

## 질소를 함유한 방향족 유기화합물의 초임계수산화

구 찬 · 이동수<sup>†</sup>

충실대학교 화학공학과  
(1993년 10월 26일 접수, 1993년 12월 21일 채택)

## Supercritical Water Oxidation of Nitrogen Containing Aromatic Compounds

Chan Koo and Dong Soo Lee<sup>†</sup>

Dept. of Chem. Eng., Soong Sil Univ.  
(Received 26 October 1993; accepted 21 December 1993)

### 요 약

질소를 함유한 대표적인 유기오염물로서 aniline, pyridine, nitrobenzene을 선정하여 초임계수산화에 의한 분해율과 분해 후의 부산물의 확인(identification) 및 질소의 거동에 대해 조사하고자 하였으며 비교를 위하여 benzene, toluene, phenol 등에 대한 조사도 병행하였다. 본 연구에서 조사된 질소함유 방향족 화합물은 질소를 함유하지 않은 방향족 화합물보다 초임계수에서의 산화반응이 느리게 진행되며 분해속도를 느린 것부터 빠른 것의 차례로 나열하면 pyridine < aniline < nitrobenzene < phenol < benzene, toluene으로 된다. 이들은 실험조건에서 방향족 고리구조를 가지는 여러 종류의 안정한 최종부산물을 형성시킨다. 분해된 화합물의 질소는 pyridine의 경우 80-100%가, aniline의 경우 약 50-70%가 암모니아로 전환된 반면, nitrobenzene의 경우에는 암모니아의 발생은 10%미만에 그쳤다. 어떤 경우이든 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 형성은 매우 미미하였으며 질소의 나머지 부분은 최종유기부산물에 포함된 것을 제외하면 N<sub>2</sub>로 전환된 것으로 판단된다. 이들 화합물들을 초임계수산화에 의해 완벽하게 처리하기 위해서는 반응온도를 500°C 보다 훨씬 높이거나 촉매가 사용되어야 할 필요가 있을 것으로 보인다.

**Abstract**—The performance of supercritical water oxidation(SCWO) was investigated for the destruction of pyridine, aniline, nitrobenzene. Three aromatic compounds including benzene, toluene, and phenol were also tested under similar conditions for the comparison of destruction performance of SCWO. Pyridine was the most difficult to destroy, nitrobenzene being the easiest among the three compounds with nitrogen. The destruction rates of the three aromatic compounds with nitrogen were slower than the other three without nitrogen. All the major organic by-products from the three nitrogen containing compounds were identified as having the aromatic ring structures. Virtually all(80-100%) of nitrogen from the destruction of pyridine was converted to ammonia. Less portion(50-70%) of nitrogen was converted to ammonia in SCWO of aniline. The ammonia yield was less than 10% of nitrogen from the destruction of nitrobenzene. Neither nitrite ion nor nitrate ion were formed in appreciable quantities. Significant portion of nitrogen from the SCWO of aniline and nitrobenzene is expected to be converted to nitrogen gas(N<sub>2</sub>). It appears that reaction temperatures substantially higher than 500°C and/or catalysts are required for the faster and complete destruction of these nitrogen containing aromatic compounds by SCWO.

## 1. 서 론

고농도의 독성유기화합물을 함유한 폐수는 고온산화법을 사용하여 효율적으로 처리할 수 있다. 고온산화법 가운데 이미 광범위하게 이용되고 있는 습식산화 및 소각과는 달리 초임계수 산화공정은 비교적 새로운 공정으로서 아직 실용화단계에 이르지 못하고 있으나 이들 두 기술의 단점들을 극복할 수 있는 유망한 공정으로서 많은 주목을 받고 있다. 물은 그 임계점(374°C, 218 atm) 이상의 온도와 압력에서는 매우 독특한 용매특성을 가진다. 첫째, 상온의 물에는 잘 녹지 않는 benzene, pentane, heptane, toluene, cyclohexane, n-hexane 등과 같은 비극성유기물이 초임계수에는 자유롭게 섞인다[1-5]. 둘째, 산소[6], 질소[7], 공기[8], Helium[8] 등과 같이 보통의 물에 대한 용해도가 매우 제한되어 있는 기체들도 초임계수에는 무한하게 녹는다. 셋째, 이온성 무기물들의 초임계수에 대한 용해도는 오히려 매우 낮아지는데, 예를 들면 NaCl의 초임계수 용해도는 조건에 따라 100 mg/L 이하로도 떨어진다[9]. 초임계수 산화공정에서는 반응온도와 압력을 물의 임계점 이상으로 올림으로써 이와 같은 초임계수의 특성을 이용하는데, 특히 고농도의 유기오염물을 함유한 폐수의 처리에 이용되는 경우 가질 수 있는 장점은 여러 가지가 있다. 첫째, 비극성 유기물과 산소에 대한 용해도가 무한하여 산화반응이 단일한 상(single phase)의 안에서 일어날 수 있으므로 서로 다른 상에 존재하는 물질간의 반응시처럼 반응속도를 제한하는 물질전달 저항이 존재하지 않는다. 둘째, 반응온도가 높고 물질전달저항이 없으므로 반응속도가 매우 빠르다. 셋째, 산소가 매우 풍부하게 공급되므로 완전산화를 이룰 수 있다. 넷째, 처리된 물 자체가 깨끗한 고온고압의 수증기이므로 에너지를 효율적으로 회수할 수 있다[10]. 다섯째, 무기물이 공존하는 경우 온도와 압력의 변화에 따른 용해도의 감소를 이용하여 침전 제거시킬 수 있다.

