

방향족 유기용매의 촉매산화공정에서 이성분계 혼합물의 속도특성 예측

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

Kinetics Prediction of Binary Aromatic Solvent Mixtures in Catalytic Oxidation Process

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 objective of this study was to depict the kinetic behavior of the platinum catalyst for the deep oxidation of aromatic solvents and their binary mixtures. The oxidation kinetics of aromatic solvents, which were benzene, toluene and *m*-xylene, was studied on a 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst. Deep oxidation of binary mixtures, which were 1:1 in volume, was carried out and the inlet concentration was controlled in the range of 133 and 333 ppmv. An approach based on the two-stage redox model was used to analysis the results. The deep oxidation conversion of aromatic solvents was inversely proportional to inlet concentration in plug flow reactor. This trend is due to the zeroth-order kinetics with respect to inlet concentration. The kinetic parameters of multicomponent model were independently evaluated from the single compound oxidation experiments. A simple multicomponent model based on two-stage redox rate model made reasonably good predictions of conversion over the range of parameters studied.

I. 서 론

대표적인 휘발성 유기화합물의 제어기술로는 고온연소(thermal incineration), 촉매산화(catalytic oxidation), 흡착(adsorption), 흡수(absorption), 응축(condensation) 등이 있다. 이중 촉매산화에 의한 유기용매의 처리공정은 일반 고온연소(일반적으로 350℃이상)에 비해 비교적 낮은 온도에서 분해가 진행되고, 배기가스 입구온도와 연소온도와의

비가 약 1/2이므로 연료비를 줄일 수 있으며, 고온 NO_x의 발생이 거의 없고, 적은 풍량의 경우 가열기로서 전열을 사용하는 것이 가능한 장점을 가지고 있다¹⁾.

완전 촉매산화에 관한 연구는 높은 활성을 갖고 비선택성의 촉매개발 분야와 단일성분과 이성분계 이상의 혼합 유기용매의 촉매산화거동 예측분야, 반응매개의 영향에 관한 연구분야로 크게 나눌 수 있으며, 유기용매의 완전 촉매산화 기술은 촉매의

개발, 최적 산화조건의 설정 등으로 직접 물과 이산화탄소로 전환할 수 있으며, 미국에 비해 에너지 비용이 높고 환경규제가 강한 유럽에서 널리 사용된다.

휘발성 유기화합물의 혼합물에 대한 촉매산화 연구는 단일성분의 산화특성이 잘 알려진 물질이나 실제 공정에서 많이 생성되는 물질에 대해 전체 촉매산화 성능만 보고되었다. Gangwal 등²⁾은 Pt,Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용하여 benzene과 *n*-hexane의 단일성분과 이성분계의 속도 특성을 two-stage redox 속도모델을 이용하여 연구하였고, Dangi 등³⁾은 benzene과 MTBE (methyl *tert*-butyl ether)의 혼합효과에 대해 여러 가지 속도모델로 예측한 결과 two-stage redox 속도모델을 가장 적절한 모델로서 제안하였다.

따라서 본 연구에서는 휘발성 유기화합물 중 방향족 유기용매 (aromatic solvent)를 선정하여 촉매산화 반응을 수행하였다. 혼합물의 속도특성을 단일성분의 유기용매의 속도 파라미터를 이용하여 two-stage redox 속도모델에 의해 예측한 후 이성분의 혼합용매 계에서 대응 성분에 의한 산화특성 영향을 평가하고자 하였다.

II. 실험방법

1. 시약 및 촉매

방향족 유기용매 혼합물의 촉매산화 속도특성을 알아보기 위해 benzene, toluene, *m*-xylene (special grade, Duksan Pure Chemical Co.)을 사용하였으며, 촉매로는 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매(Engelhard Co.)를 사용하였다.

2. 촉매분해 장치의 설계

방향족 유기용매의 촉매산화 실험장치는 이전 연구와 같이 설계되었으며, 반응기는 부피가 7.0 cm³인 tubular fixed bed reactor 형태로 제작하였다⁴⁾. 촉매의 양은 1.0g으로 하고 60/80 mesh의 유리비드 7g을 혼합하여 충전하였으며, 반응 온도조건은 200~350 °C의 범위로 일정하게 유지시켰다. 반응기로 공급되는 유기용매의 입구농도는 133~

333 ppmv로 변화시켜 주입하였고, 평균 공간속도 (average space velocity)를 5300 hr⁻¹, 체류시간 (space time)은 0.68 sec이다. 혼합 유기용매의 전환율은 GC/MSD (HP 5980/HP 5972, HP)를 사용하여 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 이성분계 방향족 유기용매의 전환 특성

이성분계 방향족 유기용매 (benzene - toluene, benzene - *m*-xylene, toluene - *m*-xylene)의 완전 촉매산화 전환율을 단일성분의 전환율과 비교하여 Fig 1~3에 각각 도시하였다. 이때 촉매의 양은 1.0g이고, 평균공간속도는 5300 hr⁻¹, 체류시간은 0.68 sec이다.

