

CrO_x/γ-alumina 촉매상에서 Vinyl Chloride의 산화반응 속도해석

이 해 완* · 김 영 채† · 문 세 기

한양대학교 화학공학과, *국방과학연구소
(1998년 7월 24일 접수, 1998년 10월 7일 채택)

Kinetics of Catalytic Oxidation of Vinyl Chloride over CrO_x/γ-alumina

Hae-Wan Lee*, Young Chai Kim†, and Sei-Ki Moon

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Agency for Defense Development, Taejon 305-600, Korea

(Received July 24, 1998; accepted October 7, 1998)

요약: 고정층 촉매 반응기를 이용하여 γ-알루미나에 담지한 크롬산화물 촉매상에서 vinyl chloride의 완전산화반응을 240~300 °C의 온도와 600~3,500 ppm의 농도범위에서 조사하였다. 반응은 vinyl chloride의 농도에 대하여 비선형적으로 변하였으며, 산소의 농도에 대하여는 0차 거동을 보였다. 또한 반응 생성물인 H₂O와 HCl를 반응물에 첨가하였을 때 vinyl chloride의 전환율에 영향이 거의 없었다. Vinyl chloride의 산화반응에 대한 몇 가지 반응모델을 가정하고 실험결과와 상관시켜 가장 잘 일치하는 모델을 도출하였다. 속도식의 해석결과 vinyl chloride의 산화반응은 산소로 피복된 촉매 표면에 vinyl chloride가 흡착한 후 산화분해되며, vinyl chloride가 촉매표면에 흡착하여 반응을 방해한다는 가정하에서 도출된 반응속도 모델이 실험결과를 가장 잘 표현하였다. 실험치와 예측치간의 표준편차 백분율은 약 5.2% 정도였으며 활성화에너지는 18.9 kcal/mol으로 계산되었다.

Abstract: The complete catalytic oxidation of vinyl chloride was investigated over chromium oxide supported γ-alumina using a fixed bed micro-reactor at temperature between 240 and 300 °C and concentration between 600 and 3500 ppm. The oxidation of vinyl chloride was nonlinear in the concentration of vinyl chloride and zeroth order in the concentration of oxygen. The addition of HCl and H₂O as products to the feed stream didn't influence the conversion of vinyl chloride. Several kinetic rate model were tested to describe the data over the range of condition investigated, and developed a model which provide the best correlation of experimental data. The resulting model of kinetic rate was derived by assuming that the reaction occurred via adsorption and subsequent decomposition of the vinyl chloride onto the oxygen covered chromium oxide surface, with the reaction being inhibited by the adsorption of vinyl chloride. The percent standard deviation between the predicted and experimental was about 5.2%, and the activation energy was 18.9 kcal/mol.

Key words: Kinetics, Catalytic, Oxidation, Vinyl Chloride, Nonlinear Regression

1. 서 론

휘발성 유기화합물 (volatile organic compound, VOC)은 고정원 또는 움직이는 배출원으로부터 대기 중으로 배출되어 오존 및 광화학 스모그를 형성하고 악취를 유발하는 환경오염의 주원인으로 인식되고 있다. 또한, 염화 탄화수소를 포함한 VOC의 70% 이상은 자체의 유독성과 발암특성 등으로 유해 대기오염물질 (hazardous air pollution, HAP)로 규정되어 있으며 이들의 배출 규제는 더욱 강화되고 있다[1-4]. VOC를 처리하는 기술에는 열소각, 촉매소각 등의 분해기술과 흡착, 응축 등의 회수기술이 있으며 처리방법의 선택은 적용분야에 따라 다르다. 이들 중 고정상에서 배출되는 저농도의 VOC를 처리하는데 있어 촉매연소는 낮은 온도에서 운전이 가능하여 에너지 소비가 적고, 분해효율이 크며, NO_x를 포함한 유해 부산물의 생성을 줄일 수 있는 기술적, 경제적인 장점을 갖는 기술로 관심의 대상이 되고 있다[5-6].

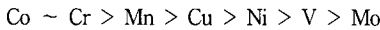
일반 탄화수소와는 달리 염화 탄화수소의 촉매 소각시 불완전

연소에 의한 유해 부산물의 생성 및 부식성 가스가 발생하며 chlorine에 의한 촉매의 피독 등이 우려되므로 반응조건의 설정 및 촉매의 선정에 세심한 주의가 필요하다. 공기중 염화 탄화수소의 촉매 산화반응에 대한 연구내용은 주로 활성이 좋은 촉매를 찾아내고 완전산화가 일어나는 온도에서 최종 생성물의 분포를 확인하는데 중점을 두어 왔으나[7-13] 산화반응의 속도론적 해석에 대한 연구는 많지 않다[14-21]. Manning[14]은 350~500 °C의 온도구간에서 Cr₂O₃ 촉매를 이용한 몇 가지 chloroethylene의 산화반응결과를 power-law 형태의 속도식을 이용하여 표현하였는데 반응은 반응물의 농도에 대하여는 1차, 산소농도에 대하여는 거의 0차의 거동을, 그리고 물의 첨가에 따라 반응활성의 저하를 고려한 속도식이 실험결과와 잘 일치하였다. Weldon 등[15]은 340~470 °C의 온도구간에서 Cr₂O₃를 이용하여 methyl chloride의 산화반응을 조사하였는데 촉매표면에 반응물의 흡착에 의한 반응속도의 저하를 고려한 비선형 2차 반응모델이 methyl chloride의 산화반응해석에 적합한 것으로 보고하였다. Rossin[16,17] 등은 Pt/ Al₂O₃ 촉매를 이용한 chloroform과 dichloromethane 및 두 가지 혼합물의 산화반응에서 주생성물인 HCl이 촉매에 흡착하여 반응속도를 저하시키는 것을 확인하였으며 촉매표면에 반응물과 HCl의 흡착을 고려한 속

† 주 저자 (e-mail: yckimy@email.hanyang.ac.kr)

도식을 도출하여 실험결과와 상관시켜 좋은 결과를 얻었다. Lou 등[18]은 200~475 °C에서 Pt/Al₂O₃를 이용한 chloroform의 산화반응을 chloroform의 농도에 대하여만 1차를 가정한 power-law 형태의 속도식으로 표현하였는데 저농도의 반응물과 과량의 산소 공급조건에서만 적합한 것으로 보고하였다.