최근 이 공정의 실용화를 위해 여러 각도의 연구가 진행되어 왔으며 가장 중요한 분야중의 하나는, 이 공정의 처리능력의 평가에 직접 연관이 되는 유독유기물질의 산화반응속도에 대한 연구이다. 1982년 Modell [11]이 몇 가지 유독유기물질에 대한 분해결과를 발표한 이래 여러 유기오염물질에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다[12-15]. 이들의 결과에 따르면 DDT, PCB, 1,1,1-trichloroethane, 1,2-ethylene dichloride, TCE, o-chlorotoluene, 1,2,4-trichlorobenzene, 4,4'-dichlorobiphenyl, hexachlorocyclohexane, chloroform, 2-chlorophenol, urea 등에 대한 TOC분해율이 매우 높아 400°C에서 600°C 사이의 온도에서 5분 이내의 반응시간으

로도 99.99%이상의 분해율을 얻을 수 있었다. 이와 같이 높은 TOC분해율과 더불어 소각공정에서와는 달리 dioxin은 발견되지 않아 완전해가 가까운 산화가 이루어지는 것으로 알려져 있다. 이 밖에도 최근에는 acetamide, p-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, ethylene glycol, diethylene glycol diethyl ether 등의 분해에 관한 연구[16, 17]에서도 대부분 1-2분 이내의 반응시간으로 99.9%이상의 분해율을 얻을 수 있음이 확인되었다. 그러나, 분해율과 관련하여 그간 연구되어진 화합물의 대부분이 염화유기오염물질로서, 다른 종류의 화합물에 대한 연구는 상대적으로 부족한 상태에 있다. 특히 질소를 함유한 유기오염물질들은 그 중요성에도 불구하고 그간 제대로 연구되지 못하였다. 우선, 이들은 분해된 후에도 질소의 거동이 수질에 큰 영향을 미칠 가능성이 있기 때문에 매우 중요하다. 또한, 단편적이기는 하지만, 질소를 함유한 화합물에 대한 그간의 연구결과[17, 18]에 의하면, 경우에 따라서는 질소를 함유한 화합물이 비슷한 구조를 가진 염화유기물보다 초임계수산화조건에서 훨씬 느리게 분해되는 것으로 의심되고 있다. 따라서, 초임계수산화공정의 효율성을 좀더 정확하게 평가하기 위해서는 이들 화합물의 분해율에 대한 조사가 반드시 이루어져야 한다.

본 연구에서는 질소를 함유한 유기오염물 가운데 가장 대표적인 방향족화합물인 aniline, pyridine, nitrobenzene의 초임계수조건에서의 분해율과 분해 후의 부산물의 확인(identification) 및 질소의 거동에 대해 조사하고자 하였다. 또한 비교를 위하여 benzene, toluene, phenol 등에 대한 조사도 병행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험의 범위

본 연구의 분해실험에서 가장 주요한 변수는 반응온도였으며, 기존의 연구결과[19, 20]에 의하여 반응압력, 유기물의 초기농도 등의 영향은 무시할 수 있는 것으로 가정하였다. 반응온도의 범위는 400°C에서 500°C였으며, 압력은 반응온도에 따라 약 230기압에서 350기압의 범위에서 유지되었다. 반응시간은 약 30초에서 30분 사이에서 변화되었으며 산소의 사용량은 이론적 필요량의 100%에서 300%사이에서 유지되었다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 회분식실험장치의 개요는 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 반응기, fluidized sandbath(Techno, SBL-2, 2.9 kW), wrist action shaker(Lab Line), 저온수조, 반응기 이동장치, 온도 및 압력 측정기(Omega,

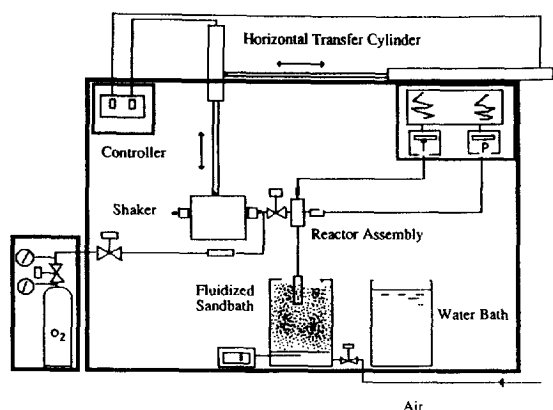


Fig. 1. Supercritical water oxidation batch reactor system.