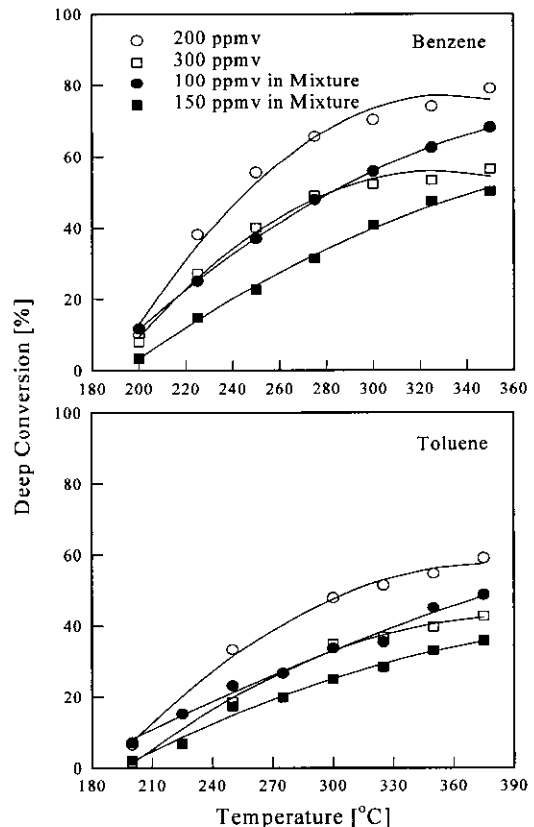


Fig. 1. Effect of mixture on conversion of benzene and toluene.

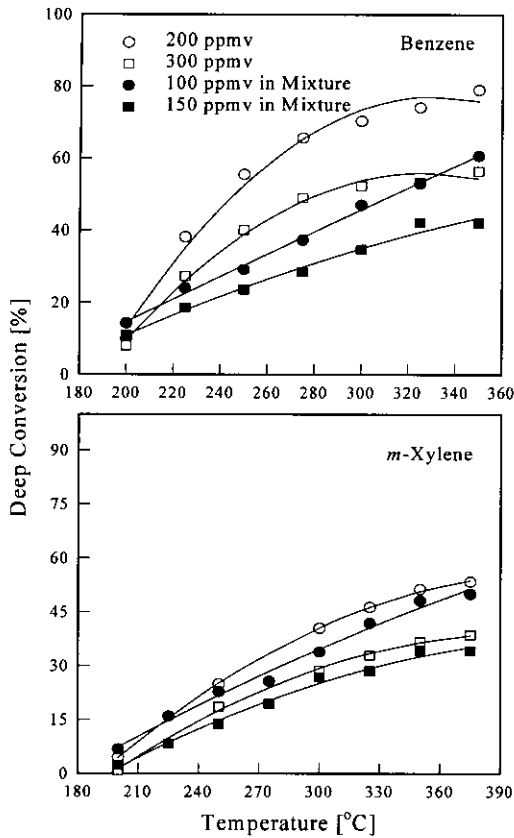


Fig. 2. Effect of mixture on conversion of benzene and *m*-xylene.

방향족 유기용매의 단일성분의 전환특성은 지난 연구에서와 같이 입구농도에 반비례하였으며, 용매별 전환율은 benzene > toluene > *m*-xylene의 순으로 크게 나타났다. 이는 각 방향족 유기용매의 결합에너지와 촉매표면에 흡착하는 흡착력이 다르기 때문으로 사료된다.

Fig. 1은 순수한 benzene, toluene과 benzene - toluene 혼합물 중 benzene, toluene의 완전산화 전환율을 비교한 그림이다. 이성분계의 유입농도는 두 유기용매의 전체 농도를 순수한 유기용매의 농도와 같게 하였으며, 혼합용매는 부피비로 1:1로 혼합하여 촉매산화를 수행하였다. 그림에서와 같이 단일성분의 완전산화 전환율이 비해 다른 유기용매가 혼합된 이성분계에서의 완전산화 전환율이 두 유기용매 모두 감소됨을 알 수 있었다. 그러나 전환율의 감소율은 benzene이 toluene에 비해 감소율이

컸다. 이는 촉매의 활성점 (active site)에 유기용매가 경쟁적으로 흡착하여 반응이 진행되는 two-stage redox 속도모델 메커니즘에서 메틸기가 치환되므로써 Kekulé 뒤틀림이 용이한 toluene이 benzene에 비해 흡착이 빠르고 강하기 때문이다⁵⁻⁶⁾.