VOC의 촉매산화기술은 화학작용제에 의해 오염된 공기를 정화하는 군용 보호체계에도 적용 가능한 기술로 이와 관련한 연구도 많이 진행되고 있다[19-21]. 특히, 화학작용제의 제거기술은 호흡 가능한 공기를 공급할 수 있도록 높은 분해효율 (99.9% 이상)을 요구하며, 시간의 경과에 따라 유입농도의 변화 (~1%)가 크다는 점이 다르다. Agarwal 등[20,21]은 Pt/ α -alumina를 이용하여 화학작용제인 cyanogen chloride의 산화분해반응 해석에서 반응물에 물을 첨가하였을 때 가수분해에 의해 반응활성이 증가함을 확인하였으며 이와 함께 생성물의 흡착에 의한 활성저하를 고려한 속도식이 실험결과를 가장 잘 나타내 주는 것으로 보고하였다. 염화 탄화수소의 촉매 산화반응에 일반적으로 전이금속산화물이 비교적 높은 활성과 비활성화에 대한 저항성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있으며 염화탄화수소의 완전산화에 대한 활성은 다음과 같다[8].



본 연구에서는 염화 탄화수소의 산화반응활성이 뛰어나고 HCl의 Cl₂로의 oxichlorination에 활성이 낮은 크롬산화물을 선택하여 vinyl chloride monomer(VCM)의 산화반응을 표시할 수 있는 반응속도식을 실험적으로 도출하였다. VCM은 염화에틸렌 가운데 수소와 염소의 비 (H/Cl = 3)가 가장 큰 화합물로 반응중 Cl₂의 생성을 최소화하기 위하여 선택하였으며 PVC 합성의 주원료로 사용되고 있는 중요한 화합물로 허용노출한계가 1 ppm으로 인체에 매우 유해한 발암성 물질로 알려져 있다. 반응속도 해석을 위하여 온도, 반응물의 농도 및 체류시간 등을 변화시켜 얻은 기본 데이터를 여러 모델식에 대입하여 반응속도 파라미터를 구하고 이로부터 가장 적합한 모델식을 찾아내는 최적화 작업을 수행하였다.

2. 실험

실험에 사용된 촉매는 CrO₃ (BDH chemical, 99.99%) 수용액에 γ -알루미나 (Strem chemicals)를 담근 후 물을 제거하여 크롬산화물을 담지하는 증발건조법으로 제조하였다. 먼저 담체를 12시간 동안 150 °C에서 건조한 후 담체에 대한 금속의 무게비가 일정량이 되도록 전이금속 전구체를 녹인 수용액에 담겨 이틀 90 °C에서 교반하면서 과량의 물을 기화시켰다. 이후 150 °C에서 다시 12시간 건조하였으며, 건조된 촉매는 공기흐름 하에서 500 °C에서 10시간 소성한 후 사용하였다. 제조된 촉매의 크롬함량은 8 wt. %이고, BET 표면적은 71 m²/g으로 반응 실험에는 35/60 mesh 크기의 촉매입자를 사용하였다. VCM의 촉매분해반응은 고정층 연속식 촉매반응장치에서 수행하였다. 반응기는 내경 7 mm, 길이 45 cm의 stainless steel관을 이용하였으며, 촉매층 바로 위와 외부에 thermocouple을 설치하여 반응기의 온도를 일정하게 조절하였다. 반응물은 공기와 VCM (Aldrich 97%)를 MFC (Matheson)로 유량 조절하여 mixer를 통과시킨 후 일정농도로 공급되도록 하였다. 속도식 해석에 필요한 데이터를 얻기 위하여 반응온도 240~300 °C, VCM 농도 658~3130 ppm (v/v)의 조건에서 반응실험을 수행하였다. 반응속도에 대한 산소농도의 영향을 확인할 때를 제외하고는 산소의 농도는 공기를 이용하여 21%로 일정하게 유지하였다. 체류시간은 촉매의 부피를 유속 (0 °C, 1 atm 기준)으로 나눈 값으로

촉매량을 일정하게 고정된 후 전환율이 10~90%가 되도록 유입가스의 유량을 50~300 mL/min 범위에서 변화시키면서 조절하였다. 반응물 및 생성물의 농도는 반응장치와 on-line 연결된 GC (HP 5890 II)로 분석하였으며, 모든 실험결과는 반응이 정상상태에 도달한 후 (3~5시간 경과) 측정된 데이터를 이용하였다.

3. 반응속도식 해석

주어진 반응조건하에서 반응속도 또는 전환율을 예측하기 위하여는 실험 결과를 예상되는 반응기구를 근거한 여러 모델식에 대입하여 반응속도 파라미터를 구하고 이로부터 가장 적합한 모델식을 찾아내는 최적화 과정을 필요로 한다[22-26]. 일반적으로 많이 사용되는 촉매반응기구는 반응물 및 생성물의 흡/탈착을 고려한 Langmuir-Hinshelwood mechanism 및 Rideal mechanism이 있는데 표면반응을 유속단계로 가정하였을 때 (1)식과 같이 일반화된 속도식으로 표시할 수 있다[27].

$$\text{rate} = \frac{k_s \prod (K_i C_i)^{\nu}}{[1 + \sum (K_i C_i)^m]^n} \quad (1)$$

여기서 k_s는 표면반응 속도상수 (mol/s · g-cat), K_i는 흡착평형 상수 (cm³/mol), 그리고 C_i는 반응물 및 생성물의 농도 (mol/cm³)를 나타낸다. 상기의 반응기구를 근거로 (1) 식으로부터 몇 가지 모델식을 가정하고 각 모델식을 다음의 적분형, 고정층 반응기의 설계식에 대입하여 적분하였다[22,23].

$$\frac{W}{F_a^0} = \int_0^x \frac{dx}{\text{rate}} \quad (2)$$

여기서 W는 촉매량 (g), F_a⁰는 반응물의 유속 (mol/s), x는 전환율을, 그리고 rate은 촉매 단위부계당 반응물의 분해속도 (mol/s · g-cat)를 나타낸다. 각 모델식에 대한 적분식에 실험자료를 대입한 후 비선형 최소자승법 (nonlinear least squares algorithm)을 이용하여 (3)식과 같이 W/F_a⁰의 실험값과 예측값과의 오차의 제곱의 합을 최소화하는 최적의 반응속도상수 및 흡착평형상수 등을 결정하였다[23].

$$\text{error}_{\min} = \sum [(W/F_a^0)_{\text{pred}} - (W/F_a^0)_{\text{exp}}]^2 \quad (3)$$

본 연구에서는 각 반응온도에서 구한 실험데이터와 모델식을 상관시켜 속도상수 및 흡착평형상수를 구하고 이로부터 활성화에너지 및 빈도인자 (frequency factor)를 구하는 개별계산법 (separate fitting)과 전체 반응온도, 240~300 °C에서 얻은 실험데이터와 각 파라미터의 온도의존성 (Arrhenius 및 van't Hoff 식)을 속도식에 직접 대입하여 전체 반응조건 (온도, 농도, 체류시간) 범위에 대하여 동시에 구하는 동시계산법 (simultaneous fitting)을 이용하였다. 이 경우 빈도인자와 활성화 에너지 (또는 흡착열)의 관계에 의해 복잡해진 식의 계산시간이 길어지는데 (4) 식과 같이 속도 파라미터를 reparameterization한 후 비선형회귀 (nonlinear regression)를 수행하면 수렴시간을 줄일 수 있고 비선형회귀의 안정성을 향상시켜준다[25,28].

