

## 귀금속 촉매를 이용한 1,2-Dichloroethane의 산화분해에 관한 연구

이 해 완<sup>†</sup> · 김 영 채\* · 문 세 기\*

국방과학연구소, \*한양대학교 화학공학과  
(1997년 12월 1일 접수, 1998년 4월 22일 채택)

### Catalytic Oxidation of 1,2-Dichloroethane on Precious Metal Catalysts

Hae-Wan Lee<sup>†</sup>, Young-Chai Kim\*, and Sei-Ki Moon\*

Agency for Defense Development, Taejeon 305-600, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received December 1, 1997; accepted April 22, 1998)

**요 약:** 알루미늄에 담지한 귀금속 촉매를 이용하여 1,2-dichloroethane의 산화분해반응을 수행하였다. 실험결과 전환율은 Ru > Pt > Pd  $\approx$  Rh 순으로 높게 나타났으나, 완전산화 반응이 일어날 때의 주생성물인 CO<sub>2</sub>로의 전환율 및 선택도를 기준으로 활성을 비교할 때 Pt/alumina가 Ru/alumina보다 활성이 높게 나타났다. CO<sub>2</sub> 및 vinyl chloride가 반응 주생성물로 검출되었는데, 반응 생성물 분포로부터 1,2-dichloroethane의 분해반응 경로는 1단계로 dehydrochlorination에 의해 vinyl chloride가 생성된 후 2단계로 vinyl chloride가 CO<sub>2</sub>로 oxidation됨을 알 수 있었다. 염소를 포함하고 있는 반응 주생성물인 HCl의 영향을 살펴보기 위하여 반응물에 HCl을 첨가하여 반응을 수행하였는데 300 °C 이하에서는 HCl이 촉매 표면에 흡착함에 따라 표면의 산도를 증가시켜 1,2-dichloroethane의 전환율은 증가하지만 300 °C 이상에서는 HCl과 촉매 표면과의 상호작용이 약해져 전환율에는 큰 영향을 주지 않았다. 또한 촉매 표면에 가역적으로 흡착된 HCl은 1,2-dichloroethane의 CO<sub>2</sub>로의 완전산화 반응을 방해함을 확인하였다.

**Abstract:** The catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane was investigated over precious metal supported on alumina using a fixed bed microreactor. Among the catalysts tested, the conversion of 1,2-dichloroethane decreased in the following order: Ru > Pt > Pd  $\approx$  Rh and Pt was found to be the most active catalyst for the complete oxidation of 1,2-dichloroethane to CO<sub>2</sub>. Major products containing carbon were vinyl chloride and CO<sub>2</sub> at temperature ranging from 200 to 400 °C. The presence of vinyl chloride in products suggests that the first step in the oxidation of 1,2-dichloroethane is dehydrochlorination and the second is oxidation of vinyl chloride to CO<sub>2</sub>. To investigate the effect of HCl on the activity of the complete oxidation, some experiments were conducted by adding HCl to the feed. The presence of HCl increased the conversion of 1,2-dichloroethane below 300 °C owing to the increase of surface acidity, but it didn't affect the conversion above 300 °C. The reversible adsorption of HCl onto catalyst surface inhibited the complete oxidation to CO<sub>2</sub>.

**Key words:** Catalytic Oxidation, 1,2-dichloroethane, Dehydrochlorination, Vinyl Chloride, Light-off Curve

### 1. 서 론

염화탄화수소 (chlorinated hydrocarbon, 이하 CHC)는 용제로서의 능력이 뛰어나고, 휘발성이 높으며, 가연성이 적어 산업 전반에 광범위한 용도로 이용되고 있다. 그러나 이들 CHC의 대부분은 발암성 물질로 인체에 유해할 뿐만 아니라, 물과 토양에 존재시 잘 분해되지 않아 미생물에 의한 생분해 반응을 저해하며, 대기로 배출되어 CFC와 함께 오존층을 파괴하는 물질로도 알려져 있다. 이와 같이 인간의 건강, 지구환경 및 생태계에 위협을 가하는 유해 환경오염원으로 인식되고 있는 이들 물질의 안전하고 경제적인 처리기술의 개발이 필요하다. 미국은 1994년 유해 대기오염 물질 (Hazardous Air Pollution, HAP)의 배출에 관한 규제법안을 입법화하였으며, 여기에 폐수처리과정, 저장조, 공정상의 배출 및 이송과정시 배출되는 VOC의 대부분을 차지하는 유해 대기오염 물질의 제어기술을 제시하고 있다[1-5]. 이들 중 공정 및 저장중 배출되는

저농도의 유해 염화탄화수소를 제어할 수 있는 대표적 기술로 촉매 소각은 열소각에 비해 상대적으로 낮은 온도 (200~500 °C)에서 0.1 초 이하의 체류시간으로도 운전이 가능하므로 에너지 소모율이 낮으며(열소각 공정에 비해 40~60% 정도까지 연료 절감 가능), 유해 부산물의 생성을 줄일 수 있고, 분해효율이 크다는 점등 여러 가지 기술적, 경제적인 장점을 갖는 처리기술로 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[6,7]. 한편 국내의 경우 대기환경 오염원에 대한 관심은 주로 분진 및 SO<sub>x</sub>나 NO<sub>x</sub> 등에 집중되어 왔으나 유해 대기오염물의 처리에 대한 관심은 미흡한 실정이다. 지금까지 보고된 CHC의 촉매 분해반응에 사용된 촉매를 살펴보면 귀금속이나 전이금속, 또는 전이금속 산화물을 담지한 촉매가 대부분을 차지하고 있다. 일반적으로 귀금속 촉매는 적은 양으로도 높은 활성을 나타내며, 열적 내구성 및 촉매독에 대한 저항성이 크므로 가장 많이 사용되나 (VOC 처리촉매의 75% 이상) 촉매 가격이 높은 단점이 있다[8-11]. 크롬이나 코발트, 망간 등의 전이 금속 및 금속 산화물 촉매도 많이 이용되고 있으나 이들은 귀금속 촉매에 비해 활성이 다소 떨어지고 열적 내구성이 약하다[12-18]. 산 촉매 역시 VOC의 산화반응에 많이 사용되는 것으로 알려져 있는데 반응시 표면에 코

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: hwlee@sunam.kreconct.re.kr)

크가 침적되어 활성 표면적을 감소시키는 단점을 안고 있다[19-22]. 기보코된 불균일 촉매상에서 CHC의 산화반응에 대한 연구내용은 주로 활성이 좋고 촉매독에 강한 촉매를 찾아내는 것이고 완전산화가 일어나는 온도에서 최종 생성물의 분포를 확인하는데 중점을 두어 왔다. 그러나 중간 온도에서의 생성물의 분포와 분해 반응경로에 대한 연구는 많지 않다.

