

MEK와 톨루엔의 촉매연소 속도특성

이 재 동
경원전문대학 환경공학과

Catalytic Incineration Kinetics of Gaseous MEK and Toluene

Jae-Dong Lee

Department of Environmental Engineering, Kyungwon College, Sunghnam 461-701, Korea

Abstract

In this study, the incineration of MEK and toluene was studied on a Pt supported alumina catalyst at temperature range from 200 to 350°C. An approach based on the Mars-van Krevelen rate model was used to explain the results. The object of this study was to study the kinetic behavior of the platinum catalyst for deep oxidation. The conversions of MEK and toluene were increased as the inlet concentration was decreased and the reaction temperature was increased. The maximum deep conversion of MEK and toluene were 91.81% and 55.69% at 350°C, respectively. The κ_3 constant increases with temperature faster than the κ_1 constant, that is, the surface concentration of (VOCs...O) is higher than that of (O) at higher temperature according to the Mars-van Krevelen mechanism. Also, the activation energy of toluene was larger than MEK for toluene is aromatic compound which have stronger bonding energy.

Therefore, the catalytic incineration kinetics of MEK and toluene with Mars-van Krevelen mechanism could be used as the basic data for industrial processes.

I. 서 론

휘발성 유기용제(volatile organic compounds, VOCs)는 EEC 지령서(1994)에 의해 20°C에서 0.01 kPa이상의 증기압을 갖는 물질로 정의되며, 태양광선을 받아 질소화합물과 반응하여 광화학 옥시던트를 생성할 수 있는 화학물질이다. 광화학 옥시던트란 오존, peroxyacetyl nitrate(PAN) 등의 산화력이 강한 물질로써 광화학 옥시던트의 주요

성분인 오존은 산화작용에 의해 식물의 잎의 가까운 봉상 조직을 파괴하고 미성숙 잎을 파괴하며, 산성비, 산성안개를 발생하여 인체와 동식물에 피해를 줄 수 있다. 지구환경 보전을 위한 VOCs 규제의 출발점은 1972년 스톡홀름에서 개최된 인간환경 회의에서이다. 이 회의에서 유럽 각국의 산성비의 피해가 보고되었으며, 이로 인해 국제적으로 관심을 갖는 지구환경문제의 시점이 되었다. 미국의 경우 1969년 대기정화법을 제정하고, 광화

학 옥시던트의 대기 환경 기준을 0.12 ppm으로 정해 세계적으로 빨리 광화학 옥시던트의 억제를 위한 VOCs 규제를 실시하였다. 우리나라의 경우 1995년 12월 19일 광화학 옥시던트 억제를 위한 VOCs 배출 규제관리를 목적으로 한 대기환경보전법을 공시하였고, 1999년 1월 1일부터 시행한다. 기본적인 규제기준은 석유정제 및 화학제품 제조설계, 주유소 기타에 관한 VOCs 배출 규제 관리를 목적으로 하였다. 그러므로 사용 후 VOCs의 양을 줄이는 공정과 유기용매를 재생하여 환경에 무해한 물질로 전환하여 방출하려는 노력들이 많이 있었다. 본 연구에서는 이러한 방법중의 하나로 촉매분해 공정(catalytic incineration process)을 제안하였다. 촉매분해 공정은 기존의 air stripping 공정과 연결하여 입구농도가 낮은 범위 하에서 VOCs를 거의 100%까지 전환시키는 연구 결과들이 있었다. 또한 이 경우 촉매의 종류와 입구농도에 따라 전환율이 큰 차이를 보임에 따라 낮은 온도에서 100%의 전환율을 얻기 위해 여러 가지 연구가 진행되고 있다. 연소탈취법(thermal incineration)은 배가스를 고온으로 가열하는 것만으로 폭넓은 악취가스의 효율이 높고 확실하게 탈취하는 방법이나 중·저농도의 배가스를 탈취처리하는 경우 연료 소비량이 많고, 운전비가 많이 들게 된다. 이러한 결점을 개량한 방식이 1970년대부터 개발된 촉매분해이다. 이 방식은 직접연소가 750°C에서 운전하는데 비해 300~350°C의 저온에서 연소가 가능하고, 배가스 입구온도와 연소온도와의 온도차가 약 1/2이므로 악취물질이 포함되어 있지 않는 경우의 연료비를 줄일 수 있으며, NOx의 발생이 거의 없고, 적은 풍량의 경우 가열기로서 전열을 사용하는 것이 가능한 장점을 가지고 있다. 그러나 배가스중의 촉매 피독물질에 따른 촉매의 노화가 문제로 지적되고 있다. 최근에 VOCs의 촉매분해는 방출가스를 조절하는 방법으로 널리 사용되고 있다.^{1,2)} 산업적인 관점에서 촉매분해는 두 종류로 나눌 수 있다. 첫 번째는 산업적으로 중요한 화학약품을 제조하는 부분산화 공정으로 벤젠에서 maleic anhydride의 제조, 톨루엔에서 benzoic acid, benzaldehyde, 페놀 등으로의 전환이 있다.³⁻⁵⁾ 두 번째 방법으로는 공기중 적