$$A = A_0 \exp\left(E\left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_0}\right)\right) \quad (4)$$

여기서 A는 반응속도상수, k와 흡착평형상수, K를, A₀는 T₀에서

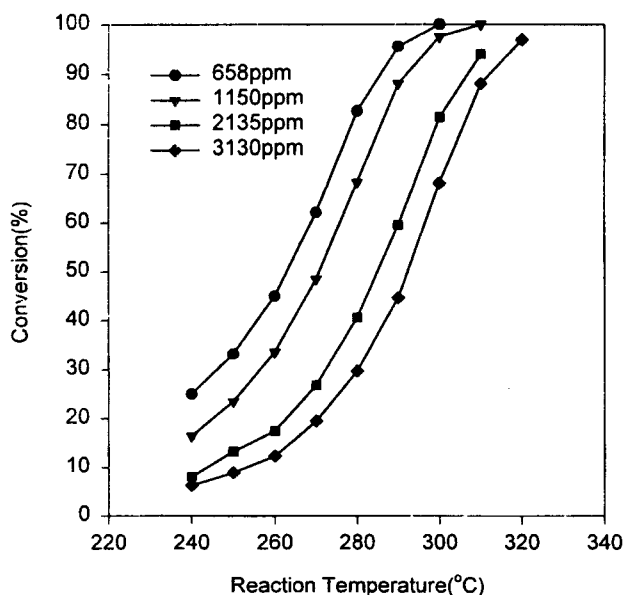


Figure 1. The effects of VCM concentration on the light-off characteristics of VCM at GHSV of 45,000 h⁻¹.

계산한 속도파라미터를 나타낸다. 또한 E는 활성화에너지, -E_a와 흡착열, Q_a를 나타내며, T₀는 실험온도구간 중간 값으로 본 연구에서는 270 °C를 취하였다. 유도된 각 모델식의 적합성 판단기준은 일차적으로 속도상수나 흡착평형상수가 음(-)의 값을 가지면 불합리한 모델식으로 제외하였으며, 다음으로 아래와 같이 정의되는 표준편차의 크기에 따라 모델식의 정확성을 판정하였다.

$$s = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

여기서 n은 데이터의 수를, x_i는 W/F_a⁰의 실험치와 예측치 차이의 백분율이며, \bar{x} 는 x_i의 평균값이다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 물질전달 저항 및 촉매비활성화

먼저 기상반응 영향의 유무를 확인하기 위하여 촉매가 채워져 있지 않은 반응기내로 반응물을 주입하여 200~400 °C의 온도구간에서 VCM의 분해거동을 살펴보았는데 400 °C까지 열소각에 의한 분해는 관찰되지 않았다. 반응기에 촉매를 충전한 후 온도를 증가시키면서 VCM의 분해를 살펴보았는데 Figure 1에서와 같이 공간속도 45,000 h⁻¹, 반응온도 320 °C 이상의 조건에서 658~3,130 ppm의 VCM은 95% 이상 분해됨을 알 수 있었다. VCM은 산화되어 CO와 CO₂로 분해되었으며 다른 탄화수소의 생성은 확인되지 않았다. Figure 2는 VCM의 유입농도 2,135 ppm, 공간속도 30,000 h⁻¹의 조건으로 260 °C와 300 °C에서 반응시간의 경과에 따른 촉매활성의 변화를 나타낸 것으로 30시간의 반응동안 전환율은 260 °C에서는 34%에서 27%로, 300 °C에서는 100%에서 96%로 감소하였다. 반응초기에 촉매의 활성감소가 약간 있었으나 수시간 이후 일정하게 유지되어 촉매활성 저하는 반응속도 계산에 큰 영향을 주지 않았다.

촉매 외부 물질전달저항의 영향을 확인하기 위하여 체류시간은 일정하게 고정하고 촉매량 및 유량을 변화시켜 가면서 전환율의

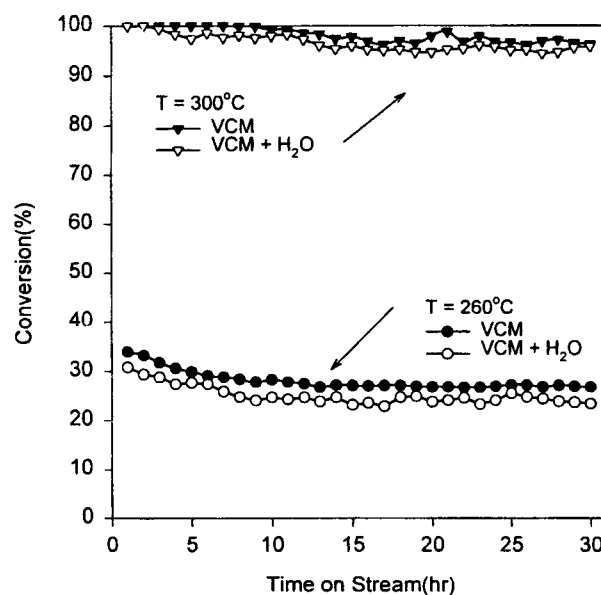
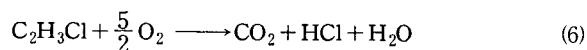


Figure 2. VCM conversion as a function of time-on stream for the oxidation of VCM in the dry(closed symbol) and humid(open symbol) air. : Temp. = 260 °C(●) and 300 °C(▼), [VCM] = 2,135 ppm, [H₂O] = 12,000 ppm, GHSV = 30,000 h⁻¹.

변화를 살펴보았다. 유입농도 2,135 ppm, 체류시간 0.12초로 고정하고 선속도를 변화시켰을 때 반응온도 260 °C 및 300 °C에서 전환율의 변화는 5% 이내로 크지 않았으며, 이로부터 외부 물질전달 저항은 측정된 반응속도에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 또한 내부 물질전달저항의 영향을 살펴보기 위하여 입자의 크기를 35/60 mesh에서 60/80 mesh로 줄였을 때 전환율의 변화 역시 실험오차범위 내에서 비슷하게 나타났으며 300 °C에서 계산한 유효인자 (effectiveness factor, η)는 전 농도범위에 걸쳐 0.96 이상으로 내부 물질전달저항이 반응조건 범위에서는 크지 않음을 보여주고 있다.

