

VOCs의 촉매산화 메커니즘에 의한 독성 저감효과

이 재 동
경원전문대학 환경공학과

Toxicity Reduction of VOCs by Catalytic Oxidation Mechanism

Jae-Dong Lee

Dept. of Environmental Engineering, Kyungwon College, Sungnam 461-701, Korea

요 약

VOCs의 촉매산화 공정에서 다성분 VOCs 혼합물의 간섭효과와 독성저감에 관해 연구를 수행하였다. VOCs로는 benzene, toluene, styrene을 선정하였고, 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃를 촉매로 사용하였다. 각 VOCs의 반응성은 치환기의 종류에 따라 결합력이 다르기 때문에 benzene > toluene > styrene의 순으로 완전산화 반응이 잘 진행되었다. VOCs의 혼합물의 경우 각 VOCs는 서로 억제제로 작용하여 완전산화 전환율을 감소시켰는데 이는 촉매표면에 각각의 VOCs가 경쟁 흡착하기 때문으로 styrene > toluene > benzene의 순으로 간섭효과가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이성분계 혼합 VOCs의 경우 혼합비에 따른 완전산화 전환율은 간섭효과가 작은 VOCs의 경우 상대 VOCs의 농도가 작을수록 전환율이 크게 나타났으며, 간섭효과가 큰 VOCs의 경우에는 상대 VOCs의 농도에 관계없이 자신의 부분농도에 반비례하는 현상을 보였다. 따라서 VOCs의 독성저감 기술로 촉매산화공정을 추천할 수 있으며, 실제공정과 같은 혼합물의 경우에도 단일성분의 전환특성과 혼합물의 간섭효과로부터 공정조건을 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

Abstract

The objective of this study was to depict the kinetic behavior of the platinum catalyst for the deep oxidation of VOCs and their mixture. The oxidation characteristics of VOCs, which were benzene, toluene, and styrene, was studied on a 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst. The reactivity increases in order benzene > toluene > styrene. In mixtures, remarkable effects on reaction rate and selectivity have been evident; the strongest inhibiting effect was shown by styrene and increases in a reverse order with respect to that of reactivity. The reaction model reveals that there is a competition between the two reactants for the oxidized catalyst. Thus, the nontoxic catalytic oxidation process was suggested as the new VOCs control technology.

Key words: VOCs, Catalytic Oxidation, Toxicity Reduction, Inhibiting Effect

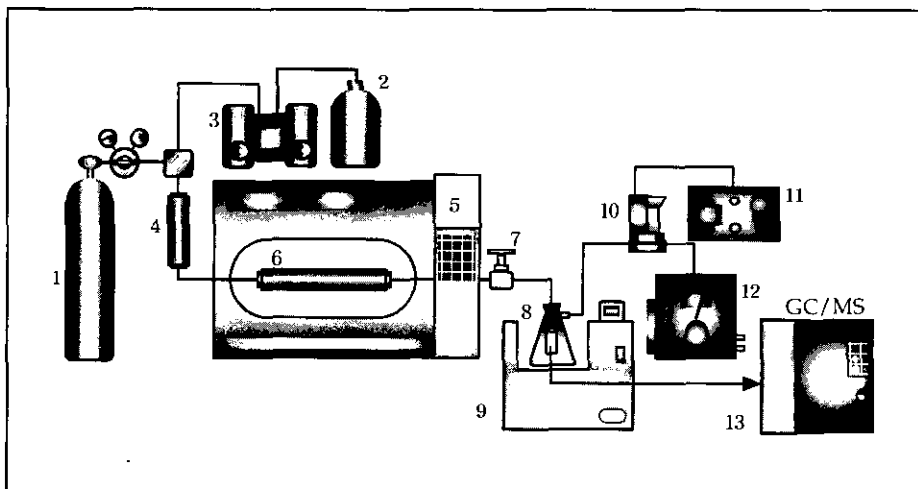
I. 서론

사용된 VOCs의 양을 줄이는 공정으로는 원료로 사용되는 양을 줄이는 공정과 재생하여 환경에 무해한 물질로 전환하여 방출시키는 공정이 있다^{1,2)}. 후자의 대표적인 예로 촉매분해 공정(catalytic decomposition)을 들 수 있는데, 현재 단일 VOCs의 촉매산화에 대해 연구되고 있으며, 혼합된 VOCs의 연구는 부족한 형편이다. 촉매분해 공정은 기존의 air stripping 공정과 연결하여 VOCs를 제거하는 방법이 사용되어 입구 농도가 낮은 범위 하에서 거의 100%까지 전환시키는 연구결과들이 있었다³⁾. 그러나 VOCs는 산업현장에서 대부분이 혼합된 상태로 사용되며, 사용된 혼합물의 산화는 비선형의 거동을 보여 이 부분이 지적되고 있는 실정이다. 이러한 혼합 VOCs의 촉매산화 연구로 Gangwal 등⁴⁾은 Pt,Ni/γ-Al₂O₃ 촉매를 이용하여 benzene과 n-hexane의 단일성분과 이성분계의 속도 특성을 two-stage redox 속도모델을 이용하여