본 연구에서는 알루미늄에 여러 귀금속 (Pt, Ru, Pd, Rh)을 담지하여 1,2-dichloroethane (이하 1,2-DCE)의 촉매 분해반응을 수행하였다. 반응실험으로 부터 각 촉매의 활성을 평가하였으며, 온도의 변화에 따른 생성물의 분포로 부터 분해경로를 확인하였다. 또한 1,2-DCE의 분해반응시 주산물로 생성되는 HCl이 촉매반응 활성에 미치는 영향도 조사하였다. 반응물로 선택한 1,2-DCE는 발암성 물질로서 유해 대기오염 물질로 규정 (허용농도출한계: 1 ppm)되어 있으며, PVC의 원료인 vinyl chloride monomer (이하 VCM)의 중간체 및 여러 공업에서의 용제로 많이 사용되고 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매의 제조

실험에 사용된 촉매는 알루미늄 ( $\gamma$ -alumina; Strem chemicals)를 귀금속 전구체 ( $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ ,  $RuCl_3 \cdot H_2O$ ,  $PdCl_2$  및  $RhCl_3 \cdot H_2O$ ; Aldrich)를 녹인 수용액에 담그어 금속을 담지하는 증발 건조법으로 제조하였다. 먼저 30~60 mesh 크기의 담체를 12시간 동안 150 °C에서 건조한 후 담체에 대한 금속의 무게 비가 0.5~2.0 wt %가 되도록 귀금속 전구체를 녹인 수용액에 담근다. 이를 rota-evaporator에서 5시간 교반 후 80 °C, 감압하에서 과량의 물을 기화시켰다. 이후 120 °C에서 15시간 건조된 촉매는 공기 흐름 하에서 450 °C에서 12시간 소성하고, 이를 다시 수소 분위기 하에서 10 °C/min의 속도로 상온에서 450 °C까지 승온한 후 12시간 동안 환원시켜 사용하였다. 두 가지 이상의 금속을 담지시킨 촉매의 경우 1차 금속담지 후 소성과정을 거친 다음 2차 금속을 동일한 과정에 따라 처리 후 사용하였다.

### 2.2. 촉매 특성 분석

제조된 촉매의 함량은 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)로 확인하였다. 제조된 촉매 및 사용한 촉매의 비표면적은 Sorptomatic 190 (Carlo Erba)을 사용하여 액체 질소 온도에서 BET 방법을 이용하여 측정하였으며, 반응 후 촉매 표면에 침적된 코크의 함량은 Carbon & Sulfur Determinator (Leco CS-444LS)를 이용하여 촉매를 산소 분위기에서 완전 산화시켜 발생되는 이산화탄소의 양으로부터 측정하였다. 촉매의 산소 흡착 거동을 살펴보기 위하여 quadrupole mass spectrometer (QTM)가 붙어 있는 TPD 장치 (Carlo Erba Instrument)를 이용하여  $10^{-7}$  mbar의 진공 하에서  $O_2$ -TPD를 수행하였다. 먼저 20 mg의 촉매를 quartz burette에 넣고 700 °C에서 10시간 동안 진공 하에서 전처리한 후 50 °C 및 350 °C에서 3시간 동안 산소를 흡착시킨다. 이후 50 °C에서 1시간 동안 진공상태로 물리흡착된 산소를 제거한 후 30 °C/min의 속도로 800 °C까지 TPD를 수행하였다.

### 2.3. 반응 실험

1,2-DCE의 촉매 산화분해반응은 Figure 1에 나타난 고정층 연속식 촉매반응 장치를 이용하여 수행하였다. 반응기는 내경 7 mm, 길이 45 cm의 stainless steel 관을 이용하였으며, 촉매층 바로 위와 외부에 thermocouple을 설치하여 전기로 내의 반응기 온도를 일정하게 조절하였다. 반응물은 1,2-DCE가 담겨져 있는 saturator를 저온항온조를 이용하여 일정 온도가 유지되도록 한 후 MFC (Matheson)

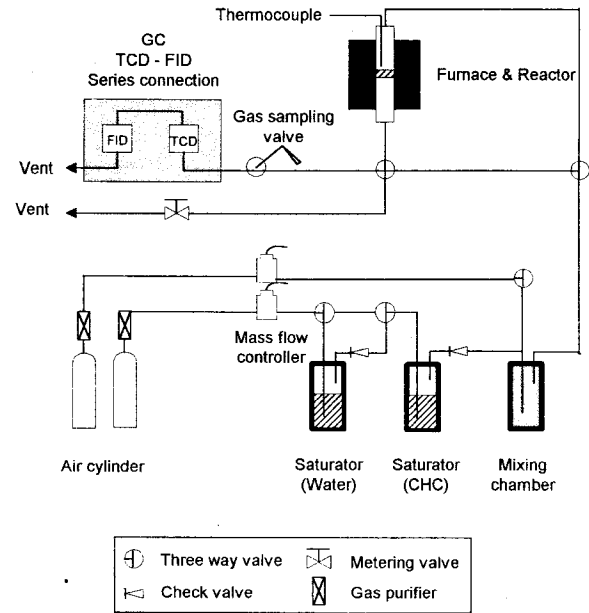


Figure 1. Schematic diagram of reactor system.

로 유량 조절된 공기를 통과시켜 생성되는 1,2-DCE/공기 혼합기체를 mixer를 통과시킨 후 일정한 농도로 공급하였다. 반응물 및 생성물의 농도는 반응장치와 on-line 연결된 GC (HP 5890II)로 분석하였는데 1회 sampling된 시료에서  $CO_2$ 는 TCD에서 탄화수소는 FID에서 동시에 분석되도록 TCD와 FID를 직렬 연결하여 사용하였다. 반응물의 전환율, 생성물의 선택도 및 수율은 다음과 같이 반응물 내의 탄소원자수를 기준으로 계산하였다.

$$\% \text{ Conversion of reactant} = \frac{C_i - C_o}{C_i} \times 100$$

$$\% \text{ Selectivity of product} = \frac{C_p}{C_i - C_o} \times 100$$

$$\% \text{ Yield of product} = \frac{C_p}{C_i} \times 100$$

여기서  $C_i$  및  $C_o$ 는 반응물의 유입농도와 미반응물의 농도이며,  $C_p$ 는 반응 생성물의 농도를 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 귀금속 담지 촉매의 1,2-DCE 분해반응 활성

