

## 초임계 이산화탄소내 촉매산화분해에 의한 방향족 유기용매의 분해특성

이 승 범 · 홍 인 권<sup>†</sup>

단국대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 12월 23일 접수, 1998년 7월 13일 채택)

### Decomposition of Aromatic Organic Solvents with Catalytic Oxidation in SC-CO<sub>2</sub>

Seung Bum Lee and In Kwon Hong<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea  
(Received December 23, 1997; Accepted July 13, 1998)

**요 약:** 초임계 이산화탄소내에서 방향족 유기용매(BTX)를 0.5% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 충전된 고정층 반응기를 이용하여 완전분해를 시도하였다. BTX의 전환율은 반응기 입구에서 유기용매의 농도와 초임계 이산화탄소의 몰밀도에 의존하는데, 입구농도가 감소함에 따라 전환율은 크게 증가되었고, 일정한 입구농도에서 온도 증가에 따라 반응은 잘 진행되어 전환율이 증가됨을 알 수 있었다. 동일 온도에서 압력이 증가함에 따라 큰 전환율을 보임을 알 수 있었다. 또한 실험조건 300 °C, 204.1 atm에서 benzene은 98.5% 이상의 전환율로 거의 완전산화 되었고, toluene과 xylene의 전환율은 350 °C, 204.1 atm의 조건에서 각각 82.0, 76.5%로 나타났다. 부분산화에 의한 중간생성물의 크로마토그램을 확인한 결과 중간생성물은 benzaldehyde, phenol, benzene-methanol 등으로 확인되었다. 충분한 산화반응 조건하에서 BTX가 중간생성물 없이 환경에 크게 영향을 미치지 않는 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O의 분해생성물로 분해가 가능한 것으로 판단되었다.

**Abstract:** The aromatic organic solvents(BTX) were decomposed in the fixed bed reactor packed with a 0.5% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, then, supercritical carbon dioxide(SC-CO<sub>2</sub>) was used as the reaction media. And the conversion was dependent on the inlet concentration of BTX and the molar density of SC-CO<sub>2</sub>. The conversion of BTX was decreased with increasing of inlet concentration, and was increased with temperature and pressure. The maximum conversion of benzene was 98.5% at 300 °C and 204.1 atm, and that of toluene and xylene were 82.0 and 76.5%, respectively, at 350 °C and 204.1 atm. The intermediate products of partial oxidation were identified as benzaldehyde, phenol, benzenemethanol, and so on. The BTX can be effectively converted into harmless CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at appropriate operating condition. Thus, the nontoxic recovery process was suggested as the removal method of BTX.

**Key words:** Catalytic Oxidation, SC-CO<sub>2</sub> Media, BTX, Nontoxic Recovery

## 1. 서 론

대기오염의 주범인 휘발성 유기용제 중 그 독성이 가장 큰 방향족 유기용매 (aromatic organic solvent)를 처리하는 문제는 환경오염 방지기술의 하나로 많은 연구가 진행되고 있다. 페인트, 잉크산업, 화학 및 석유화학 산업에서 발생될 수 있는 benzene, toluene, xylene(BTX)과 같은 방향족 유기용제 대부분은 발암물질이며, 광산화제로서 작용하여 스모그나 오존 등을 형성하므로 온실효과, 대기독성 (air toxicity)의 원인이 되고 있다[1]. 그러므로 사용 후 유기용매의 방출량을 줄이는 공정과 유기용매를 처리하여 환경 오염을 줄이는 물질로 전환하여 방출하려는 노력들이 많이 있었다. 이러한 방법중의 하나로 초임계유체 공정과 촉매산화 분해공정을 연결하는 방법을 제안할 수 있다. 이 방법은 방향족 유기용매에 산소를 혼합하여 촉매 반응기에 on-line으로 흘려 보냄으로써 방향족 유기용매를 물과 이산화탄소로 전환하여 방출하는 공정이다. 따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소(SC-CO<sub>2</sub>)내에서 방향족 유기용매의 완전산화 데이터를 측정함으로써 실제 촉매산화 분해공정에 이용하고자 하였다. 초임계 이산화탄소를 반응매체로 이용할 경우 반응기내에서 유기용제와 산소의 혼합효과를 높이는 효과를

가져다 주어 반응이 잘 진행될 수 있으며, 몇 가지 반응에서 반응매체로 가능성이 확인되었다. Hammond 등[2]은 36°C, 34.45 MPa의 조건에서 polyphenol oxidase의 촉매 활성을 조사하고, *p*-cresol과 *p*-chlorophenol을 산화시켜 *o*-benzoquinones로 전환하였다. 최근에는 Pang 등[3]이 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 초임계 이산화탄소내에서 방향족-지방족 탄화수소의 완전산화 반응에 대해 연구하였는데, 250 °C 이하의 온도에서는 부분산화 생성물이 검출된다고 보고하였다.

