

초임계 물에 의한 페놀 폐수의 산화 특성

정승남 · 안상훈 · 유기풍[†] · 노민정* · 한주희* · 한승호*

서강대학교 화학공학과

*한화그룹 종합연구소

(1997년 7월 31일 접수, 1997년 11월 4일 채택)

Oxidation Characteristics of Phenol-based Waste Water by Supercritical Water

Seung Nam Joung, Sang Hoon Ahn, Ki-Pung Yoo[†],
Min Jeong Noh*, Joo Hee Han* and Seung Ho Han*

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

*Hamwha Group Research & Engineering Center, Taejon 305-345, Korea

(Received 31 July 1997; accepted 4 November 1997)

요 약

관형 반응기를 이용하여 페놀 시험 폐수(500 ppm)의 초임계 산화 반응 특성을 평가하였다. 산화 반응 조건(온도: 300-440 °C, 압력: 180-290 bar, 과잉산소백분율: 0, 300, 600, 800 %, 체류시간: 0.7-11초 등)의 변화에 따른 페놀, 산소, 그리고, 물의 농도에 대한 산화 반응 차수와 속도상수 k 를 결정하였다. 페놀의 전환율은 반응기내 반응물의 체류시간에 비례하는 것으로 나타났으며, 440 °C의 온도에서 수행된 산화반응에서는 체류시간 약 5초에서 90 %의 전환율을 나타내었다. 실험 영역에서 페놀의 산화는 1차 반응차수를 나타내었으며, 산소 농도에 대한 반응차수 b 는 실험 조건에 따라 0.437 ± 0.027 의 값을 나타내었다. 물의 밀도가 산화반응에 영향을 주는 결과를 이해할 수 있는 반응차수 c 는 반응 조건에 따라 0.653 ± 0.027 의 값을 나타내었다. 또한, 등압(240 bar)하의 일정 온도 범위(300-440 °C)에서 측정된 산화반응의 활성화에너지는 18.31 kcal/mol인 것으로 나타났다.

Abstract—Supercritical water oxidation characteristics of aqueous phenol solution(500 ppm) was experimentally evaluated using a stainless steel 316 tubular-type reactor(0.21 cm ID×34 cm L). The orders of reactions and rate constants with respect to the concentration of phenol, oxygen and water were determined under various oxidation conditions(i.e., temperatures: 300-440 °C, pressures: 180-290 bar, percent of excess amount of oxygen: 0, 300, 600, 800 %, mean residence time: 0.7-11 sec). The conversion of phenol was linearly proportional to the residence time. For example, more than 90 % of phenol was oxidized at the residence time of 5 sec. Within the experimental conditions, the orders of oxidation with respect to phenol and oxygen concentrations were 1 and 0.437 ± 0.027 , respectively. Reaction order of water was proportional to density at constant temperature and pressure, and it was 0.653 ± 0.027 . The activation energy for the oxidation reaction at 240 bar and 300-440 °C was 18.31 kcal/mol.

Key words: Phenol Waste Water, Supercritical Water, Reaction Order, Activation Energy

1. 서 론

순수한 물(water)의 임계온도와 임계압력은 각각 374 °C, 221.2 bar로 물의 상태를 임계점 이상으로 조정하는 경우, 특이한 물리화학적 특성을 나타내어 유기물의 산화를 촉진하는 매체로 적합한 거동을 나타내는 것으로 알려져 있다. 최근 들어, 국제적으로는 이와 같은 초임계 상태의 물을 이용하여 폐수에 존재하는 유독, 난 분해성 유기물을 고효율로 분해하는 폐수처리공정을 개발하는 연구가 활발히

진행되고 있다[1-2]. 특히, 초임계 물 산화법(Supercritical Water Oxidation, SCWO)은 고 준위의 독성 화학 폐수, 생화학 및 약품 폐수 등에 포함되어 있는 유기물을 산화 처리하는 차세대 기술로 받아들여지고 있다.

