 속도상수로 남게 된다.

속도식 (7)의 첫항의 속도상수 k<sub>6</sub>(M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) = 1.55 × 10<sup>5</sup> e<sup>-9.27 kcal/RT</sup>이며 진동수가 전형적인 이분자 분자 반응보다 훨씬 낮게 나타났으며 O<sub>3</sub>와 CO<sub>2</sub>의 반응과 O<sub>3</sub>와 SO<sub>3</sub>의 반응에서 나타난 활성화 에너지의 차이는 11.7 kcal이며 이 수치는 바로 k<sub>6</sub>'에 해당되는 활성화 에너지로 간주된다.

이 연구는 1990년도 연세대학교 학술연구비 지원으로 이루어졌음.

## 인 용 문 헌

1. B. Meyer, "Sulfur Energy and Environment", Elsevier, 1977.
2. E. C. Y. Inn, "Ozone Chemistry and Technology", published by Am. Chem. Soc., p. 266 (1959).
3. J. G. Calvert and W. R. Stockwell, "Mechanism and Rate of the Gas-Phase Oxidation of Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxide in the Atmosphere" Chapter 1. Butterworth, Storeham, MA, 1984.
4. A. Jacob and C. A. Winkler, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **68**, 2077 (1972).
5. A. A. Westenberg and N. deHass, *J. Chem. Phys.*, **62**, 725 (1975).
6. Y. S. Kwon, *J. of Korean Chem. Soc.*, **35**, 111 (1991).
7. B. Toby and S. Toby, *Inter. J. of Chem. Kinetics*, **10**, 417 (1978).
8. Y. S. Kwon, Ph. D. Thesis, Rutgers, The State University of New Jersey, 1986.
9. H. S. Johnston, "Gas phase Reaction Kinetics of Neutral Oxygen Species, National Standard Reference Data Series, 1968".
10. R. A. Cox, *J. of Photochemistry*, **25**, 43 (1984).
11. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Inorganic Chemistry*, John Willey and Sons, 1987.
12. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1990.