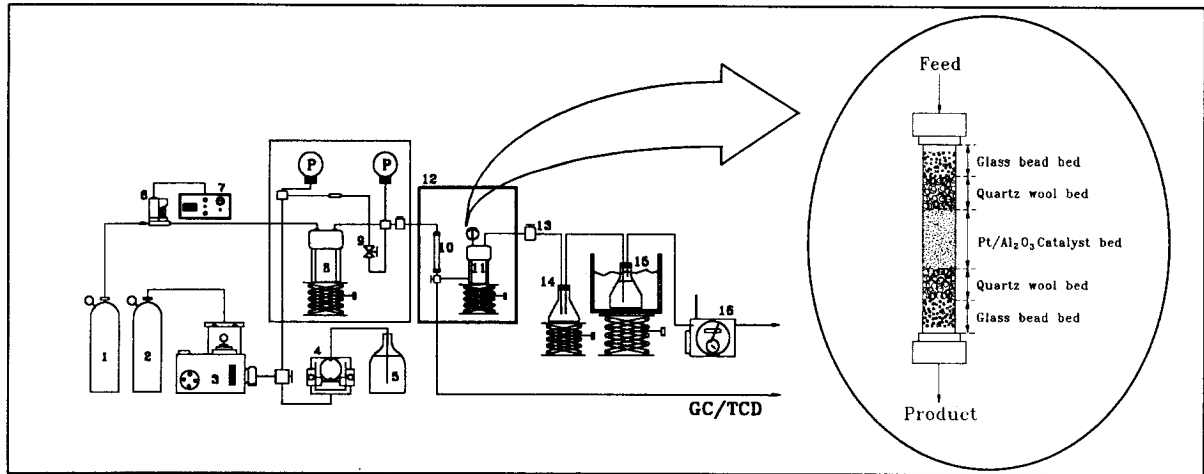
따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소내에서 촉매산화 분해의 가능성을 확인하고, 각 방향족 유기용매의 촉매산화 분해의 최적조건을 확인하고자 하였다. 초임계 이산화탄소내에서 0.5% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 BTX의 촉매산화 분해공정을 반응기 입구농도, 압력, 온도 등을 조작변수로 실험하여 조작변수에 따라 BTX의 완전산화 전환율과 부분산화 생성물의 종류 등을 인식함으로써 BTX의 촉매산화 분해에 의한 분해공정의 설정과 다른 화학성분으로의 전환 가능성을 검토하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 촉매 반응기의 설계

본 연구에 사용된 촉매는 0.5% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 (Engelhard Co.)

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: khong@ns.dankook.ac.kr)



- |                            |                         |                               |                               |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1. Carbon dioxide cylinder | 5. VOCs reservoir       | 9. Forward pressure regulator | 13. Metering valve            |
| 2. Oxygen cylinder         | 6. Flowmeter            | 10. Pre-mixing column         | 14. Cold trap                 |
| 3. Gas booster             | 7. Flowmeter controller | 11. Catalytic reactor         | 15. Extract vessel            |
| 4. Liquid pump             | 8. Reservoir            | 12. High temperature oven     | 16. Wet gas meter & vent line |

Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

로 직경 100~200 μm의 범위의 입자크기를 갖는 것을 사용하였다. 촉매의 BET 비표면적은 86.397 m<sup>2</sup>/g이었으며, 촉매를 반응기에 충전시키기 전 촉매의 활성을 높이기 위해 상온에서 분당 2 °C씩 올리면서 450 °C까지 승온하여 16시간 동안 precalcining procedure를 수행하였다[4]. 촉매 반응기는 부피가 7.068 cm<sup>3</sup>(직경 0.8 cm)인 tubular fixed bed reactor이다. 0.5% Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 0.5 g과 60/80 mesh의 유리비드 7 g을 함께 혼합하여 반응기에 충전시켰으며, 촉매를 고정하기 위해 촉매반응기 입·출구에 quartz wool을 충전시켰다. 반응기의 내부구조와 전체 실험장치의 개략적인 그림이 Figure 1에 도시되어 있다.