Benzene-*m*-xylene 이성분계의 완전산화 전환율을 Fig. 2에 도시하였다. 그림에서와 같이 benzene-toluene의 경우와 마찬가지로 benzene과 *m*-xylene의 완전산화 전환율이 순수한 성분에 비해서는 감소됨을 알 수 있었다. 그러나 *m*-xylene의 경우 benzene에 비해 전환율 감소가 크지 않았는데, 이는 앞서 설명한 경쟁흡착에 의한 영향으로 사료된다.

Toluene - *m*-xylene의 혼합물의 경우 Fig. 3에서와 같이 순수한 경우에 비해 전환율이 작았으며, toluene의 전환율이 *m*-xylene의 전환율에 비해 상

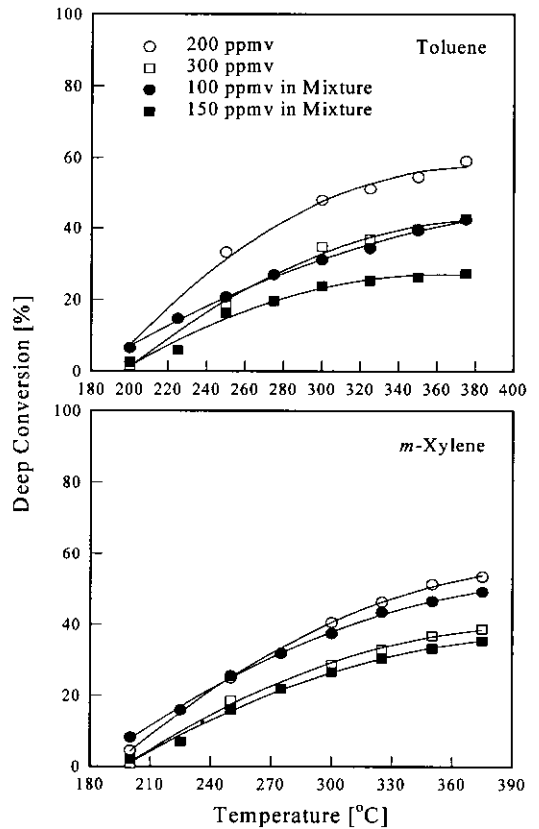


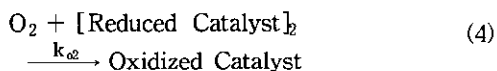
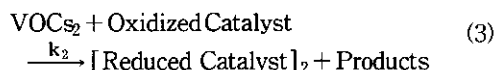
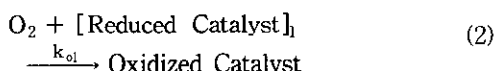
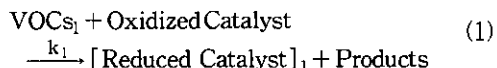
Fig. 3. Effect of mixture on conversion of toluene and *m*-xylene.

대적으로 큰 감소율을 보였다. 그러나 benzene과
의 이성분계에 비해 전환율 감소율은 적음을 알
수 있었다.

2. 이성분계 유기용매의 속도특성 예측

이성분계 유기용매의 촉매분해 속도특성을 알아
보기 위해 방향족 유기용매 중 benzene, toluene,
m-xylene을 선택하였다. 이성분계 two-stage
redox 속도모델을 이용하여 단일성분 속도파라미
터로부터 이성분계 속도특성을 예측·해석하였다.

이성분계 two-stage redox 속도모델은 다음과 같
이 나타낼 수 있다²⁷⁾.