연구하였고, Dangi 등⁵⁾은 benzene과 MTBE (methyl tert-butyl ether)의 혼합효과에 대해 여러 가지 속도모델로 예측한 결과 two-stage redox 속도모델을 가장 적절한 모델로서 제안하였다.

혼합 VOCs의 촉매산화 결과 단일성분의 지방족 탄화수소의 완전산화 전환율이 방향족 유기용매에 비해 크지만, 다성분계 VOCs의 혼합의 경우 방향족 유기용매가 지방족 유기용매의 전환을 감소에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 따라서 이성분계 촉매산화의 혼합물 간섭효과 때문에 단일성분의 결과로부터 혼합 VOCs의 전환율을 예측하기는 어렵다^{6,7)}.

따라서 본 연구에서는 0.5% Pt/γ-Al₂O₃ 촉매를 이용하여 기상으로 존재하는 VOCs와 그 혼합물의 촉매산화 분해공정에서 공정조건 조작변수로 실험하여 이성분계 혼합물의 촉매분해 거동을 확인하고 실제공정에서 VOCs의 독성저감효과를 예측하고자 하였다.



- | | |
|----------------------|--|
| 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.

II. 실험방법

1. 시약 및 촉매

실험적으로 촉매분해 속도특성을 알아보기 위해 benzene, toluene, styrene (special grade, Duksan Pure Chemical Co.)을 사용하였으며, 촉매로는 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매(Engelhard Co.)를 사용하였다. 사용된 촉매는 BET 비표면적이 86.4 m²/g이고, 구형의 100~200 μ m 크기의 직경을 갖는 분말형태의 촉매를 사용하였다.

2. 실험방법

VOCs의 촉매산화 분해장치는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 설계하였으며, 0.5% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사용하여 촉매산화 분해를 수행하였다. 반응기는 부피가 7.068 cm³인 tubular fixed bed reactor 형태로 설계되었으며 촉매의 양은 1.0 g으로 하였다. VOCs는 예열기를 통과시켜 미리 예열시켰으며, 반응 온도조건은 160~350 $^{\circ}$ C의 범위로 일정하게 유지시켰다.

혼합 VOCs의 간섭효과를 알아보기 위해 이성분계 VOCs의 총농도를 200 ppmv로 고정하고, 각 VOCs의 혼합비율을 이성분계의 경우 부피비로 3:1, 1:1, 1:3으로 변화시켜 촉매산화를 수행하였다. 평균공간속도는 10600 hr⁻¹로 하였으며, 체류시간은 0.34 sec이다.

III. 결과 및 고찰

1. VOCs의 촉매산화 전환특성

Fig. 2는 180 ppmv의 유입농도에서 반응온도에 따른 각 VOCs의 완전산화 전환율이다. 촉매의 양은 1.0g을 사용하였고, 평균공간속도는 10600 hr⁻¹, 체류시간은 0.34 sec이다. 반응온도가 증가함에 따라 각 VOCs들은 이산화탄소와 물로의 완전산화 전환이 잘 진행되는 것을 알 수 있었으며, benzene의 경우가 전환율이 가장 컸다. VOCs의 종류별 전환율의 크기는 benzene > toluene > styrene의 순이었다. 이러한 전환율의 차이는 방향족 고리에 치환된 결합기에 따라 총 해리에너지(total dissociation

energy)가 다르기 때문이다. Toluene의 경우 방향족 고리에 치환된 메틸기(-CH₃)의 해리에너지(dissociation energy, $\Delta H_{f,298}$)가 389 kJ/mol인 반면 styrene의 경우 비닐기(-CH=CH₂)의 이중결합이 해리되는데 682 kJ/mol의 에너지가 필요하다⁸⁾. 따라서 총 해리에너지의 크기는 styrene > toluene > benzene의 순으로 커지게 된다. 이러한 해리에너지의 영향으로 완전산화 전환율의 크기가 결정되는 것으로 사료된다.

