

## 유기용매 혼합물의 분해공정에서 혼합물 간섭효과

이승범 · 윤용수 · 정일현 · 홍인권  
단국대학교 화학공학과

### Interaction Effect to Counter Species in Decomposition Process of Mixed Organic Solvents

Seung Bum Lee, Yong Soo Yoon, Il Hyun Jung and In Kwon Hong  
Department of Chemical Engineering, Dankook University  
Youngsan-gu Hannam-dong San 8, Seoul 140-714, Korea

The oxidation kinetics of BTX were studied on a platinum catalyst at temperature ranging from 200 to 350°C. An approach based on the two-stage redox model was used to analyze the results. The conversion of BTX were increased as the inlet concentration rate decreased and the reaction temperature was increased. Toluene and *m*-xylene have lower conversion rates than benzene. In the oxidation of toluene and *m*-xylene, e.g., it is known from kinetics investigation that the rate-determining step is a hydrogen abstraction from the methyl group. The maximum deep conversion rate of benzene, toluene and *m*-xylene were 95.81%, 72.20% and 65.70% at 350°C, respectively.

A simple multicomponent model based on two-stage redox rate model made reasonably good predictions of conversion over the range of parameters studied. The kinetic parameters of multicomponent model were independently evaluated from the single compound oxidation experiments. Conversions of toluene and *m*-xylene were inhibited by benzene. The reaction model reveals that there is a competition between the two reactants for the oxidized catalyst. Benzene competes more effectively for the oxidized site and is thus oxidized more rapidly.

**Key words** : Catalytic Decomposition Kinetics, BTX Mixture, Platinum Catalyst Two-Stage Redox Rate Model

#### 1. 서 론

최근 대기오염 방출되는 유기용매의 제거에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1,2</sup> 이 중 촉매분해에 의한 유기용매의 처리공정은 일반 열분해(일반적으로 350°C 이상)에 비해 낮은 온도에서 분해가 진행되고 NO<sub>x</sub>와 같은 2차 생성물의 발생을 억제할 수 있다는 점에서 그 연구가 활발히 진행되고 있다. 완전촉매분해에 관한 연구는 높은 활성을 갖고 비선택성의 촉매개발분야와 단일성분과 이성분계 이상의 혼합 유기용매의 촉매분해 거동 예측분야로 크게 둘로 나눌 수 있다. 유기용매의 완전 촉매분해기술은 촉매의 개발, 분해조건 설정 등과 같은 여러 조건을 바꿈으로써 직접 물과 이산화탄소

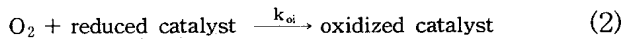
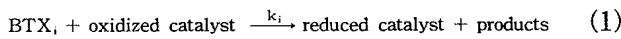
로 전환할 수 있으며, 미국에 비해 에너지 비용이 높고 환경규제가 강한 유럽에서 널리 사용되고 있다. 유기용매 혼합물에 대한 연구는 단일성분의 분해특성이 잘 알려진 물질이나 실제 공정에서 많이 생성되는 물질에 대해 진행되고 있으며, 전체 성능만 보고되고 있다. Ganwal 등<sup>3</sup>은 Pt, Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 benzene과 *n*-hexane의 단일성분과 이성분계의 속도 특성을 two-stage redox rate model을 이용하여 연구하였고, Dangi 등<sup>4</sup>은 benzene과 MTBE(methyl *tert*-butyl ether)의 혼합효과에 대해 여러 가지 속도모델로 예측한 결과 two-stage redox rate model을 가장 적절한 모델로서 제안하였다.

본 연구에서는 two-stage redox rate model을

이용하여 이성분계 benzene, toluene, xylene(BTX)의 촉매분해 거동을 예측하고자 하였다. 0.5% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하여 공정온도 200~350°C의 범위에서 입구농도를 133~333 ppmv로 변화시키면서 단일성분 BTX에 대한 분해 속도 데이터를 얻은 후 이성분계 혼합용매의 전환율을 실험데이터와 비교하여 혼합 용매계에서 대응 성분에 의한 분해특성 영향을 평가하였다.

