

휘발성 유기화합물(VOCs)의 촉매산화 전환에서 결합구조의 영향 및 속도특성

이승범 · 윤용수 · 홍인권 · 이재동*
단국대학교 화학공학과 · 경원전문대학 환경응용화학과*

Influence of VOCs Structure on Catalytic Oxidation Kinetics

Seung Bum Lee · Yong Soo Yoon · In Kwon Hong · Jae Dong Lee*

Dept. of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Dept. of Environment & Applied Chemistry, Kyungwon College, Songnam 461-701, Korea**

Abstract

The reactivity of a range of volatile organic compounds with differing functional groups observed over 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst. In general, the reactivity pattern observed was alcohols > aromatics > ketones > cycloalkane > alkanes. The deep conversion was increased as reaction temperature was increased. A correlation was found between the reactivity of the individual and the strength of the weakest C-H bond in structure. The conversion of volatile organic compounds increases in order methanol > benzene > cyclohexane > MEK > *n*-hexane. That is the effect of differences in total dissociation energy. An apparent zeroth-order kinetics with respect to inlet concentration have been observed. A simple multicomponent model based on two-stage redox rate model made reasonably good predictions of conversion over the range of parameters studied. Thus, the catalytic oxidation process was suggested as the new VOCs control technology.

I. 서 론

대기로 방출되는 휘발성 유기화합물의 양을 줄이는 방법으로 원료로 사용되는 양을 줄이는 공정과 재생하여 환경에 무해한 물질로 전환하여 방출시키는 공정이 있다. 후자에 적용되는 공정으로는 직접소각, 촉매산화, 흡착·흡수, 막분리, 생물막법(biofiltration), UV-산화 등이 있으며, 대표적인 예로 촉매산화 공정(catalytic oxidation process)을 들 수 있다. 촉매산화 공정은 고온연소에 비해 비교적 낮은 온도에서 분해가 진행되고, 연료비를 줄

일 수 있으며 고온 NO_x의 발생이 거의 없다는 장점이 있다. 현재 단일 및 혼합 유기용매의 촉매산화에 대해 연구되고 있으며, 기존의 air stripping 공정과 연결하여 유기용매를 제거하는 방법 등이 사용되어 입구 농도가 낮은 범위 하에서 거의 100%까지 전환시키는 연구결과들이 있었다^{1,2)}. 그러나 *n*-hexane 등의 난분해성 유기용매의 촉매산화, 다성분계의 촉매산화 및 결합구조에 따른 전환특성에 대한 연구결과가 부족한 실정이다³⁾. 따라서 본 연구에서는 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용하여 기상으로 존재하는 휘발성 유기화합물의 촉매산화

에서 결합구조에 따른 전환특성을 해석하고 특히 인체에 직접적인 영향을 끼치는 방향족 유기용매의 결합구조별 전환특성 및 다성분계의 전환에서 간섭효과를 규명함으로써 실제공정으로의 적용 시 분해공정 조건을 제시하고자 하였다.