여기서 θ_1 과 θ_2 를 각 방향족 유기용매가 흡착
된 분율이라고 하면 위 메커니즘은 다음과 같은
식으로 표현할 수 있다.

$$r_1 = k_1 C_{\text{VOCs}1} (1 - \theta_1 - \theta_2) = \nu_1 k_{o1} C_{\text{O}_2} \theta_1 \quad (5)$$

$$r_2 = k_2 C_{\text{VOCs}2} (1 - \theta_1 - \theta_2) = \nu_2 k_{o2} C_{\text{O}_2} \theta_2 \quad (6)$$

식 (5)와 (6)에서 θ_1 과 θ_2 를 치환하여 풀면 이
성분계에서 각 방향족 유기용매의 속도식은 다음
과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_1 = \frac{k_{o1} k_1 C_{\text{O}_2} C_{\text{VOCs}1}}{k_{o1} C_{\text{O}_2} + \nu_1 k_1 C_{\text{VOCs}1} + \nu_1 \left(\frac{k_{o1}}{k_{o2}} \right) k_2 C_{\text{VOCs}2}} \quad (7)$$

Table 1. Two-Stage Redox Rate Model
Parameter (SV = 5300 hr⁻¹)

VOCs	Rate Constant
Benzene	$k_{oi} = 1.069 \times 10^{-4} \text{ EXP} \left[-\frac{3795}{RT} \right]$
	$k_i = 5.565 \times 10^2 \text{ EXP} \left[-\frac{22582}{RT} \right]$
Toluene	$k_{oi} = 8.041 \times 10^{-3} \text{ EXP} \left[-\frac{3950}{RT} \right]$
	$k_i = 3.477 \times 10^2 \text{ EXP} \left[-\frac{47862}{RT} \right]$
<i>m</i> -Xylene	$k_{oi} = 1.393 \times 10^{-4} \text{ EXP} \left[-\frac{7192}{RT} \right]$
	$k_i = 3.221 \times 10^3 \text{ EXP} \left[-\frac{36903}{RT} \right]$

* R = 8.314 J/mol·K

$$r_2 = \frac{k_{o2} k_2 C_{\text{O}_2} C_{\text{VOCs}2}}{k_{o2} C_{\text{O}_2} + \nu_2 k_2 C_{\text{VOCs}2} + \nu_2 \left(\frac{k_{o2}}{k_{o1}} \right) k_1 C_{\text{VOCs}1}} \quad (8)$$

단일성분의 유기용매의 촉매산화 속도 파라미터
로부터 이성분계 혼합용매의 속도특성을 예측할
수 있다. 이렇게 계산된 단일성분 방향족 유기용매
의 속도파라미터는 Table 1과 같다.

Table 1에서 단일성분의 속도 데이터를 이용하
여 이성분계에서 각 유기용매의 전환율을 예측할
수 있는데, 본 연구에 사용된 plug flow tubular
반응기의 경우 각 조성 balance는 다음과 같다.

$$\frac{dX_{P,i}}{dw} = \frac{r_i}{\nu_o C_{\text{BTX}}^o}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (9)$$

with inlet boundary condition,

$$f_i(0) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

여기서 $X_{P,i}$ 는 *i*성분의 예측전환율이고, w 는
촉매의 양이다. Fourth-order Runge-Kutta method
에 의해 이성분계 유기용매의 전환율을 계산할 수
있었으며, 실제 전환율과 비교하여 Fig. 4~6에 도시
하였다. 이성분계 유기용매의 촉매분해의 경우 촉매

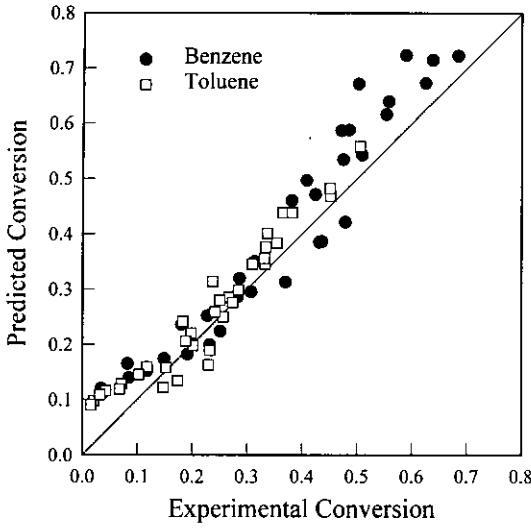


Fig. 4. Parity plot comparing the experimentally measured conversion of benzene and toluene.

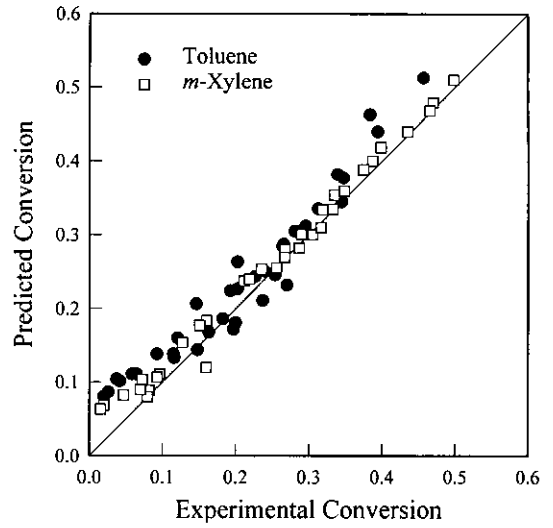


Fig. 6. Parity plot comparing the experimentally measured conversion of toluene and m-xylene.

