

유독성 유기용매의 촉매산화공정에서 혼합조성에 따른 간섭효과

이승범 · 김원일 · 홍인권 · 김형진*
단국대학교 화학공학과 · 김포대학 환경토목과*

Inhibition Effects of Toxic Solvent Mixture in Catalytic Oxidation Process

Seung - Bum Lee · Won - Il Kim

In - Kwon Hong · Hyung - Jin Kim*

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

*Dept. of Environmental & Civil Engineering, Kimpo College, Kimpo 415-870, Korea**

Abstract

The selective catalytic oxidation of toxic aromatic solvents (benzene, toluene, ethylbenzene, and styrene) and their mixtures were studied on a Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst at temperature ranging from 160~350°C. The deep conversion of aromatic solvents was increased as the inlet concentration was decreased and the reaction temperature was increased. The reactivity increases in order benzene > toluene > ethylbenzene > styrene. In mixture, remarkable effects on reaction rate and selectivity have been evidence ; the strongest inhibition effect is shown by styrene and increase in a reverse order with respect to that of reactivity. The inhibition effect was increased in order styrene > ethylbenzene > toluene > benzene. This trend is due to the competition adsorption between the two or three reactants on the oxidized catalyst. Also, the deep conversion change of benzene was a small in tertiary mixtures(including of benzene and styrene) comparing with conversion characteristics of binary mixture with styrene. This result was due to small concentration of styrene, which had very strong inhibition effect.

I. 서 론

휘발성 유기화합물의 혼합물에 대한 촉매산화 연구는 단일성분의 산화특성이 잘 알려진 물질이나 실제 공정에서 많이 생성되는 물질에 대해 전체 촉매산화 성능만 보고되었다.

단일성분의 지방족 탄화수소 (aliphatic hydro-

carbon)의 완전산화 전환율이 방향족 유기용매에 비해 크지만, 다성분계 유기용매의 혼합의 경우 방향족 유기용매가 지방족 유기용매의 전환율 감소에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 성분계 촉매산화의 혼합물 간섭효과 때문에 단일성분의 결과로부터 혼합용매의 전환율을 예측하기

는 어렵다¹⁻³⁾.

앞선 연구결과로부터 단일성분의 속도파라미터로부터 이성분계 방향족 유기용매의 완전산화 전환특성을 예측하였고, 각 유기용매의 경쟁흡착으로 완전산화 전환율이 감소한 것을 확인하였다⁴⁻⁵⁾.

따라서 본 연구에서는 다성분계 방향족 유기용매의 촉매산화 전환에서 각 유기용매의 간섭효과를 규명하고, 혼합비에 따른 전환특성을 확인하므로써 간섭효과의 영향을 해석하고자 하였다.

II. 실험방법

1. 시약 및 촉매

방향족 유기용매 혼합물의 촉매산화 속도특성을 알아보기 위해 benzene, toluene, ethylbenzene, styrene (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 이전연구와 같이 설계되었으며, 길이 10 cm, 내경 0.6 cm 인 스테인레스강 반응기를 사용하였다⁴⁻⁵⁾. 촉매의 양은 1 g으로 하였고, 촉매산화 반응시 발열반응에 따른 온도증가를 예방하기 위해 60/80 mesh의 유리비드 7 g을 혼합하여 충전하였다. 반응 온도조건은 160~350 °C의 범위로 유지시켰으며, 반응기로 공급되는 유기용매의 입구농도는 총농도를 200 ppmv로 고정하고, 용매의 혼합비율을 이성분계의 경우 부피비로 3:1, 1:1, 1:3으로 하고, 3성분 이상의 경우에는 각각의 유기용매를 같은 비율의 부피비로 주입하여 촉매산화를 수행하였다. 평균공간속도는 10600 hr⁻¹로 하였으며, 체류시간은 0.34 sec이다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 이성분계 혼합 유기용매의 속도특성

단일성분의 방향족 유기용매 촉매산화에서 완전산화 전환율은 benzene > toluene > ethylbenzene > styrene의 순으로 크게 나타났다. 또한 유입농도에 따른 촉매산화 속도는 benzene을 제외한 모든 유기용매의 경우 0차 반응이 진행됨을 확인하였다. 이러한 속도특성은 다성분계 혼합용매의 경우 상호 간섭효과가 작용된다는 것을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 이러한 상호 간섭효과를 알아보기 위해 혼합용매의 혼합비율에 따라 촉매산화를 수행하여 간섭효과를 규명하고자 하였다.