II. 실험방법

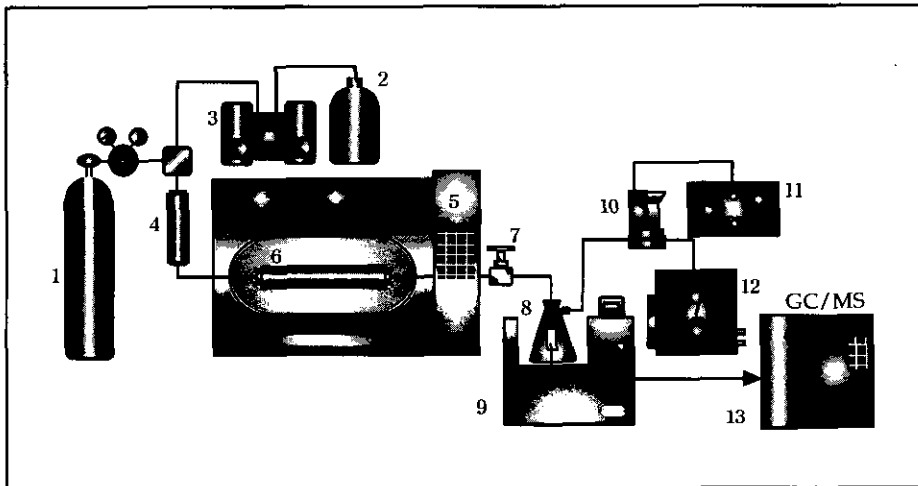
1. 시약 및 촉매

실험적으로 휘발성 유기화합물의 촉매산화 전환 특성을 알아보기 위해 benzene, cyclohexane, *n*-hexane, MEK, methanol (special grade, Duksan Pure Chemical Co.)을 사용하였으며, 방향족 유기용매의 전환특성 및 간섭효과의 영향을 알아보기 위해 benzene, toluene, ethylbenzene, *m*-xylene, styrene을 사용하였다. 촉매로는 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매(Engelhard Co.)를 사용하였으며, 사용된 촉매는 BET 비표면적이 86.4 m²/g이고, 구형의 100~200 μ m의 직경을 갖는 분말형태의 촉매를

사용하였다.

2. 촉매분해 장치의 설계

휘발성 유기화합물의 촉매산화 실험장치는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 설계되었으며, 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사용하여 촉매산화를 수행하였다. 반응기는 부피가 7.0 cm³인 tubular fixed bed reactor 형태로 설계되었으며, 촉매의 양은 1.0 g으로 하고 60/80 mesh의 유리비드 7g을 혼합하여 충전하였다. 반응기 양 끝에 quartz wool을 충전하여 촉매의 위치를 중앙에 위치시켰다. 유기용매는 예열기(preheater)를 통과시켜 미리 예열시켰으며, 반응 온도조건은 160 ~ 375 °C의 범위로 일정하게 유지시켰다. 반응기로 공급되는 유기용매의 입구농도는 180, 200 및 300 ppmv로 고정시키고 평균 공간속도(average space velocity)를 10600 hr⁻¹, 체류시간(space time)은 0.34 sec로 질량 유량계를 사용하여 조절하였다. 반응물의 전환율을 알아보기 위하여 LC/UV(Waters 600E) 및 GC/MSD(HP 5980



- | | |
|----------------------|--|
| 1. Air cylinder | 8. Cold trap |
| 2. BTX reservoir | 9. Refrigerated bath |
| 3. Liquid pump | 10. Mass flowmeter |
| 4. Premixing column | 11. Mass flowmeter controller |
| 5. Convection oven | 12. Wet gas meter |
| 6. Catalytic reactor | 13. Identification of intermediate product |
| 7. Metering valve | |

Fig. 1. Catalytic oxidation apparatus of gaseous aromatic solvents.

/HP 5972, HP)를 사용하였다. LC/UV의 경우 유속은 0.5ml/min, 이동상으로는 acetonitrile 및 물의 6:4 혼합용매를 사용였고, GC/MSD의 경우 40°C에서 분당 10°C의 승온속도로 100°C까지, 분당 25°C의 승온속도로 150°C까지 온도프로그램하였으며, 주입기와 검출기의 온도는 240°C로 일정하게 유지하였다. 사용된 컬럼은 HP 1 (30 m length × 0.32 mm I.D., Hewlett-Packard Co.), split ratio는 1:100이고 이동상은 고순도 헬륨을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. VOCs의 결합구조에 따른 전환특성

Fig. 2는 200 ppmv의 유입농도에서 반응온도에 따른 각 휘발성 유기화합물의 완전산화 전환율이다. 반응온도가 증가함에 따라 그리고 농도가 감소함에 따라 각 휘발성 유기화합물들은 이산화탄소와 물로의 완전산화 전환이 잘 진행되는 것을 알 수 있었다. 각 결합구조에 따른 전환율의 크기는 methanol > benzene > cyclohexane > MEK > n-hexane의 순으로 크게 나타났으며, 입구농도가 200 ppmv로 미량인 경우에는 고온, 즉 300°C이상에서 methanol과 benzene의 전환율이 거의 100%에 가까워짐을 확인할 수 있었다.

이러한 전환율의 차이는 각 유기용매에 따라 구조상 가장 약한 C-H bond의 결합력의 차이, 촉매에 대한 흡착력의 영향으로 알려져 있다. 이 증가된 약한 C-H bond의 결합력이 전환율에 가장 큰 영향을 준다. Benzene의 경우 방향족 C-H bond가 해리되는데 431 kJ/mol의 에너지가 필요한데 비해, MEK는 393 kJ/mol, n-hexane은 410 kJ/mol의 해리에너지가 필요하다. 따라서 C-H bond의 해리에너지의 크기는 benzene > n-hexane > MEK의 순으로 커지게 된다. 그러나 benzene의 해리에너지가 가장 큼에도 불구하고 전환율이 높은 이유는 benzene의 촉매표면 흡착력이 다른 용매에 비해 강하기 때문으로 사료된다. benzene은 비가역 흡착으로 산소보다 빠르게 촉매에 흡착하여 π-결합을 형성하며, 촉매에 강하게 흡착할 수 있게 하여 Kekule structure를 형성함으로써 높은 전환율을 나