## 2. 촉매분해 속도 메커니즘

기상으로 미량 존재하는 BTX의 촉매분해에 대한 메커니즘의 일반화된 모델은 정립되어 있지 않다. 그러나 많은 연구자들에 의해 제안된 촉매분해 메커니즘은 사용된 촉매의 형태에 의존한다. 기상에서 산소의 농도는 반응물(BTX)의 농도에 비해 훨씬 크기 때문에 일정하다고 가정하면 전체 반응 속도는 반응물 농도의 함수만으로 표현할 수 있다. 촉매분해 반응이 two-stage redox rate model과 같이 촉매표면을 경유하여 진행된다고 가정하면 다음과 같은 단계로 진행된다.<sup>3,5,6</sup>



여기서 위의 반응단계는 각 반응물에 대해 1차 반응으로 진행된다고 가정하고, 산화된 촉매의 분율을  $\theta$ 라고 하면

$$r_i = k_i C_{\text{BTX}} \theta \quad (3)$$

$$r_{\text{O}_2} = k_{oi} C_{\text{O}_2} (1 - \theta) \quad (4)$$

식 (3)~(4)에서  $\theta$ 를 제거하면

$$r_{\text{O}_2} = k_{oi} C_{\text{O}_2} \left(1 - \frac{r_i}{k_i C_{\text{BTX}}}\right) \quad (5)$$

$$k_i C_{\text{BTX}} (\nu_i r_i) = k_{oi} k_i C_{\text{O}_2} C_{\text{BTX}} - k_{oi} C_{\text{O}_2} r_i \quad (6)$$

$$r = \frac{k_{oi} k_i C_{\text{O}_2} C_{\text{BTX}}}{k_{oi} C_{\text{O}_2} + \nu_i k_i C_{\text{BTX}}} \quad (7)$$

여기서  $\nu_i$ 는 전체반응에서 산소의 양론계수이고,  $C_{\text{O}_2}$ 는 산소의 농도[mol%],  $C_{\text{BTX}}$ 는 BTX의

농도이다.

## 3. 실험방법

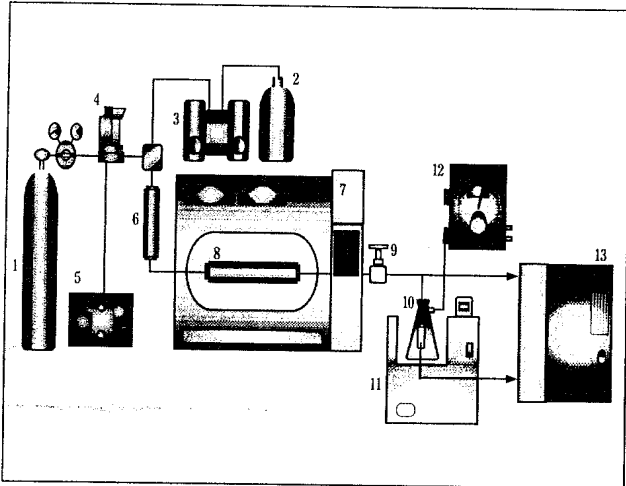
### 3.1. 시약 및 촉매

실험적으로 촉매분해 속도특성을 알아보기 위해 benzene, toluene, *m*-xylene (special grade, Duksan Pure Chemical Co)을 사용하였으며, 촉매로는 0.5% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매(Engelhard Co.)를 사용하였다. 사용된 촉매는 BET 비표면적이 86.4 m<sup>2</sup>/g이고, 구형의 100~200  $\mu$ m크기의 직경을 갖는 분말형태의 촉매를 사용하였다.

### 3.2. 촉매분해 장치의 설계

촉매분해 장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 설계하였다. 촉매반응기는 fixed bed tubular형태로 길이는 10 cm이고 내경은 0.6 cm의 스테인레스의 반응기에 촉매 1 g과 60/80 mesh의 유리비드 7 g을 혼합하여 충전하였다. 반응기 양끝에 quartz wool을 충전하여 촉매의 위치를 반응기 중앙에 위치시켰다. 공급되는 BTX는 예열기(L:5 cm, I.D.:0.6 cm)를 통과시켜 미리 예열시켰으며, 반응 온도조건은 200~350 °C의 범위로 일정하게 유지시켰다. 입구농도는 133~333 ppmv의 범위로 하였으며, 혼합 BTX의 경우 이성분계 총농도를 위 범위와 같이 유지시켰으며, 각 유기용매의 혼합비율은 부피비로 1:1로 유지하였다. 반응기의 유속은 질량 유량계(Sierra 902C-PS)로 조절하였으며, 공탐속도(superficial velocity)가 0.118 cm/sec이하에서 외부 질량 전달 효과가 발견되어 유속을 0.147 m/sec 이상으로 유지하여 물질 전달 효과를 배제하였다. 평균 공간속도는 5300 hr<sup>-1</sup>이고, 체류시간은 0.68 sec이다. 생성물의 조성을 알아보기 위하여 GC/MSD(HP 5890/HP 5972, HP)를 사용하였으며, 컬럼온도는 70°C에서 분당 5°C씩 승온하여 200°C까지 온도 프로그래밍 하였으며, 주입기와 검출기의 온도는 250°C로 일정하게 유지시켰다. 사용된 컬럼은 HP-5MS(30 m length  $\times$  0.25 mm I.D., Hewlett-

