

초임계유체 반응매개상에서 VOCs의 촉매산화 전환특성

이승범 · 홍인권 · 이재동*

단국대학교 화학공학과 · 경원전문대학 환경응용화학과*

Catalytic Oxidation Conversion Characteristics of VOCs in Supercritical Fluid Media

Seung-Bum Lee · In-Kwon Hong · Jae-Dong Lee*

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

Department of Environment & Applied Chemistry, Kyungwon College, Sunnam 461-701, Korea

Abstract

The catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs), which were benzene and toluene, was studied in the supercritical carbon dioxide(SC-CO₂) media. In SC-CO₂ media, the deep oxidation conversion of VOCs was increased with the temperature and pressure. The deep oxidation conversion in SC-CO₂ media is better than that in air media at same pressure condition. This can be explained by the solubility of VOCs in SC-CO₂. The many intermediates produced by the partial oxidation of VOCs were detected from off-line samples. The intermediates were identified as benzene, toluene, benzaldehyde, phenol, naphthalene, 1,1'-biphenyl, benzoic acid, 3-methylphenol, 1,1'-(1,2-ethanediyl)bis-benzene, 1,1'-(1,2-ethenediyl)bis-benzene, anthracene, and so on. The amount of intermediates was decreased as the molar ratio of oxygen to carbon dioxide was decreased. When the molar ratio of oxygen to carbon dioxide was 1:16, the deep conversion was kept constant. Thus, the catalytic oxidation process in SC-CO₂ media can be combined on-line with supercritical fluid extraction of environmental matrices and supercritical regeneration of used adsorbent. Thus, the nontoxic SC-CO₂ media process was suggested as the new VOCs control technology.

I. 서 론

초임계유체를 반응매개(reaction media)로 이용할 경우 많은 장점을 갖는 것으로 보고되어지고 있는데¹⁻²⁾, 이는 공정조건의 작은 변화로 초임계 용매의 특성이 크게 변화하지만, 기존의 액상 유기 용매에서 발견된 모든 성질들을 초임계 용매 내에

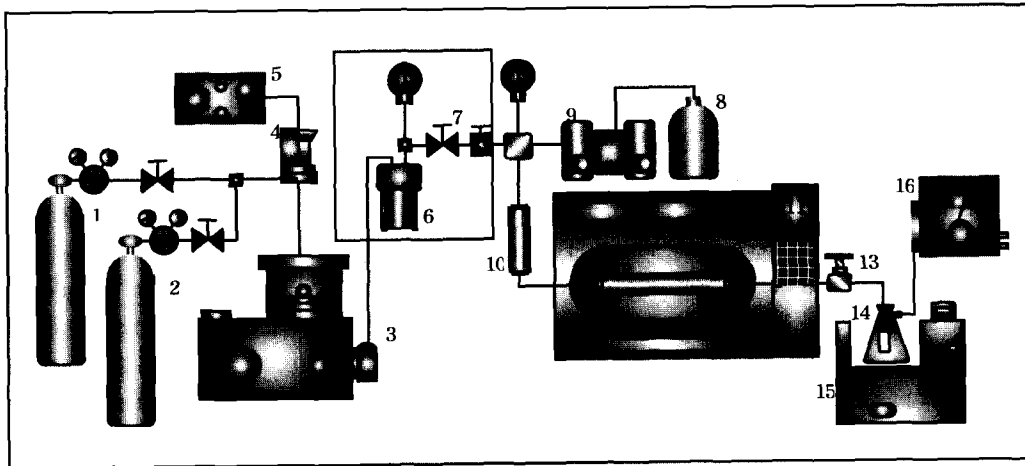
서도 설명할 수 있기 때문이다. 초임계유체로 이산화탄소를 이용할 경우 반응기내에서 유기용매와 산소의 혼합효과를 높이는 효과를 주며, 몇 가지 반응에서 반응매개로서의 가능성이 확인되었다. Hammond 등은 36℃, 344.5 atm의 초임계 조건에서 polyphenol oxidase의 촉매활성을 조사하였고³⁾, Pang 등이 초임계 이산화탄소 내에서 방향족-지방