여러 가지 귀금속 담지촉매 상에서 온도의 변화에 따른 1,2-DCE 분해반응 활성의 변화를 살펴보기 위하여 반응온도 200~400 °C, 공간속도  $41,000 \text{ h}^{-1}$ , 유입농도 2,170 ppm의 조건하에서 실험을 수행하였다. 먼저 무촉매 상태에서도 반응 (homogeneous reaction)이 일어나는지를 확인하기 위하여 동일한 온도구간에서 반응기내로 반응물을 주입하였다. 실험결과 375 °C까지 1,2-DCE는 분해되지 않았으며, 400 °C부터 미량의 VCM만이 검출되기 시작하였다. 이로부터 1,2-DCE는 400 °C 이하의 온도에서는 열소각에 의해 분해되지 않음을 알 수 있었으며, 다음의 촉매소각 실험결과와 비교시 촉매의 도입에 의한 효과를 충분히 확인할 수 있었다. Figure 2는 각 촉매에 대한 반응온도와 1,2-DCE의 전환율의 관계를 비교 도시한 light-off curve로 전형적인 S자 형태의 curve를 나타내고 있다. 일반적으로 light-off curve의 기울기가 가파르고, 일정한 전환율

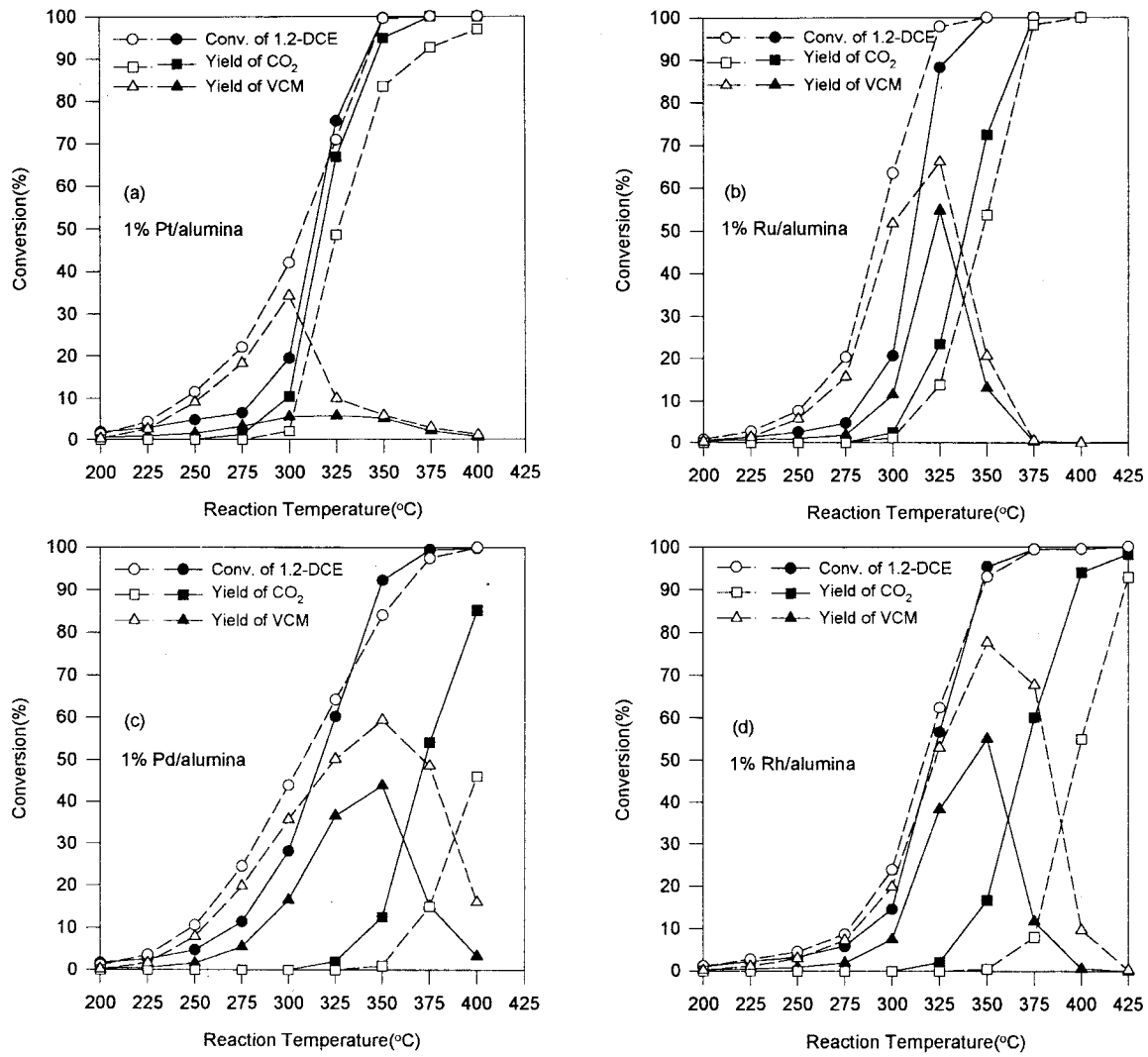


Figure 2. The light-off curves of 1,2-DCE over (a) 1% Pt, (b) 1% Ru, (c) 1% Pd and (d) 1% Rh/alumina [open symbols (○, □, △) : with HCl in feed, closed symbols (●, ■, ▲) : without HCl in feed].

Table 1. Temperature for Conversion Extents over Various Catalysts at GHSV of 41,000 h<sup>-1</sup>

Catalyst	Feed <sup>a</sup>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>	T <sub>50CO<sub>2</sub></sub>	T <sub>90CO<sub>2</sub></sub>
0.5% Pt	1,2-DCE	318	341	321	348
	1,2-DCE	314	335	318	342
1.0% Pt	1,2-DCE+HCl	308	340	326	363
	VCM	249	294	255	320
2.0% Pt	1,2-DCE	308	324	312	329
1.0% Ru	1,2-DCE	311	326	339	360
	1,2-DCE+HCl	293	318	348	369
1.0% Pd	VCM	312	342	318	345
	1,2-DCE	317	348	373	406
1.0% Rh	1,2-DCE+HCl	308	359	403	-
	VCM	341	378	365	400
γ-alumina	1,2-DCE	322	345	369	395
	1,2-DCE+HCl	318	347	398	423
γ-alumina	VCM	352	380	363	397
	1,2-DCE	344	374	-	-
γ-alumina	1,2-DCE+HCl	325	360	-	-