은 농도의 VOCs의 완전촉매산화에 의한 공기정화가 있다. 촉매분해 공정에 사용되는 촉매로는 희귀금속(Pt, Pd, Rh), 금속산화물(Co, Ni, Mn) 또는 이들의 조합 등이 사용되고 있다.⁶⁻⁸⁾

따라서 본 연구에서는 기상에서 Pt/ γ -Alumina 촉매를 이용하여 MEK와 톨루엔의 촉매연소 분해 공정을 반응기 입구농도, 온도 등을 조작변수로 실험하여 조작변수에 따라 완전연소 전환율과 Mars-van Krevelen 메커니즘을 이용하여 속도특성을 인식하므로써 VOCs의 촉매연소 분해에 의한 분해공정의 설정을 검토하고 기본 데이터를 제공하고자 하였다.

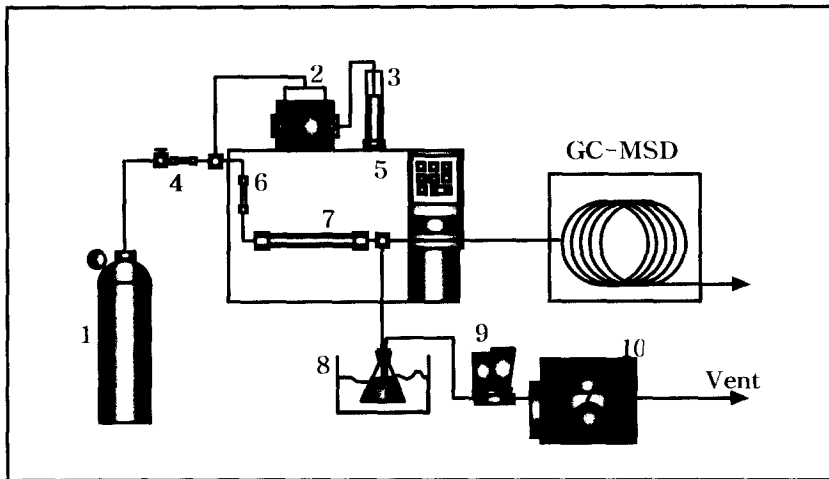
II. 실험

1. 촉매반응기

촉매는 Pt/ γ -Alumina 촉매(Engelhard Co.)로 직경 100~200 μm 의 범위의 입자크기를 갖는 것을 사용하였다. 촉매를 반응기에 충전시키기 전 촉매의 활성을 높이기 위해 상온에서 분당 2°C씩 올리면서 450°C까지 승온하여 16시간동안 pre-calcining procedure를 수행하였다.⁹⁾ 촉매 반응기는 부피가 7.068cm³(직경 0.8cm)인 tubular fixed bed reactor이다. Pt/ γ -Alumina 촉매의 양은 1.0g으로 일정하게 넣어주었으며, 같은 크기의 유리비드 7g을 함께 혼합하여 반응기에 충전시켰다.