족 탄화수소의 완전산화 반응에 대해 연구하여 250°C 이하의 온도에서 부분산화 생성물이 검출된다고 보고하였다⁴⁾. 또한 초임계유체를 반응매개로 이용할 경우 초임계유체 추출공정(supercritical fluid extraction, SFE)과의 연계가 가능한데, 이 경우 완전 촉매산화에서 생성된 이산화탄소를 재순환할 수 있고, 반응압력에 따른 산소의 몰밀도 증가로 공급되는 산소의 비를 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 반응매개로 하여 온도, 압력, 산소의 농도를 변화시키므로써 VOCs의 촉매산화 전환특성을 해석하고 부분산화 중간생성물의 종류를 인식하여 고압에서의 VOCs 촉매산화 메커니즘을 간접적으로 해석하고자 하였다.

II. 실험방법

본 연구에서는 Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매(Engelhard Co.) 1.0 g을 60/80 mesh의 유리비드를 함께 혼합하여

반응기에 충전시켜 사용하였으며⁵⁾, 휘발성 유기용매는 특급시약인 benzene과 toluene을 사용하였다. 초임계유체 반응매개 상의 촉매산화를 위해 실험장치는 Fig. 1과 같이 설계하였다. 일정한 비율의 산소와 이산화탄소를 저장조에 가압하였으며, 액체정량펌프에 의해 공급되는 VOCs와 혼합된다. 혼합가스와 VOCs의 완전혼합을 위해 60/80 mesh의 유리비드로 채워진 길이 13 cm의 premixing 컬럼을 통과시킨다. 또한 반응기의 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 대류오븐 내에 반응기를 위치시켰으며, 반응기 내의 일정한 압력을 유지하기 위하여 전방압력조절기를 이용하여 저장조 내의 고압 반응매개를 반응기에 주입하였다. VOCs는 액체정량펌프에 의해 공급되고, 입구농도를 300 ppmv로 유지시켰으며, 촉매산화기의 출구유속은 500 ml/min으로 일정하게 흘려주었다. 촉매산화는 온도 160 ~ 350°C에서 실험하였으며, 압력은 34~136 atm 범위에서 34 atm 간격으로 가압하여 실험하였다. 촉매산화 분해반응의 부분산화 중간생성물을



- | | |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1. CO ₂ cylinder | 9. Liquid pump |
| 2. O ₂ cylinder | 10. Premixing column |
| 3. Gas booster | 11. Convection oven |
| 4. Mass flowmeter | 12. Catalytic reactor |
| 5. Mass flowmeter controller | 13. Metering valve |
| 6. Reservoir | 14. Cold trap |
| 7. Forward pressure regulator | 15. Refrigerated bath |
| 8. VOCs reservoir | 16. Wet gas meter |

Fig. 1. Schematic diagram of catalytic oxidation process.

확인하기 위하여 off-line 시료를 GC/MSD (HP 5890/HP 5972 series, HP)를 이용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 초임계유체 반응매개 내에서 VOCs의 촉매산화 전환특성

촉매산화 공정을 우수한 용매능과 확산능을 갖는 초임계유체 반응매개 내에서 수행하여 반응매개 특성에 따른 전환특성과 다른 공정과의 연계 가능성을 알아보고자 하였다. 이 실험에서는 초임계유체로 사용되는 기체가 촉매에 흡착할 경우 완전산화 반응을 억제할 우려가 있으므로 초임계유체로 사용되는 기체를 흡착하지 않는 촉매의 선택이 이루어져야 한다. 본 연구에서 사용된 Pt 촉매는 반응매개로 사용한 질소나 이산화탄소를 흡착하지 않는 촉매로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 사용되는 초임계 이산화탄소는 산화촉매에는 흡착되지 않고, 용매능과 확산능이 우수한 산화반응의 매개로써 이용이 가능함을 알 수 있다.