\* 1,2-DCE : 2170 ppm, VCM : 2600 ppm, HCl : 5000 ppm

(x%)을 나타내는 온도 T<sub>x</sub>가 낮을수록 활성이 좋은 촉매로 평가된다[6]. Table 1에 전환율 50% 및 90%를 나타내는 온도 T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>를 Figure 2로부터 구하여서 나타내었는데, Ru > Pt > Pd ≅ Rh의 순서로 분해활성이 높게 나타났으며, 활성이 가장 좋은 Ru 담지촉매의 T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>이 금속성분이 없는 알루미나에 비해 30~40 °C 가량 낮았다. 300 °C 이하의 온도에서는 Pd 담지촉매의 활성이 다른 촉매에 비해 높았으나 light-off curve의 기울기가 다른 촉매에 비해 상대적으로 완만하여 T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>이 높게 나타남을 볼 수 있다. CHC가 완전산화되면 탄소를 포함하는 화합물은 CO<sub>2</sub>만이 생성되어야 하나 반응기 출구에서 sampling한 생성물의 분석결과 전체 온도영역에서 탄소를 함유하고 있는 화합물은 미반응 1,2-DCE 및 CO<sub>2</sub> 이외에도 VCM이 상당량 측정되었다. 모든 촉매에 대하여 CO<sub>2</sub>가 생성되기 전까지 탄소함유 생성물은 VCM만이 검출되었으며, CO<sub>2</sub>의 생성과 함께 VCM의 선택도는 감소하기 시작하였다. 각 촉매에 대한 온도 변화에 따른 CO<sub>2</sub> 및 VCM의 수율을 Figure 2에 각각 도시하였는데 Pt 담지촉매의 경우 275 °C에서부터 CO<sub>2</sub>로 전환이 일어나기 시작하여 375 °C에서 100% 전환되었으며, Ru 담지촉매의 경우 300 °C에서부터 CO<sub>2</sub>로의 전환이 일어나기 시작하여 375 °C에서 100% 전환되었다. Pd 및 Rh 담지촉매는 325 °C 이상이 되어야 CO<sub>2</sub>로의 전

환이 일어나기 시작하였으며, 425 °C에서도 CO<sub>2</sub>의 수율이 100%가 되지 못하였다. Table 1에 CO<sub>2</sub>로의 전환율(수율)이 50%, 90%를 나타내는 온도 T<sub>50CO<sub>2</sub></sub>와 T<sub>90CO<sub>2</sub></sub>을 나타내었는데 Pt 담지촉매에 비해 Ru 담지촉매의 T<sub>50CO<sub>2</sub></sub>과 T<sub>90CO<sub>2</sub></sub>는 약 20~25 °C 가량 높게 나타났다. 이와 같이 1,2-DCE의 CO<sub>2</sub>로 완전 산화 정도를 기준으로 할 때 각 촉매의 반응 활성은 Pt > Ru > Rh ≅ Pd의 순서로 나타났다. VCM의 수율은 반응온도의 증가에 따라 증가하다가 Pt 및 Ru 담지촉매는 325 °C에서, Pd 및 Rh 담지촉매는 350 °C 부근에서 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 나타내는데 Pt 담지촉매의 경우 최대수율이 5.7%로 다른 촉매에 비해 현저히 낮음을 볼 수 있다. 귀금속 성분이 없는 알루미나의 경우 1,2-DCE의 전환율이 99% 이상을 나타내는 425 °C까지 CO<sub>2</sub>는 생성되지 않고 대부분 VCM과 미량의 반응 부산물(400 °C 이상에서)만이 생성되었다. 이로부터 실험 조건하에서 1,2-DCE의 CO<sub>2</sub>로의 산화반응 활성은 담지한 금속에 의한 것으로 산 촉매로서의 알루미나는 산화반응에 활성이 매우 낮음을 알 수 있었다. 전체 온도구간에서 탄소원자수를 기준으로 미반응 1,2-DCE, CO<sub>2</sub>, VCM에 대하여 물질수지를 계산해 보면 Pt: 96~100%, Ru: 86~100%, Rh: 73~100%, Pd: 64~100%로 CO<sub>2</sub>, CO, VCM 이외의 반응 부산물들이 생성되었으나 별도의 분석은 하지 않았다.

3.2. 촉매 특성 분석 및 비활성화

상기의 실험조건으로 325 °C에서 15시간 (알루미나는 45시간) 동안 반응을 시킨 촉매의 표면적 및 촉매 표면에 침적된 코크의 양을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 반응 후 각 촉매의 표면적은 약간의 감소를 보이는데 Pt 및 Ru 담지촉매에 비해 Pd, Rh 담지촉매의 경우 상대적으로 감소 폭이 컸다. 표면적의 감소는 반응 후 촉매 표면에 침적되는 코크에 의한 것으로 생각되는데, 코크 침적량은 0.3~1.38 wt %로 Rh와 Pd 담지촉매에 많이 침적되었다. Pd 및 Rh 담지촉매의 경우 Pt나 Ru 담지촉매보다 반응 부산물이 많이 생겨 Table 3에 나타낸 1,2-DCE, CO<sub>2</sub>, VCM에 대한 계산한 물질수지가 낮게 나타난 결과와도 관련이 있는 것으로 생각되며, 생성된 부산물은 대부분 1,2-DCE보다 고비점 화합물로 GC 스펙트럼 상에서 확인할 수가 있었다. 그러나 이 정도의 표면적의 감소는 촉매활성에는 큰 영향을 주지 않았는데 325 °C에서 15시간 동안 반응시 모든 촉매에 있어 1,2-DCE 전환율 및 CO<sub>2</sub> 수율 감소와 같은 촉매 비활성화 현상은 보이지 않았으며, Pt 담지촉매의 경우 동일 조건에서 50시간 반응 동안 촉매의 활성저하는 관찰되지 않았다. 각 촉매의 산소 흡탈착 특성을 살펴보기 위하여 50 °C 및 350 °C에서 산소를 흡착시킨 후 TPD를 수행하였다. Figure 3은 각 촉매에 대한 TPD 결과인데 150~300 °C와 450~650 °C 구간에서 탈착 피크가 나타났으며, 높은 온도구간에서의 피크가 크게 나타났다. 흡착온도가 50 °C에서 350 °C로 증가함에 따라 산소의 탈착은 전반적으로 고온으로 전이함을 볼 수 있었으며 피크의 크기도 크게 나타남을 알 수 있었다. 탈착피크의 면적으로 계산한 산소흡착량은 Pt 담지촉매가 가장 크게 나타났으며 다음으로 Pd 담지촉매가 산소흡착량이 컸다. Ru 및 Rh 담지촉매는 Pt 및 Pd 담지촉매에 비해 산소의 흡착량이 적었으며 Pt의 담지량이 증가함에 따라 산소의 흡착량이 증가하였다. 촉매산화반응에서 산소의 농도 및 흡착량은 촉매활성에 영향을 준다. 산소흡착량과 반응실험 결과를 상관시켜 볼 때 산소흡착량이 가장 큰 Pt 담지촉매의 경우 산화반응 활성이 가장 좋게 나타났으나 Pd 담지촉매의 경우 산소흡착량은 크지만 반응활성은 Ru 담지촉매 보다 낮게 나타남을 볼 수 있다. 이는 기보고된 연구결과[23]와 같이 탄화수소의 촉매산화 반응에서 Pt 표면은 쉽게 산화되지 않고 탄화수소의 흡착에 필요한 금속 활성점을 유지하나 Pd 표면은 쉽게 산화되어 탄화수소의 흡착을 방해하여 메탄을 제외