2. 실험방법

본 연구에서는 기상 MEK와 톨루엔의 촉매분해 과정을 수행하였으며, 이를 Fig. 1에 나타내었다. 촉매분해에 사용된 유기용매는 Sigma-Aldrich사의 특급시약을 사용하였으며, 200~350°C의 범위에서 입구농도를 200~333 ppmv로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 유기용매와 공기의 완전혼합을 위해 60/80 mesh의 유리비드로 채워진 10cm 길이의 컬럼을 통과시킨다. 또한 반응기의 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 고온로내에 반응기를 위치시켰다. 유기용매는 액체펌프에 의해 공급되며, 촉매반응기에서 10분간 평형시간을 주어 반응이 잘 진행되도록 하였으며, 10분 후부터 125



- | | |
|-------------------|---------------------|
| 1 Air cylinder | 6 Mixing column |
| 2 Liquid pump | 7 Catalytic reactor |
| 3 VOCs reservoir | 8 Extract vessel |
| 4 Check valve | 9 Mass flowmeter |
| 5 Convection oven | 10 Wet gas meter |

Fig. 1. Catalytic incineration apparatus of gaseousVOCs.

ml/min의 유속으로 흘러주었다. 연소반응의 중간 생성물의 조성을 확인하기 위해 GC/MSD(HP 5890/HP 5972)를 이용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 촉매의 활성

예비실험에서 150~200℃의 반응온도에서 촉매의 활성은 빠르게 감소하였다. 촉매의 활성을 측정하기 위해 가장 낮은 반응온도에서 MEK와 톨루엔의 연소반응을 수행하였다. Fig. 2는 기상에서의 촉매활성을 나타낸 그림으로 200 ppmv의 일정한 입구농도를 유지한 가운데 시간에 따른 전환율의 변화를 관찰하였다. MEK의 경우에는 최저온도인 200℃를 설정하였고, 톨루엔의 경우에는 250℃로 일정하게 유지시켰다. 12시간까지 전환율의 급격한 감소는 나타나지 않았고 거의 비슷한 촉매 활성을 보임을 알 수 있었다. 이는 Pt/Alumina를 이용하여 유기물의 촉매분해 실험을 수행한 다른 연구자들의 결과와 유사한 경향을 나타내었다.¹⁰⁻¹²⁾ 따라서 기상의 촉매연소 실험은 위의 온

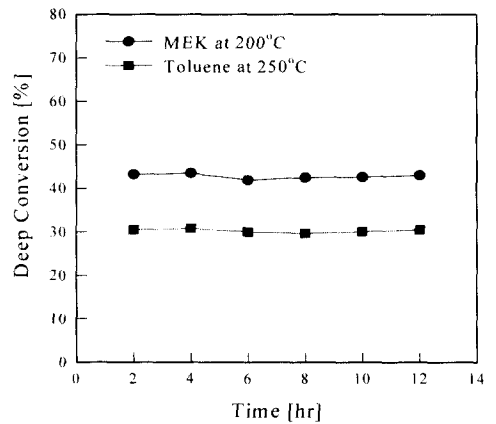


Fig. 2. Time on stream analysis for catalyst activity.

도를 최저온도로 설정하여 실험을 수행하였고, 12시간마다 반응기의 촉매를 교환하므로써 촉매활성이 전체 실험에서 일정하도록 하였다. 또한 촉매분해 최저온도는 MEK는 225℃, 톨루엔은 250℃로 설정하였다.