DP14TC) 등으로 구성되어 있으며 이들은 안전을 위하여 금속 구조물내에 적절히 배치된 후에 투명한 고압용 보호판(poly carbonate safety shield)으로 둘러 쌓였다. 반응기의 구조는 Fig. 2에 설명되어 있는 바와 같이, 반응용기(reactor vessel), 반응온도의 측정을 위한 type K-thermocouple(Omega, KQIN-116G-12), 산소를 주입하기 위한 고압용 valve(HIP, 15-11AF1) 등으로 구성되어 있다. 반응용기는 일종의 disposable type의 소형 회분식으로서 내경 0.67 cm×외경 1.27 cm인 관으로 유효부피가 20 cm<sup>3</sup>가 되도록 만들어졌다. 반응온도를 측정하기 위해 type-K thermocouple(Omega Engineering, KQIN-116-12G)이 반응기 머릿부분을 통하여 반응기내부의 바닥 근처까지 내려오도록 설치된다. 또한 산소는 산소 cylinder로부터 고압 valve를 통하여 반응이 시작되기 전에 반응기에 공급된다. Fig. 2에서 보듯이 반응기 머릿부분의 dead volume을 없애기 위해 반응기와 같은 stainless steel 316 재질의 금속 막대로 머릿부분을 채웠다.

Fluidized sand bath의 온도는 자동온도조절기(Technne, TC-8D Controller/C)로 원하는 온도에서  $\pm 1^\circ\text{C}$  내로 유지된다. Fluidized sandbath의 온도가 원하는 값에 이르면 산화제, 유기물, 물 등과 같은 반응물들의 적정량을 반응기에 넣은 후 valve를 닫아 반응기를 밀폐시킨다. 그리고 반응기를 wrist action shaker의 side arm에 부착시킨 후 반응기 이동장치를 이용하여 반응기를 fluidized sandbath안에 담그면 반응기내부의 온도가 원하는 반응온도까지 상승하게 된다. 이 때 반응온도까지 도달하는데 걸리는 시간은 30초-1분 정도로서, 기존의 autoclave type 반응기의 경우 1시간이상이 걸리는데 비해 매우 짧아 이 예열기간에 일어나는 반응을 최소화시킬 수 있다. Wrist action shaker는 fluidized sandbath안의 반응기를 격렬하게 흔들어 sandbath에서

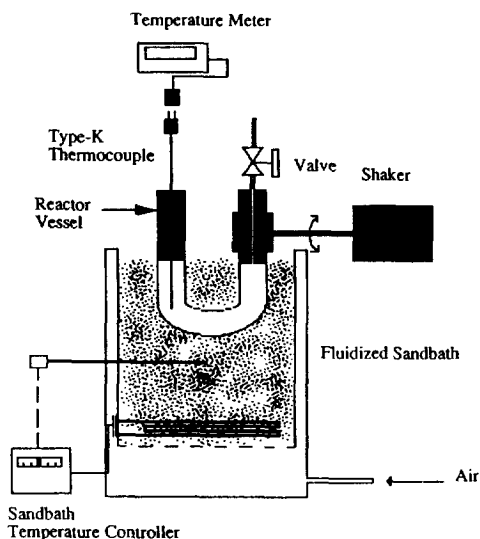


Fig. 2. Reactor vessel assembly.

반응기로의 열전달과 반응기내부의 반응물간의 혼합을 증진시킨다. 일정한 반응시간이 경과한 후 다시 이동장치를 이용해 반응기를 fluidized sandbath에서 꺼내 저온수조로 옮겨 담아 온도를 30초이내에 상온으로 떨어뜨려 반응을 중지시킨다. 그런 다음 반응기를 열어 액상의 시료를 채취하여 분석이 이루어지기 전까지  $4^\circ\text{C}$  에서 보관한다. 안전을 위하여 모든 실험장치의 작동은 투명한 고압용 보호판 뒤에서 이루어지도록 한다.

### 2-3. 사용물질 및 분석 방법

실험에 사용된 주요 화합물은 benzene(95 vol%, 덕산약품), toluene(97 vol%, 덕산약품), phenol(99 wt%, Tedia), aniline(99 vol%, Hayashi), pyridine(95 vol%, Junsei), nitrobenzene(99 vol%, Kokusan) 등인데, 순도에 대한 보정없이 그대로 사용되었으며, 수용액의 제조시에는 이온교환수지-역삼투막처리된 물(deionized-reverse osmosis treated water)이 사용되었다.

유기물들의 농도를 결정하기 위하여 data processing station(GR2 AX, Shimadzu)이 연결된 GC/FID(GC-9A, Shimadzu)가 fused capillary column(SPB-5, 0.53 mm ID×15 m L, 0.15  $\mu\text{m}$  film thickness, Supelco)과 함께 사용되었다. 시료의 정량을 위하여 external standard method가 이용되었으며, 분석의 신뢰도를 높이기 위하여 미국환경청(US EPA)의 Category III QA/QC 방법 [21]을 적용하였으며 본 연구에 적용된 QC요건을 Table 1에 요약하였다. 반응후 발생한 부산물의 확인을 위하여 GC/MS(5980 II GC, 5988 MS, Hewlett Packard)와 capillary column(HP-1, 0.2 mm ID×25 m L,

Table 1. Quality control criteria

Method	Frequency	OC limit
Calibration check	Every 10 samples calibration curve	± 15% of initial standards
Reference standards	Each day samples are analyzed	± 10% of the true value
Internal surrogates	Each sample	± 10% of the true value
Field blanks	Each day samples	Target compounds <2% of minimum sample analyzed
Duplicate injections	Every 10 samples	± 10% of RPD