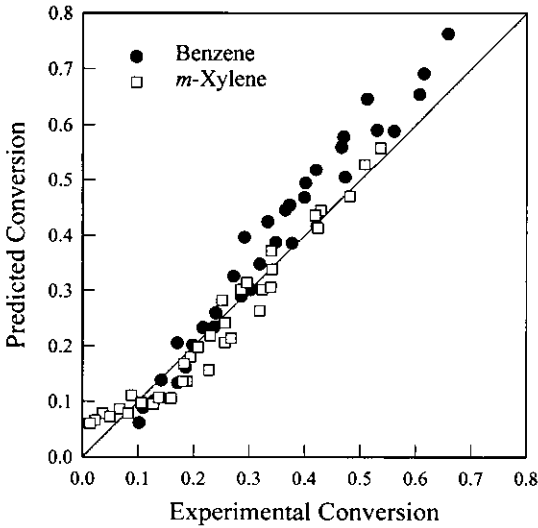


Fig. 5. Parity plot comparing the experimentally measured conversion of benzene and m-xylene.

표면에 유기용매가 경쟁 흡착하여 단일성분에 비해 전환율이 떨어졌으며, 본 연구에서 사용된 two-stage redox 속도모델에 의해 예측된 전환율은 실제 전환율에 비해 크게 나타났다. 특히 benzene의 경우 실제 전환율이 예측 전환율보다 상대적으로 작게 나

타나 반응과정에서 다른 용매의 혼합으로 인한 전환율 감소가 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 촉매의 활성점에 두 유기용매가 경쟁 흡착하여 반응이 진행되는 속도모델에서 benzene의 경우 다른 용매에 비해 경쟁 흡착력이 작기 때문에 전환율이 떨어지는 것으로 설명할 수 있다. 또한 two-stage redox 속도 모델에 의해 계산된 단일성분의 속도 데이터로부터 이성분계의 전환율 예측이 어느 정도 가능하였다. 하지만 좀더 정확한 예측을 위해서는 촉매표면에 유기용매가 경쟁 흡착에 의한 간섭효과를 고려해야 할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

방향족 유기용매의 촉매산화 분해에서 이성분계 혼합물의 속도특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 방향족 유기용매의 촉매산화공정에서 완전산화 전환율은 반응기 유입농도에 반비례하고, 반응 온도에 비례하였다. 또한 benzene 고리의 치환기 종류에 따라 완전산화 전환율이 다르게 나타났는데, 완전산화 전환율의 크기는 benzene >

toluene > *m*-xylene 순으로 나타났다.

2. 방향족 유기용매의 이성분계 촉매산화의 경우 촉매표면에 유기용매가 경쟁 흡착하여 단일성분에 비해 전환율이 떨어졌으며, 단일성분의 전환율이 낮은 용매의 경우 간섭효과가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 특히 benzene의 경우 예측 전환율에 비해 실제 전환율의 크기가 가장 낮게 나타났다.
3. 이성분계 혼합용매의 속도특성을 two-stage redox 속도모델에 의해 해석한 결과 단일성분의 속도 데이터로부터 이성분계 유기용매의 전환율 예측이 가능하였다.

참 고 문 헌

1. Spivey J. J. : Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2165-2180, 1987.
2. 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.
3. Dangi S. and Abraham M. A. : Kinetics and Modeling of Mixture Effects during Complete Catalytic Oxidation of Benzene and Methyl *tert*-Butyl Ether, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1979-1988, 1997.
4. Lee S.-B., Yoon Y.-S., Hong I.-K., and Lee, J.-D. : Influence of VOCs Structure on Catalytic Oxidation Kinetics, *Korean J. Sanitation*, 15(4), 44-51, 2000.
5. Moyes R. B. and Wells P. B. : The Chemisorption of Benzene, *Adv. Catalysis*, 23, 121-156, 1973.
6. Phuong T. T., Massardier J., and Gallezot P. J. : Competitive Hydrogenation of Benzene and Toluene on Group VIII Metals, *J. Catalysis*, 102, 456-459, 1986.
7. 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.