Packard Co.), split ratio는 1:100이고 이동상은 고순도 헬륨을 사용하였다.



- |                              |                        |
|------------------------------|------------------------|
| 1. Air cylinder              | 8. Catalytic reactor   |
| 2. BTX reservoir             | 9. Metering valve      |
| 3. Liquid pump               | 10. Cold trap          |
| 4. Mass flowmeter            | 11. Refrigerated bath  |
| 5. Mass flowmeter controller | 12. Wet gas meter      |
| 6. Premixing column          | 13. Gas chromatography |
| 7. Convection oven           |                        |

Fig. 1. Catalytic incineration apparatus of gaseous VOCs.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 단일성분의 BTX 촉매분해 속도

일정한 온도에서 입구농도(133~350 ppmv)에 따른 BTX의 완전분해 전환율을 Fig. 2에 도시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 전환율은 입구농도에 반비례하였으며, 반응온도가 증가함에 따라 증가하였다. BTX의 최대전환율은 350°C, 133 ppmv의 조건에서 각각 95.81, 72.20, 65.70%를 나타내었다. Toluene과 *m*-xylene의 전환율이 benzene에 비해 낮은 이유는 benzene고리에서 치환된 메틸기에서 수소가 떨어져 나가는 반응이 속도결정단계로 작용하기 때문으로 생각된다.

반응에 참여한 산소의 농도가 항상 BTX에 비해 매우 크기 때문에 산소의 농도가 일정하다고 가정하면 plug flow tubular reactor에서 식 (7)은 다음

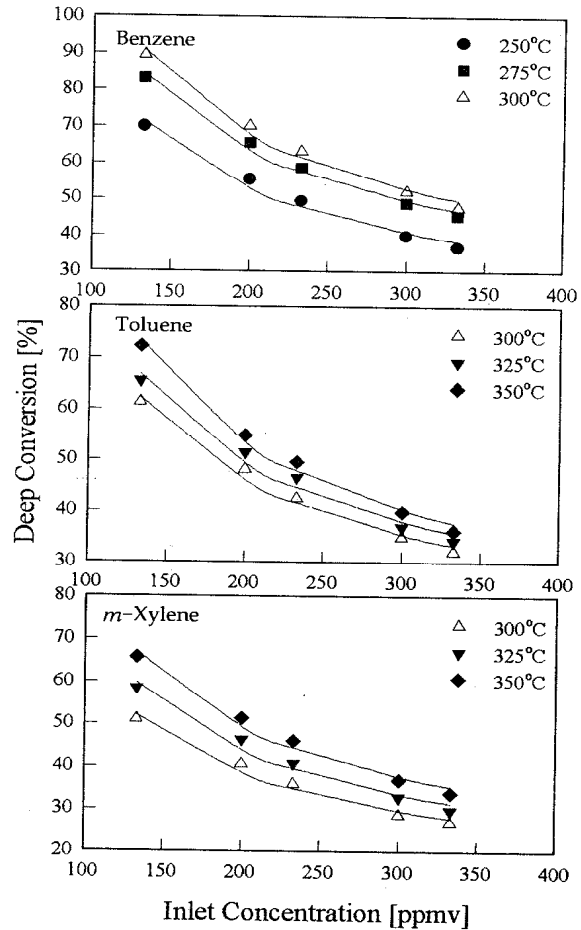


Fig. 2. BTX deep conversion as a function of inlet concentration.