RPD: Relative Percent Difference

0.33  $\mu\text{m}$  film thickness, Hewlett Packard)이 사용되었으며, 질소의 거동을 조사하기 위한  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 분석을 위해서는 HPLC/UV(M510 pump, M486 UV/VIS, Waters)와 음이온 column(IC-Pak, Waters), Integrator (M746, Waters) 등이 사용되었고 암모니아의 농도를 측정하기 위해서는 암모니아전극과 측정기 본체(Orion, pH/ISE meter, 710A)가 사용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 회분식반응장치의 예열기간은 반응온도에 따라 조금씩 달라지지만 대략 30초에서 1분 사이이며 냉각기간은 30초 미만으로서 매우 짧다. 예열기간의 경우 그 기간의 80%정도는 상온에서 약 300°C 까지 온도를 올리는데 소비된다. 예비실험결과 본 실험에 사용된 화합물들은 300°C 정도의 온도이하에서는 1분이내의 반응시간으로는 거의 분해되지 않았다. 또한, 300°C 이상의 온도에 이르는 예열기간의 나머지 20%정도(5-10초)의 시간은 반응온도에서의 전체 반응시간(90초-1800초)에 비해 매우 짧기 때문에 그 기간동안 진행된 반응은 무시할 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 예열기간에 일어난 반응을 따로 구분하지 않았다.

#### 3-1. Benzene, toluene, phenol의 분해

Benzene, toluene, phenol에 대한 연구에서는 농도가 각각 300 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L인 하나의 혼합물 수용액을 만들어서 분해실험에 사용하였다.

이들 세 화합물 가운데, 초임계수산화에 대한 비교적인 상세한 연구결과[22,23]가 이미 알려져 있는 것은 phenol이므로 본 실험결과와 비교가 가능하였다. 반응온도

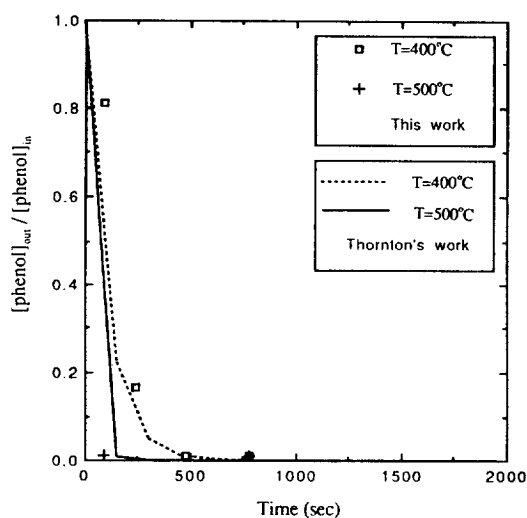


Fig. 3. Destruction of phenol with time.

400°C, 500°C에서의 반응시간에 따른 phenol의 분해 경향을 Fig. 3에 나타내었는데, 점으로 나타낸 것이 본 실험의 결과이며, 선으로 나타낸 것이 기존의 연구결과[22]이다. 선으로 나타낸 분해 경향은 기존의 연구에서 실험적으로 결정된 반응속도식  $-r = 303 \exp(-6264/T)[\text{phenol}][\text{O}_2]^{0.5}[\text{H}_2\text{O}]^{0.7}$ 을 사용하여 얻어진 것이다. 기존의 연구에서는 순수한 phenol수용액을 tubular flow reactor system을 사용하여 산화시켰다는 점이 본 연구와 다른 점이었다. 그러나 이러한 실험장치나 수용액의 matrix의 차이에 의한 영향은 뚜렷하게 나타나지 않았으며 두 연구결과는 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다. 본 실험결과에 의하면 phenol의 분해율이 99% 이상이 되기 위해서는 400°C에서는 약 8분, 500°C에서는 약 1.5분 정도의 반응시간이 필요한 것으로 나타났다.

Benzene과 toluene의 분해는 같은 조건에서는 비슷한 속도로 진행되었으나 모두 phenol보다는 빠르게 진행되는 것으로 관찰되었다. 즉, 두 화합물 모두 400°C에서 1.5분의 반응시간동안 이미 99%이상의 분해가 진행되었으며 반응온도나 반응시간이 더 증가된 경우에도 모두 그 이상의 분해율이 얻어지는 것으로 나타났다.

세 화합물의 혼합물을 산화시킨 시료에 대한 gas chromatogram을 검토한 결과, 이들 세 화합물 이외에도 여러개의 작은 peak들이 관찰되었으며 또한 세 화합물보다 훨씬 긴 retention time을 가지는 하나의 뚜렷한 peak도 나타나는 것으로 보아 초임계수산화조건이라 하더라도 본 연구의 실험조건, 특히 450°C 이하에서는 완전히 산화되지 않고 반응부산물이 남는 것으로 보인다.