4.2. 반응물 및 생성물에 의한 영향

VCM의 유입농도를 658, 1150, 2,135 및 3,130 ppm으로 변화시켜 반응물의 농도가 전환율에 미치는 영향을 살펴보았다. Figure 1에서와 같이 일정온도에서 VCM의 농도가 증가함에 따라 전환율이 감소함을 볼 수 있다. 이와 같이 반응이 농도의 변화에 따라 비선형적으로 변하는 것은 촉매표면에 반응물 및 분해생성물이 흡착하여 반응을 방해하기 때문으로 판단되며, 이러한 영향은 반응속도식의 도출에 고려하여야 한다. 산소의 농도를 4~30% 까지 변화시켰을 때 전환율의 변화를 조사하였다. 공간속도 60,000 h⁻¹의 조건으로 658 ppm 및 3130 ppm의 VCM을 290 °C에서 산화시켜 얻은 결과를 Figure 3에 나타냈는데, 산소농도의 변화에 대하여 VCM의 전환율은 일정하게 유지되었다. 이와 같이 VCM이 완전산화시 필요 산소의 농도는 VCM 농도의 2.5배이며, 실험조건에서 산소는 반응동안 과량(최소 500% 이상)으로 일정하게 공급되고 반응이 산소의 농도에 대하여 0차 거동을 나타내므로 다음의 속도식 유도과정에서 산소의 농도항은 상수항으로 처리하였다. 아래의 (6)식과 같이 VCM이 완전산화되면 HCl, H₂O 및 CO₂가 주 생성이 된다.



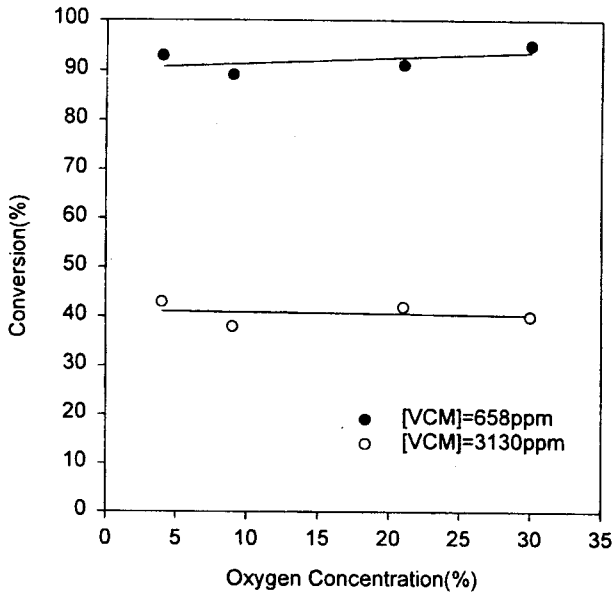


Figure 3. The effects of the oxygen concentration on the conversion of VCM in dry air. : Temp. = 290 °C, [VCM] = 658 ppm(●), 3,130 ppm(○), GHSV = 4,000 h⁻¹.

Table 1. Reactor Effluent Analysis for Selected Runs for the Oxidation of VCM ; [VCM] = 2173 ppm, GHSV = 30,000 h⁻¹

Temp. (°C)	Conv. (%)	[CO ₂] (ppm)	[CO] (ppm)	C-bal.* (%)	[HCl] (ppm)	[Cl ₂] (ppm)	Cl-bal.* (%)
260	26.8	664	438	96	481	5	86
300	96.4	2491	1580	98	1797	45	91

* based on carbon and chlorine atoms.

Table 1에 나타난 바와 같이 VCM 농도 2,135 ppm, 공간속도 30,000 h⁻¹의 조건에서 얻은 생성물의 분석결과 이들 주산물 이외에도 과량의 CO 및 소량의 Cl₂ 생성이 확인되었다. Senkan 등 [15,29]은 염화 탄화수소가 산화분해시 CO로 일차 산화 후 CO₂로 완전산화되는 2단계의 경로를 진행된다고 보고하였다. 따라서 CO의 생성은 이러한 반응경로에 의한 것으로 볼 수 있으며 온도의 증가에 따라 CO₂로 산화되면서 생성량이 감소하였다. VCM에서 H/Cl비가 3으로 수소원이 충분하여 염소를 포함하는 화합물은 HCl만이 생성될 것으로 예상하였으나 미량의 Cl₂가 검출되었으며 이는 oxychlorination에 의한 결과로 생각된다. 그러나 300 °C 이하의 온도에서 Cl₂의 생성량은 무시할 수 있을 정도로 매우 적었다. 따라서 상기의 생성물중 촉매활성점에 흡착하여 반응에 영향을 줄 수 있는 성분은 주로 HCl과 H₂O로 이들의 영향을 살펴보기 위하여 반응물에 각각 첨가하여 light-off test를 수행하였다. Figure 4는 2,135 ppm의 반응물에 5,000 ppm의 HCl을 첨가한 후 HCl의 영향을 나타낸 것으로 HCl의 첨가에 따라 VCM의 전환율에는 별다른 변화가 없었으며, 300 °C에서 약 25시간 반응동안 촉매비활성화 현상은 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 VCM의 산화분해시 생성되는 HCl이 촉매표면에 흡착하여 VCM의 산화반응을 방해하는 정도가 크지않음을 나타낸다. 물의 첨가에 따른 영향을 살펴보기 위하여 2,135 ppm의 반응물에 12,000 ppm의 물을 첨가하여 260 °C 및 300 °C에서 반응을 수행하였다. Figure 2에서와 같이 물의 첨가 유무에 따라 VCM의 전환율에는 큰 차이가 없음을 볼 수 있

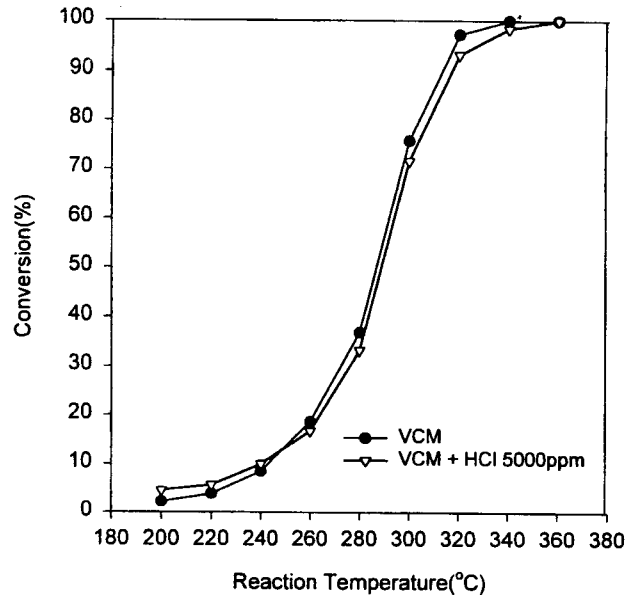


Figure 4. The effects of HCl on the conversion of VCM in dry air. [VCM] = 2,135 ppm, [HCl] = 5,000 ppm, GHSV = 40,000 h⁻¹.