Table 2. Surface Area and the Amount of Carbon Deposit of Fresh and Used Catalysts

Catalyst	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)		Carbon deposit (%)
	fresh	used	used
1% Pt	152	145	0.35
1% Ru	154	151	0.29
1% Pd	155	137	1.38
1% Rh	153	133	0.46

Table 3. Catalytic Activity for the Oxidation of 1,2-DCE over Various Catalysts at 325 °C and 2170 ppm

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)		Carbon balance (%)
		CO <sub>2</sub>	VCM	
γ-alumina	32.3	0	88.3	96.2
0.5% Pt	58.5	82.4	9.2	95
1.0% Pt	67.1	85.6	7.8	95.6
2.0% Pt	88	87.5	6.9	95.6
1% Ru	89.1	26.3	62.8	90.3
1% Pd	53.1	0	65.1	81.4
1% Rh	39.8	0	71.7	88.7
1% Ru/Pt	70.0	85.6	9.7	96.8
1% Pt/Ru	77.8	48.7	42.4	93.1
physical mixture	85.3	66.9	25.7	93.7
0.5% Pt-Ru	63.4	65.7	27.1	95.4

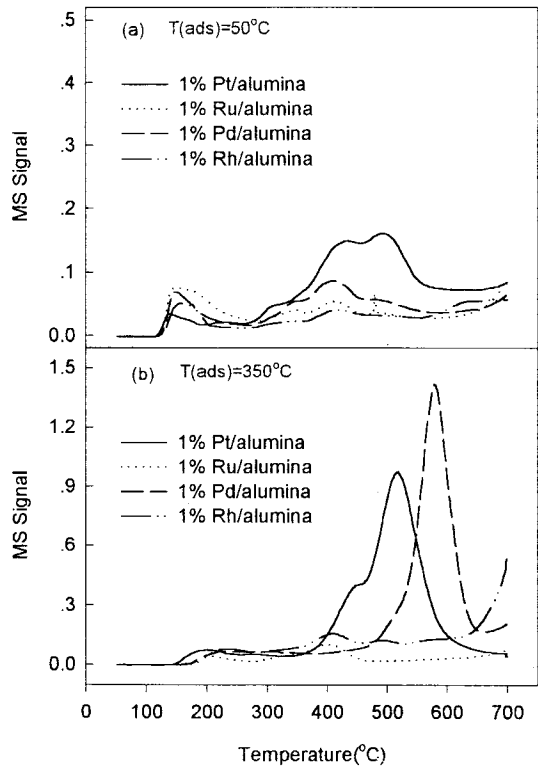


Figure 3. TPD profiles of O<sub>2</sub> over precious metal supported on alumina after adsorption of O<sub>2</sub> at (a) 50 °C and (b) 350 °C (cat. wt = 20 mg, heating rate = 30 °C/min).

한 알칸이나 올레핀의 산화분해 활성이 낮게 나타나기 때문으로 생각할 수 있다. 이와 같이 반응물이나 생성물에 의한 금속의 결합상

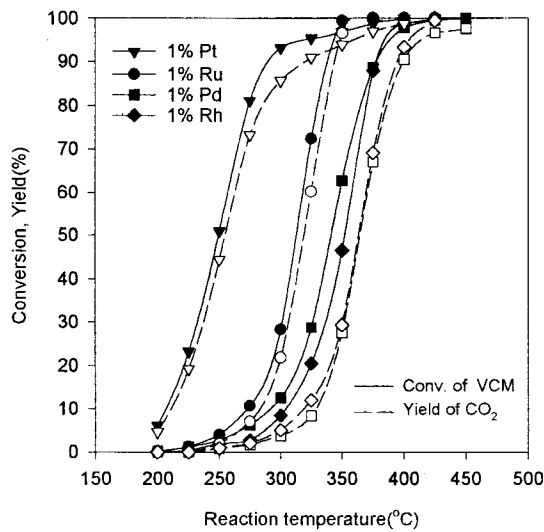
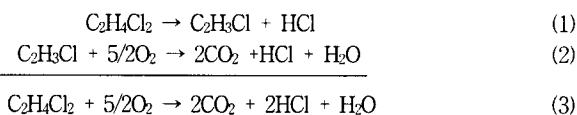


Figure 4. The light-off curves of VCM over precious metals supported on alumina (solid line ; VCM conversion, dotted line ; yield of CO<sub>2</sub>).

태에 따라 탄화수소의 활성화 용이성등이 다르고, VOC의 촉매연소에서 처리가스중 반응물에 대한 산소의 양이 과량으로 일정하게 공급되므로 산화반응에 기여하는 산소의 양은 충분하므로 산소흡착량이 크다고 해서 반드시 산화반응 활성이 크다고 단정할 수는 없다.

3.3. 1,2-DCE의 촉매분해 반응경로

1,2-DCE 촉매분해 반응에서 온도의 증가에 따라 VCM의 선택도가 증가하다가 CO<sub>2</sub>가 생성되면서 다시 감소하는 현상으로 비추어 볼 때 1,2-DCE 분해반응은 다음의 두 단계로 나누어 진행되는 것으로 생각할 수 있다. 먼저 1단계는 1,2-DCE로부터 HCl이 추출되어 VCM이 생성되는 dehydrochlorination 단계이다. 이러한 HCl 추출 메커니즘이 몇몇 실험에 의해서 증명되었는데 Ramanathan과 Spivey[18]는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용한 1,1-dichloroethane과 1,1,1-trichloroethane의 분해반응에서 vinyl chloride와 1,1-dichloroethylene의 생성을 확인하였다. 또한 Sara와 Lavanish[24,25]는 hydrated nickel oxide 촉매를 이용한 1,1-dichloroethylene과 1,1,1-trichloroethane 혼합물의 산화반응에서 1,1-dichloroethylene의 농도가 증가함을 확인하였는데 이는 1,1,1-trichloroethane으로부터 HCl이 추출되어 1,1-dichloroethylene의 농도가 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 해석하였다. 다음 1,2-DCE의 촉매분해반응 2단계로는 1단계 생성물인 VCM이 귀금속 촉매에 의해 CO<sub>2</sub>로 산화되는 과정으로 생각된다. 2단계 산화과정을 확인하기 위하여 여러 가지 귀금속 촉매 상에서 VCM의 유입농도는 2600 ppm로 고정하고 1,2-DCE 분해반응과 동일한 실험조건으로 분해반응 실험을 수행하여 온도 변화에 따른 VCM의 전환 관계를 Figure 4에 나타내었다. 분해 생성물의 분석결과 CO<sub>2</sub>가 주생성물로 검출되었으며, VCM으로부터 HCl이 추출시 생성되는 acetylene은 검출되지 않았다. 이로부터 VCM은 안정하여 더 이상의 HCl 추출과정을 거치지 않고 C=C 결합이 끊어지면서 CO<sub>2</sub>로 산화되는 것으로 생각할 수 있다. 이상의 두 단계의 1,2-DCE의 촉매분해반응을 정리하면 다음과 같다.