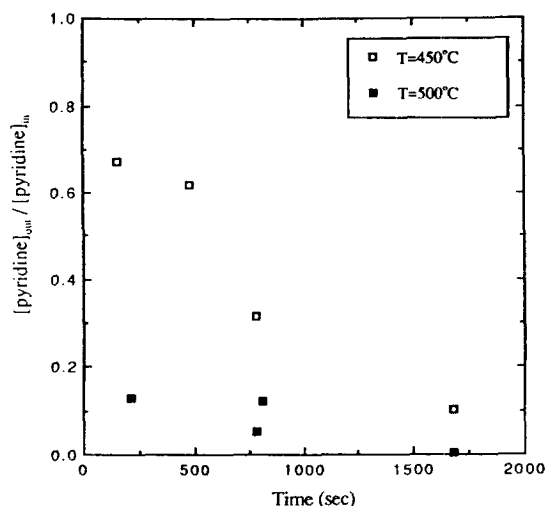


Fig. 4. Destruction of pyridine with time.

다. 이들 부산물에 대한 추가적인 분석은 이루어지지 않았다.

### 3-2. Pyridine의 분해

단 하나의 반응조건에서 pyridine의 분해율을 조사한 기존의 연구결과[24]에 의하여 pyridine의 분해는 다른 유기물에 비해 매우 느리게 진행될 것으로 예측할 수 있었으므로 실험은 450°C와 500°C의 두 온도에서 최대 약 30분간의 비교적 긴 반응시간까지 이루어졌다. Fig. 4에 나타난 대로, 450°C에서는 90% 이상의 분해율을 얻기 위해서는 30분 이상이, 500°C에서는 15분 정도의 반응시간이 요구되는 것으로 나타나 산화반응이 느리게 진행됨을 확인할 수 있었다. 만일 고온산화에서 비교적 안정한 다른 여러 유기물의 경우처럼[17, 19, 20], pyridine의 초임계수산화속도가 pyridine농도의 1차에 비례하고 활성화에너지가 약 150000-200000 J/mole 정도라 한다면 1분 이내에 99.99%의 분해율을 얻기 위해서는 반응온도가 750-850°C 정도가 되어야 한다. 초임계수산화반응을 유기폐수의 처리에 응용하는 경우에 통상적으로 최대체류시간이 1-2분을 초과하지 않아야 한다는 점을 고려할 때, 좀더 신속한 pyridine의 분해를 위해서는 반응온도를 500°C보다 훨씬 높게 유지하거나, 촉매를 개발해야 할 필요가 있음을 알 수 있다.

산화반응 후의 total ion chromatogram인 Fig. 5에 나타난 바와 같이 pyridine은 본 실험조건에서 완전히 산화되지 않으며 안정한 부산물을 형성한다는 것이 관찰되었다. 이들에 대한 GC/MS 분석 결과, 2,3'-bipyridine이 주로 발생하였으며, 2-methyl pyridine도 형성되는 것으로 관찰되었는데, 모두 본래의 고리구조를

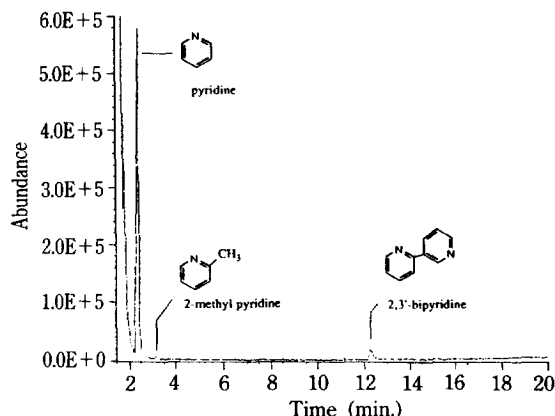


Fig. 5. Total ion chromatogram of oxidation products of pyridine in supercritical water.

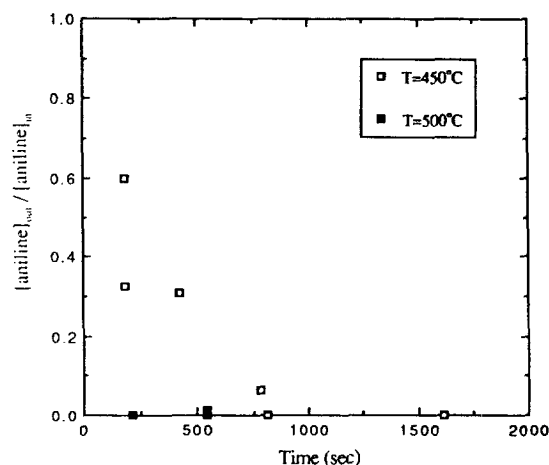


Fig. 6. Destruction of aniline with time.

유지하고 있다는 점이 중요한 특징이다. 이로부터, 질소를 내포한 방향족고리는 고온의 산화반응시 benzene고리 보다도 안정하며, 일단 고리구조가 깨지고 난 후에는 상대적으로 쉽게 분해가 이루어지는 것을 알 수 있다. 또한, 산화후 암모니아 농도를 측정된 결과 분해된 pyridine에서 유래한 질소의 약 80-100%가 암모니아로 전환되며 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로서 존재하는 질소는 1% 미만인 것으로 밝혀져, 분해된 pyridine의 질소는 일부 안정한 유기부산물에 포함되기도 하지만, 대부분 암모니아로 바뀐다는 사실을 알 수 있다. 따라서, 높은 반응온도나 촉매의 사용은 pyridine의 신속한 분해 뿐만 아니라, 이들 안정한 유기부산물 및 암모니아의 분해를 위해서도 필요할 것으로 보인다.