과 같이 표현할 수 있다.<sup>6</sup>

$$-\ln(1-X) = -\left[\frac{k_i \nu_i}{k_{oi} C_{O_2} \times 10^6}\right] X C_{BTX}^0 + k_i \tau \quad (8)$$

여기서  $X$ 는 BTX의 완전전환율이고  $C_{BTX}^0$ 는 초기 입구농도,  $\tau$ 는 체류시간이다. 속도상수  $k_{io}$ 와  $k_i$ 는  $-\ln(1-X)$ 와  $X C_{BTX}^0$ 를 도시하여 구할 수 있다.

Fig. 3은 two-stage redox 메커니즘에서  $-\ln(1-X)$ 와  $X C_{BTX}^0$ 의 그림을 나타내고 있다. 그림에 나타난 직선성은 본 연구에 나타난 two-stage redox 메커니즘의 특성을 나타내며, 기울기와 절편으로부터 속도상수( $k_{oi}$ ,  $k_i$ )를 결정하여 Table 1에 나타내었다. 활성화 에너지는 다음과 같은 Arrhenius 형태의 식에 의해 결정되었다.

$$k = k_o \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (9)$$

여기서 기체상수  $R$ 은  $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 이다.

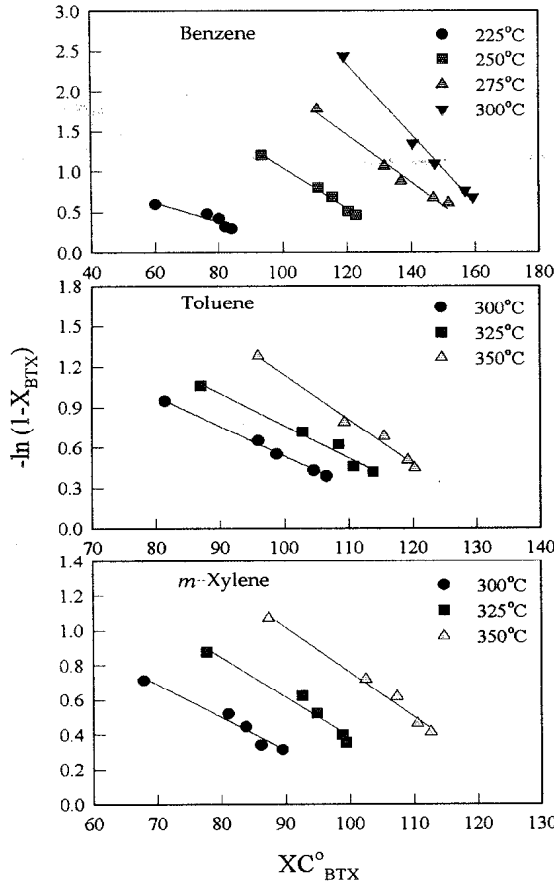


Fig. 3. Linear plotting for the integration form of two-stage redox rate function.

본 연구에서의 운전조건에서 toluene과 *m*-xylene이 benzene에 비해 큰 활성화 에너지를 갖는 것으로 나타났으며, 이는 앞서 제시한 완전분해 전환율의 결과와 같은 경향을 갖는 것으로 확인되었다.

Table 1. Two-Stage Redox Rate Equation Parameters.

VOCs	$k_{io}$	$k_i$
Benzene	$1.069 \times 10^{-4} \exp[-3795/RT]$	$5.565 \times 10^{-2} \exp[-22582/RT]$
Toluene	$8.041 \times 10^{-3} \exp[-3950/RT]$	$3.477 \times 10^2 \exp[-47862/RT]$
<i>m</i> -Xylene	$1.393 \times 10^{-4} \exp[-7192/RT]$	$3.221 \times 10^3 \exp[-36903/RT]$

### 4.3. BTX의 이성분계의 촉매분해 속도

반응온도에 따른 BTX의 완전분해 전환율을 Fig. 4~6에 각각 도시하였으며, 단일성분과 이성분계를 비교하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 toluene과 *m*-xylene의 경우 이성분계에서의 전환율이 급격히 떨어지고 있음을 알 수 있었으며, benzene의 경우에는 전환율의 감소가 비교적 적음을 알 수 있었다. 따라서 이성분계 BTX의 촉매분해의 경우 서로 억제제(inhibitor)로 작용하나 benzene의 경우가 억제효과가 더욱 큰 것을 알 수 있었다. 이러한 억제효과는 촉매의 활성점에 흡착되는 유기용매의 경쟁흡착의 영향으로 사료된다.