초임계 상태의 물이 지니는 용매특성은 매우 특이하여 비극성 오염 물질들인 polychlorinated biphenyl이나 유사 화학물질과 친화성을 띠게 되며, 상온 상압 하에서 낮은 용해도를 갖는 산소, 질소, 헬륨 등과 같은 기체들에 대해서도 높은 용해도를 갖고 있어 이들을 산화시킬 수 있는 반응의 중간매체로 적합한 것으로 밝혀지고 있다[3-5]. SCWO 공정은 연소 공정(incineration)과 유사한 점이 있으나,

[†]E-mail: kpyoo@ccs.sogang.ac.kr

소각에 비하여 매우 낮은 온도에서 조업이 가능하고 특히 모든 폐기물이 폐쇄된 반응기내에서 처리되기 때문에 소각시 발생하는 독성 기체(예: NO_x, CO_x 등)의 생성을 현저히 감소할 수 있는 장점을 지니고 있다. 현재 선진국에서는 SCWO 공정을 대단위 상용 폐수처리 기술로 상업화하기 위한 시험규모 수준의 연구를 활발히 진행하고 있을 뿐 아니라 공정의 최적화 조건 설정과 폐수내 오염물질의 산화 속도론에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다[6].

기존의 연구동향은 폐수내의 페놀이 분해되는 산화속도 반응기구와 페놀의 산화반응에서 발생하는 기체 분포에 관한 연구[7-10], 초임계 물에 의한 아세트산의 산화 반응[11], 산화 반응시 *p*-chlorophenol의 농도에 따른 반응차수의 변화[12], 촉매를 사용하여 1,4-dichlorobenzene을 산화시켰을 때와 무촉매 산화반응시의 비교연구[13], 그리고 초임계 물의 산화 반응시 발생하는 폐가스 등에 대한 분석[14] 등 다양한 SCWO 관련 연구가 진행되고 있다. 그리고 국내에서도 최근 들어 환경문제에 대한 관심이 높아지면서 대학과 연구소를 중심으로 폐수처리를 위한 새로운 공정으로 SCWO 관련 연구가 시작되고 있다[1-2, 15-17].

본 연구에서는 SCWO 공정에 대한 기초연구를 의도하여, 비교적 시험 결과의 분석이 용이하고, 장치의 부식성이 낮은 페놀 시험 수용액을 대상으로 산화 분해와 관련된 실험 연구를 수행하였다. 본 연구에서 사용한 관형 반응기는 독자적으로 제작한 장치를 사용하였으며 다양한 산화 조건(온도, 압력, 과잉 산소량, 반응기내 평균 체류시간 등)에서 페놀의 반응 기구를 정량적으로 결정하고자 하였다. 또한, 산화제로 일반 산소보다 산화력이 높은 과산화수소(H₂O₂)의 발생기 산소를 산소공급원으로 사용하였다[16]. 페놀의 산화 반응에 영향을 주는 많은 변수들 중에서 반응 속도식을 결정하기 위한 최소한의 변수를 선정하여 실험을 수행하였으며, 이로부터 페놀은 초임계 상태하의 물에서 완전 분해되어 물과 이산화탄소로 전환된다는 가정하에 산화 반응의 차수관계를 면밀히 검토하였다. 또한, 임계 조건이상에서의 가변적인 물의 밀도를 이용하여 페놀과 산소 그리고 물의 농도를 계산하였다.

2. SCWO 반응의 이론적 측면

초임계 상태의 물(SCW) 분위기 하에서 특정 유기물의 산화 반응 속도에 대한 연구의 관심은 반응속도 상수 *k*와 페놀농도, 산소농도, 그리고 물의 농도에 대한 반응 차수를 정량적으로 결정하는 일이라 할 수 있다. 본 연구에서는 산화 반응이 등온하의 관형 반응기에서 일어난다는 가정 하에 다음과 같은 관형 반응기 설계 방정식을 사용하였다[7-11].

$$\frac{\tau}{C_0} = \int_0^X \frac{dX}{-R} \quad (1)$$

산화 반응속도 상수, *k*와 반응차수 *a*, *b*, *c*로 표현된 페놀의 반응속도는 아래와 같이 나타낼 수 있으며,

$$R = k[\text{Phenol}]^a [\text{O}_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c \quad (2)$$