초임계 이산화탄소 반응매개 내 반응온도와 압력에 따른 benzene과 toluene의 완전산화 전환율을 Fig. 2와 3에 나타내었다. 입구농도와 압력을 일정하게 유지하고 온도를 증가시키에 따라 전환율이 증가하였고, 입구농도와 온도를 일정하게 유지하고 압력을 증가시키에 따라 전환율이 증가됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 압력이 증가하면 단위부피 당 산소의 몰수, 즉, 산소의 몰밀도가 증가하여 촉매표면에서의 산화반응이 더 잘 일어날 뿐만 아니라, 압력의 증가에 따라 휘발성 유기용매의 몰밀도 역시 증가하게 되어 촉매표면에서 산소와의 반응이 증가하게 되는 것이라 여겨진다. 이러한 몰밀도의 증가는 촉매캡슐 내에서의 체류시간이 길어짐을 의미한다.

Benzene의 경우 온도와 압력이 증가함에 따라 전환율은 증가하였고, 105 atm에서 250°C 이상의 조건에서는 거의 완전산화에 가깝게 진행됨을 관찰할 수 있었다. Toluene의 경우에도 benzene과 마찬가지로 온도와 압력이 증가함에 따라 전환율

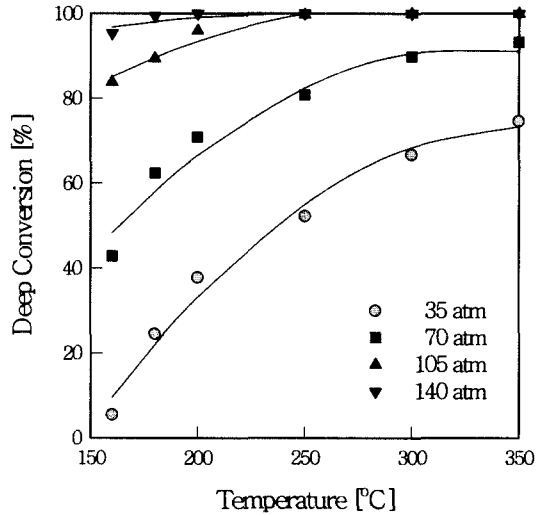


Fig. 2. Deep conversion of benzene with temperature in SC-CO₂ media.

이 증가하였으나, benzene에 비하여 낮은 전환율을 나타내었다.

또한 이러한 초임계 이산화탄소 내 촉매산화의 반응매개 특성은 이산화탄소와 기존의 공기 매개인 질소의 solubility parameter의 비교에 의해서도 해석할 수 있다. 비극성 용매인 방향족 유기용매가 비극성 이산화탄소 반응매개 내에서 더 쉽게 용해·분산되고 촉매표면으로의 확산도 잘 진행되기 때

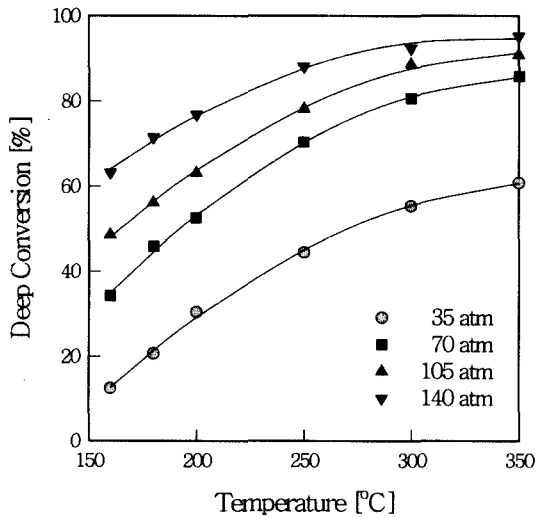


Fig. 3. Deep conversion of toluene with temperature in SC-CO₂ media.