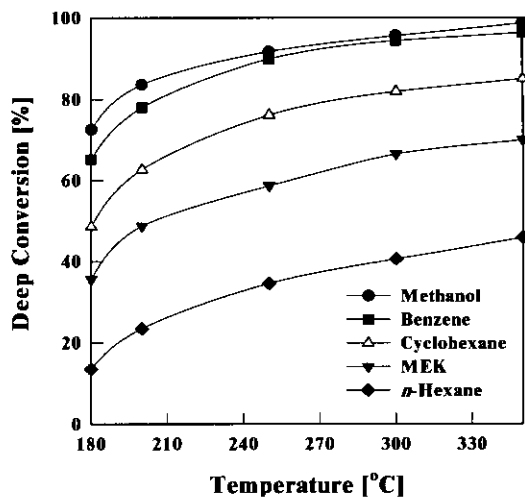
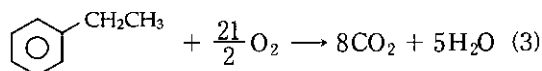
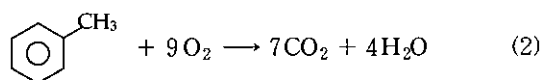
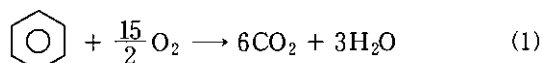


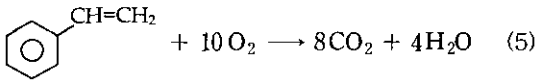
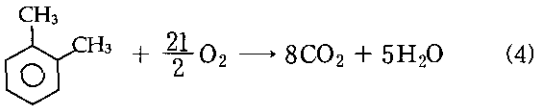
Fig. 2. Deep conversion of VOCs as a function of temperature at 200 ppmv of inlet concentration.

타낸다고 알려져 있다. 또한 benzene의 흡착력보다 methanol의 촉매에 대한 흡착력이 더 크며, 이와 같은 흡착경향은 저온에서 그 영향이 더욱 확연하게 나타나는 것으로 알려져 있다. 또한 입구농도 300 ppmv에서도 동일하게 온도가 상승함에 따라 시료의 완전산화 전환율이 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며, 입구농도가 증가함에 따라 전환율이 감소하는 결과를 확인할 수 있었다.

2. 방향족 유기용매의 전환특성

본 연구에서는 백금촉매를 이용하여 방향족 유기용매의 촉매산화의 속도특성을 알아보고자 하였다. 각 방향족 유기용매의 완전산화 반응식은 다음과 같다.





방향족 유기용매의 촉매산화 속도특성을 해석하기 위하여 일정한 온도에서 유입농도를 160~250 ppmv로 변화시키면서 완전산화 전환율을 알아보았다.

Fig. 3은 benzene과 toluene의 유입농도에 따른 완전산화 전환율로 대부분의 조건에서 완전산화

전환율은 유입농도에 반비례하였다. Benzene의 경우 350°C의 온도에서 유입농도에 관계없이 전환율이 거의 일정하였다.

촉매산화 메커니즘은 반응조건에 따라 확산에 의한 반응속도 지배단계와 표면반응에 의한 반응속도 지배단계로 진행된다. 확산에 의한 반응속도 지배단계의 경우 모든 실험조건에서 유입농도에 관계없이 전환율이 일정하고, 표면반응에 의한 반응속도 지배단계의 경우에는 반응온도에 따라 반응차수가 변하게 된다⁴⁾. 본 연구에서는 반응 온도에 따라 다른 반응차수를 가지므로 표면반응 (surface reaction)이 속도결정 단계(rate controlling step)임을 알 수 있었다.