2. 입구농도와 온도의 영향

Fig. 3과 4는 일정한 온도에서 반응기 입구농도를 200~333 ppmv로 변화시키면서 전환율을 측정한 그림이다. 일정한 온도에서 입구농도가 감소함에 따라 전환율은 증가하였으며, VOCs의 종류에 따라 증가율은 다르게 나타났다. 일반적으로 연소분해에서 분해물질의 구조에서 방향족<고리화합물<단일결합<이중결합<삼중결합 화합물순으로 분해가 잘 이루어진다. 따라서 본 연구에서는 톨루엔에 비해 MEK의 촉매분해반응이 잘 이루어져 300℃ 이상의 온도에서 70%이상의 전환율을 나타내었다. 정상상태의 plug flow 반응기에서 전환율과 입구농도와의 관계는 다음과 같은 1차반응과 0차반응으로 나타낼 수 있다.

$$\text{First order : } X = 1 - \text{EXP}(-k\tau) \quad (1)$$

$$\text{Zero order : } X = \frac{k\tau}{C_{\text{VOCs}}} \quad (2)$$

여기서 τ 는 공간시간(space time)이고, C_{VOCs} 는 MEK와 톨루엔의 입구농도이다. 식(1)은 1차반응의 경우로 전환율은 입구농도에 무관하며, 식(2)의 0차반응의 경우 입구농도와 전환율은 반비례 관계를 갖는다. 본 연구의 온도범위에서는 MEK와 톨루엔의 입구농도와 전환율이 반비례관계를 나타내었으며, 위 반응중 0차반응으로 진행되는 것으로 사료된다. 완전촉매연소 최대 전환율은 MEK의 경우 350℃에서 입구농도가 200 ppmv일 때 91.81%이고 톨루엔의 경우 동일한 조건에서 55.69%를 나타내었다. 일반적으로 열분해온도가 500℃ 전후에서 직접 연소되는 것에 비해 비교적 낮은 온도에서 분해반응이 이루어지며, 동일한 입구농도와 온도에서도 유속변화와 촉매량 변화에 따른 체류시간으로 전환율은 다르게 나타날 수 있다. 따라서 본 연구에서는 촉매분해반응의 온도범위를 200~350℃로 변화시켰으며, 촉매의 양을 1g으로, 유속을 125 ml/min으로 일정하게 유지시키면서 실험을 수행하였다.

Fig. 5와 6은 일정한 입구농도에서 반응온도에 따른 MEK와 톨루엔의 전환율을 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 온도가 증가함에 따라 완전

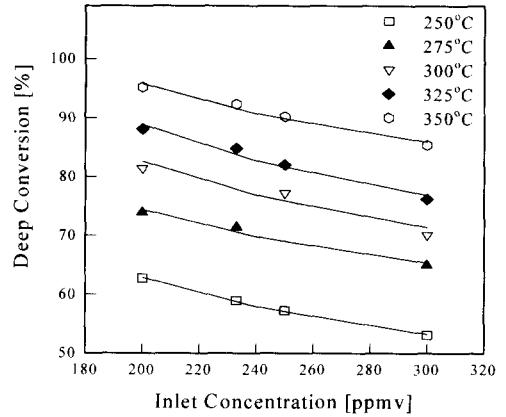


Fig. 3. MEK conversion as a function of inlet concentration.

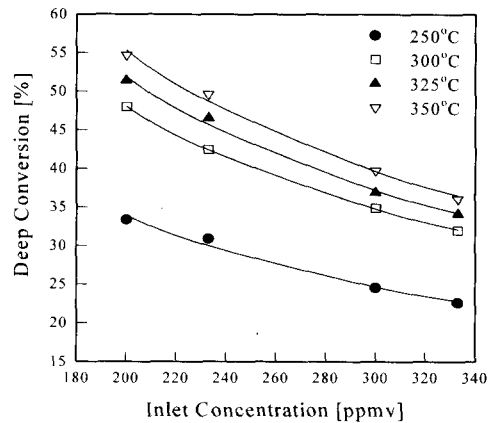


Fig. 4. Toluene conversion as a function of inlet concentration.

연소 전환율은 증가하였고, MEK의 경우 200 ppmv의 입구농도에서 300℃ 이상의 온도에서 80% 이상의 전환율을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 또한 톨루엔의 경우에는 300℃이상의 온도에서 전환율의 증가율이 증가하는 것을 알 수 있었다.