Fig. 1은 two-stage redox 속도모형을 이용하여 계산된 benzene과 styrene을 포함한 이성분계 혼합용매의 속도특성 그림이다. 혼합용매의 혼합비율은 부피비로 1:1이고, 공간속도는 10600 hr⁻¹로 실험을 수행하였다. Benzene 단일성분의 촉매산화 속도에 비해 이성분계 혼합용매에서 산화속도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었고, styrene > ethylbenzene > toluene 순으로 혼합 시 benzene의 산화속도를 많이 떨어뜨리는 것으로 나타났다. 단일성분의 방향족 유기용매 중 가장 산화속도가 느린 styrene을 주용매로 한 경우 benzene의 속도변화는 다르게 styrene의 경우 단일성분의 산화속도와 혼합용매에서의 속도가 큰 차이를 보이지 않는 것을 확인하였다. 따라서 styrene의 경우 다른 용매와 혼합할 때 다른 용매에 의한 간섭효과에 큰 영향이 없는 것을 알 수 있었다.

이러한 간섭효과를 단일성분의 유기용매 촉매산화 속도와 이성분계 혼합 유기용매의 촉매산화 속도를 간섭비 (interaction ratio)로 정의하여 간섭효과를 비교하였다. 간섭비는 다음과 같이 정의하였다.

$$I = \frac{r_{Mixture}}{r_{Pure\ compound}} \quad (1)$$

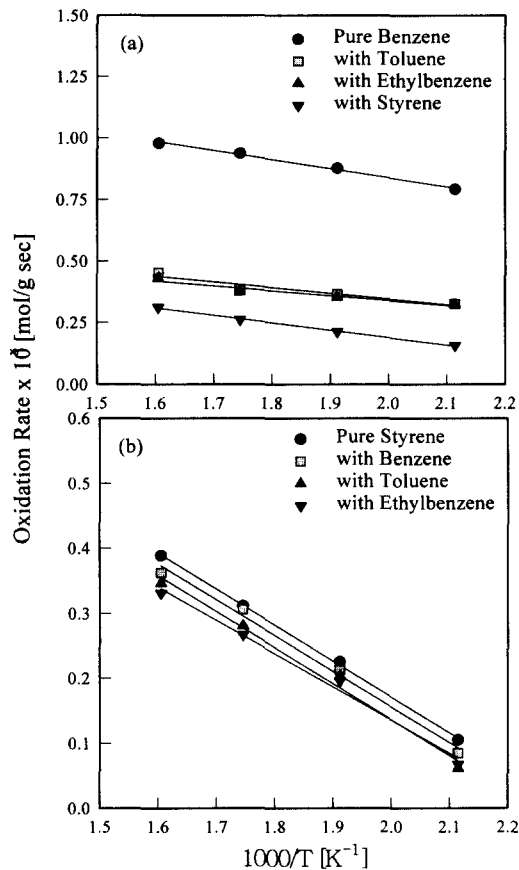


Fig. 1. Comparison of (a) benzene and (b) styrene reaction rates as a pure compound and in binary mixtures.

Benzene과 styrene을 기준으로 다른 용매와 혼합하였을 경우 간섭비를 계산한 결과 Table 1과 같다. 간섭비가 1일 경우 혼합용매에서의 상대 용매효과가 없는 것을 의미하며, 간섭비가 감소할수록 상대용매에 의해 간섭효과를 많이 받는 것을 의미한다.