2.2. 실험방법

본 연구에서는 초임계유체내에서 유기용매의 촉매산화 분해과정을 수행하였다. 초임계 이산화탄소내의 BTX의 촉매산화 분해는 저장조에 이산화탄소(99.99%)와 산소(99.995%)를 몰비 4:1로 가압하고, 액체펌프에 의해 공급되는 BTX와 혼합된다. 이산화탄소, 산소 그리고 BTX의 완전혼합을 위해 60/80 mesh의 유리비드로 채워진 길이 13 cm의 premixing 컬럼을 통과시킨다. 또한 반응기의 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 대류오븐 (convection oven)내에 반응기를 위치시켰으며, 반응기내의 일정한 압력을 유지하기 위해 전방압력조절기 (forward pressure regulator)를 이용하여 저장조 (reservoir)내의 혼합기체를 반응기에 주입하였다. BTX는 액체정량펌프에 의해 공급되고, 초임계 이산화탄소에 대한 입구농도를 각각 250, 500 ppmv로 유지시켰으며, 촉매반응기의 출구유속은 100 mL/min으로 일정하게 흘러주었다. 초임계유체 공정조건은 benzene의 경우에는 온도 250, 300 °C에서 실험하였으며, toluene과 xylene의 경우에는 300, 350 °C로 일정하게 유지시켰다. 압력범위는 102~204.1 atm범위에서 34 atm간격으로 가압하면서 실험하였다. 촉매산화 분해반응의 생성물 조성을 확인하기 위해 GC/MSD (HP 5890/HP 5972 series, HP)를 이용하여 분석하였다. GC/MSD의 컬럼으로는 HP-5 컬럼을 사용하였으며, 70 °C의 초기온도에서 분당 10 °C씩 180 °C까지 승온하며, split ratio는 100:1이다.

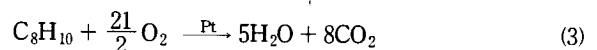
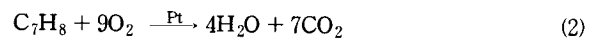
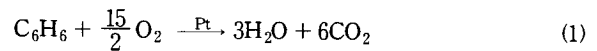
3. 결과 및 고찰

3.1. 0.5% Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 활성 평가

시간에 따른 촉매의 활성의 지속성을 확인하기 위해 Figure 2에서 나타난 바와 같이 각각의 유기용매의 촉매산화 분해반응을 반복하여 시간에 대한 전환율을 평가하였다. 각 유기용매의 촉매산화 분해반응에서 촉매의 양은 0.5 g으로 고정하였고, 이산화탄소와 산소의 몰비는 4:1이다. benzene의 경우 300 °C의 온도와 204.1 atm의 압력에서 12시간 동안 촉매산화 분해시켜 매시간 전환율을 측정하였다. 이 조건에서 benzene은 거의 100% 완전산화가 이루어짐을 알 수 있었고, 시간이 경과함에 따라 전환율의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다. Toluene과 xylene의 경우에는 350 °C, 204.1 atm의 조건에서 시간에 따른 전환율의 변화를 알아보았다. 12시간까지 전환율이 거의 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다. 따라서 촉매의 활성은 최소한 12시간 동안 지속되는 것으로 확인되었으며, 본 연구에서는 촉매의 활성이 떨어지지 않는 12시간 동안 촉매산화 분해반응을 수행한 후 반응기의 촉매를 새로운 촉매로 충전시켜 실험하므로써 촉매의 활성이 모든 실험 범위에서 일정하게 유지되도록 하였다.

3.2. BTX의 촉매산화 분해조건

낮은 농도로 존재하는 BTX의 촉매산화 분해반응에 대한 반응메커니즘의 일반적인 이론은 정립되어 있지 않다. 그러나 많은 연구자들에 의해 촉매산화 분해반응속도는 촉매의 종류에 의존하며, 산소가 충분한 양으로 공급된다면 BTX의 농도만의 함수가 되는 것으로 연구된 바 있다[5]. 본 연구에서는 0.5% Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 BTX를 촉매산화 분해시켰으며, 이때 완전산화 반응식은 다음과 같이 제시될 수 있다.