반응 혼합물의 부피는 등온 등압하의 관형 반응기에서 상수로 볼 수 있으므로, 식 (1)과 연합하면 페놀의 농도를 초기농도와 전환율(*X*)로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k[\text{Phenol}]_0^{a-1} (1-X)^a [\text{O}_2]_0^b [\text{H}_2\text{O}]^c \quad (3)$$

초임계 물 산화 반응에서는 통상 물의 함량이 99% 이상으로 존재하기 때문에 초임계 물의 산화 반응이 진행되는 동안 물의 농도는 거

의 변화하지 않는 것으로 가정할 수 있다. 따라서, 식 (3)에서 $[\text{H}_2\text{O}]^c \approx [\text{H}_2\text{O}]_0^c$ 로 가정할 수 있다. 또한, 산화 반응에서 대부분 산소의 양은 의도적으로 과잉으로 공급하는 경우가 많아(>200%) 산소의 농도는 초기 농도로 간주할 수 있어 $[\text{O}_2]^b \approx [\text{O}_2]_0^b$ 로 표현할 수 있다. 따라서, 페놀과 산소의 소비율의 관계를 표현하는 양론적인 총괄 반응식을 기술하면 다음과 같다.



실험에서 반응이 진행되는 동안 물의 농도가 변화되지 않는 것으로 가정할 수 있어 식 (3)은 풀이 가능한 선형미분 방정식의 형태로 나타낼 수 있다.

$$f(X) = \int_0^X \frac{dX}{(1-X)^a} = k\tau [\text{Phenol}]_0^{a-1} [\text{O}_2]_0^b [\text{H}_2\text{O}]_0^c \quad (5)$$

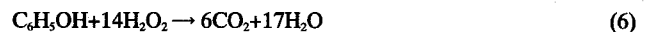
이 식은 페놀류의 초임계 산화 반응의 메커니즘을 검토하는데 기본적인 반응속도 식으로 사용할 수 있다[8]. 식 (5)에 의하면 페놀의 반응차수를 결정하기 위한 실험으로 등온 등압 조건에서 반응물의 초기농도를 상수로 가정할 수 있기 때문에 반응기내 체류시간에 대한 페놀의 전환율을 실험적으로 측정할 수 있다. 실험에서 얻은 체류시간에 대한 *f(X)*의 관계를 *a*에 대해 계속적으로 적분을 하면서 *f(X)*와 체류시간과의 관계가 선형성을 이루는 *a*의 값을 페놀의 반응차수로 결정할 수 있다. 또한 페놀의 반응차수가 결정되면 산소와 물의 농도에 대한 반응차수 *b*와 *c*를 각각의 농도변화에 대한 산화 실험을 통해서 결정할 수 있게 된다.

그리고 반응속도 상수 *k*를 결정하기 위해 등압상태에서 온도 변화에 대한 산화 반응 결과를 이용하여 Arrhenius 다이어그램을 얻어낼 수 있으며, 온도만의 함수로 표현된 속도 상수 $k = k_0 \exp(-E/RT)$ 에서 $\ln k$ 와 $1/T$ 의 선형관계를 이용하여 상수 *k*₀와 활성화 에너지 *E*_a를 결정할 수 있다.

3. 페놀 용액의 SCWO 실험

3-1. 시료

중류수를 초임계 용매로 사용하였으며, 페놀을 시험 용액의 용질로 설정하였다. 산화 반응에 필요한 산소원으로는 실험상 취급이 편리한 28% 과산화수소수를 사용하였다. 페놀 시험용액에 사용된 페놀은 1급 시약을 사용하였으며, 상온에서 고체로 존재하는 페놀을 정량하여 원하는 농도의 시험 폐수 용액을 제조하였다. 산화 반응시 완전 분해된다는 가정하에 페놀에 대한 과산화수소와의 양론비는 식 (4)와는 달리 다음과 같이 표현할 수 있다.



식 (6)으로부터 페놀 1몰을 산화 반응시키는데 14몰의 과산화수소가 필요한 것을 알 수 있으며, 양론비에 따라 실험에 요구되는 과잉산소량을 계산하였다.