Benzene을 포함한 이성분계 혼합용매의 경우 toluene, ethylbenzene, styrene의 순으로 혼합 시 간섭비가 작았으며, 이는 상대용매가 benzene의 전환율을 떨어뜨리는 억제제로 작용하는 것을 의미한다. 또한 styrene을 포함한 이성분계 혼합용매에서도 benzene, toluene, ethylbenzene의 혼합 시

간섭비가 감소하였다. 그러나 benzene 이성분계 혼합용매에 비해 간섭비가 비교적 커 styrene의 경우 다른 용매와 혼합될 경우 간섭효과를 덜 받는 것을 알 수 있었다. 따라서 이성분계 혼합용매의 경우 styrene > ethylbenzene > toluene > benzene의 순으로 상대용매의 전환율을 크게 떨어뜨리는 것을 알 수 있었으며, 이는 촉매표면에 경쟁흡착하는 흡착력과 흡착속도가 benzene고리에 치환된 치환기의 영향으로 styrene > ethylbenzene > toluene > benzene의 순으로 크기 때문으로 사료된다.

유기용매의 촉매산화 메커니즘은 유기용매와 산소가 촉매표면에 각각 흡착하고, 표면반응을 통해 물과 이산화탄소로 전환되는 과정으로 진행된다. 본 연구의 반응온도 조건에서 일반적으로 산소원자는 촉매인 백금(Pt) 표면에 결합력 90 kcal/mol로 흡착하게 된다⁶⁾. 반면 방향족 유기용매인 benzene의 경우에는 비가역 흡착으로 빠르게 흡착되게 되며, 흡착열 (heat of adsorption)은 108 kcal/mol이다⁷⁾. Benzene의 흡착은 농도와 온도에 관계없이 빠르게 진행되는데, 이러한 빠른 흡착은 다른 방향족 유기용매의 경우에도 비슷한 경향을 보인다.

방향족 유기용매는 귀금속 촉매표면과 흡착 시 π -결합을 형성하여, 유기용매가 촉매표면에 강하게 흡착할 수 있게 하고, 흡착 후 Kekulé 변형 (distortion)이 일어난다⁸⁻⁹⁾. 이러한 흡착특성을 해석하기 위해 전자적 영향과 입체적 영향이 고려되어야 한다. 흡착 후 분자들의 입체적인 영향에 의해 촉매산화 전환율의 차이를 보이는데, 흡착분자의 입체성은 결합의 안정성과 관계가 있으며, 이는 전자주개 분자의 이온화 전위에 의해 결정되게 된다. 방향족 고리에서 알킬기는 전자 밀도를 증가시키고, charge transfer complex의 형성을 돕게 된다¹⁰⁾. 이온화 전위의 크기는 benzene > toluene > ethylbenzene > *m*-xylene \gg styrene 순으로 이러

Table 1. Interaction Ratio of Binary Aromatic Solvent Mixtures

Binary Mixture		Interaction Ratio, <i>I</i>			
		200°C	250°C	300°C	350°C
Benzene	Toluene	0.41	0.42	0.41	0.46
	Ethylbenzene	0.41	0.40	0.40	0.44
	Styrene	0.20	0.24	0.28	0.32
Styrene	Benzene	0.80	0.95	0.98	0.93
	Toluene	0.58	0.90	0.90	0.89
	Ethylbenzene	0.64	0.87	0.87	0.85

한 크기차이가 결합의 안정성과 연관되어 완전산화 전환율의 차이를 보이는 것으로 사료된다.

3.2. 이성분계 혼합 유기용매의 간섭효과

앞선 결과들과 여러 문헌들로부터 이성분계 혼합용매의 경우 촉매산화 간섭효과가 styrene > ethylbenzene > toluene > benzene의 순으로 큰 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 간섭효과가 가장 큰 styrene과 가장 작은 benzene을 선정하여 여러 다른 유기용매와의 혼합비를 바꾸어 가면서 혼합용매의 촉매산화를 수행하여 각 방향족 유기용매의 간섭효과를 규명하고자 하였다. 유입농도는 혼합용매의 전체농도를 200 ppmv로 고정하고 후 혼합용매의 부피비를 3:1, 1:1, 1:3으로 바꾸어 가면서 실험을 수행하였다.