문이라 여겨진다⁵⁾. 이러한 극성효과에 의한 전환율 차이는 solubility parameter를 이용하여 간접적인 해석이 가능하다. 본 연구에서는 Hildebrand parameter를 이용하여 실험시 사용된 질소, 이산화탄소 및 각 유기용매의 solubility parameter를 계산하였으며, 식은 다음과 같다⁶⁾.

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 δ 는 solubility parameter, δ_d , δ_p , δ_h 는 각각 dispersion cohesion parameter, polar cohesion parameter, hydrogen bonding cohesion parameter를 나타낸다. 이 Hildebrand parameter는 각 성분의 극성만이 아니라 분산력, 수소결합까지 고려하여 나타낸 값으로, 이 값이 비슷할수록 용해 및 분산이 용이하다. 식 (1)에서 각각의 parameter는 다음의 식으로부터 계산되어지며 계산된 Hildebrand parameter를 Table 1에 나타내었다.

$$\delta_d = (\sum_z^z F_d) / V \quad (2)$$

$$\delta_p = (\sum_z^z F_p^2)^{1/2} / V \quad (3)$$

$$\delta_h = (-\sum_z^z U_h / V)^{1/2} \quad (4)$$

방향족 유기용매의 Hildebrand parameter가 18~19 MPa^{1/2}를 갖는 것을 알 수 있으며, 질소 5.3

MPa^{1/2}에 비해 이산화탄소는 12.3 MPa^{1/2}으로 방향족 유기용매에 더 가까운 값을 나타냄을 확인할 수 있다. 이 값으로부터 이산화탄소가 질소에 비해 방향족 유기용매와의 더 높은 친화력을 가짐을 알 수 있으며, 공기 즉 질소 매개에 비해 초임계 이산화탄소를 반응매개로 이용한 촉매산화의 전환특성이 더 뛰어난 결과를 나타내는 것으로 사료된다. 위의 결과에서 나타났듯이 방향족 유기용매의 촉매산화 공정에서는 고압의 질소 매개보다는 초임계 이산화탄소를 반응매개로 사용하는 것이 더 나은 공정으로 추천할 수 있으며, 또한 초임계 이산화탄소를 이용한 추출이나 흡착제 재생공정 등과 연계하여 새로운 공정 디자인이나 응용이 가능할 것으로 기대된다.

2. 초임계 이산화탄소 내 촉매산화 부분산화 생성물 인식

초임계 이산화탄소내에서 VOCs의 촉매산화 전환특성을 해석하고 부분산화 중간생성물의 종류를 인식하여 고압에서의 VOCs 촉매산화 메커니즘을 간접적으로 해석하고자 촉매산화 전환특성을 GC/MSD로 분석하였다.

Fig. 4는 250℃, 70 atm의 조건에서 benzene의 초임계 이산화탄소 내에서의 촉매산화 결과 생성된 중간생성물의 크로마토그램을 나타낸 것이다. 중간생성물로는 phenol, naphthalene, 1,1'-biphe-

Table 1. Hildebrand Parameter of Reaction Media and Organic Solvents

	T_c [°C]	P_c [atm]	V [cm ³ /mol]	δ [MPa ^{1/2}]
Nitrogen	-146.8	33.4	32.4	5.3
Carbon Dioxide	31.1	72.8	55.0	12.3
Oxygen	-118.4	49.7	33.0	8.2
Benzene	289.2	48.3	88.9	18.7
Toluene	318.8	40.5	106.3	18.2
<i>o</i> -Xylene	357.2	36.8	120.6	18.4
<i>m</i> -Xylene	344.0	34.9	122.9	18.0
<i>p</i> -Xylene	343.1	34.6	123.3	17.9
Ethylbenzene	344.2	35.5	122.5	18.0
Styrene	367.8	39.5	114.8	19.0