정상상태의 plug flow 반응기에서 1차반응과 0차반응의 전환율과 유입농도와의 관계는 다음과 같다.

$$\text{First order: } X = 1 - \text{EXP}(-k\tau) \quad (6)$$

$$\text{Zeroth order: } X = \frac{k\tau}{C_{\text{VOCs}}^0} \quad (7)$$

여기서 τ 는 공간시간(space time)이고, C_{VOCs}^0 는 휘발성 유기화합물의 유입농도이다. 식(6)은 1차반응의 경우로 전환율은 유입농도에 무관하며, 식(7)의 0차반응의 경우 유입농도와 전환율은 반비례 관계를 갖는다. 본 연구에서는 350°C의 benzene을 제외한 모든 온도범위에서 0차 반응이 진행되었다.

Toluene의 경우에는 모든 온도범위에서 유입농도에 따른 산화반응 속도가 일정한 0차 반응이 진행되었으며, benzene에 비해 상대적으로 전환율이 낮았다. 이는 방향족 고리에 치환된 메틸기(-CH₃)의 해리에너지(dissociation energy, ΔH_{298})가 389 kJ/mol이므로 benzene에 비해 큰 해리에너지가 필요하기 때문이다⁵⁾.

Fig. 4는 xylene의 이성질체인 *o*-, *m*-, *p*-xylene의 유입농도에 따른 완전산화 전환율을 도시한 그림이다. Xylenes의 경우 입체 이성질체인 *o*-, *m*-, *p*-xylene의 촉매산화를 각각 수행하여 입체적인 구조에 따른 전환특성을 알아보았다. *o*-Xylene의 경우 끓는점이 144.5°C, 25°C에서의 증기압이 0.880

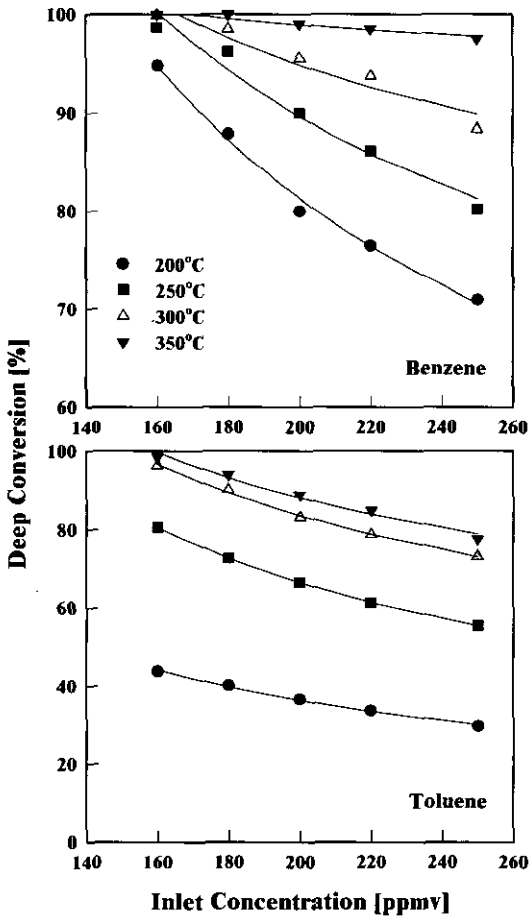


Fig. 3. Deep conversion of benzene and toluene with inlet concentration.