Fig. 2는 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 경우

에는 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 doner)이기 때문에 benzene에 비해 Kekulé 변형이 일어나기 쉬워 더욱 강한 결합에너지로 흡착하게 된다.

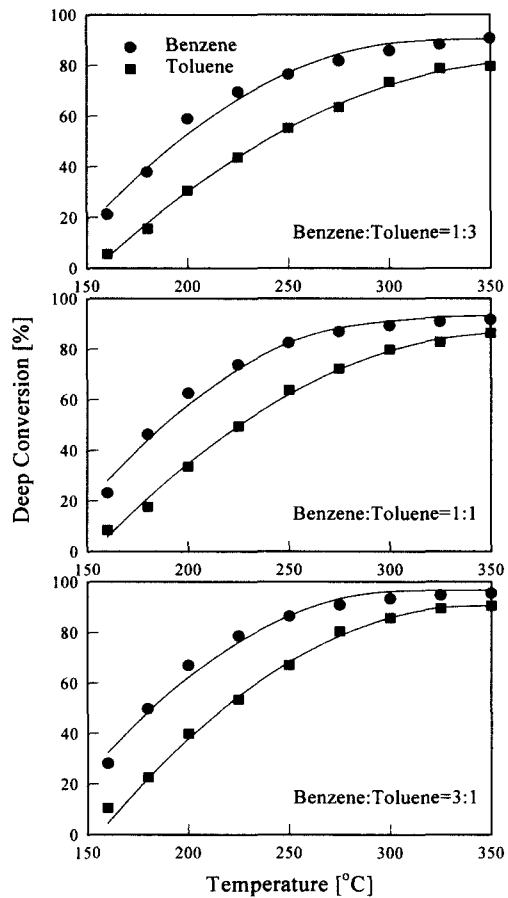


Fig. 2. Deep conversion of benzene and toluene mixture as a function of temperature.

Benzene-ethylbenzene 이성분계 유기용매의 완전산화 전환율을 반응온도와 혼합비를 변수로 실험하여 Fig. 3에 나타내었다. Benzene의 경우 ethylbenzene의 혼합으로 완전산화 전환율이 감소하였으며, ethylbenzene의 혼합비가 증가할수록 전환율의 감소율은 증가하였다. Ethylbenzene의 경우에는 toluene과 마찬가지로 부분농도에 반비례하였으며, benzene-toluene 이성분계에 비해 ethylbenzene의 간섭효과가 toluene에 비해 약간 큰 것을 알 수 있었다.

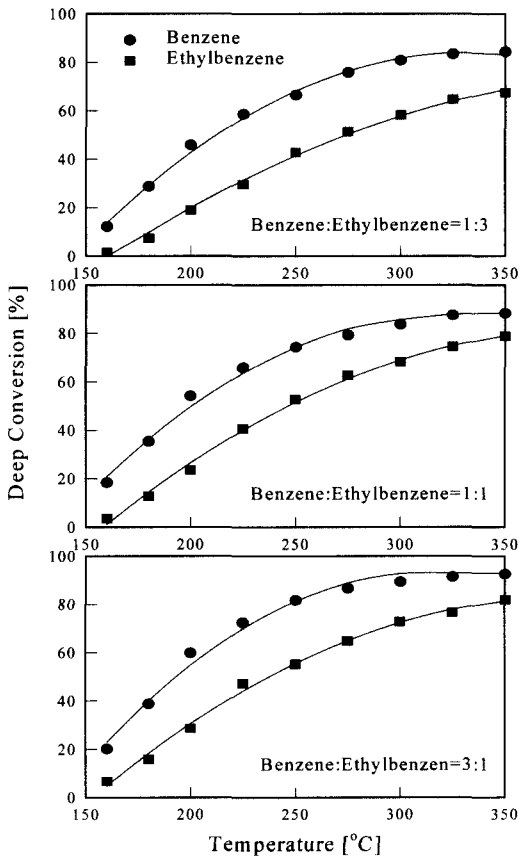


Fig. 3. Deep conversion of benzene and ethylbenzene mixture as a function.