3-2. 실험장치

SCWO 실험에 사용한 장치의 개략을 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치는 가압 장치, 온도 조절 장치 그리고 냉각 및 압력 조절 장치로 구성되어 있다. 모든 연결 부위에 사용된 튜브, 밸브 및 체크 밸브는 HIP사 제품으로 재질은 스테인레스 강(SS316)을 사용하였으며 한계 실험 온도 범위는 450 °C 이하로 제한하였다. 또한 초임계 상태를 만들기 위해 사용된 가압 장비는 Milton Roy사 이중소형펌프로 최대 가압력은 450 bar이며, 페놀용액과 산소포함 용액의 공급에 각각 이용하였다. 또, 실험장치의 전체 압력 조절은 TESCOM사의 후방압력조

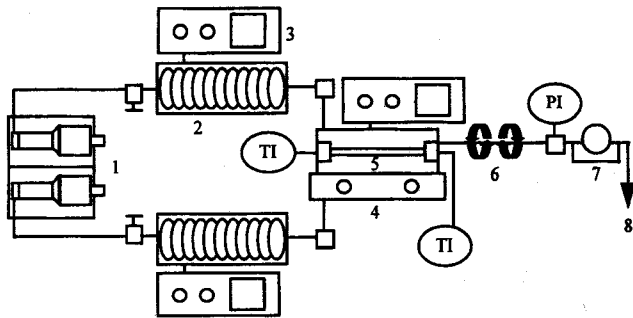


Fig. 1. Schematic reactor diagram of supercritical water oxidation.

1. Liquid pump
2. Preheater
3. Temperature controller
4. Furnace
5. Tubular reactor
6. Thermal exchanger
7. Backpressure regulator
8. Sampling part

절기(back pressure regulator)를 사용하여 조절하였다. 가열 장비로는 450 °C까지 가능한 열선을 사용하여 예열기 부분을 가열하였으며, 예열기 이후부터 반응기까지는 이중으로 석면을 감아 단열을 유지하였다. 실험의 핵심 부분인 반응기는 1,300 °C까지 가능한 가열로를 이용하여 원하는 실험 온도로 가열하였다. 이때 온도 조절기는 PID 제어기를 사용하였고, 실험에서 압력을 측정하기 위해 VALCOM사의 압력계를 사용하였다. 초임계 물 산화장치는 연속식 장치이며, 반응기 후방에 -20 °C까지 온도를 내릴 수 있는 냉각기를 설치하여 반응기로부터 유출되는 페놀의 산화 반응을 최대한 억제하도록 하였다. 반응기는 고온, 고압 및 재질 부식을 고려하여 2,000 bar까지 사용 가능한 HIP사의 관형반응기(외경 0.636 cm, 내부부피 1.187 cm³)를 사용하였다.

3-3. 실험

3-3-1. 실험조건

산화 반응의 조업 변수로 반응기내의 온도, 압력, 페놀 용액의 농도, 공급 유속에 반응기 체류 시간, 그리고 과잉 산소 분율 등을 선정하였다. 임의 실험 변수가 산화 반응에 미치는 상관 관계를 규명하기 위해서 다양한 조건에서 실험을 수행하였으며, 그 상세는 Table 1에 나타낸 바와 같다.

3-3-2. 실험방법

페놀 시험폐수 용액과 유속으로 전체 시스템에 공급하고, 후방압력조절기를 이용하여 전체 시스템을 일정 압력으로 유지하였다. 페놀 용액의 농도는 500 ppm이었고, 식 (6)으로부터 0, 300, 600, 800 %의 과잉산소량을 28 % 과산화수소액에서 계산하여 시스템에 공급하였다. 이때 압력 조절은 설정 압력에서 ± 2 bar에서 유지하였다. 이후 예열기와 반응기의 온도를 설정 온도까지 올린 후 충분한 시간동안 유지한 후 반응 시료를 채취하였다. 이때 온도 유동은 ± 1 °C 이내에서 유지하도록 하였다. 그리고 반응기로부터 유출되는 페놀의 여분의 반응을 중지시키기 위해서 냉각기를 이용하였다. 채취된 시료는 저온 상태를 계속 유지시키면서 신속하게 반응정도를 분석하였다.