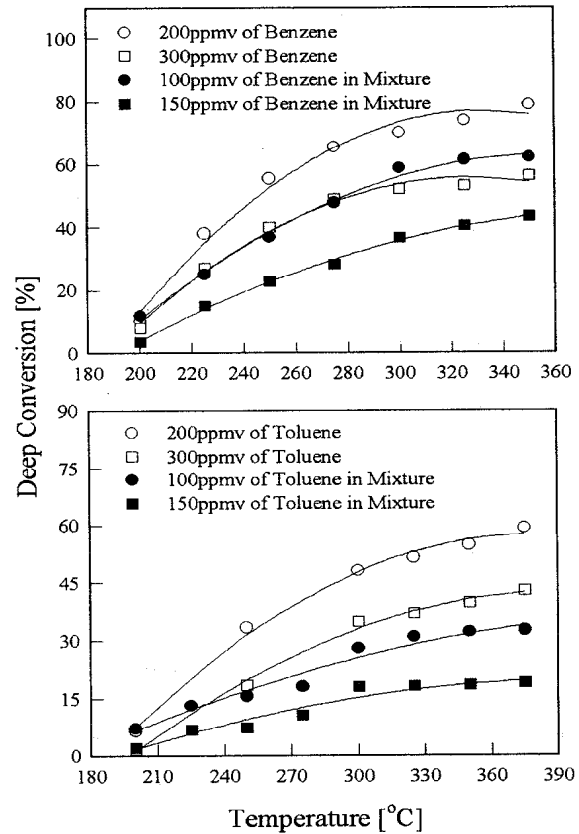
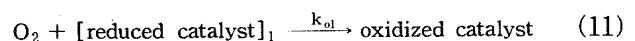
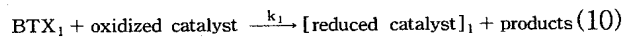


Fig. 4. Effect of mixture on conversion of benzene and toluene.

BTX 이성분계의 촉매분해 메커니즘은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>3,4,7</sup>



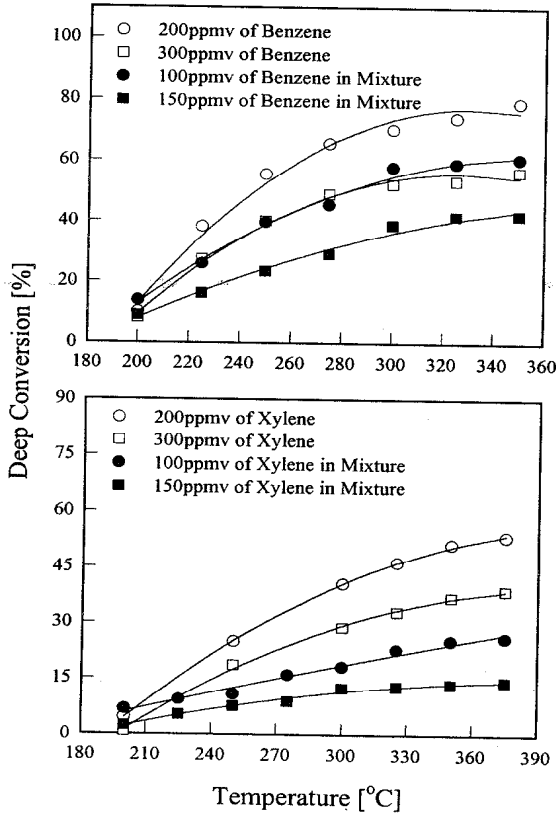


Fig. 5. Effect of mixture on conversion of benzene and m-xylene.