3. 촉매분해 속도특성

대기중에 적은 농도로 존재하는 비균일 촉매분해의 일반적인 메커니즘은 규명되어 있지 않다. 그러나 많은 연구자들에 의해 완전 촉매분해는 사

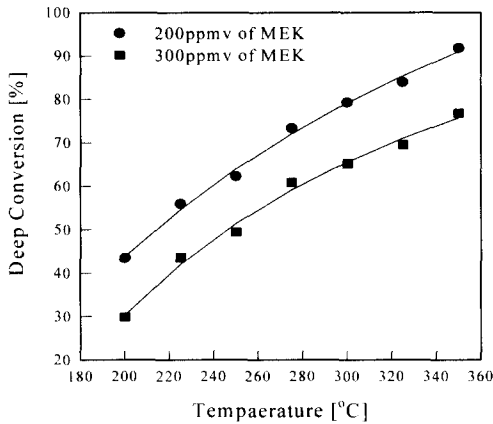
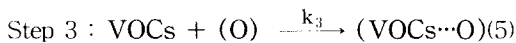
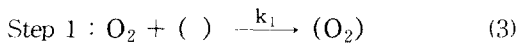
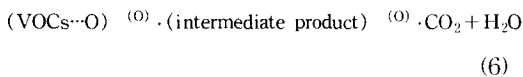


Fig. 5. MEK conversion as a function of temperature.

용된 촉매의 종류에 의존한다고 보고되고 있다. 일반적으로 기상으로 존재하는 산소의 양은 일정하므로 전체반응은 유기용매의 농도만의 함수가 된다. 탄화수소의 연소의 경우 촉매 표면에서의 산화-환원반응으로 해석하는 Mars-van Krevelen 메커니즘이 주로 사용된다. 유기용매의 Mars-van Krevelen 촉매분해 메커니즘은 다음과 같은 단계에 따라 이루어진다.^{13, 14)}



Step 4 :



여기서 (O)는 촉매표면에서 활성을 가진 산소이고, 식(6)에서와 같이 중간 부분산화생성물을 경유하여 물과 이산화탄소로 전환되게 된다. 산소의 농도가 항상 반응물(MEK와 톨루엔)에 비해 크기 때문에 산소의 농도는 일정하다고 가정한다. 관형 반응기에서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\ln(1-X) = -\left[\frac{k_3 \nu_i}{k_1 C_{O_2} \times 10^6} \right] X C_{VOCs}^0 + k_3 \tau \quad (7)$$

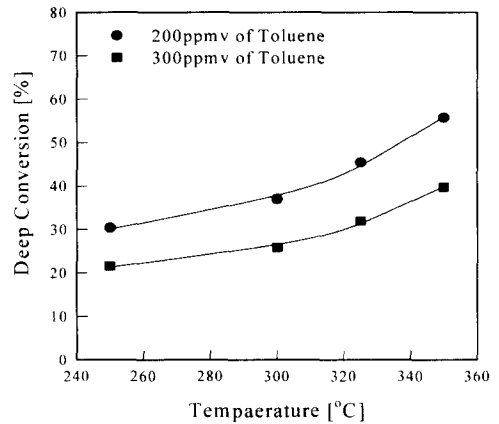


Fig. 6. Toluene conversion as a function of temperature.

여기서 X는 완전연소 전환율이고, C_{VOCs}^0 는 유기용매의 입구농도, τ 는 공간시간(space time)이고, ν_i 는 전체반응에서 산소의 양론계수, C_{O_2} 는 산소의 농도[mol%]이다. 위 식에서 속도상수 k_1, k_3 은 $-\ln(1-X)$ 와 $X C_{VOCs}^0$ 를 도시함으로써 계산할 수 있다. Fig. 7.과 8.은 기상으로 존재하는 VOCs의 촉매분해 메커니즘을 Mars-van Krevelen 메커니즘에 의해 도시한 그림이다. 그림에서 나타난 직선성은 소수성 촉매를 경유하여 유기용매의 완전연소 메커니즘을 나타낸다. 그림을 통해 Mars-van Krevelen 메커니즘의 속도상수(k_1, k_3)를 계산할 수 있으며 이를 Table 1.에 나타내었다. 온도에 따른 k_3 의 증가율이 k_1 의 증가율에 비해 크게 나타났으며, 이는 Mars-van Krevelen 메커니즘에 따르면 (VOCs...O)의 표면 농도가 (O)의 표면농도보다 크다는 것을 의미한다. MEK의 경우 톨루엔에 비해 온도에 따른 속도상수의 변화율이 큼을 알 수 있었다.