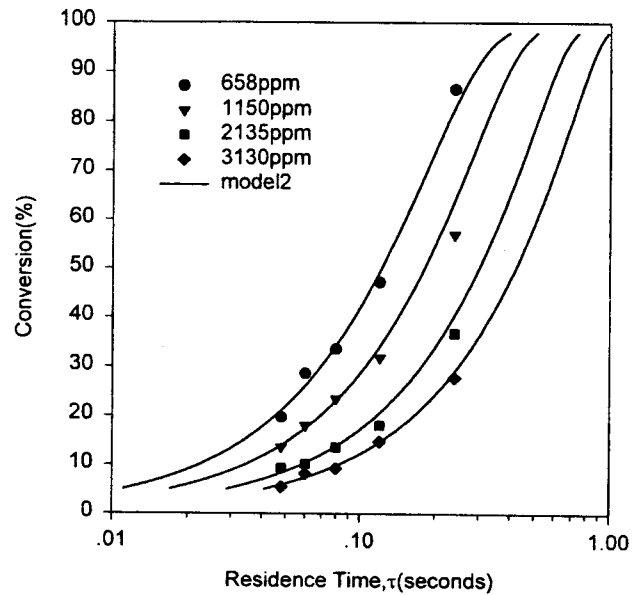


Figure 5. The effects of residence time and VCM concentration on the conversion of VCM at 250 °C. Solid lines represent the data predicted by model-2.

으며, HCl과 마찬가지로 물의 흡착에 의한 VCM의 산화반응속도에 영향이 없음을 나타낸다. 따라서, 반응물의 농도 증가에 따른 전환율의 감소는 반응물의 흡착에 의한 것으로 생각되며 아래의 반응속도식 도출에 있어 생성물의 흡착에 의한 반응속도의 저하는 무시할 수 있다.

4.3. 반응속도식의 도출

반응물중 VCM의 유입농도, 체류시간 및 반응온도를 변화시키면서 적분반응조건하 (전환율: 10~90%)에서 속도식 해석에 필요한 기본 실험자료를 얻었다. Figure 5와 Figure 6은 250 °C와 280 °C에서 체류시간의 변화에 대한 전환율의 변화를 각 농도에 대하여

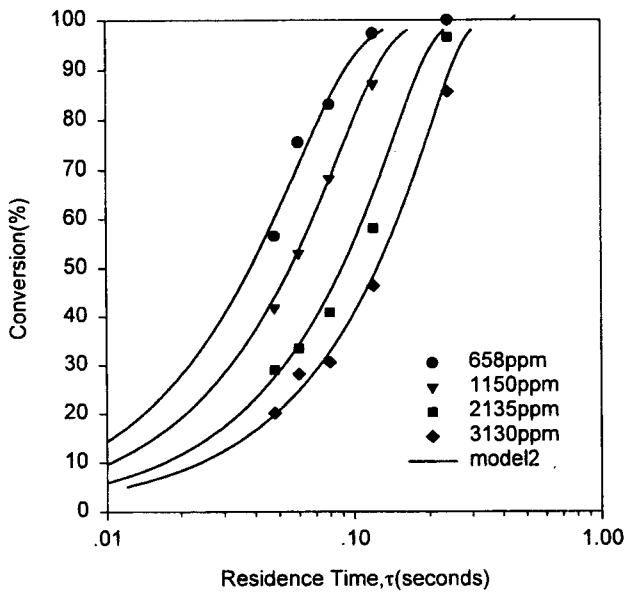


Figure 6. The effects of residence time and VCM concentration on the conversion of VCM at 280 °C. : Solid lines represent the data predicted by model-2.

Table 2. Kinetic Models for VCM Oxidation

	rate	W/F _a ^o
Model 1	$k C_a$	$-\frac{\ln(1-x)}{C_{a0}k}$
Model 2	$\frac{kC_a}{1+K_aC_a}$	$\frac{K_a}{k} x - \frac{\ln(1-x)}{C_{a0}k}$
Model 3	$\frac{kC_a}{1+K_aC_a+K_pC_p}$	$\frac{(K_a - K_p)}{k} x - \frac{\ln(1-x)}{C_{a0}k}$
Model 4	$\frac{kC_a}{[1+K_aC_a]^2}$	$\frac{K_a(2+C_{a0}K_a)}{k} x - \frac{C_{a0}K_a^2x^2}{2k} - \frac{\ln(1-x)}{C_{a0}k}$
Model 5	$\frac{kC_a}{[1+K_aC_a+K_pC_p]^2}$	$\frac{(K_a - K_p)(2+C_{a0}K_a+C_{a0}K_p)x}{C_{a0}(K_a - K_p)^2x^2} - \frac{\ln(1-x)}{C_{a0}k}$
Model 6	$\frac{k C_a^2}{[1+K_aC_a]^2}$	$-\frac{1}{C_{a0}^2k} + \frac{1}{C_{a0}^2k(1-x)} + \frac{K_a^2x}{k} - \frac{2K_a\ln(1-x)}{C_{a0}k}$

C_a, C_p : outlet concentration of VCM and HCl(mol/cm³)
 C_{a0} : inlet concentration of VCM and HCl(mol/cm³)
 k = reaction rate constant(s⁻¹)
 K_a, K_p : VCM(a) and HCl(p) adsorption equilibrium constant(cm³/mol)

나타낸 것이다. 모든 농도범위에서 체류시간이 증가함에 따라 전환율은 증가하였으며, 일정한 체류시간에서 농도의 증가에 따라 전환율이 감소함을 보였다.