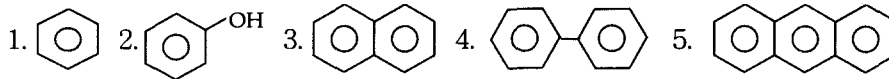
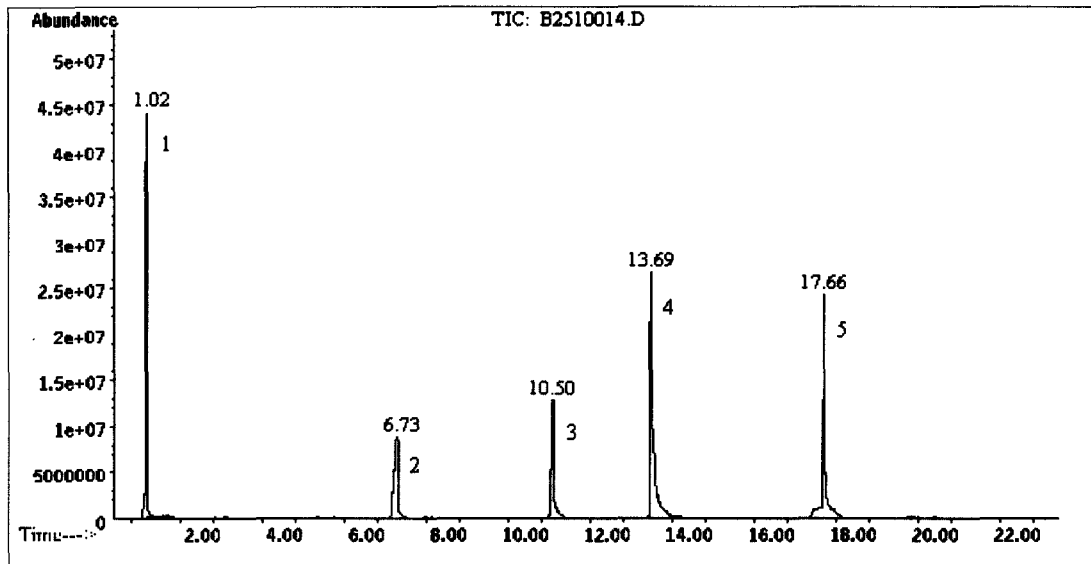


Fig. 4. GC chromatogram to identify oxidation products of benzene in SC-CO₂ media. (250°C, 70 atm)

Table 2. Intermediates of Aromatic Solvents Oxidation in SC-CO₂ Media

(a) Benzene

RT	Intermediates	250°C			350°C		
		35 atm	70 atm	105 atm	35 atm	70 atm	105 atm
0.98	Benzene	50.5	57.3	59.5	50.0	57.7	62.4
6.62	Phenol	10.1	5.4	2.9	7.3	14.6	10.7
10.48	Naphthalene	7.3	13.5	12.5	14.4	7.2	6.2
13.63	1,1'-Biphenyl	21.8	12.2	11.3	11.4	10.4	6.0
17.66	Anthracene	10.3	11.6	13.8	16.9	10.1	14.7

(b) Toluene

RT	Intermediates	250°C			350°C		
		35 atm	70 atm	105 atm	35 atm	70 atm	105 atm
1.05	Benzene	4.2	2.1	4.8	6.2	7.5	6.3
1.67	Toluene	21.3	23.2	31.0	40.4	44.2	48.7
5.03	Benzaldehyde	2.8	7.4	4.8	4.8	2.7	2.3
6.80	Phenol	9.1	9.5	7.9	12.6	6.7	5.9
8.95	3-Methyl-phenol	5.4	6.5	3.4	5.6	5.2	6.0
10.57	Naphthalene	15.9	12.6	13.0	7.2	8.7	5.4
11.00	Benzoic acid	-	-	4.0	2.6	-	3.6
13.69	1,1'-Biphenyl	16.9	13.9	10.5	5.4	8.7	9.1
15.60	1,1'-(1,2-ethanediyl)bis-benzene	13.2	12.9	11.0	18.4	12.0	8.4
17.73	Anthracene	11.2	11.9	9.6	6.8	4.3	4.3