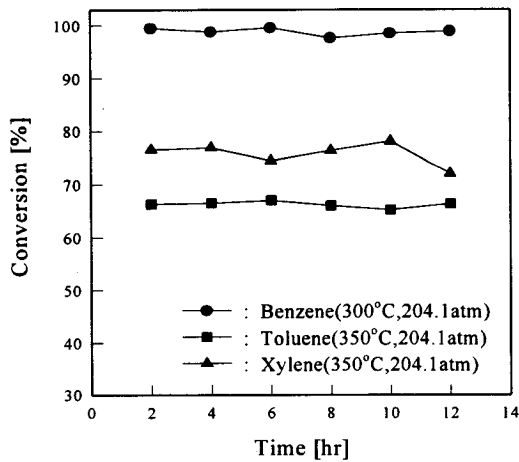


Figure 2. Variations of catalyst activity with time. (Catalyst amount : 0.5 g, inlet conc. : 250 ppmv)

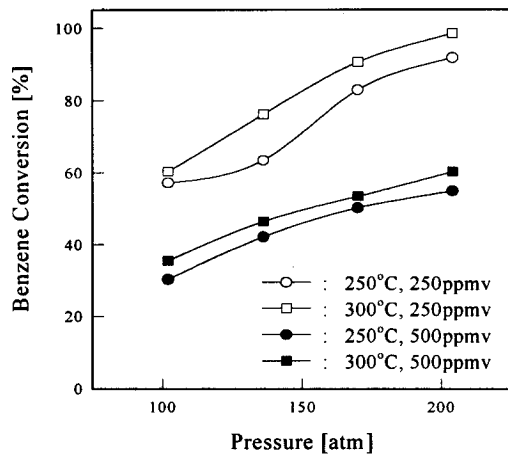


Figure 3. Conversion of benzene with pressure in SC-CO<sub>2</sub>.

초임계유체를 매개로 하는 반응에서 반응속도에 미치는 유체의 압력은 매우 중요하다. 따라서 압력과 온도에 따른 전환율을 알아보기 위해 benzene은 250, 300 °C에서, toluene과 xylene은 300, 350 °C의 온도에서 압력을 102~204.1 atm범위에서 설정하였다. BTX의 입구농도는 250, 500 ppmv로 일정하게 유지시키면서 실험하였다. 먼저 실험온도조건에서 BTX의 열분해 (thermal decomposition) 효과를 알아보기 위해 촉매를 충전시키지 않고 각 압력과 온도에서 BTX를 분해시킨 결과 완전산화반응은 진행되지 않았다. 일반적으로 방향족 유기용매의 열분해 온도는 800~850 °C 범위로 본 연구의 온도조건인 250~350 °C에서는 열분해가 일어나지 않은 것으로 사료된다.

Figure 3은 benzene의 온도와 압력에 따른 촉매산화 분해반응의 완전산화 전환율을 나타낸 그림이다. 일정한 입구농도하에서 온도가 증가함에 따라 반응은 잘 진행되어 전환율이 커짐을 알 수 있었으며, 동일 온도에서 압력이 증가함에 따라 큰 전환율을 나타낼 수 있었다. 이는 압력이 증가함에 따라 동일한 몰비의 이산화탄소와 산소의 몰 밀도가 증가하므로 benzene의 일정한 농도에서 산소의 농도가 증가하였기 때문으로 사료된다. 입구농도가 500에서 250 ppmv로 감소함에 따라 체류시간이 상대적으로 증가하여 전환율이 크게 증가함을 알 수 있었다. 이는 체류시간의 영향으로써 설명할 수 있는데 체류시간은 촉매의 양, 유속, BTX의 입구농

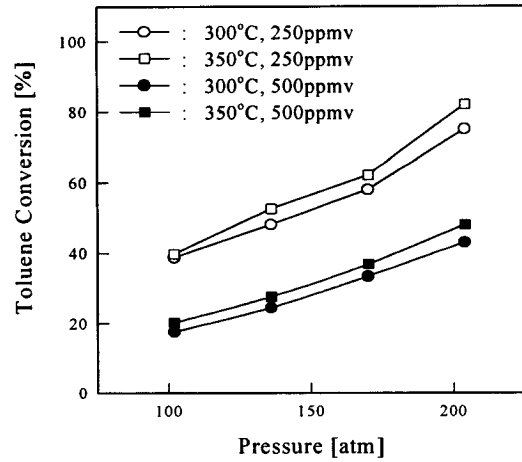


Figure 4. Conversion of toluene with pressure in SC-CO<sub>2</sub>.