그런데 Table 1에 나타낸 바와 같이 Pt 담지촉매를 제외한 다른 촉매의 T<sub>50</sub> 및 T<sub>90</sub>은 1,2-DCE의 분해반응에서보다 VCM의 분해반응에서 더 높게 나타나지만 Pt 담지촉매의 경우 이와는 반대로 약 50 °C 정도 낮아짐을 볼 수 있으며, 다른 촉매에 비해 약 60 °C 이상의 온도 차이로 월등히 높은 활성을 보이고 있다. 이러한 결과는 Figure 2에 나타낸 Pt 담지촉매 상에서 1,2-DCE의 light-off curve에서 VCM의 수율이 최고 5.7%로 다른 촉매보다는 매우 낮게 나타나고, 온도의 증가에 대한 1,2-DCE의 전환율 및 CO<sub>2</sub>의 수율 curve에서 두 curve간 온도 차이가 다른 촉매와는 달리 크지 않았으며, 낮은 온도구간에서도 CO<sub>2</sub>의 선택도가 높게 나타난 결과와 상관 관계가 있는 것으로 생각된다. 다시 말하면, VCM의 산화반응에 대한 Pt 촉매의 활성이 다른 촉매에 비해 월등히 뛰어나 1,2-DCE의 분해반응에서 HCl 추출과정 후 2단계 VCM의 산화과정이 매우 빠르게 진행되어 나타난 결과로 생각할 수 있다. 한편 CO<sub>2</sub>로의 완전산화 정도를 나타내는 T<sub>50CO2</sub>과 T<sub>90CO2</sub>을 살펴보면 각 촉매 공히 1,2-DCE 보다 VCM의 분해반응에서 낮게 나타남을 볼 수 있는데 이는 1,2-DCE가 분해될 때 생성되는 HCl이 VCM 분해 때보다 2배 많게 생성되어 CO<sub>2</sub>로의 산화반응을 방해하기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

3.4. HCl의 영향

반응 주생성물인 HCl이 반응활성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 다음 두 가지 실험을 수행하였다. 첫 번째로 앞의 활성 실험과 동일한 반응 조건하에서 5000 ppm의 HCl gas를 반응물에 첨가하여 HCl의 영향을 살펴 보았다. Figure 2에 귀금속 촉매 상에서 HCl 첨가시 반응온도에 따른 반응활성의 변화를 점선으로 나타내었는데 HCl이 첨가됨에 따라 1,2-DCE의 전체 전환율은 낮은 온도 구간(300 °C 이하)에서는 높게 나타났으나, 300 °C 이상의 온도 구간에서의 전환율은 큰 차이를 보이지 않고 상대적으로 완만한 기울기를 갖는 light-off curve를 보이고 있다. 이러한 경향은 낮은 온도 구간에서는 첨가한 HCl이 촉매 표면에 흡착하여 표면을 활성화(산도의 증가)하여 전환율이 증가하나, 온도가 증가함에 따라 HCl과 촉매 표면과의 상호작용이 약해지므로 전환율이 변하지 않는 것으로 생각된다[8,28]. 반면 CO<sub>2</sub>로의 산화반응활성은 반응물에 HCl의 첨가함에 따라 20~30% 정도 감소하였는데 이는 산소로 피복된 금속 촉매상에 HCl이 흡착하거나 촉매 주위의 HCl의 농도가 증가함으로써 VCM의 산화반응을 억제하여 CO<sub>2</sub>로의 전환을 저해하는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 결과는 Rossini[10] 및 Windawi 등[8]의 연구 결과와도 잘 일치하는데 반응물중 HCl의 농도가 증가함에 따라 촉매 표면에서의 염소의 흡착이 증가하게 되며, 염소의 높은 전기 음성도에 의해 반응 1단계 생성물인 VCM의 재흡착 및 CO<sub>2</sub>로의 산화를 방해하기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 다음으로 반응활성이 좋은 Pt와 Ru 담지촉매를 반응 전에 15000 ppm의 HCl gas로 325 °C와 450 °C에서 약 5시간 처리(1,2-DCE 분해반응시 15시간 이상 HCl발생량)한 후 325 °C에서 반응을 수행하여 HCl에 의한 영향을 조사하였다. 실험결과를 Table 4에 나타내었는데 1,2-DCE 전환율 및 CO<sub>2</sub>로의 산화반응 정도는 fresh한 촉매와 거의 차이가 없었다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 300 °C 이상의 온도에서는 촉매 표면에 HCl이 약하게 흡착하기 때문에 325 °C 및 450 °C에서 HCl로 처리된 촉매에 흡착되어 있는 HCl은 325 °C에서의 반응 초기에 상당량이 제거되어 촉매활성을 회복하기 때문으로 해석할 수 있다. 한편 325 °C에서 HCl gas로 처리한 0.5% Pt 촉매의 경우 전환율 및 CO<sub>2</sub> 선택도에 있어 약간의 감소를 보였는데 이는 귀금속 담지량이 적어 피복된 촉매의 활성이 쉽게 회복되지 않기 때문으로 볼 수 있다. Mendyka[26,27]나 Spivey 등[28]에 의하면 일반적으로 염화 탄화수소의 산화반응에서 HCl에 의한

Table 4. Catalytic Activity for the Oxidation of 1,2-DCE over Catalysts Pretreated with 15000 ppm HCl (T = 325 °C, [1,2-DCE] = 2170 ppm, GHSV = 41000 h<sup>-1</sup>)