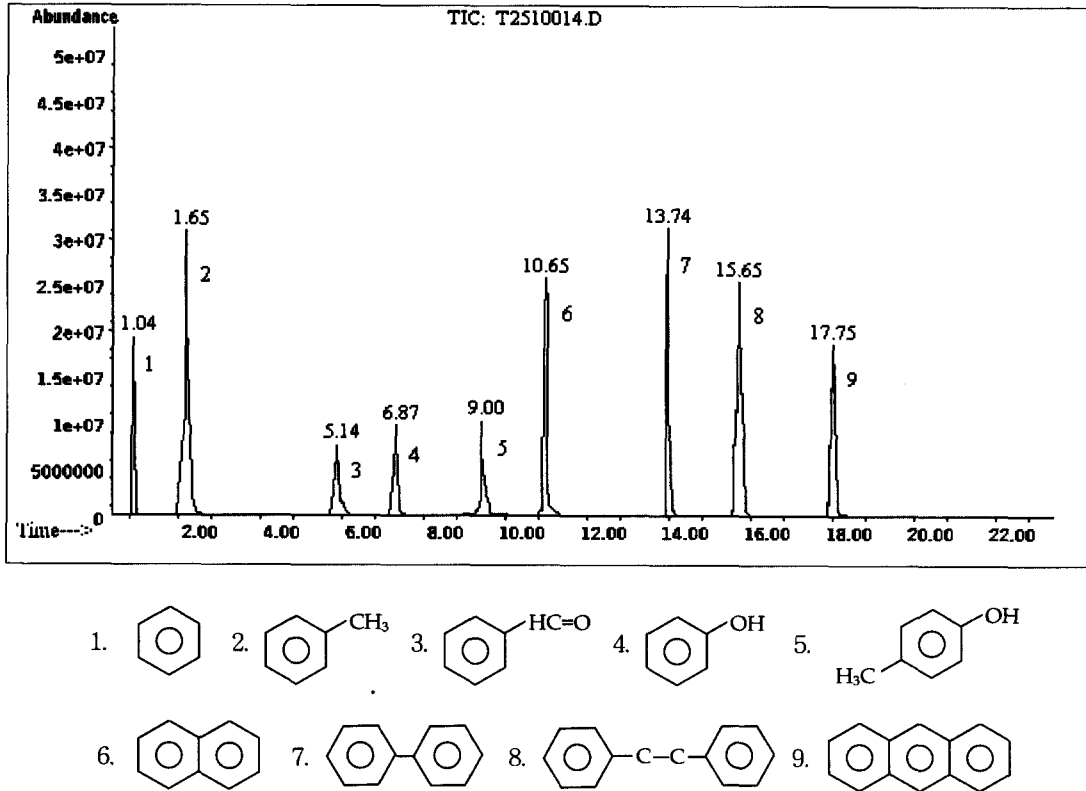


Fig. 5. GC chromatogram to identify oxidation products of toluene in SC-CO₂ media. (250°C, 70 atm)

nyl, anthracene 등이 검출되었다. 250°C와 350°C에서의 중간생성물을 35, 70, 105 atm에 대하여 Table 2(a)에 나타내었다. 이 Table에서 보듯이 압력 증가에 따라 중간생성물의 조성비가 작아지는 것을 알 수 있었는데, 이는 압력이 증가됨에 따라 완전산화 전환율이 증가하여 완전산화 반응이 완결되는 것을 의미한다.