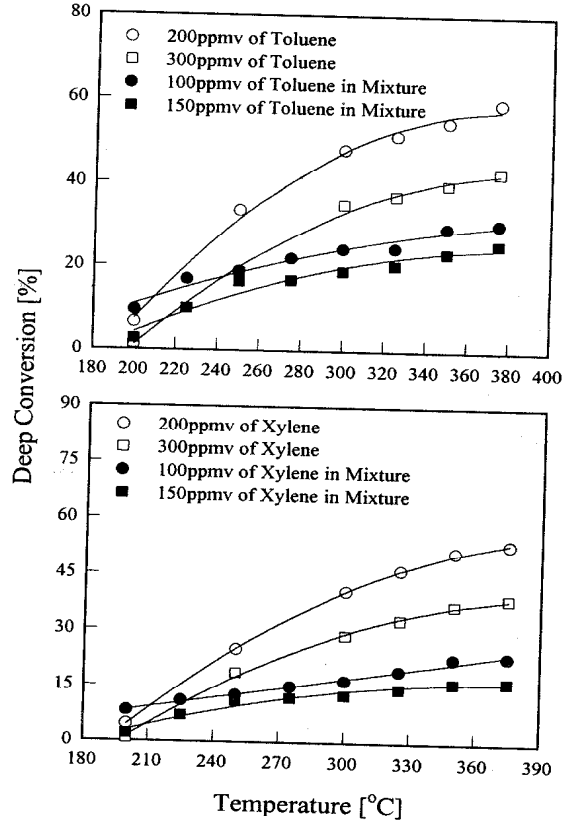
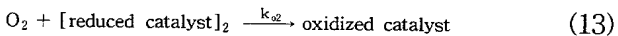
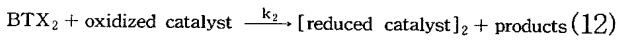


Fig. 6. Effect of mixture on conversion of toluene and m-xylene.



여기서  $\theta_1$ 과  $\theta_2$ 를 각 유기용매가 흡착된 분율이라고 하면 위 메커니즘은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$r_1 = k_1 C_{BTX1} (1 - \theta_1 - \theta_2) = \gamma_1 k_{o_1} C_{O_2} \theta_1 \quad (14)$$

$$r_2 = k_2 C_{BTX2} (1 - \theta_1 - \theta_2) = \gamma_2 k_{o_2} C_{O_2} \theta_2 \quad (15)$$

식 (14),(15)에서  $\theta_1$ 과  $\theta_2$ 를 치환하여 풀면 이성분계에서 각 유기용매의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_1 = \frac{k_{o_1} k_1 C_{O_2} C_{BTX1}}{k_{o_1} C_{O_2} + \gamma_1 k_1 C_{BTX1} + \gamma_1 \left( \frac{k_{o_1}}{k_{o_2}} \right) k_2 C_{BTX2}} \quad (16)$$

$$r_2 = \frac{k_{o_2} k_2 C_{O_2} C_{BTX2}}{k_{o_2} C_{O_2} + \gamma_2 k_2 C_{BTX2} + \gamma_2 \left( \frac{k_{o_2}}{k_{o_1}} \right) k_1 C_{BTX1}} \quad (17)$$

Table 1의 단일성분의 속도 데이터를 이용하여 이성분계에서 각 유기용매의 전환율을 예측할 수 있는데, 본 연구에 사용된 plug flow tubular reactor의 경우 각 조성 balance를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX_{p_i}}{dw} = \frac{r_i}{v_o C_{BTX}^o}, i = 1, 2, \dots, n \quad (18)$$

with inlet boundary condition,

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

여기서  $X_{p_i}$ 는  $i$ 성분의 예측 전환율을 나타내며,  $w$ 는 촉매의 양이다.

Fourth-order Runge-Kutta method에 의해 이성분계에서의 각 유기용매의 전환율을 계산할 수 있으며, 실제 전환율과 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. 본 연구에서 사용한 two-stage redox 메커니즘에 의해 예측된 전환율은 실제 전환율에 비해 toluene과 m-xylene의 경우에는 높게 나타났으며, benzene의 경우에는 낮게 나타났다. 이 모델은 촉

매의 활성점에 두 유기용매가 경쟁 흡착하는 것을 나타낸 것으로 benzene의 경우 흡착정도가 다른 유기용매에 비해 큰 것을 알 수 있다.