이와 같이 얻은 실험결과를 가장 정확하게 표현할 수 있는 속도식을 도출하기 위하여 6가지 형태의 속도식을 가정하여 Table 2에 나타내었다. 모델 1~5에서는 대부분의 저농도의 VOC 산화반응

해석에서와 같이 표면반응을 VCM의 농도에 대하여 1차로 가정하였다. 또한 산소의 농도는 VCM의 농도에 비해 훨씬 크게 과량으로 일정하게 공급되므로 산소의 농도에 대하여 0차를 가정하여 산소농도항은 상수로서 속도식으로부터 나누어 처리하였다[19]. (1)식에서 표면반응을 VCM에 대하여 1차를 가정하였을 때 ν는 1이 되고 반응물 및 생성물의 흡착을 분자흡착으로 가정할 때 m은 1로 쓸 수 있다. 모델 1은 반응물 및 생성물의 흡착을 무시할 수 있다고 가정하였을 때 반응속도가 VCM의 농도에만 비례하는 경우이다. 본문에서 n=1인 경우인 모델 2와 3식은 반응이 흡착한 VCM과 기상상태의 산소 사이에서 일어난다고 가정하였을 때, 또는 산소로 피복된 촉매활성점에 반응물이 흡착 후 분해반응이 일어난다고 가정하여 유도한 식이며, n=2인 경우인 모델 4와 5는 산소와 VCM이 촉매에 각각 흡착된 후 상호반응한다고 가정하였을 때 유도된 식이다. 각 모델의 본문에 있는 K_aC_a와 K_pC_p는 반응물 및 생성물의 흡착에 의한 반응속도 저하를 나타낸 것으로 생성물중에서는 HCl의 흡착만을 고려하였다. HCl의 농도는 1몰의 VCM이 분해될 때 1몰의 HCl이 생성된다는 가정하에 계산(C_p = C_{a0}X)하였다. 모델 6은 Weldon 등[14]이 Cr₂O₃를 이용한 CH₂Cl의 산화반응의 해석에서 제시한 비선형 2차 모델로 반응물의 흡착에 의한 반응저하를 고려하여 유도된 식이다. 각 모델식의 분자에서 표면반응 속도상수, k_s 및 흡착평형상수, K_i가 조합된 항은 계산식의 단순화를 위하여 속도상수, k로 나타내었다.

이상의 6가지 모델에 대한 적분식 (W/F_a^o)을 Table 2에 나타내었으며 여기에 실험자료를 대입한 후 대표적 비선형 최소자승법인 Marquardt-Levenberg algorithm (SigmaPlot, SPSS Inc.)을 이용하여 반응속도 파라미터를 구하였다. 각 모델식의 적합성은 계산된 반응속도 상수 (k) 및 흡착평형상수 (K_a, K_p)의 온도 의존성과 (5)식으로부터 구한 표준편차의 크기를 기준으로 하여 판단하였다. 먼저 반응속도상수 및 흡착평형상수는 양 (+)의 값을 가져야 하며, 온도증가에 따라 반응속도상수는 증가하며, 흡착평형상수는 감소하여야 한다. 즉, 반응활성화에너지 E_a 및 흡착열, Q는 양 (+)의 값을 가져야 한다. 먼저 개별계산법을 이용하여 각 반응온도에 대하여 반응속도상수 k와 흡착평형상수 K_a를 구한 후 Arrhenius 및 van't Hoff plot 식으로 부터 빈도인자 및 활성화에너지를 계산하였다. 우선 모델 3과 5를 이용하여 구한 흡착평형상수는 음 (-)의 값을 가지므로 속도식 해석에서 제외하였다. Table 3은 모델 1, 2, 4, 6에 대한 빈도인자 (k₀, K_{a0}), 활성화에너지 (E_a) 및 흡착열 (Q)과 Arrhenius 및 van't Hoff plot의 직선관계에 대한 상관계수 (correlation coefficients, r²)를 나타낸 것이다. 또한 W/F_a^o의 실험치와 예측치의 차이를 실험치로 나눈 값을 (5)식에 대입하여 계산한 표준편차도 함께 나타내었다. Table 3에서와 같이 모델 4에 대한 흡착평형상수 K_a의 van't Hoff plot에서 상관계수, r²은 0.339로 온도의 변화에 대한 직선성의 신뢰도가 매우 낮았으며 모델 1과 6에 대한 표준편차는 모델 2식에 비해서 매우 높게 나타났다. 따라서 개별계산법을 이용하였을 때 모델 2식이 실험 데이터를 표현하는데 가장 적합한 모델식으로 선정되었으며 모델 2식으로 부터 구한 반응속도상수 및 흡착평형상수에 대한 Arrhenius 및 van't Hoff plot을 Figure 7에 나타내었다.

다음은 동시계산법을 이용하여 각 파라미터의 온도 의존성 (Arrhenius식과 van't Hoff식)을 반응식에 직접 대입하여 빈도인자 및 활성화에너지 등을 구하였다. 계산식의 최적화 수렴시간을 줄이고, 비선형회귀의 안정성을 부여하기 위하여 각 속도 파라미터의 온도 의존성을 (4)식과 같이 reparametrization한 후 비선형회귀를 수행하였다. 비선형회귀의 수렴조건은 tolerance가 10⁻⁶ 이하일 때로 정하였는데 계산반복 횟수는 초기값의 선정과 tolerance에 의해 영향을 받는다. 따라서 먼저 tolerance를 10⁻²로 높게 정한 후 각

Table 3. Estimated Kinetic Parameters and Standard Deviations Using Separate Fitting

Model	reaction rate constants, $k(s^{-1})$	r^2	adsorption equilibrium constants, $K_a(cm^3/mol)$	r^2	Std. Dev.(%)
Model 1	$5.63 \times 10^{10} \exp(-24,776/RT)$	0.9968	-	-	47.8
Model 2	$4.46 \times 10^8 \exp(-17,832/RT)$	0.9843	$8.32 \times 10^4 \exp(7,199/RT)$	0.8415	5.6
Model 4	$1.86 \times 10^{10} \exp(-22,339/RT)$	0.9938	$4.09 \times 10^6 \exp(1,165/RT)$	0.3389	7.8
Model 6	$1.46 \times 10^{12} \exp(-7,793/RT)$	0.9854	$9.42 \times 10^1 \exp(13,825/RT)$	0.9190	69

* r^2 : correlation coefficient of Arrhenius plot

Table 4. Estimated Kinetic Parameters and Standard Deviations Using Simultaneous Fitting

Model	reaction rate constants, $k(s^{-1})$	VCM adsorption equilibrium constants, $K_a(cm^3/mol)$	HCl adsorption equilibrium constants, $K_p(cm^3/mol)$	Std. Dev. (%)
Model 1	$2.01 \times 10^{10} \exp(-23,167/RT)$	-	-	21.8
Model 2	$1.28 \times 10^9 \exp(-18,875/RT)$	$6.67 \times 10^5 \exp(5,074/RT)$	-	5.2
Model 3	$2.09 \times 10^9 \exp(-19,457/RT)$	$1.15 \times 10^6 \exp(4,416/RT)$	$4.34 \times 10^{-1} \exp(13,060/RT)$	5.4
Model 4	$1.78 \times 10^{10} \exp(-22,242/RT)$	$6.41 \times 10^6 \exp(721/RT)$	-	6.9
Model 5	$1.96 \times 10^{10} \exp(-22,323/RT)$	$6.10 \times 10^6 \exp(780/RT)$	$1.20 \times 10^2 \exp(9,608/RT)$	7.0
Model 6	$3.40 \times 10^{17} \exp(-18,475/RT)$	$1.59 \times 10^7 \exp(2,550/RT)$	-	5.8