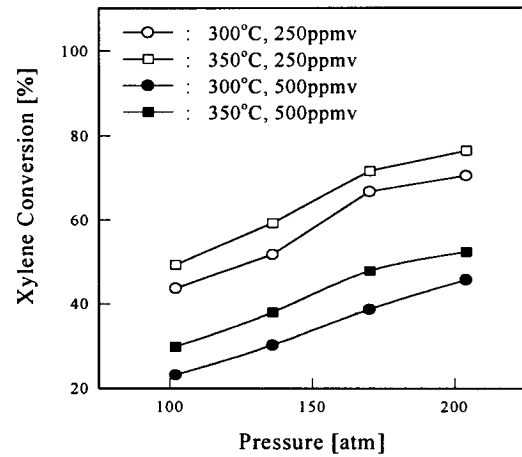


Figure 5. Conversion of xylene with pressure in SC-CO<sub>2</sub>.

도의 함수로 촉매의 양과 유속이 일정하므로 BTX의 초임계유체에 대한 입구농도만의 함수가 된다. 그리고 입구농도와 체류시간은 반비례 관계가 있으므로 입구농도가 감소함에 따라, 즉 체류시간의 증가함에 따라 전환율이 증가하는 경향을 나타낸다. 실험조건 300 °C, 204.1 atm에서 benzene은 98.5% 이상의 전환율로 거의 완전산화됨이 확인되었다.

Figure 4와 Figure 5의 toluene과 xylene의 경우에도 압력과 온도가 증가함에 따라 전환율은 증가하였으나 benzene에 비해 낮은 전환율을 나타내었는데, 이는 동일한 반응 체류시간에서 촉매분해시킬 경우 toluene과 xylene의 경우에는 benzene고리에 결합된 메틸기(CH<sub>3</sub>-)가 떨어진 후 benzene 고리가 깨어지는 반응이 진행되므로 완전산화반응이 일어나기 전단계인 부분산화반응이 일어나 중간생성물이 생성되어 완전산화 전환율이 감소하는 것으로 사료된다. 또한 촉매산화 분해공정의 압력의 영향은 benzene의 경우와 마찬가지로 일정온도에서 압력이 증가됨에 따라 전환율이 커짐을 알 수 있었으며, 온도조건은 300 °C에서보다 350 °C에서 큰 전환율을 나타내었다. Toluene과 xylene의 경우의 350 °C, 204.1 atm의 조건에서 각각 82.0, 76.5%를 나타내었다.

탄화수소의 산화는 일반적으로 Mars-van Krevelen 메커니즘[6]인 표면 산화-환원 반응을 경유하여 일어난다고 알려져 있다. 따라서 BTX의 Mars-van Krevelen 메커니즘을 나타내면 다음과 같다.

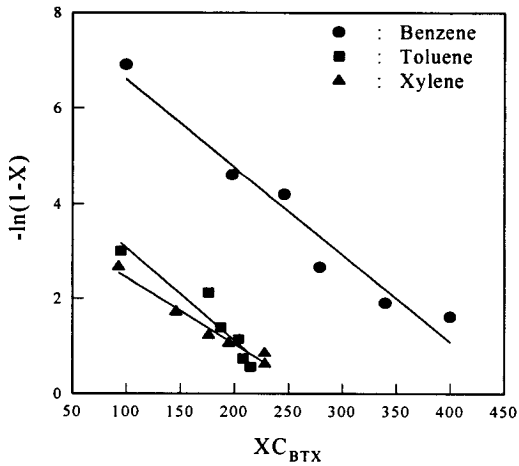
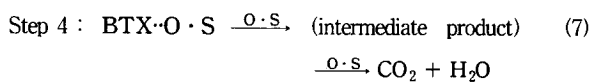
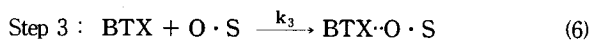
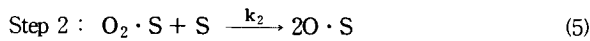
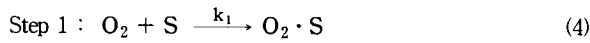


Figure 6. Linear plotting for the integration form of Mars-van Krevelen rate function.