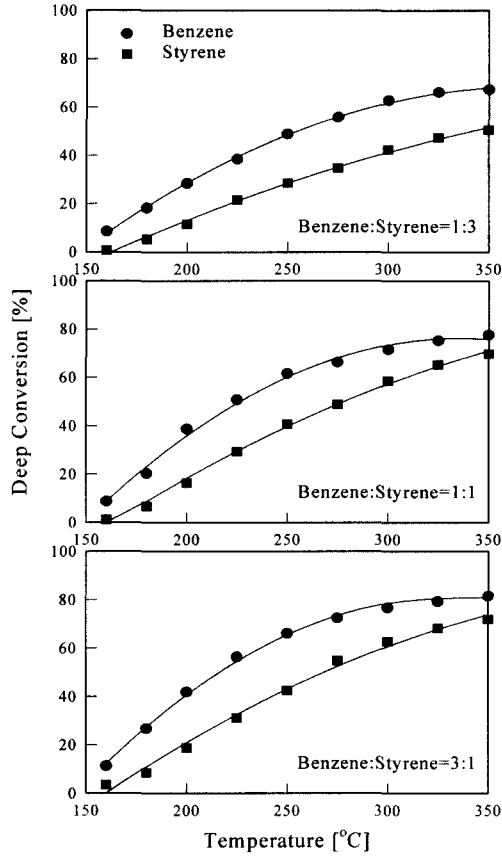


Fig. 4. Deep conversion of benzene and styrene mixture as a function.

Fig. 4는 단일 방향족 유기용매의 촉매산화 전환 특성이 가장 우수한 benzene과 가장 낮은 styrene의 이성분계 경우이다. 이성분계 혼합비는 benzene과 styrene을 각각 3:1, 1:1, 1:3으로 하였으며, 전체 유기용매의 농도는 200 ppmv로 일정하게 유지하였다. 그림에서 알 수 있듯이 benzene의 완전산화 전환율이 다른 용매와의 이성분계에 비해 현저히 감소되었으며, styrene의 경우에는 다른 유기용매에 비해 완전산화 전환율의 감소가 비교적 적었다. 이는 styrene의 경우 다른 유기용매에 비해 경쟁흡착에 의한 간섭효과가 크기 때문이고, styrene의 경우 다른 유기용매에 비해 백금 촉매

표면에 강하고 빠르게 흡착되는 것으로 설명할 수 있다. Styrene의 경우 방향족 고리에 치환된 비닐기에 의해 대칭구조가 깨어져 Kekulé 변형이 다른 용매에 비해 쉽게 일어나므로 촉매표면과의 강한 흡착을 유발한다. 또한 benzene의 경우 styrene의 혼합비가 적을수록 간섭효과가 약해져 완전산화 전환율이 증가하였으며, styrene의 경우에는 부분 농도에 반비례하였다.