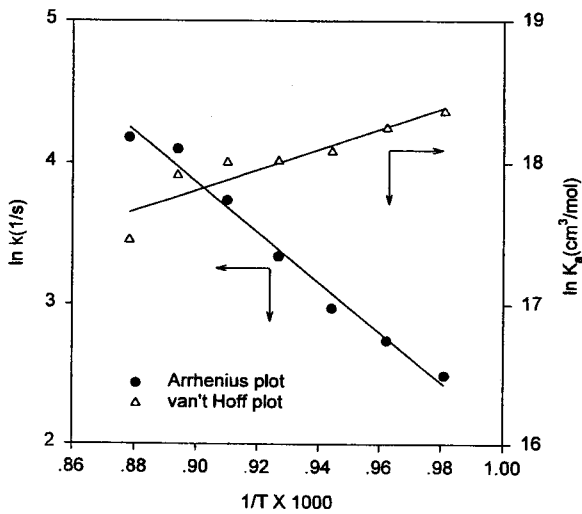


Figure 7. Arrhenius plot of the rate constants, k and van't Hoff plot of the VCM adsorption equilibrium constants, K_a calculated by model-2. : $k = 4.46165 \times 10^8 \exp(-17,832/RT)$, $r^2 = 0.9842$
 $K_a = 8.32247 \times 10^4 \exp(7,199/RT)$, $r^2 = 0.8414$.

파라미터를 구하고, 이 값을 새로운 초기값으로 이용하여 tolerance를 10^{-6} 로 낮게 설정한 후 계산을 반복하면 수렴할 때까지의 시간을 줄이고 정확한 값을 얻을 수 있다. Table 4는 동시계산법에 따라 계산한 반응속도 파라미터 및 표준편차를 나타낸 것으로 개별 계산법과는 달리 모든 모델로부터 계산된 속도파라미터는 온도의존성을 모두 만족하였다. 전체 온도구간에서 계산한 실험치와 이론치간의 표준편차는 개별계산법에서와 같이 모델 2식이 약 5.2%로 가장 낮았다. 개별계산법은 각 반응온도에서 얻은 실험결과를 이용하여 반응속도상수 k 와 흡착평형상수 K_a 를 구한 후 Arrhenius 및

van't Hoff plot 식으로부터 빈도인자 및 활성화에너지를 구하는 계산의 번거로움이 있다. 반면 동시계산법은 전체 실험조건에서 얻은 결과를 동시에 고려하여 활성화에너지, 흡착열 및 빈도인자 등의 속도파라미터를 동시에 계산할 수 있고 정확한 결과를 얻을 수 있으므로 반응속도식의 도출에 적합한 것으로 판단된다. 결론적으로 상기의 두 가지 방법으로 구한 속도파라미터의 온도의존성과 표준편차의 크기를 기준으로 모델식의 적합성을 판단할 때 모델 2식이 크롬산화물 촉매를 이용한 VCM의 산화반응을 가장 잘 표현하는 식임을 알 수 있었다. Figure 5와 6에 250 °C와 280 °C에서의 실험치(심볼)와 모델 2식으로부터 구한 이론치(실선)를 비교 도시하였는데 모델식이 실험결과를 잘 표현해 주고 있다. 반응속도상수, k 는 $1.27 \times 10^9 \exp(-18876/RT) s^{-1}$ 로 반응온도의 증가에 따라 증가하였으며, VCM의 흡착평형상수, K_a 는 $6.67 \times 10^5 \exp(5,074/RT) cm^3/mol$ 로 온도의 증가에 따라 감소하는 일반적인 경향을 보였다. 18,876 cal/mol의 활성화에너지 및 5,074 cal/mol의 흡착열은 기보고된 크롬산화물 촉매상에서 염화탄화수소의 산화반응에 대한 활성화에너지 (11~49 kcal/mol) 및 흡착열 (5.3~5.6 kcal/mol)과 잘 일치한다[12-20].

모델 2식은 다음의 두 가지 경우를 가정하였을 때 유도 가능하다. 첫째는 반응이 흡착한 VCM과 기상상태의 산소간에 일어난다고 가정된 경우인데 이는 Barresi 등[29]이 백금 monolith 상에서의 ethylbenzene의 산화반응을 설명하기 위하여 제안한 반응기구와 유사하다. 그러나 이 경우 표면반응이 산소의 농도에 대하여 1차가 되어야 하나 산소농도에 대하여 무관하게 나타난 결과(Figure 3)와 일치하지 않는다. 둘째는 산소로 피복된 촉매활성점에 반응물이 흡착 후 분해반응이 일어난다고 가정된 경우이다. 이와 같은 반응기구는 몇몇 문헌에 보고되고 있는데 Oh 등[30]이 귀금속 촉매를 이용한 methane의 산화반응 연구에서 반응이 산소의 농도에 0차이고, methane의 농도에 대하여 1차 거동을 나타내며, 산소가 포화흡착된 촉매표면 위에 methane이 흡착 후 분해된다고 제안한 반응기구와 같다. 또한 Rossin 등은 Pt/Al₂O₃ 촉매상에서 chloroform과 dichloromethane의 산화반응을 이와 같은 반응기구로

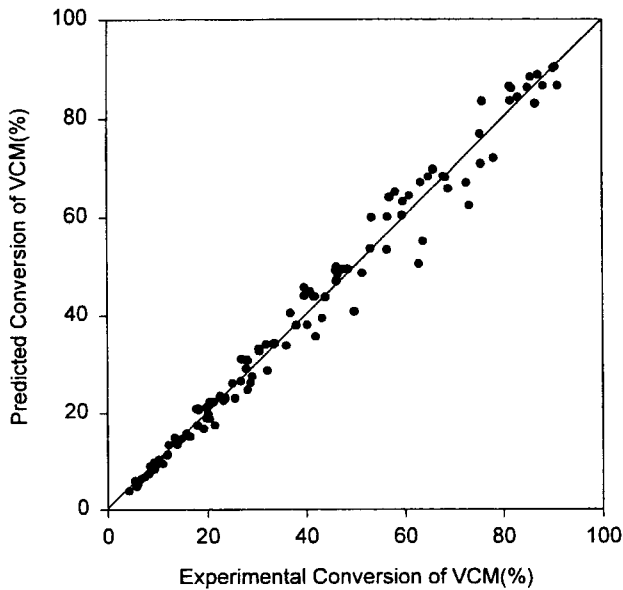
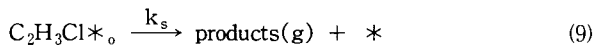
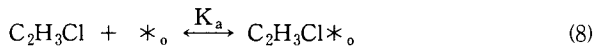


Figure 8. Comparison of the experimentally measured conversion of VCM with those determined using Model-2.