그러나 Mars-van Krevelen 메커니즘에서 (VOCs...O)의 생성속도가 전적으로 k_1 에 의해서만 지배되지 않기 때문에 온도별 k_1, k_3 의 증가율은 반응조건에 관계없이 일관되게 평가할 수는 없을 것으로 사료된다.

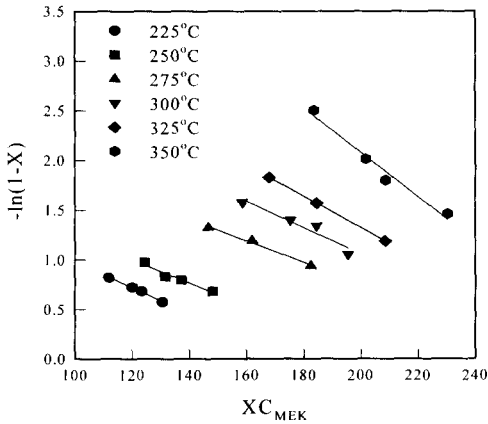


Fig. 7. Linear plotting for the integration form of Mars-van Krevelen rate function.

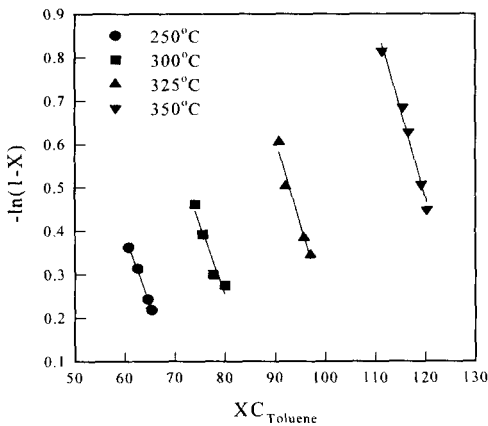


Fig. 8. Linear plotting for the integration form of Mars-van Krevelen rate function.

유기용매의 분해조건에 따른 활성화에너지는 다음과 같은 Arrhenius식을 이용하여 계산하였다. 계산된 활성화 에너지는 Table 2.에 나타내었다.

$$\ln k_i = -\frac{E_i}{R} \frac{1}{T} + \ln k_{oi} \quad (8)$$

여기서 R은 8314.47 J/kmol·K이다. 산소가 촉매 표면에 흡착하는 식(3) Step 1의 활성화 에너지는 MEK, 톨루엔 모두 20000 J/mol로 비슷한 반면 VOCs의 촉매분해반응의 식(5) Step 3의 활성화

Table 1. Catalytic Incineration Rate Constant of MEK and Toluene.

VOCs	Temp.[°C]	$k_1 \times 10^3$ [sec ⁻¹]	k_3 [sec ⁻¹]
MEK	225	4.830	1.689
	250	5.664	1.780
	275	7.473	2.148
	300	7.744	2.725
Toluene	250	1.999	1.676
	300	2.429	2.074
	325	2.920	3.041
	350	3.635	3.996

Table 2. Activation Energy for Catalytic Incineration of MEK and Toluene.