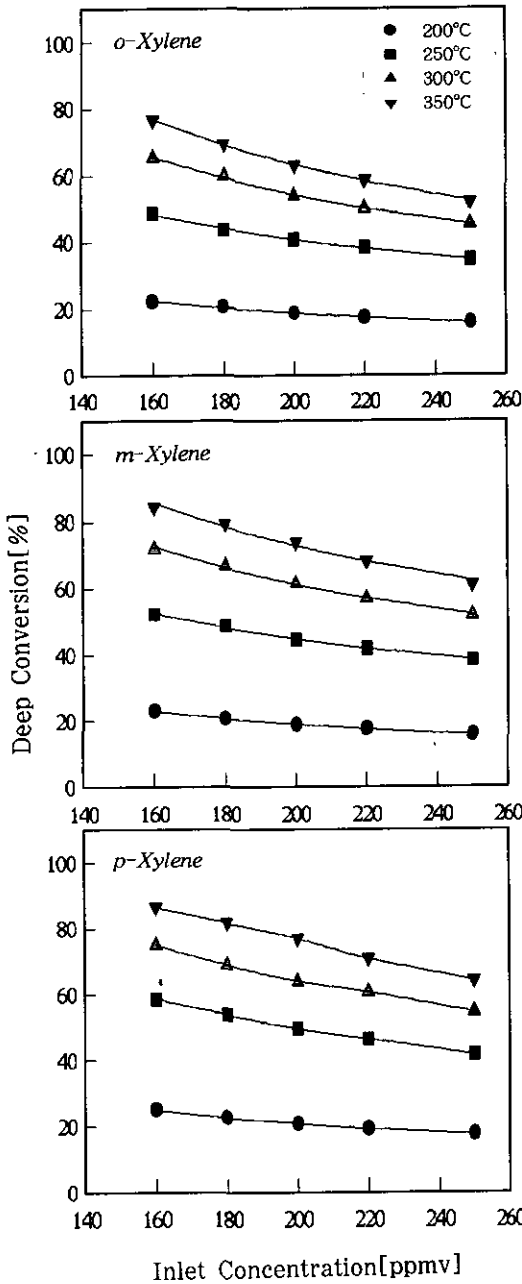


Fig. 4. Deep conversion of xylenes with inlet concentration.

kPa로 *m*-xylene (139.1°C, 1.13 kPa)과 *p*-xylene (138.3°C, 1.19 kPa)에 비해 기화되기 어렵다. 이러한 특성이 촉매산화에서도 비슷한 경향으로 나타났으며, *o*-xylene의 완전산화 전환율이 다른 이성

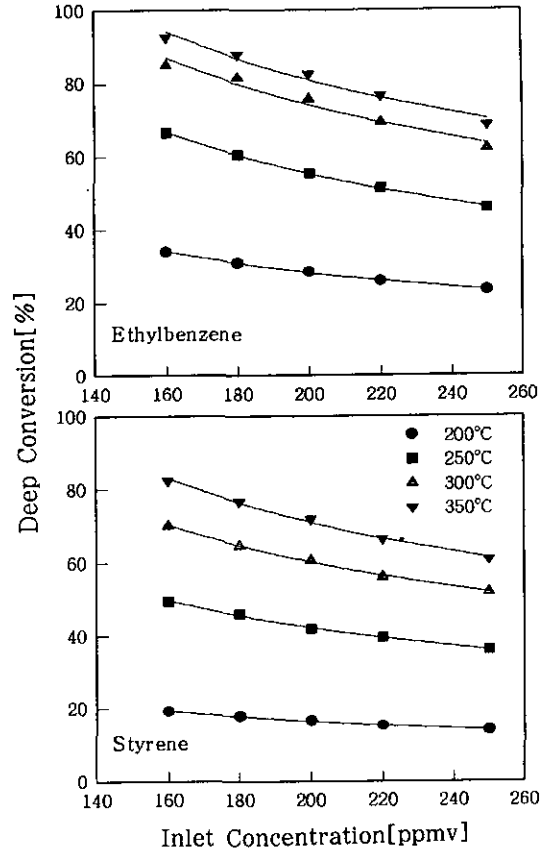


Fig. 5. Deep conversion of ethylbenzene and styrene with inlet concentration.

질체에 비해 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

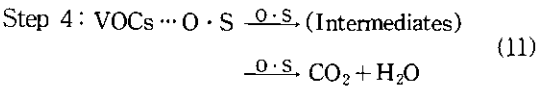
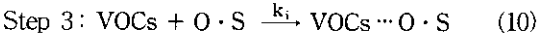
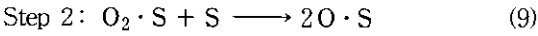
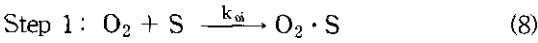
Styrene과 ethylbenzene의 유입농도에 따른 촉매산화 전환율을 Fig. 5에 도시하였다. 방향족 유기용매 중 styrene과 ethylbenzene은 방향족 고리에 치환된 치환기에 탄소를 2개씩 포함하고 있다. Ethylbenzene의 경우 방향족 고리에 치환된 에틸기에서 메틸기가 해리되는데 301 kJ/mol의 해리 에너지가 필요하고, 치환기 전체가 해리되는데 690 kJ/mol의 에너지가 필요한 반면 styrene의 경우 비닐기의 이중결합이 해리되는데 682 kJ/mol의 에너지가 필요하여 전체 치환기가 해리되는데 1071 kJ/mol의 많은 에너지가 필요하게 된다. 따라서 다른 방향족 유기용매에 비해 완전산화 전환율이 현저히 떨어졌다.

방향족 유기용매의 작용기별 전환율의 크기는

benzene > toluene > ethylbenzene > xylenes > styrene의 순이었다.