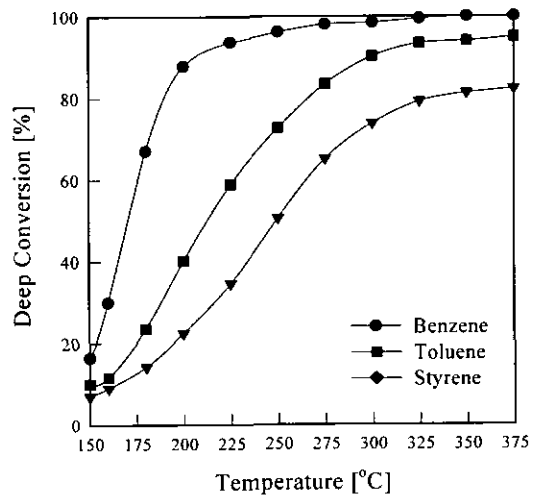


Fig. 2. Deep conversion of aromatic solvents with temperature. (Inlet Concentration = 180 ppmv)

2. 이성분계 혼합 VOCs의 간섭효과

예비실험 결과와 여러 문헌들로부터 이성분계 VOCs의 경우 촉매산화 간섭효과가 styrene > toluene > benzene의 순으로 클 것으로 예측된다. 따라서 본 연구에서는 간섭효과가 가장 큰 styrene과 가장 작은 benzene을 선정하여 여러 다른 VOCs와의 혼합비를 바꾸어 가면서 혼합 VOCs의 촉매산화를 수행하여 각 VOCs의 간섭효과를 규명하고자 하였다. 유입농도는 혼합 VOCs의 전체농도를 200 ppmv로 고정한 후 혼합 부피비를 3:1, 1:1, 1:3으로 바꾸어 가면서 실험을 수행하였다.

Fig. 3은 benzene과 toluene 혼합용매의 반응온도에 따른 완전산화 전환율 그림이다. 그림에서 알

수 있듯이 이성분계 혼합용매의 경우 단일성분의 완전산화 전환율에 비해 떨어졌다. 또한 앞서 제시된 간섭비에서와 같이 toluene의 전환율에 비해 benzene의 전환율이 더 많이 감소하였다. 혼합비 변화에 따른 완전산화 전환율의 변화는 benzene의 경우에는 toluene의 혼합비가 적을수록 완전산화 전환율이 큰 것을 알 수 있었으며, toluene의 경우에는 benzene의 혼합비와는 관계없이 부분농도 (partial concentration)가 증가할수록 완전산화 전환율이 감소하는 것을 알 수 있었다.

이러한 toluene의 간섭효과는 경쟁흡착으로 설명할 수 있는데, toluene의 경우 방향족 고리에 치환된 메틸기의 영향으로 비대칭 구조를 갖으며, 방향족 고리는 전자주개(electron donor)이기 때문에 benzene에 비해 Kekulé 변형이 일어나기 쉬워 더욱 강한 결합에너지(binding energy)로 흡착하게 된다. 흡착된 toluene은 낮은 온도에서도 메틸기의 탈수소화 반응이 방향족 고리의 탈수소에 비해 잘 진행된다⁹⁾.