VOCs	Temp. Range	E_1 [J/mol]	$\ln k_{o1}$	E_3 [J/mol]	$\ln k_{o3}$
MEK	225~275°C	20635.32	-0.3892	11351.27	3.2320
Toluene	300~350°C	23741.98	-1.0504	39020.27	8.9221

에너지는 톨루엔의 경우 MEK에 비해 거의 4배 이상 큰 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 촉매분해 반응의 반응속도 지배단계는 Step 3의 반응임을 알 수 있었고, 방향족 화합물인 톨루엔을 촉매 분해시키기 위해서는 더욱 많은 에너지가 필요함을 알 수 있었다.

IV. 결론

Pt/ γ -Alumina 촉매를 이용하여 기상의 MEK와 톨루엔의 촉매분해공정을 입구농도, 온도 등의 변수로 실험하여 조작변수에 따라 완전연소 전환율과 반응속도, 활성화 에너지 등을 해석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 일정한 입구농도하에서 온도가 증가함에 따라 반응이 잘 진행되어 전환율이 커짐을 알 수 있었으며, 동일 온도에서 입구농도가 증가함에 따라 작은 전환율을 보임을 알 수 있었다. 이

는 체류시간의 영향으로써 체류시간의 증가에 따라 전환율이 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

- 유기용매의 반응속도특성을 Mars-van Krevelen 메커니즘으로 해석할 수 있었으며, 촉매표면에 산소가 흡착되는 Step 1에 비해 VOCs의 촉매 분해 단계인 Step 3에서 반응속도가 지배됨을 알 수 있었다. 또한 방향족 화합물인 톨루엔의 경우 MEK에 비해 4배의 활성화 에너지가 요구됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- Spivey, J. J. : Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2165-2180, 1987.
- Barresi, A. A., Mazzarino, I., and Baldi, G. : Gas Phase Complete Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixtures, *Can. J. Chem. Eng.*, 70, 286, 1992.
- Vaidyanathan, K. and Doraiswamy, L. K. : Controlling Mechanisms in Benzene Oxidation, *Chem. Eng. Sci.*, 23, 537, 1968.
- Kaeding, W. W., Lindblom, R. O., Temple, R. G., and Mahow, H. I. : Oxidation of Toluene and Other Alkylated Aromatic Hydrocarbons to Benzoic Acids and Phenols" *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, 4(1), 91, 1965.
- Reddy, K. A. and Doraiswamy, L. K. : Controlling Mechanisms in the Selective Oxidation of Toluene to Benzaldehyde, *Chem. Eng. Sci.*, 24, 1415, 1969.
- Gangwal, S. K., Mullins, M. E., Spivey, J. J., and Caffery, P. R. : Kinetics and Selectivity of Catalytic Oxidation of *n*-Hexane and Benzene, *Applied Catalysis*, 36, 231-247, 1988.
- Evaldsson, L., Lowendahl, L., and Otterstedt, J. E. : Fibrillar Alumina as a Wash-Coat on Monoliths in the Catalytic Oxidation of Xylene, *Appl. Catal.*, 55, 123, 1989.
- Ragnar Larsson and Bo Jonson: Activation Energy of the Catalytic Oxidation of Methylbenzenes over Metal Oxides, *J. Phys. Chem.*, 93, 6136-6143, 1989.
- L. Zhou, C. Erkey, and A. Akgerman: *AIChE J.*, 41, 2122, 1995.
- Rossin, J. A. and Farris, M. M.: Catalytic Oxidation of Chloroform over a 2% Platinum Alumina Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1024, 1993.
- Klinghoffer, A. A. and Rossin, J. A. : Catalytic Oxidation of Chloroacetonitrile over a 1% Platinum Alumina Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 481, 1992.
- Mendyka, B. and Musialik-Piotrowska, A., and Syczewska, K. : Effect of Chlorine Compounds on the Deactivation of Platinum Catalysts, *Catal. Today*, 11, 597, 1992.
- Mars, P. and van Krevelen, D. W. : *Special Supplement to Chem. Eng. Sci.*, 3, 41, 1954.
- Karl T. Chuang, Shan Cheng, and Shimin Tong : Removal and Destruction of Benzene, Toluene, and Xylene from Wastewater by Air Stripping and Catalytic Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2466-2472, 1992.