3. 단일성분 유기용매의 촉매산화 속도특성

Two-stage redox 속도모델에서 탄화수소의 산화는 일반적으로 표면 산화-환원 반응을 경유하여 일어나는 것으로 알려져 있다. 따라서 휘발성 유기화합물의 촉매산화 반응은 다음의 4단계의 반응에 의해 진행된다.⁴⁾



여기서 반응속도를 지배하는 단계는 1단계와 3단계이고, 2단계와 4단계 반응은 빠르게 진행된다. 따라서 이 메커니즘을 two-stage redox 속도모델이라 하고, 이 메커니즘을 풀면 다음과 같은 속도식을 얻을 수 있다.

$$r_i = \frac{k_{oi} k_i C_{O_2} C_{VOCs}}{k_{oi} C_{O_2} + \nu_i k_i C_{VOCs}} \quad (12)$$

반응에 참여한 산소의 농도가 항상 휘발성 유기화합물의 유입농도에 비해 매우 크기 때문에 산소의 농도를 일정하다고 가정하면 plug flow tubular 반응기에서 식(12)을 적분하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$-\ln(1-X) = -\left[\frac{k_i \nu_i}{k_{oi} C_{O_2} \times 10^6} \right] X C_{VOCs}^0 + k_i \tau \quad (13)$$

여기서 X 는 휘발성 유기화합물의 완전산화 전환율이고, C_{VOCs}^0 는 휘발성 유기화합물의 초기 유입

농도, τ 는 체류시간이다.

방향족 유기용매의 촉매산화 반응에서 benzene 과 toluene의 two-stage redox 속도모델의 $-\ln(1-X)$ 와 $X C_{VOCs}^0$ 의 관계를 Fig. 6에 도시하였다.

그림에서 직선성은 two-stage redox 속도모델의 고유한 특성이고, 직선의 기울기와 절편으로부터 각 유기용매의 속도상수(k_{oi} , k_i)를 계산하여 Table 1에 나타내었다. 여기서 속도상수 k_{oi} 는 산소가 촉매표면에 흡착하는 반응의 속도상수이고, k_i 는 표면반응 속도상수이다. 온도가 증가함에 따라 k_{oi} , k_i 는 모두 증가하였으나 k_{oi} 의 경우 유기용매의 종류에 관계없이 비슷한 값을 보였으며,

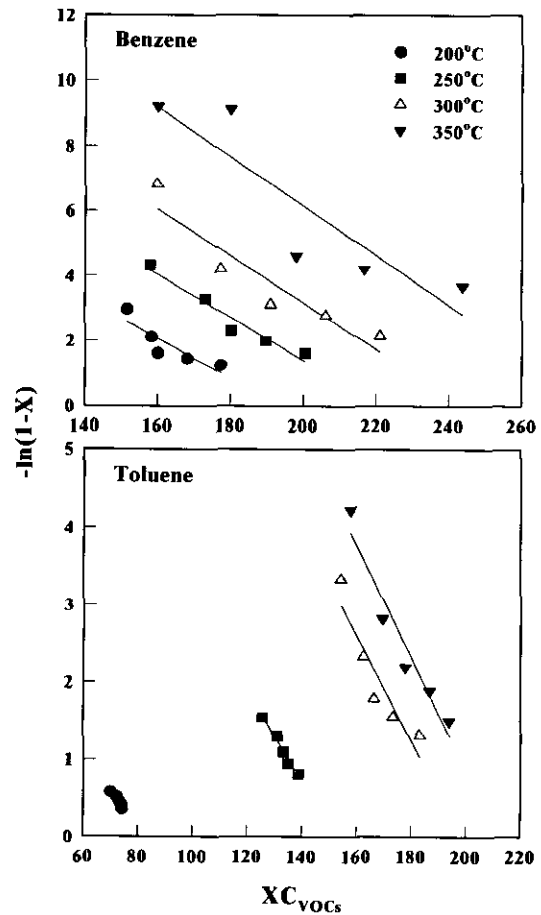


Fig. 6. Linear plotting of benzene and toluene for the integration form of two-stage redox rate function.