Fig. 4는 단일 VOCs의 촉매산화 전환특성이 가

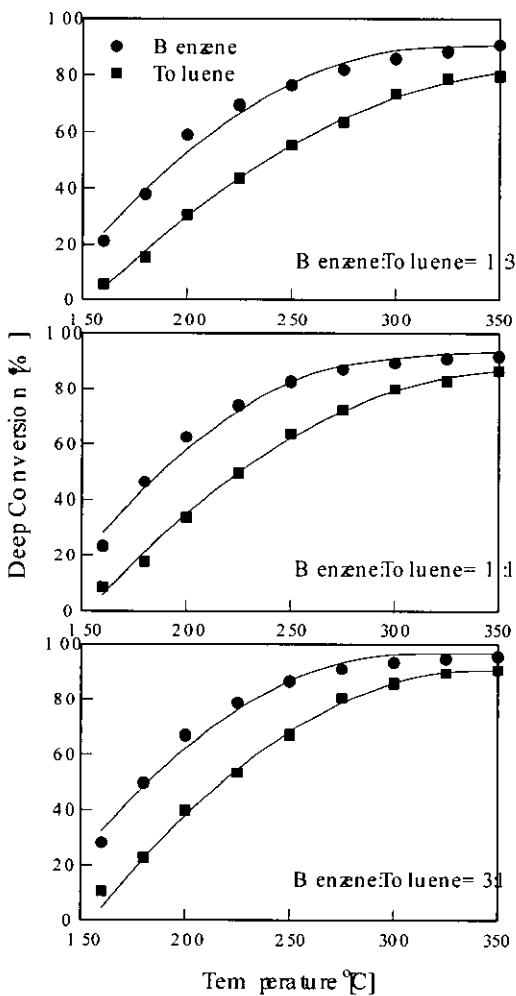


Fig. 3. Deep concentration of benzene and toluene mixture as a function of temperature and inlet concentration.

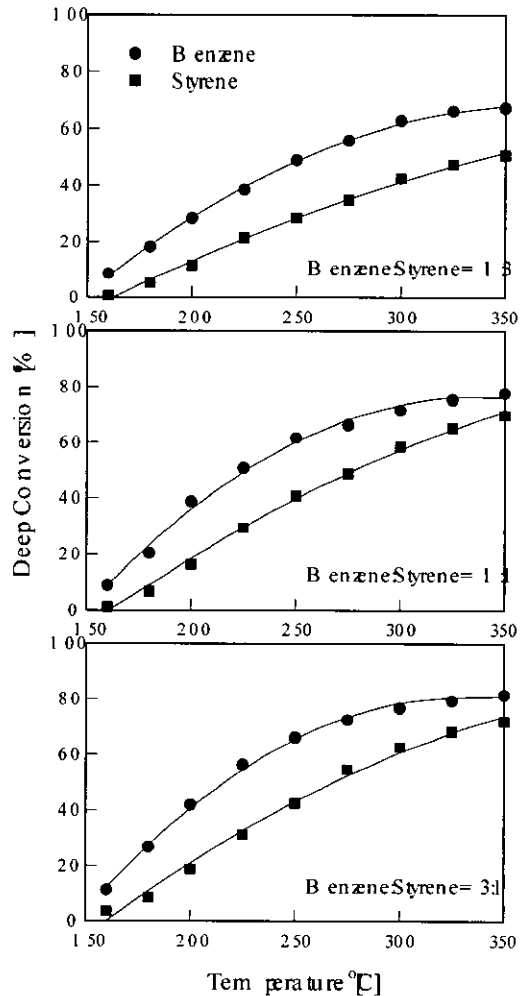


Fig. 4. Deep concentration of benzene and styrene mixture as a function of temperature and inlet concentration.

장 우수한 benzene과 가장 낮은 styrene의 이성분계 경우이다. 이성분계 혼합비는 benzene과 styrene을 각각 3:1, 1:1, 1:3으로 하였으며, 전체 VOCs의 농도는 200 ppmv로 일정하게 유지하였다. 그림에서 알 수 있듯이 benzene의 완전산화 전환율이 다른 VOCs와의 이성분계에 비해 현저히 감소되었으며, styrene의 경우에는 다른 VOCs에 비해 완전산화 전환율의 감소가 비교적 적었다. 이는 styrene의 경우 경쟁흡착에 의한 간섭효과가 크기 때문이고, styrene의 경우 백금 촉매표면에 강하고 빠르게 흡착되는 것으로 설명할 수 있다. Styrene의 경우 방향족 고리에 치환된 비닐기에 의해 대칭구조가 깨어져 Kekulé 변형이 다른 VOCs에 비해 쉽게 일어나므로 촉매표면과의 강한 흡착을 유발한다. 또한 benzene의 경우 styrene의 혼합비가 적을수록 간섭효과가 약해져 완전산화 전환율이 증가하였으며, styrene의 경우에는 부분 농도에 반비례하였다.

다른 VOCs에 비해 간섭효과가 큰 styrene에 유기용매를 혼합하여 반응온도와 혼합비에 따른 완전산화 전환율을 알아보았다. Fig. 5는 styrene-toluene 이성분계의 완전산화 전환율 그림이다. Toluene의 전환율이 styrene에 비해 크게 감소하였으며, styrene의 경우에도 benzene과의 이성분계 혼합에 비해 전환율이 감소하였다. 이는 toluene의 흡착력이 benzene에 비해 상대적으로 크기 때문에 styrene의 전환율을 약간 떨어뜨리는 것을 알 수 있었다.