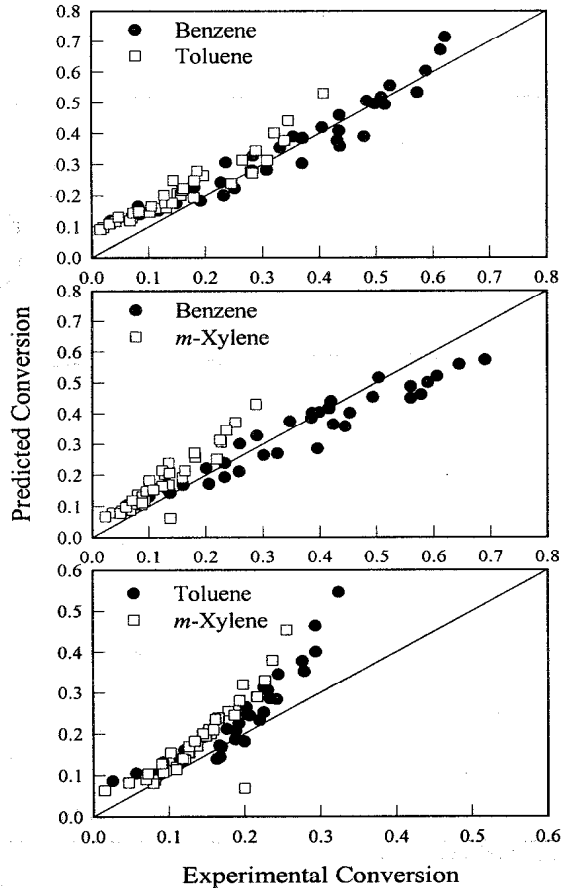


Fig. 7. Parity plot comparing the experimentally measured conversion of binary BTX mixture.

## 5. 결 론

본 연구에서는 200~350°C의 범위에서 BTX의 촉매분해의 속도특성을 two-stage redox rate model에 의해 단일성분과 이성분계로 나누어 예측 비교하였다. 입구농도가 증가할수록 BTX의 완전 분해 전환율은 감소하였고, 온도가 증가할수록 전환율이 증가하였다. BTX의 최대전환율은 350°C에서 각각 95.81%, 72.20%, 65.70%이었다.

이성분계 BTX의 촉매분해의 경우 촉매표면에

유기용매가 경쟁 흡착하여 단일성분에 비해 전환율이 떨어졌으며, benzene이 다른 용매에 비해 억제제로서의 작용이 큼을 알 수 있었다. 또한 two-stage redox rate model에 의해 계산된 단일성분의 속도 데이터로부터 이성분계의 전환율 예측이 가능하였다.

### 사용 기호

$C_{O_2}$  : oxygen concentration[mol%]

$C_{BTX}$  : BTX concentration[mol/cm<sup>3</sup>]

$C_{BTX}^o$  : inlet concentrations of BTX[mol/cm<sup>3</sup>]

$k_i$  : surface reduction rate constant for species i[cm<sup>3</sup>/g·sec]

$k_{oi}$  : surface reoxidation rate constant for species i[cm<sup>3</sup>/g·sec]

$R$  : gas constant(8.314 J/mol·K)

$r_i$  : rate of oxidation of species I [mol/g·sec]

$w$  : catalyst weight[g]

$X$  : deep conversion of BTX

$X_p$  : predicted conversion

### Greek

$\theta$  : the fraction of oxidized catalyst at any time

$\nu_i$  : the stoichiometric coefficient of oxygen in the overall reaction

$\tau$  : the space time

### 참 고 문 헌

1. J. J. Spivey, "Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26, 2165-2180.
2. A. A. Barresi, I. Mazzarino, and G. Baldi, "Gas Phase Complete Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixtures", *Can. J. Chem. Eng.*, **1992**, 70, 286-293.
3. S. K. Gangwal, M. E. Mullins, J. J. Spivey, and P. R. Caffery, "Kinetics and Selectivity of

- Catalytic Oxidation of *n*-Hexane and Benzene”, *Applied Catalysis*, **1988**, 36, 231-247.
4. S. Dangi, and M. A. Abraham, “Kinetics and Modeling of Mixture Effects during Complete Catalytic Oxidation of Benzene and Methyl *tert*-Butyl Ether”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 1979-1988.
  5. P. Mars, and D. W. van Krevelen, *Special Supplement to Chem. Eng. Sci.*, **1954**, 3, 41-57.
  6. Karl T. Chuang, Shan Cheng, and Shimin Tong, “Removal and Destruction of Benzene, Toluene, and Xylene from Wastewater by Air Stripping and Catalytic Oxidation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 2466-2472.
  7. A. A. Barresi, I. Mazzarino, and G. Baldi, “Gas Phase Complete Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixtures”, *Can. J. Chem. Eng.*, **1992**, 70, 286-293.