해석하였는데 산소로 포화된 촉매표면에 반응물이 흡착후 산화분해되며, 생성물인 HCl의 흡착에 의해 반응이 저해된다고 보고하고 있다[16,17]. 이외에도 Pt와 Pd film 상에서 olefine의 산화반응[31] 및 담지된 Pt 촉매상에서의 methane의 산화반응[32,33] 등을 이와 같은 반응기구로 해석하였다. 크롬산화물상에서의 VCM의 산화반응은 산소로 피복된 촉매활성점에 반응물이 흡착 후 분해반응이 일어난다고 가정된 반응기구가 타당한것으로 생각되며 반응기구를 정리하면 다음과 같이 쓸 수 있다.



여기서 *_o는 산소로 피복되어 있는 촉매활성점을, C₂H₃Cl*_o는 산소로 피복된 활성점에 반응물이 흡착한 상태를 나타낸다. 또한 K_a는 반응물 (VCM)의 흡착평형상수를, k_s는 표면반응 속도상수를 나타낸다. 먼저 (8)식과 같이 흡착된 산소로 포화되어 있는 촉매표면, 또는 산화물의 결정격자에 있는 산소음이온 활성점에 VCM이 강하게 흡착 후 활성 complex를 이룬다. 다음 (9)식에서와 같이 산화반응에 의해 VCM이 분해되고, (10)식에서 VCM과의 반응에 의해 환원된 활성점 (*)은 반응 후 즉시 산소에 의해 재산화 (*_o)된다. (9)식의 흡착된 VCM의 분해단계가 반응율속단계라고 가정하였을 때 모델 2식을 구할 수 있다. Figure 8은 전체 온도구간에서 구한 VCM의 전환율의 실험값과 모델 2식으로부터 계산한 예측값과의 관계를 비교 도시한 것이다. 110개 이상의 실험치와 예측치는 잘 일치하고 있으며, 이는 모델 2식이 전체 반응온도 및 농도 조건에 대하여 VCM의 산화반응을 상당히 정확하게 예측하고 있음을 보여주는 것이다.

5. 결 론

γ-알루미나에 담지한 크롬산화물 촉매를 이용하여 VCM의 산화반응을 240~300 °C의 온도범위에서 조사하였다.

1) VCM의 전환율은 VCM의 농도 (600~3500 ppm)에 비선형적으로 변하였으며, 산소의 농도 (3~30%)에 대하여는 0차의 거동을 나타내었다. 또한, 반응 생성물인 H₂O와 HCl을 첨가하여 반응활성에 미치는 영향을 살펴보았는데 생성물의 흡착에 의한 전환율의 변화는 크지 않았다.

2) 여러 가지 반응속도모델을 가정하고 비선형 최소자승법을 이용하여 계산한 이론치와 실험 데이터를 상관시켜 가장 적합한 반응모델을 도출하였는데 반응은 산소로 피복된 촉매표면에 VCM이 흡착 후 산화분해되며, VCM이 촉매 표면에 흡착하여 반응을 저해한다는 가정하에서 도출된 반응속도 모델이 실험데이터를 가장 잘 표현하는 것으로 나타났다.

3) 반응속도상수, k는 $1.27 \times 10^9 \exp(-18876/RT) \text{ s}^{-1}$ 로, 흡착평형상수, K_a는 $6.67 \times 10^5 \exp(5.074/RT) \text{ cm}^3/\text{mol}$ 로 계산되었으며, 도출된 반응속도모델에 의한 예측치와 실험치간의 표준편차는 약 5.2%로 잘 일치하였다.

참 고 문 헌

1. W. A. Shirley, *Chem. Eng. Prog.*, **90**, 7, 26(1994).
2. J. W. Bradstreet, "Hazardous air pollutants: assessment, liabilities and regulatory compliance", Noyes publications (1995).
3. E. C. Moretti, N. Mukhopadhyay, *Chem. Eng. Prog.*, July, 20 (1993).
4. E. N. Ruddy, L. A. Carroll, *Chem. Eng. Prog.*, July, 28(1993).
5. W. Chu, H. Windawi, *Chem. Eng. Prog.*, Mar., 37(1996).
6. J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2165(1987).
7. G. C. Bond, N. Sadeghi, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **25**, 241 (1975).
8. K. Ramanathan, J. J. Spivey, *Combust. Sci. & Tech.*, **63**, 247 (1989).
9. S. Imamura, H. Tarumoto, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1449(1989).
10. B. Chen, C. Bai, R. Cook, *Catalysis Today*, **30**, 15(1996).
11. P. S. Chintarwar, H. L. Greene, *Applied Catalysis B: Environmental*, **13**, 81(1997).
12. F. Solymosi, J. Rasko, *Applied Catalysis A: General*, **131**, 55(1995).
13. S. C. Petrosius, R. S. Drago, V. Young, G. C. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6131(1993).
14. M. P. Manning, *Hazardous Waste*, **1**, 1, 41(1984).
15. J. Weldon, S. M. Senkan, *Combust. Sci. and Tech.*, **47**, 229 (1986).
16. J. A. Rossin, M. M. Farris, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1024 (1993).
17. D. M. Papenmeier, J. A. Rossin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 3094(1994).
18. J. C. Lou, S. S. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental*, **12**, 111(1997).
19. A. A. Klinghoffer, J. A. Rossin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 481(1992).
20. S. K. Agarwal, J. J. Spivey, D. E. Tevault, *Applied*

- Catalysis B: Environmental*, 5, 389(1995).
21. S. K. Agarwal, J. J. Spivey, D. E. Tevault, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 911(1993).
 22. H. S. Fogler, "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice-Hall (1992).
 23. G. F. Froment, K. B. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley&Sons (1990).
 24. C. N. Satterfield, "Heterogeneous catalysis in Practice", McGraw-Hill (1980).
 25. C. D. Holland, R. G. Anthony, "Fundamentals of Chemical Reaction Engineering", Prentice Hall (1979).
 26. P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, 3, 41(1954).
 27. S. Carra, P. Forzatti, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 15, 1(1977).
 28. J. R. Kittrell, *Advan. Chem. Eng.*, 8, 97(1970).
 29. A. A. Barresi, G. Baldi, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 1943(1992)
 30. S. H. Oh, P. J. Mitchell, *J. Catal.*, 132, 287(1991).
 31. W. R. Patterson, C. Kemball, *J. Catal.*, 2, 465(1963).
 32. C. F. Cullis, B. M. Willatt, *J. Catal.*, 56, 267(1983).
 33. K. Otto, *Langmuir*, 5, 1364(1989).