이성분계 VOCs의 촉매산화의 경우 간섭효과는 촉매표면의 경쟁흡착에 의한 것으로, 간섭효과의 세기는 styrene > toluene > benzene의 순으로 크게 나타났다. 또한 이성분계 VOCs의 경우 상대적으로 간섭효과가 작은 용매는 다른 용매의 혼합비가 클수록 완전산화 전환율이 낮았고, 간섭효과가 큰 용매는 다른 용매의 농도에는 관계없이 자신의 부분농도에 반비례하였다.

IV. 결 론

VOCs의 촉매산화 분해에서 혼합물의 간섭효과를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

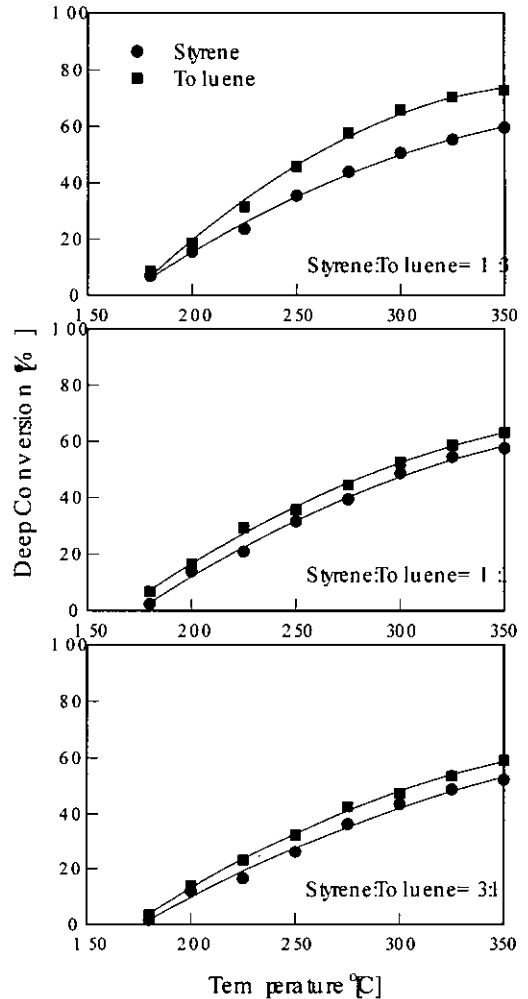


Fig. 5. Deep concentration of styrene and toluene mixture as a function of temperature and inlet concentration.

1. VOCs의 촉매산화공정에서 benzene 고리의 치환기 종류에 따라 완전산화 전환율이 다르게 나타났는데, 이는 각 VOCs의 결합에너지와 촉매표면에 흡착하는 흡착력이 다르기 때문으로 사료된다. 완전산화 전환율은 benzene > toluene > styrene 순으로 나타났다.
2. VOCs의 이성분계 촉매산화의 경우 촉매표면에 VOCs가 경쟁 흡착하여 단일성분에 비해 전환율이 떨어졌으며, styrene > toluene > benzene의 순으로 간섭효과가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

3. 이성분계 VOCs의 경우 혼합비에 따른 완전산화 전환율은 간섭효과가 작은 VOCs의 경우 상대 VOCs의 농도가 작을수록 전환율의 크기가 크게 나타났으며, 간섭효과가 큰 VOCs의 경우에는 상대 VOCs의 농도에 관계없이 자신의 부분농도에 반비례하는 것으로 나타났다.

따라서 이상의 결과로부터 VOCs 독성 저감기술로 촉매산화공정을 추천할 수 있으며, 실제공정과 같은 혼합물의 경우에도 단일성분의 전환특성과 혼합물의 간섭효과로부터 공정조건을 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

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. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Tichenor, B. A. and Palazzolo, M. A.: Destruction of Volatile Organic Compounds via Catalytic Incineration, *Environ. Prog.*, 6, 172-176, 1987.
7. Hermia, J. and Vigneron, S.: Catalytic Incineration for Odour Abatement and VOC Destruction, *Catalysis Today*, 17, 349-358, 1993.
8. Dean, J. A.: LANGE'S Handbook of Chemistry, 14th ed., McGraw-Hill, Inc., New York, 4.25, 1992.
9. Wilk, D. E., and Stanners, C. D., Shen, Y. R., and Somorjai, G. A.: Structure and Thermal Decomposition of *para*- and *ortho*-Xylene on Pt(1,1,1): A HREELS, LEED and TPD Study, *Surf. Sci.*, 280, 298-312, 1993.