Catalyst	Pretreat. temp.(°C)	Conversion (%)	Selectivity(%)		Carbon bal.(%)
			CO <sub>2</sub>	VCM	
0.5% Pt	-	58.5	82.4	9.2	95
0.5% Pt	325 °C	47.7	76.4	11.1	94
1% Pt	-	67.1	85.6	7.8	95.6
1% Pt	325 °C	65.1	85.5	7.5	95.4
1% Pt	450 °C	64.3	84	6.4	93
1% Ru	-	89.1	26.3	62.8	90.3
1% Ru	325 °C	86.8	23	64	89
1% Ru	450 °C	93	26	56	90

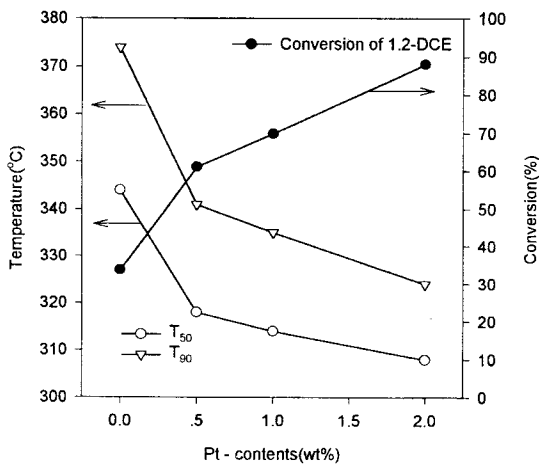


Figure 5. The effects of Pt loadings on the catalytic activity (○, □: T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, ●: conversion at 325 °C, [1,2-DCE] = 2170 ppm, GHSV = 41,000 h<sup>-1</sup>).

피독을 극복하려면 Pt 함량이 0.6% 이상 되어야 한다고 보고하고 있다. 본 실험에서는 촉매 산화반응에 활성이 작은 325 °C 이하의 온도 구간에서의 HCl 영향은 조사하지 않았다. 이상의 결과를 정리 하면 반응 주생성물인 HCl은 생성 후 촉매에 흡착하여 산화반응을 방해하지만 이는 가역적 흡착으로 높은 온도에서는 쉽게 제거할 수 있는 물리적 피독현상으로 생각할 수 있다.

3.5. 금속함량 및 촉매 충전배열에 따른 영향

상기 촉매중 활성이 가장 뛰어난 Pt 담지촉매에 대하여 담지량의 영향을 살펴 보았다. 먼저 Pt 담지량이 0.5%, 1%, 2%인 촉매를 이용하여 325 °C에서 수행한 반응실험 결과를 Figure 5 및 Table 3에 나타내었는데 Pt 함량의 증가변화에 대해 전환율 (15시간 경과 후)은 직선적으로 증가함을 보였다. 탄소원자수를 기준으로 미반응 1,2-DCE, CO<sub>2</sub>, VCM에 대하여 물질수지를 계산해 보면 Pt 담지촉매는 95% 이상을 나타내고 있으며, 분해된 1,2-DCE중 CO<sub>2</sub>로의 선택도는 82.4~87.5%로 매우 높았다. 이와 같이 알루미늄에 Pt를 담지함으로써 1,2-DCE의 산화반응 활성 (CO<sub>2</sub>의 수율 및 선택도)은 크게 증가함을 알 수 있으나 Pt를 제외한 다른 금속을 담지한 촉매들은 CO<sub>2</sub>의 선택도 및 물질수지량이 다소 낮게 나타남을 볼 수 있다. 또한 VCM의 수율은 담지량의 차이에 무관하게 325 °C 근방에서 최대 6%를 넘지 않음을 확인하였다. Pt 담지량의 변화에 따른

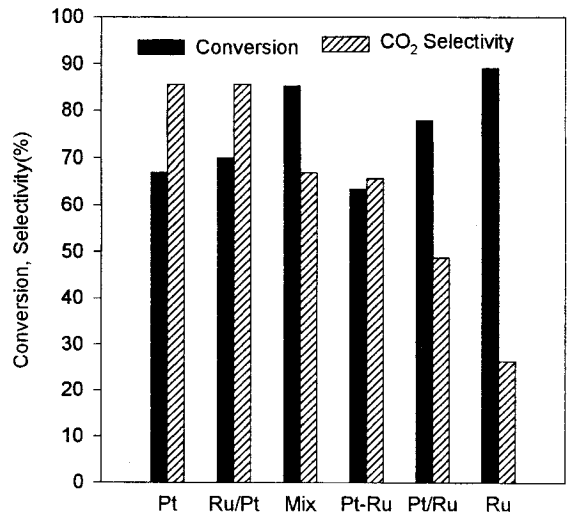


Figure 6. The effects of combination of Pt and Ru catalyst bed on the catalytic activity for the oxidation of 1,2-DCE at 325 °C (■: conversion, ▨: CO<sub>2</sub> selectivity).

light-off 특성을 살펴보았는데 Figure 5 및 Table 1에 나타낸 바와 같이 Pt의 담지량이 증가함에 따라 T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>, T<sub>50CO<sub>2</sub></sub> 및 T<sub>90CO<sub>2</sub></sub>는 낮은 쪽으로 전이함을 볼 수 있었다. 0.5% Pt 담지촉매가 전환율이 가장 높은 1% Ru 담지촉매 보다도 완전산화 반응에 높은 활성을 나타내고 있지만 1,2-DCE의 산화분해반응에 있어 주생성물인 HCl에 의한 촉매 비활성화를 극복하기 위하여는 1% 이상의 Pt를 담지 함이 바람직한 것으로 판단된다.