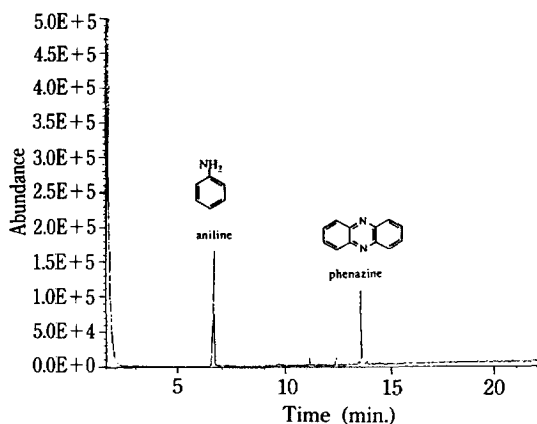


Fig. 7. Total ion chromatogram of oxidation products of aniline in supercritical water.

### 3-3. Aniline의 분해

Aniline은 pyridine보다는 빨리 분해되지만 phenol이나 nitrobenzene보다는 느리게 분해된다. 시간에 따른 분해경향을 Fig. 6에 나타내었는데, 90%이상의 분해율을 얻기 위해서는 450°C에서는 15분 정도의 반응시간이 필요하며, 반응온도가 500°C가 되면 대략 8분의 반응시간으로 99.9%의 분해가 가능하다. 이러한 분해속도는 질소를 포함하지 않은 앞서의 세 가지 방향족화합물보다 훨씬 느린 것으로서 초임계수산화로 처리하는 경우 pyridine과 마찬가지로 500°C 보다는 높은 반응온도, 혹은 촉매의 사용이 필요할 것으로 보인다.

Aniline도 역시 본 실험조건에서 완전히 산화되지 않으며 Fig. 7에서 보이듯이 몇 개의 안정한 부산물을 형성하는 것으로 나타났다. 이 가운데, 약 13.6분의 retention time을 가지는 화합물은 GC/MS분석결과 phenazine인 것으로 판단되며, 그밖에도 10분과 13분 사이에 두 개의 peak가 존재하는 것이 비교적 명확하게 관찰된다. 이들의 분자구조는 확인되지 않았지만 aniline보다 retention time이 큰 것으로 보아 분자량도 aniline보다 클 것으로 추측된다.

암모니아농도의 분석 결과, 분해된 aniline의 질소가운데 약 50-70%정도만이 암모니아로 전환된 것으로 나타났다. 또한, pyridine의 경우와 마찬가지로 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로서 존재하는 질소는 1%미만인 것으로 나타났기 때문에 산화반응에서 형성된 유기부산물, 암모니아, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등 이외에도 다른 형태의 질소가 존재한다고 보아야 할 것이다. 연소시 질소의 거동에 관한 기존의 연구[25]에 의하면, 일단 NH나 NH<sub>2</sub> radical이 형성되면 H, OH, NO radical과 반응하여 일부가 N<sub>2</sub>로 전환된다는 것이 알려져 있다. Aniline의 경우 탄소와

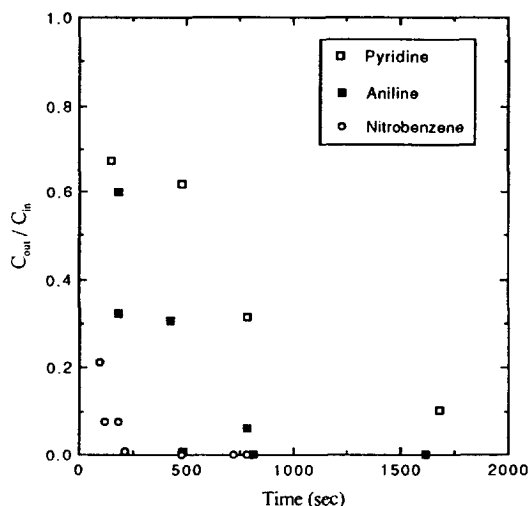


Fig. 8. Destruction of nitrogen containing aromatics at 450°C.

질소의 결합이 끊어지면 NH나 NH<sub>2</sub> radical이 형성되며, 산소가 용해되어 있는 초임계수내에는 H와 OH radical 뿐만 아니라 NH나 NH<sub>2</sub> radical로부터 형성된 NO radical도 존재할 것으로 예측되므로 결국 aniline의 질소의 일부는 N<sub>2</sub> 기체로 전환될 가능성을 가지고 있다고 판단된다. 그러나 이러한 연소시의 질소의 거동에 관한 연구는 본 실험조건보다 더 높은 온도(830-1130°C)와 상압하에서 일어나는 반응에 대한 것이며 물의 농도 또한 본 실험에서보다는 현저하게 낮기 때문에 실제 N<sub>2</sub>의 형성여부는 실험적으로 확인되어야 하는데, 본 실험에서는 사용된 회분식 반응기의 구조적 제약으로 인하여 반응후 기체에 대한 분석이 사실상 불가능하였다. 따라서, 이 부분에 대해서는 추후의 연구를 통하여 확인될 필요가 있는 것으로 보여진다.