Table 1. Calculated Reaction Rate Constant using Two-Redox Rate Model

		200°C	250°C	300°C	350°C
Benzene	k_{oi}	0.021	0.024	0.027	0.031
	k_i	34.863	42.932	51.692	62.875
Ethylbenzene	k_{oi}	0.007	0.015	0.020	0.021
	k_i	6.926	14.271	24.935	35.069
Styrene	k_{oi}	0.005	0.012	0.017	0.019
	k_i	2.003	6.923	12.414	20.663
Toluene	k_{oi}	0.009	0.017	0.022	0.023
	k_i	11.727	26.734	39.722	45.247
<i>o</i> -Xylene	k_{oi}	0.005	0.012	0.014	0.015
	k_i	3.009	6.917	19.460	35.976
<i>m</i> -Xylene	k_{oi}	0.005	0.013	0.016	0.019
	k_i	4.374	7.298	17.342	25.256
<i>p</i> -Xylene	k_{oi}	0.006	0.013	0.018	0.021
	k_i	3.236	11.583	15.944	23.658

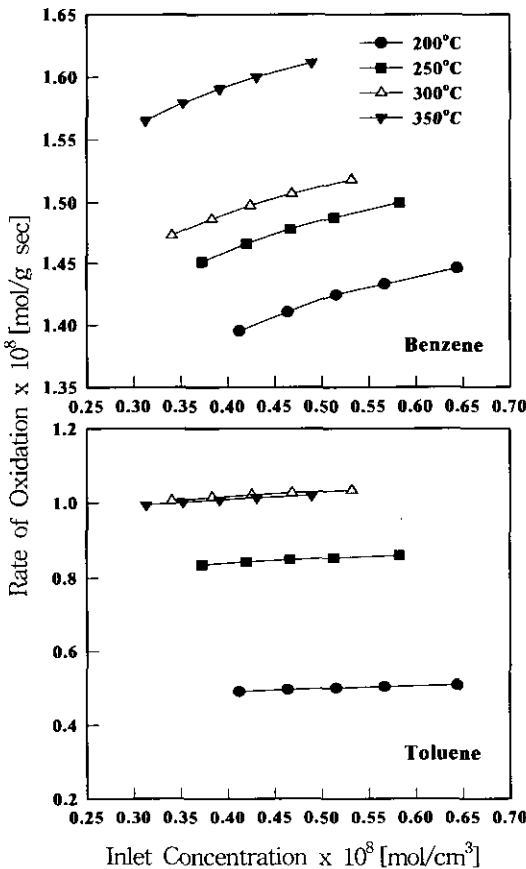


Fig. 7. Differential reaction rate for benzene and toluene oxidation.

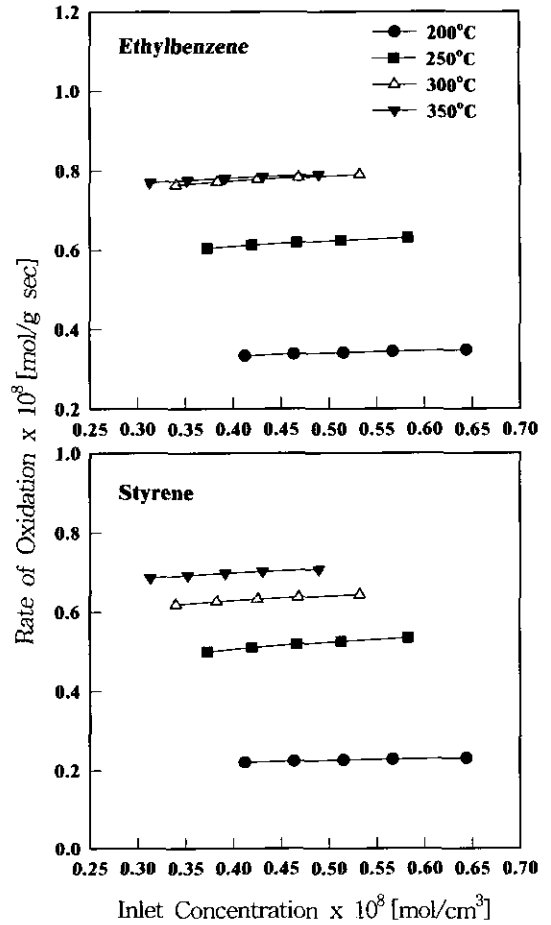


Fig. 8. Differential reaction rate for ethylbenzene and styrene oxidation.