이 메커니즘의 속도식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$r = \frac{k_1 k_3 C_{O_2} C_{BTX}}{k_1 C_{O_2} + v_i k_3 C_{BTX}} \quad (8)$$

여기서  $v_i$ 는 완전산화반응에서 산소의 양론계수 (benzene, toluene, xylene에서 각각 7.5, 9, 10.5)이고,  $C_{O_2}$ 는 산소의 농도[mol%],  $C_{BTX}$ 는 BTX의 농도이다. 두 가지 제한조건에서 식 (8)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$r = k_3 C_{BTX}$  when  $k_1 C_{O_2} \gg v_i k_3 C_{BTX}$  (9)

$r = k_1 C_{O_2} / v_i = \text{const.}$  when  $k_1 C_{O_2} \ll v_i k_3 C_{BTX}$  (10)

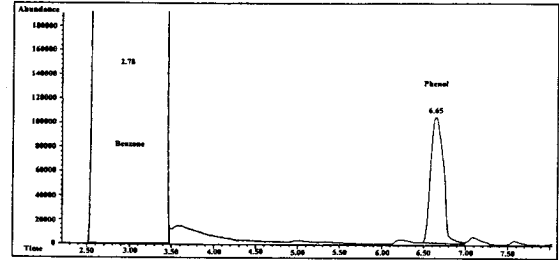
식 (9)는 BTX에 대해 1차 반응을 나타내고, 식 (10)은 0차 반응을 나타낸다. 본 연구에서는 산소의 농도가 항상 benzene, toluene, xylene의 농도에 비해 훨씬 크기 때문에 식 (10)에서와 같이 산소의 농도는 일정하다고 가정하고 tubular fixed bed reactor에서 (8) 식을 적분하면 다음과 같다.

$$-\ln(1-X) = -\left[ \frac{k_3 v_i}{k_1 C_{O_2} \times 10^6} \right] XC_{BTX}^0 + k_3 \tau \quad (11)$$

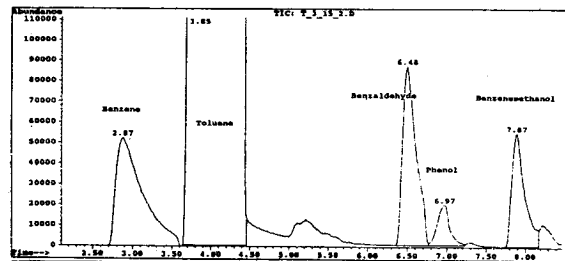
여기서  $X$ 는 전환율이고,  $C_{BTX}^0$ 는 각 유기용매의 초기 입구농도,  $\tau$ 는 space time이다.  $-\ln(1-X)$ 와  $XC_{BTX}^0$ 를 도시하므로써 속도상수  $k_1, k_3$ 를 계산할 수 있다[6,7]. Figure 6은 300 °C, 3000 psi에서 BTX의  $-\ln(1-X)$ 와  $XC_{BTX}^0$ 의 관계를 나타낸 그림이다. 본 연구에서 space time,  $\tau$ 는 1.3571 sec이었으며, 반응기의 부피는 2.8274 cm<sup>3</sup>이다. 그림에서 알 수 있듯이 Mars-van Krevelen 메커니즘에 의해 해석이 가능함을 알 수 있었고, 실험조건에서 BTX의 촉매산화반응은 식 (10)에서와 같이 0차 반응이 진

Table 1. Catalytic Oxidation Rate Constant of BTX in Supercritical CO<sub>2</sub>

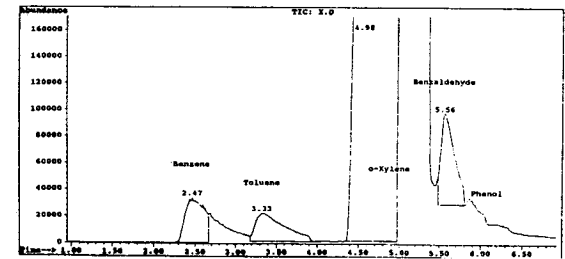
	$k_1$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_3$ [sec <sup>-1</sup> ]
Benzene	0.01266	6.2294
Toluene	0.00851	3.7143
Xylene	0.01060	2.8334



(a) Intermediate-product of benzene after catalytic oxidation.



(b) Intermediate-product of toluene after catalytic oxidation.



(c) Intermediate-product of xylene after catalytic oxidation.

Figure 7. GC/MSD chromatogram to identify oxidation products.