### 3-4. Nitrobenzene의 분해

Nitrobenzene은 반응온도 400°C에서는 13분 정도의 반응시간 동안 약 99%의 분해가 이루어지며 450°C에서는 3.5분, 500°C에서는 1.5분 이내에 99%이상의 분해가 진행된다. 이러한 분해속도는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 pyridine이나 aniline보다는 빠르지만 질소를 함유하지 않은 세 방향족 화합물보다는 더 느린 것이다. 따라서, 초임계수 산화시 비슷한 방향족 구조를 가진 화합물이라 하더라도 질소를 함유한 화합물이 그렇지 않은 화합물보다 더 안정하다는 것을 알 수 있다.

본 실험조건에서는 nitrobenzene도 완전하게 산화되지 않는 것으로 나타났다. 산화된 시료의 total ion chro-

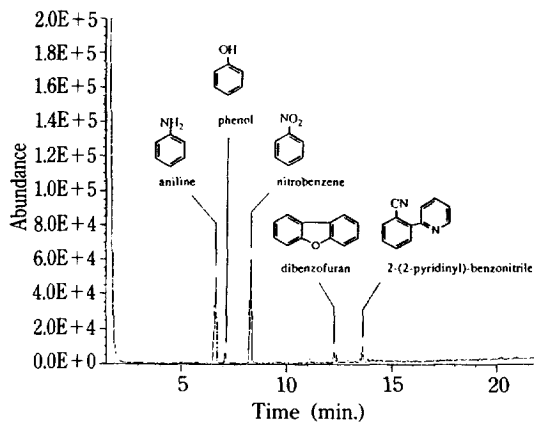


Fig. 9. Total ion chromatogram of oxidation products of nitrobenzene in supercritical water.

matogram인 Fig. 9에 나타난 바와 같이 nitrobenzene 이외에도 aniline, phenol, dibenzofuran, 2-(2-pyridinyl)-benzonitrile 등 여러 화합물이 검출되었다. 이상의 부산물들은 모두 방향족고리를 가지고 있다는 공통점이 있으며, dibenzofuran( $C_{12}H_8O$ )의 형성은 특히 주의가 필요하다. 이 화합물의 염화물은 dioxin과 더불어 폐기물의 소각시 발생하는데 그 맹독성으로 인하여 소각의 사용을 기피하게 만드는 물질들이다. 이러한 결과는, 염소가 공존하는 경우, 초임계수산화에서도 소각과 마찬가지로 그 염화물이나 dioxin이 발생할 가능성이 있다는 것을 의미한다. 따라서 이러한 부산물의 형성을 억제하기 위해서는 적절한 반응조건이 유지되는 것이 매우 중요하며 일부 기존의 연구들에서 주장된 것처럼 완벽한 산화가 항상 이루어지는 것이 아니라는 것을 알 수 있다.

산화후의 암모니아 농도를 측정한 결과 분해된 nitrobenzene의 질소가 암모니아로 전환된 비율은 10%미만인 것으로 나타났으며  $NO_2^-$ 나  $NO_3^-$ 로서 존재하는 질소도 최대 1.5%를 넘지 못하였다. 따라서 대부분의 질소는 다른 화합물로 전환된 것으로 보아야 한다. 질산과 nitro기를 포함한 유기물의 초임계수산화에 관한 기존의 연구결과[26]에 의하면, 질산이나 유기물의 nitro기의 질소는 초임계수산화조건에서  $N_2$  기체로 전환되는 것으로 예측되었으며, 본 실험에서도  $NO_x$ 가 형성되기에는 반응온도가 너무 낮기 때문에 nitrobenzene의 질소는  $N_2$  기체로 전환되었을 것으로 추측할 수 있다. 이러한 연구결과는, 초임계수산화시 반응온도가 약 650°C 이상이 되면 암모니아도 빠르게 분해되어[27] 암모니아의 질소가  $N_2$ 로 전환된다는 연구결과[26]와 더불어, 초임계수산화반응에서는 적절한 온도의 조절을 통하여 그 초기형태와는 무관하게 질소를 무해한  $N_2$ 로

전환시킬 수 있다는 것을 의미한다.