다른 용매에 비해 간섭효과가 큰 styrene에 유기용매를 혼합하여 반응온도와 혼합비에 따른 완

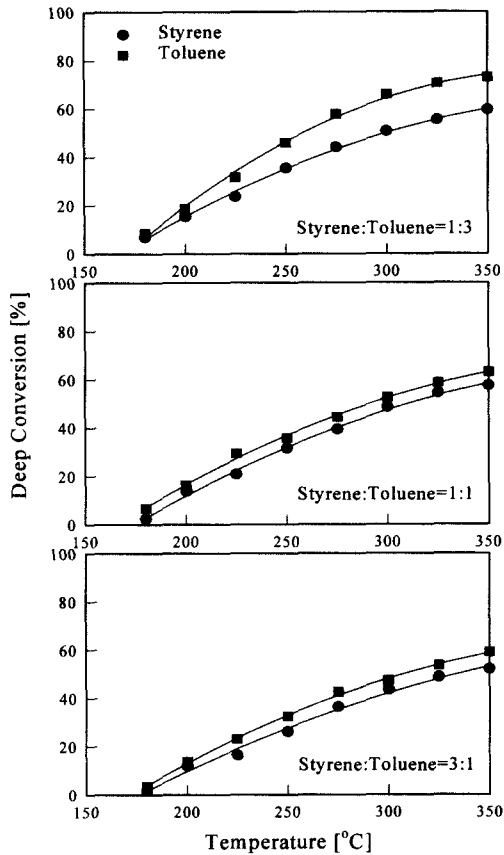


Fig. 5. Deep conversion of styrene and toluene mixture as a function of temperature.

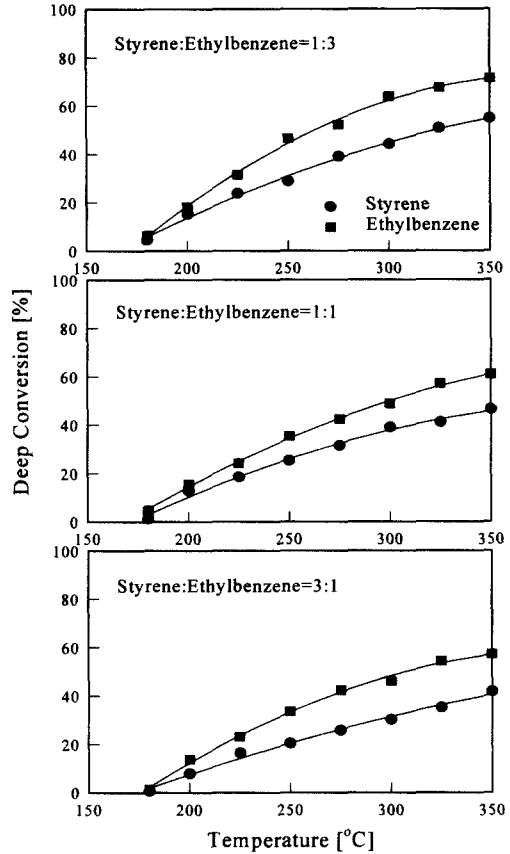


Fig. 6. Deep conversion of styrene and ethylbenzene mixture as a function of temperature.

전산화 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. Fig. 6의 styrene과 ethylbenzene의 이성분계의 경우에도 이러한 간섭현상에 의해 상호 전환율 감소현상이 일어남을 알 수 있었다.

이성분계 혼합용매의 촉매산화의 경우 간섭효과

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

3.3. 다성분계 혼합 유기용매의 간섭효과

이성분계 혼합용매의 촉매산화 결과로부터 3성분계 혼합용매의 촉매산화 완전산화 전환율을 알

고 혼합비는 부피비로 같은 비율로 유지하였다. Fig. 7은 benzene-toluene-styrene의 3성분계 혼합용매의 촉매산화 완전전환을 그림이다. 앞서 이성분계의 경우와 마찬가지로 styrene > toluene > benzene의 순으로 간섭효과가 컸으며, 완전산화 전환율은 전체적으로 떨어졌다. 그러나 benzene의 경우 styrene과의 이성분계 전환특성에 비해 toluene이 포함될 경우 전환을 감소가 작았다. 이는 상대적으로 간섭효과가 가장 큰 styrene의 부분농도가 감소하기 때문이며, 간섭효과를 고려해 새로운 분해조건의 설정이 필요할 것이다. Benzene-ethylbenzene-styrene의 3성분계 혼합용매의 경우에도 benzene-toluene-styrene의 3성분계와 마찬가지로 전체적인 전환을 감소로 상호 간섭현상이 일어날 수 있었으며, 간섭효과가 큰 용매의 전환율 감소율은 이성분계와 마찬가지로 작았다.