Fig. 5는 250°C, 70 atm의 조건에서 toluene의 초임계 이산화탄소 내에서의 촉매산화 결과 생성된 중간생성물의 크로마토그램을 나타낸 것이다. 중간생성물로는 미반응 toluene과 더불어 benzene, benzaldehyde, phenol, 4-methyl-phenol, naphthalene, benzoic acid, 1,1'-biphenyl, 1,1'-(1,2-ethanediyl)bis-benzene, anthracene 등이 검출되었다. 250°C와 350°C에서의 중간생성물을 35, 70, 105 atm에 대하여 Table 2(b)에 나타내었다. Toluene 역시 압력 증가에 따른 중간생성물의 조성비가 작

아지는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과들은 앞서 Fig. 4의 결과에서 언급한 바와 같이 압력 증가에 따라 완전산화 전환율이 증가함은 물론 완전산화 반응성의 증가를 의미한다.

3. 산소의 몰비에 따른 전환특성

초임계유체를 반응매개로 사용할 경우 반응에 참여하는 산소의 몰비를 줄일 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 이러한 장점을 이용하여 이산화탄소에 대한 산소의 몰비를 변화시키면서 촉매산화 공정을 수행하였다.

Fig. 6은 각 유기용매의 유입농도를 300 ppmv로 유지하면서 산소/이산화탄소 몰비에 따른 benzene과 toluene의 완전산화 전환율을 나타낸 결과이다. 산소의 몰비가 감소할수록 완전산화 전환율은 대체로 감소하였으나, 산소/이산화탄소의 몰비가

Table 3. Intermediates with O₂/CO₂ Mole Ratio at 250°C, 70 atm

Reactant	RT	Intermediates	O ₂ /CO ₂ Mole Ratio [Area%]				
			1/4	1/8	1/16	1/32	1/64
Benzene	1.03	Benzene	17.3	41.0	83.9	100.0	100.0
	6.72	Phenol	15.4	12.9	7.0	-	-
	10.49	Naphthalene	13.5	12.1	2.3	-	-
	13.69	1,1'-Biphenyl	42.3	22.4	5.9	-	-
	17.66	Phenanthrene	11.5	11.6	0.9	-	-
Toluene	1.05	Benzene	2.1	3.1	0.6	-	-
	1.65	Toluene	13.2	95.6	99.4	100.0	100.0
	5.14	Benzaldehyde	7.4	-	-	-	-
	6.87	Phenol	9.5	-	-	-	-
	9.00	3-methyl phenol	6.5	-	-	-	-
	10.65	Naphthalene	17.6	-	-	-	-
	13.74	1,1'-Biphenyl	15.9	-	-	-	-
	16.65	1,1'-(1,2-ethanediyl)bis-4-methylbenzene	15.9	1.3	-	-	-
	17.75	Phenanthrene	11.9	-	-	-	-

1/16까지는 전환을 감소가 거의 없었다. Zhou 등의 연구에 의하면 초임계유체 내 toluene의 촉매산화 반응의 경우 산소와 이산화탄소의 몰비를 화학양론비까지 낮출 수 있다고 보고하였다⁷⁾. 본 연구에서는 화학 양론비까지는 낮출 수는 없었지만 이에 근거를 두고 실험한 결과로써 산소와 이산화탄소의 비가 1 : 16까지 줄어도 완전산화 전환율이 크게 감소하지 않음을 확인하였다.

Table 3은 250°C, 70 atm에서 benzene과 toluene의 산소 몰비에 따른 중간생성물을 나타낸 표이다. 산소/이산화탄소의 몰비가 감소함에 따라 중간생성물의 수와 양 모두 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 toluene의 경우는 중간생성물이 거의 생성되지 않는 것을 알 수 있었다. 이는 산소의 몰비가 감소함에 따라 촉매산화 공정이 부분산화 생성반응에 비해 완전산화 반응이 우세하게 진행되는 것을 의미한다. 일반적으로 방향족 유기용매의 촉매산화 처리에서 중간생성물이 생성되는 반응은 바람직하지 않은 것이다. 그러므로 초임계 이산화탄소 내 촉매산화 공정은 산소의 비를 줄임으로써 이러한 단점을 보완할 수 있을 것이라 기대된다.