상기와 같이 1,2-DCE의 촉매분해반응에서 Pt 담지촉매는 oxidation에, Ru 담지촉매는 dehydrochlorination에 높은 활성을 나타내고 있는데, 이러한 경향을 이용하여 1,2-DCE의 CO<sub>2</sub>로의 완전산화 활성을 향상시키기 위하여 다음의 몇 가지 실험을 수행하였다. 먼저 Pt 담지촉매는 아랫부분에, Ru 담지촉매는 윗부분에 (Ru/Pt), 다음으로 Ru 담지촉매는 아랫부분에, Pt 담지촉매를 윗부분 (Pt/Ru)에 층을 구분하여 각각 100 mg씩을 충전한 경우, Pt 및 Ru 담지촉매 각 100 mg씩을 혼들어 섞은 경우 (mix)와 Pt와 Ru를 각 0.5%씩 담지시킨 촉매 (Pt-Ru)를 200 mg 충전한 경우에 대하여 325 °C에서 반응을 수행하였다. Figure 6은 충전배열을 달리한 촉매층에서의 반응실험 결과를 비교 도시한 것으로 이때 나타낸 값들은 정상 상태에 도달한 후 (약 15시간 경과후)의 결과를 나타낸다. 1,2-DCE의 전환율이 가장 높은 Ru 담지촉매의 활성을 기준으로 볼 때 Ru 담지촉매에 Pt 담지촉매를 함께 충전하면 1,2-DCE의 전환율은 다소 감소하나 CO<sub>2</sub>의 선택도는 전반적으로 증가하는 경향을 보였다. Pt 담지촉매가 반응기 아랫부분에 위치할 때 CO<sub>2</sub>로의 전환, 즉 완전산화 반응에 대한 활성이 증가하였으며, Ru 촉매가 반응기 아랫부분에 위치할 때는 HCl 추출반응에 대한 활성이 증가함을 볼 수 있다. 또한 Pt와 Ru 담지촉매가 물리적으로 혼합된 촉매나 Pt-Ru 공침 촉매 보다는 층을 구분하여 Pt 담지촉매를 아랫 부분에 충전한 경우가 CO<sub>2</sub>의 선택도가 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 이와 유사한 연구가 Yang[29] 등에 의해 보고되었는데 350 °C 이상의 온도에서 C<sub>1</sub> 및 C<sub>2</sub>로 이루어진 CHO 혼합물 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>)의 산화 분해반응시 Pt만을 이용하였을 때보다 Pt에 Ru를 혼합 충전하였을 때 반응물중 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl의 농도가 감소하는 경향을 보였으며, HCl을 Cl<sub>2</sub>로 전환시키는 oxychlorination에 활성이 큰 Ru를 Pt 윗부분에 충전한 경우가 아랫부분에 충전 때 보다 Cl<sub>2</sub>의 생성이 감소함을 확인하였다. 이와 같이 촉매의

특성을 고려하여 반응기내에 2가지 이상의 촉매를 배열하여 충전하면 원하는 반응으로 진행을 유도할 수 있으며, 고가의 촉매를 저가의 촉매로 일부 대체함으로써 운전비용을 절감할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

알루미늄에 담지한 여러 가지 귀금속 촉매상에서 1,2-DCE 및 VCM에 대한 촉매 산화반응을 수행하여 생성물의 분포로부터 분해반응 경로를 확인하고, 각 촉매의 활성을 비교하였다. 또한 염화탄화수소의 분해반응시 부산물로 생성되는 HCl이 촉매반응 활성에 어떠한 영향을 미치는지 살펴 보았다.

1) 1,2-DCE의 촉매분해 반응은 먼저 HCl이 추출되어 VCM이 생성되는 dehydrochlorination 단계를 거친 후 다시 VCM이 CO<sub>2</sub>로 oxidation되어 완전분해됨을 생성물의 분포로부터 확인하였다.

2) 1,2-DCE의 산화분해반응에서 전환율을 기준으로 촉매활성을 평가할 때 Ru > Pt > Pd ≅ Rh순이었으나, 완전산화반응이 일어날 때의 주생성물인 CO<sub>2</sub>의 수율 및 선택도를 기준으로 활성을 평가할 때 Pt 담지촉매가 Ru 담지촉매 보다 높은 활성을 보였다. 고체산 촉매로서 알루미늄은 산화반응에 대한 활성은 매우 낮았고 1단계의 dehydrochlorination에만 활성을 나타내었다.

3) HCl을 반응물에 첨가하였을 때 HCl은 촉매 표면에 흡착하여 산도를 증가시켜 1단계의 HCl 추출반응은 향상시키나, 2단계의 VCM의 산화반응을 방해하여 CO<sub>2</sub>로 완전 산화활성을 감소시키는 것으로 확인되었다. 또한 HCl의 흡착은 가역적으로 높은 온도 (300 °C 이상)에서는 쉽게 제거되는 물리적 피독임을 알 수 있었다.

4) 1,2-DCE의 촉매분해반응에서 Pt 촉매는 oxidation에, Ru 촉매는 dehydrochlorination에 활성이 큰 경향을 이용하여 반응기내에 촉매를 구분하여 충전할 때 CO<sub>2</sub>로의 완전산화 활성을 향상시킬 수 있었다.

#### 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. J. C. Mycock, J. D. McKenna, L. Theodore, "Handbook of air pollution control engineering and technology", Lewis publishers, (1995).
4. E. C. Moretti, N. Mukhopadhyay, *Chem. Eng. Prog.*, July 20

- (1993).
5. E. N. Ruddy, L. A. Carroll, *Chem. Eng. Prog.*, July, 28(1993).
6. W. Chu, H. Windawi, *Chem. Eng. Prog.*, Mar., 37(1996).
7. J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2165(1987).
8. H. Windawi, M. Wyatt, *Platinum Metals Rev.*, **37**, 4, 86 (1993).
9. G. M. Bickle, T. Suzuki, Y. Mitarai, *Applied Catalysis B: Environ.*, **4**, 141(1994).
10. J. A. Rossine, M. M.Farris, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1024 (1993).
11. B. Chen, C. Bai, R. Cook, *J. Wright, Catalysis Today*, **30**, 15 (1996).
12. M. P. Manning, *Hazardous Waste*, **1**, 1, 41(1984).
13. G. C. Bond, N. Sadeghi, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **25**, 241 (1975).
14. H. G. Stenger, G. E. Buzan, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2**, 117(1993).
15. J. Weldon, S. M. Senkan, *Combust. Sci. and Tech.*, **47**, 229 (1986).
16. J. K. Musick, F. W. Williams, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, 3, 175(1974).
17. S. C. Petrosius, R. S. Drago, V. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5131(1993).
18. K. Ramanathan, J. J. Spivey, *Combust. Sci. & Tech.*, **63**, 247(1989).
19. S. Immamura, H. Tarumoto, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1449(1989).
20. S. Imamura, T. Ikeda, S. Ishida, *日本化学會誌*, **1**, 139(1989).
21. S. Chatterjee, H. Greene, *J. Catal.*, **130**, 76(1991).
22. B. Ramachandran, H. L. Greene, *Applied Catalysis B: Environmental*, **8**, 157(1996).
23. R. Burch, P. K. Loader, *Catalysis Today*, **27**, 243(1996).
24. E. J. sare, J. M. Lavanish, US patent 4039623(1977).
25. E. J. sare, J. M. Lavanish, US patent 4045538(1977).
26. B. Mendyka, J. D. Rutkowski, *Environmental Protection Engineering*, **10**, 1, 5(1984).
27. B. Mendyka, A. M.Piotrowska, K. Syczewska, *Catalysis Today*, **11**, 597(1992).
28. J. J. Spivey, J. B. Butt, *Catalysis Today*, **11**, 465(1992).
29. K. Yang, J. D. Reedy, US patent 4059676(1977).