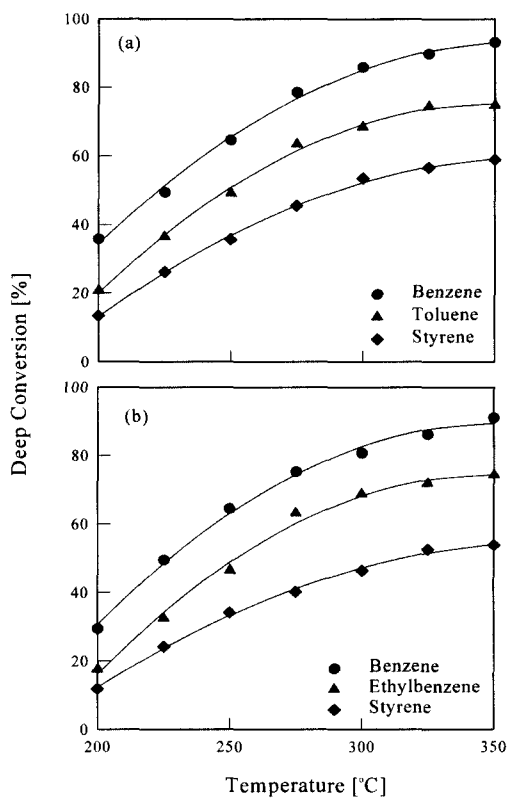


Fig. 7. Deep conversion of tertiary mixture as a function of temperature at constant total concentration 200 ppmv, 1:1:1 composition.

아보았다. 전체 농도를 200 ppmv로 일정하게 유지

IV. 결 론

다성분계 방향족 유기용매의 촉매산화 전환에서 각 유기용매의 간섭효과를 규명하고, 혼합비에 따른 전환특성을 확인하므로써 간섭효과의 영향을 해석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 방향족 유기용매의 이성분계 촉매산화의 경우 촉매표면에 유기용매가 경쟁 흡착하여 단일성분에 비해 전환율이 떨어졌으며, styrene > ethylbenzene > toluene > benzene의 순으로 간섭효과가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.
2. 다성분계 혼합용매의 경우 혼합비에 따른 완전산화 전환율은 간섭효과가 작은 용매의 경우 상대 용매의 농도가 작을수록 전환율의 크기가 크게 나타났으며, 간섭효과가 큰 용매의 경우에는 상대 용매의 농도에 관계없이 자신의 부분농도에 반비례하는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Tichenor, B. A. and Palazzolo, M. A. : Destruction of Volatile Organic Compounds via Catalytic Incineration, Environ. Prog., 6, 172-176, 1987.
2. Musialik-Piotrowska, A. and Syczewska, K. : Destruction of Volatile Organic Mixtures by Catalytic Combustion, Environ. Prog. Eng., 15, 117-126, 1987.
3. Hermia, J. and Vigneron, S. : Catalytic Incineration for Odour Abatement and VOC Destruction, Catalysis Today, 17, 349-358, 1993.
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. Lee, S.-B., Yoon, Y.-S., Hong, I.-K., and Lee, J.-D. : Kinetic Prediction of Binary Aromatic Solvent Mixtures in Catalytic Oxidation Process, Korean J. Sanitation, 16(1), 66-71, 2001.
6. Gland, J. L., Sexton, B. A., and Fisher, G. B. : Oxygen Interactions with the Pt(111) Surface, Surf. Sci., 95, 587-602, 1980.
7. Brundage, J. A. and Parravano, G. : The Distribution of Reaction Rates and Activation Energies on Catalytic Surfaces; Exchange Reaction between Gaseous Benzene and Benzene Adsorbed on Platinum, J. Catalysis, 2, 380-396, 1963.
8. Moyes, R. B. and Wells, P. B. : The Chemisorption of Benzene, Advanced Catalysis, 23, 121-156, 1973.
9. 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.
10. Völter, J., Lietz, G., Spindler, H., and Lieske, H. : Role of Metallic and Oxidic Platinum in the Catalytic Combustion of *n*-Heptane, J. Catalysis, 104, 375-380, 1987.