#### 4. 요약 및 결론

초임계수산화에 의한 분해속도는 pyridine이 가장 느리며 다음이 aniline, nitrobenzene, phenol의 순서로 점차 빨라진다. 분해속도가 가장 빠른 것은 benzene과 toluene으로서 이들 둘의 분해속도는 서로 비슷한 것으로 나타났다. 이 결과에 의하면, 본 연구에서 조사된 질소를 함유한 방향족 화합물이 질소를 함유하지 않은 방향족 화합물보다 초임계수에서의 산화반응이 느리게 진행된다는 것을 알 수 있다. 또한 이들은 본 실험조건에서는 완전히 산화되지 않고 방향족 고리구조를 가지는 여러 종류의 안정한 최종부산물을 형성시킨다. 분해된 화합물의 질소는 pyridine의 경우 80-100%, aniline의 경우 약 50-70%가 암모니아로 전환된 반면, nitrobenzene의 경우에는 암모니아의 발생은 10%미만에 그쳤다. 또한 어떤 경우에는  $NO_2^-$ 나  $NO_3^-$ 의 형성은 매우 미미하였으며 질소의 나머지 부분은  $N_2$ 로 전환된 것으로 판단된다. 따라서, 이들 질소함유화합물을 초임계수산화에 의해 처리하기 위해서는 반응속도를 증가시키고 부산물의 형성을 방지하며 완전산화를 이룰 수 있는 반응조건이 주어져야 할 것으로 보이는데, 이를 위해서는 반응온도를 500°C 보다 훨씬 높이거나 촉매가 사용되어야 할 것으로 판단된다. 특히, 촉매를 사용하게 되면 온도를 높여서 운전해야 할 경우 수반되는 반응기재질의 선택이나 운전비용 등에 있어서의 부정적인 영향을 없앨 수 있을 것이다. 그러나 현재 초임계수산화조건에서 사용될 수 있는 산화촉매에 대한 연구는 거의 없기 때문에, 앞으로 이 부분에 대한 연구가 이루어질 필요가 있을 것으로 보인다.

#### 참고문헌

- Connolly, J. F.: *J. Chem. Eng. Data*, **11**(1), 13 (1966).
- Robert, C. J. and Kay, W. B.: *AIChE J.*, **5**(3), 285 (1959).
- Robert, C. J. and Heyworth, K. E.: *AIChE J.*, **13**(1), 118(1967).
- Tsonopoulos, C. and Wilson, G. M.: *AIChE J.*, **29**(6), 990(1983).
- Loos, T. W., Penders, W. G. and Lichtenthaler, R. N.: *J. Chem. Thermodynamics*, **14**, 83(1982).
- Japas, M. L. and Franck, E. U.: *Ber. Buns. Phys. Chem.*, **89**, 1268(1985).

7. Japas, M. L. and Franck, E. U.: *Ber. Buns. Phys. Chem.*, **89**, 793(1985).
8. Pray, H. A., Schweickert, C. E. and Minnich, B. H.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1146(1952).
9. Martynova, O. I.: "Solubility of Inorganic Compounds in Subcritical and Supercritical Water" in High Temperature and High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions(NACE-4), 131(1976).
10. Modell, M.: "Supercritical Water Oxidation", Final Draft for Ch. 8-11, Standard Handbook for Hazardous Waster Treatment and Disposal(1986).
11. Timberlake, S. H., Hong, G. T., Simson, M. and Modell, M.: "Supercritical Water Oxidation for Wastewater Treatment: Preliminary Study for Urea Destruction", SAE Tech. Paper Ser. No. 82 0872(1982).
12. Staszak, C. N. and Malnowski, K. C.: *Env. Prog.*, **6**(1), 227(1987).
13. Modell, M.: "Detoxification and Disposal of Hazardous Organic Chemicals by Processing in Supercritical Water", Final Report No. DAMD 17-80-C-0078(1987).
14. Takahashi, Y., Wydeven, T. and Koo, C.: "Subcritical and Supercritical Water Oxidation of CELSS Mode Wastes", presented at NASA Conference, XXVII COSPAR Meeting, Espoo, Finland, July (1989).
15. Lee, D. S. and Gloyna, E. F.: "Development of a Microreactor System for Supercritical Water Oxidation of Toxic Organic Compounds", presented at the Separations Research Program Spring Conference, Austin, Texas, April(1989).
16. Lee, D. S. and Gloyna, E. F.: "Supercritical Water Oxidation of Chlorinated Phenols", presented at SRP Fall Conference, Austin, Texas, September (1989).
17. Lee, D. S.: Ph. D. Dissertation, The Univ. Texas at Austin, Austin, TX(1990).
18. Helling, R. K.: Ph. D. Dissertation, MIT, Cambridge, MA(1986).
19. Lee, D. S. and Gloyna, E. F.: *J. Supercritical Fluids*, **3**(4), 249(1991).
20. Lee, D. S. and Gloyna, E. F.: *Environ. Sci. Technol.*, **26**(8), 1587(1992).
21. Simes, F. G.: "Preparing Perfect Project Plans", (EPA/600/9-89/087), US EPA, Risk Reduction Eng. Lab., Cincinnati, Ohio(1989).
22. Thornton, T. D. and Savage, P. E.: *AIChE J.*, **38**(3), 321(1992).
23. Li, R., Thornton, T. D. and Savage, P. E.: *Environ. Sci. Technol.*, **26**(12), 2388(1992).
24. Wightman, T. J.: M. S. Thesis, University of California, Berkeley, CA(1981).
25. Miller, J. A. and Bowman, C. T.: "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion", presented at the Fall Meeting of the Western States Section/The Combustion Institute, Dana Point, CA, October(1988).
26. Killilea, W. R., Swallow, K. C. and Hong, G. T.: *J. Supercritical Fluids*, **5**, 72(1992).
27. Webley, P. A., Tester, J. W. and Holgate, H. R.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1745(1991).