본 실험에서는 초임계 이산화탄소 내 촉매산화 공정에서 사용되는 산소의 양을 줄일 수 있으며 이에 따른 부반응의 억제효과도 얻을 수 있다는

장점을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

반응매개를 이용하여 온도, 압력, 산소의 농도를 변화시킴으로써 VOCs의 촉매산화 전환특성을 해석하고 부분산화 중간생성물의 종류를 인식하여

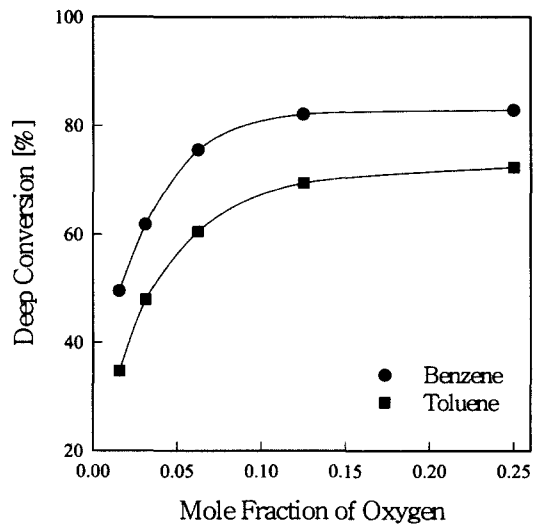


Fig. 6. Deep conversion of benzene and toluene with O₂/CO₂ mole ratio in SC-CO₂ media.

반응매개 하에서의 VOCs 촉매산화 메커니즘을 간접적으로 해석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 반응매개의 압력을 증가시켜 방향족 유기용매의 촉매산화를 수행한 결과 압력증가에 따른 반응매개 중 산소의 몰밀도가 증가하여 완전산화 전환율이 증가하였으며, 낮은 온도에서의 증가율이 더 크게 나타났다. 또한 부분산화 중간생성물이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이산화탄소를 반응매개로 이용할 경우 기존의 질소매개에 비해 방향족 유기용매와의 더 높은 친화력을 갖는 것으로 확인되었다.
2. 초임계 이산화탄소 내 방향족 유기용매의 촉매산화에서 산소의 몰밀도 증가는 완전산화 전환율의 증가를 가져왔으며, 산소/이산화탄소의 몰비를 1/16까지 줄여도 완전산화 전환율의 크기가 감소하지 않는 것을 확인하였다. 또한 산소 몰비 감소로 인해 부분산화 중간생성물의 생성을 억제할 수 있었다.

따라서 이상의 결과로부터 방향족 유기용매의 제어기술로 초임계유체 반응매개를 이용한 촉매산화공정을 추천할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. M. A. McHugh and B. Subramanam : Reaction in Supercritical Fluid ; A Review, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25, 1, 1986.
2. K. M. Dooley and F. C. Knopf : Oxidation Catalysis in a Supercritical Fluid Medium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1910, 1987.
3. D. A. Hammond, M. Kerel and A. M. Klibanov, *Appli. Biochem. Biotech.*, 11, 393, 1985.
4. T. H. Pang, M. Ye, F. C. Knopf and K. M. Dooley, *Chem. Eng. Commun.*, 110, 85, 1991.
5. 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.
6. F. M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", 203, CRC Press Inc., 1983.
7. L. Zhou, C. Erkey and A. Akgerman : Catalytic Oxidation of Toluene and Tetralin in Supercritical Carbon Dioxide, *AIChE J.*, 41, 2122, 1995.