행됨을 알 수 있었다. 식(6)의 속도상수인  $k_3$ 의 값은 benzene, toluene, xylene에서 각각 6.2294, 3.7143, 2.8334 sec<sup>-1</sup>으로 나타났으며, 각 유기용매의 속도상수  $k_1, k_3$  값을 Table 1에 나타내었다.

### 3.3. 촉매산화 공정에서 부분산화물의 인식

본 연구에서는 BTX의 촉매산화 분해공정에서 완전산화반응이 일어나기 전단계인 부분산화 중간생성물을 확인하기 위하여 GC/MSD를 이용하여 분석하였다. Figure 7(a)는 250 °C, 204.1 atm에서 입구농도가 500 ppm인 benzene의 촉매산화 분해반응에서 중간생성물의 크로마토그램으로 대부분은 미반응된 benzene이었으며, phenol(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)이 3% 포함되어 있음이 검출되었다. 이는 생성물인 H<sub>2</sub>O의 -OH기가 benzene 고리에 치환되었을 것으로 사료된다. Figure 7(b)는 300 °C, 204.1 atm, 500 ppm의 조건에서 toluene의 중간생성물의 크로마토그램이다. 분석결과 생성물에서

4%의 benzene, 2.5%의 benzaldehyde( $C_6H_5CHO$ ), 0.5%의 phenol, 1.1%의 benzenemethanol( $C_6H_5CH_2OH$ ) 등의 생성물을 확인할 수 있었다. Figure 7(c)는 300 °C, 204.1 atm에서 입구농도가 500 ppmv인 xylene의 중간생성물의 크로마토그램이다. 이 경우에도 6.8%의 benzene, 2%의 toluene, 7.5%의 benzaldehyde, 그리고 미량의 phenol의 peak가 확인되었다. 그러므로 BTX의 촉매산화 분해공정의 경우 완전산화 반응이 이루어지기 전에 많은 중간반응이 일어나고 있음을 확인할 수 있었고, 체류시간, 입구농도, 공정조건(온도, 압력)을 조절하여 완전산화 반응의 속도를 빠르게 하므로써 중간생성물 없이 완전분해나 새로운 화학종으로의 전환이 가능할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

초임계 이산화탄소내에서 0.5% Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  촉매를 이용하여 방향족 유기용매의 촉매산화 분해를 시도한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

일정한 반응기 입구농도하에서 온도가 증가함에 따라 반응은 잘 진행되어 전환율이 증가됨을 알 수 있었으며, 동일 온도에서 압력이 102에서 204.1 atm으로 증가됨에 따라 상대적으로 산소의 몰 밀도가 증가하므로 큰 전환율을 보임을 알 수 있었다. 또한 BTX의 입구농도가 감소함에 따라 전환율은 증가하여 300 °C, 204.1 atm에서 입구농도 250 ppmv의 benzene은 98.5% 이상의 전환율로 거의 완전산화됨을 확인하였다. Toluene과 xylene의 경우 350 °C, 204.1 atm의 조건에서 각각 82.0, 76.5%을 나타내었다. 또한 Marvan Krevelen 메커니즘에 의해 BTX의 반응 메커니즘을 해석할 수

있었으며, 촉매산화 분해의 중간생성물은 benzaldehyde, phenol, benzenemethanol 등의 물질로 확인되었다. 따라서 초임계 이산화탄소내에서 BTX의 촉매산화 분해가능성을 확인하였고, 초임계유체 추출공정과 촉매산화 분해공정을 연결하여 환경독성이 약한  $CO_2$ 와  $H_2O$ 로 전환하는 공정의 설계도 가능할 것으로 사료된다.

#### 감 사

본 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원에 의해 이루어진 연구 결과이며 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. N. de Nevers, "Air Pollution Control Engineering", McGraw-Hill(1995).
2. D. A. Hammond, M. Kerel, and A. M. Klibanov, *Appl. Biochem. Biotech.*, 11, 393(1985).
3. T. H. Pang, M. Ye, F. C. Knopf, and F. M. Dooley, *Chem. Eng. Commun.*, 110, 85(1991).
4. L. Zhou, C. Erkey, and A. Akgerman, *AIChE J.*, 41, 2122(1995).
5. J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2165(1987).
6. K. T. Chuang, S. Cheng, and S. Tong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2466(1992).
7. A. Akgerman, C. Erkey, and S. M. Ghoreishi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 333(1992).