반응온도에 따른 k_i 의 증가율이 k_{oi} 의 증가율에 비해 큼을 알 수 있었다. 이는 과잉으로 공급되는 산소가 촉매표면에 흡착하는 경우 유기용매의 종류와 온도에 무관하게 거의 일정하게 흡착됨을 의미한다. 따라서 완전산화 전환율에 영향을 미치는 것은 유기용매가 흡착된 산소와 촉매표면에서 반응하여 물과 이산화탄소로 전환되는 반응으로 이 반응이 전체 반응속도를 결정하는 속도결정 단계로 작용하는 것이다. 앞에서 제시된 유기용매별 완전산화 전환율 결과와 마찬가지로 속도상수 k_i 의 크기는 benzene > toluene > ethylbenzene > xylenes > styrene의 순으로 크게 나타났다.

각 유기용매의 반응 속도상수 k_i 와 k_{oi} 를 이용

하여 표면반응과 산소흡착반응의 활성화 에너지(activation energy)를 계산하였다. 각 반응의 활성화 에너지는 Arrhenius 식을 이용하여 계산되었다.

Fig. 7과 8은 계산된 단일성분의 속도데이터를 이용하여 유입농도에 따른 반응속도를 계산한 그림이다. Benzene의 경우 유입농도와 산화속도는 1차 반응으로 진행되었고, 다른 방향족 유기용매의 산화속도는 유입농도에 무관하며, 모두 0차 반응에 가까운 거동을 보임을 알 수 있었다. 이러한 0차 반응의 촉매산화는 이성분계 촉매산화 거동에서 억제제로의 작용을 예측할 수 있다. 이러한 결과는 Barresi 등⁶⁾의 결과와도 유사한 결과로 단일성분의 완전산화 전환율의 크기는 benzene > toluene > ethylbenzene > xylenes > styrene 이지만 이성분계 혼합용매의 경우 단일성분의 전환율이 낮을수록 억제효과가 크다고 보고된 바 있다. 본 연구에서도 순수한 물질의 유입농도에 따른 산화속도 데이터로부터 이와 비슷한 경향을 예측할 수 있었다.

IV. 결 론

0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사용하여 휘발성 유기화합물의 반응성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 휘발성 유기용매의 촉매산화 완전전환율은 온도에 비례하였으며, 결합구조에 따른 전환율의 크기는 methanol > benzene > cyclohexane > MEK > n-hexane의 순으로 크게 나타났다. 이는 각 유기화합물의 반응성은 구조상 가장 약한 C-H 결합의 결합력과 촉매표면의 흡착력에 의존하는 것으로 사료된다.
2. 방향족 유기용매의 치환기별 전환율의 크기는 결합구조상의 가장 약한 C-H bond의 크기와 촉매에 대한 흡착력에 영향을 받아 benzene > toluene > ethylbenzene > xylenes > styrene의 순으로 나타났다.
3. Two-stage redox 속도모델을 이용하여 단일성분의 속도 파라미터를 계산한 결과 benzene을 제외한 다른 유기용매의 촉매산화 반응은 0차반

응으로 나타났다. 온도가 증가함에 따라 촉매표면에 산소의 흡착속도 상수, k_{oi} 와 표면반응 속도상수, k_i 는 모두 증가하였으나 k_{oi} 에 비해 k_i 의 증가율이 큼을 알 수 있었다. 이는 과잉으로 공급되는 산소가 촉매표면에 흡착하는 경우 유기용매의 종류와 온도에 무관하게 거의 일정하게 진행됨을 의미한다.

따라서 휘발성 유기화합물의 제어기술로 촉매산화공정을 추천할 수 있었으며, 촉매산화 반응성에 결합구조와 촉매표면 흡착력의 영향을 해석할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Spivey, J. J. : Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2165-2180, 1987.
2. Barresi, A. A., Mazzarino, I., and Baldi, G. : Gas Phase Complete Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixture, Can. J. Chem. Eng., 70, 286-293, 1992.
3. A. O'Malley and B. K. Hodnett : The Influence of Volatile Organic Compounds Structure on Condition required for Total Oxidation, Catalysis Today, 54, 31-38, 1999.
4. Chuang, K. T., Cheng, S., and Tong, S. : Removal and Destruction of Benzene, Toluene, and Xylene from Wastewater by Air Stripping and Catalytic Oxidation", Ind. Eng. Chem. Res., 31, 2466-2472, 1992.
5. Dean, J. A. : LANGE'S Handbook of Chemistry, 14th ed., McGraw-Hill, Inc., NewYork, 4.25, 1992.
6. Barresi, A. A. and Baldi, G. : Deep Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixture : Reciprocal Inhibition Effects and Kinetics, Ind. Eng. Chem. Res., 33, 2964-2974, 1994.