3-3-3. 분석 방법

Table 1. Experimental conditions of supercritical water oxidation

Temperature(°C)	300, 320, 340, 360, 380, 400, 440
Pressure(bar)	180, 200, 220, 240, 260, 290
Phenol concentration(ppm)	500
Excess oxygen percentage(%)	0, 300, 600, 800
Pump flow rate(ml/min)	1-14

Table 2. HPLC conditions for analysis of phenol concentration

HPLC effluent(V/V)	Water : Methanol=50 : 50
UV detector wave length(nm)	254
Column	ChemcoPak LC column(chemcosorb 5-ODS-H)
Flow rate(ml/min)	1.0

페놀의 산화 반응정도는 HPLC(Milton Roy사 Consta-matrix 3100)를 이용하여 확인하였다. 표준 농도의 페놀 시험용액에 대한 HPLC 면적의 관계로부터 얻은 정량 곡선을 이용하여 실험에서 채취된 반응용액의 페놀농도를 계산하여 페놀의 전환율을 구하였다. HPLC에 이용된 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

페놀 농도에 대한 산화 반응의 차수 a 를 결정하기 위하여 일정한 온도, 압력에서 반응기내 체류시간 변화에 대한 페놀의 전환율을 측정하였다. 실험에 채택한 3가지의 조건으로는 380 °C-230 bar, 400 °C-260 bar, 및 440 °C-290 bar이었다. 이와 같은 실험결과로부터 먼저 식 (2)에 나타난 페놀 농도에 대한 반응차수 a 를 결정하였다. 식 (5)에서 $f(X)$ 와 체류시간과의 관계를 반응차수 a 에 대해 적분하여 계산된 결과를 각각 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2는 440 °C-290 bar의 온도, 압력에서 수행된 실험결과로서 300, 600, 800 %의 과잉산소량의 조건에 대해 $\ln[1/(1-X)]$ 와 체류시간 τ 가 모두 선형적인 관계를 나타내고 있다. 즉, 식 (5)를 다음과 같은 선형관계로 표현할 수 있다.

$$f(X) = \ln \left(\frac{1}{1-X} \right) = K\tau \quad (7)$$

또한, 500 ppm의 페놀 시험용액을 800 %의 과잉산소량에 대해서 380 °C-230 bar, 400 °C-260 bar 및 440 °C-290 bar의 온도 압력에서 수행된 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 모든 실험조건에 대해 선형적인 관계를 나타내고 있으며, 온도와 압력이 증가함에 따라 반응기내 체류시간에 대한 페놀의 전환율이 증가되는 경향을 나타내고 있다. 따라서, 모든 조건에서 수행된 산화반응에서 페놀의 반응차수 a 는 1

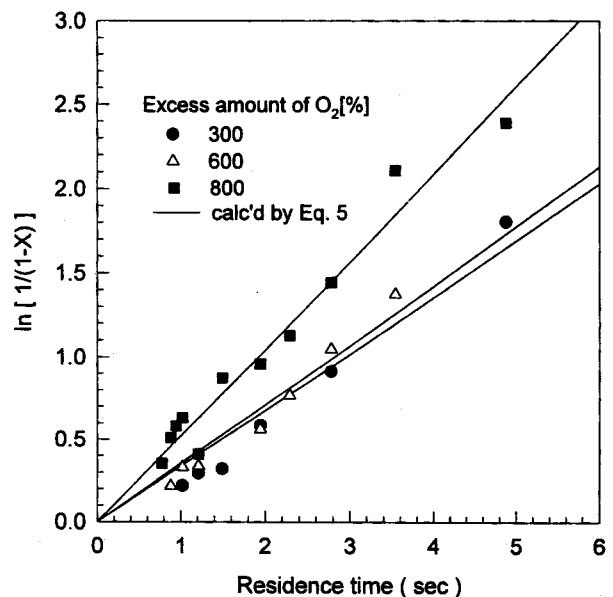


Fig. 2. Integral analysis of the order of oxidation reaction with respect to phenol concentration(440 °C, 290 bar, 500 ppm phenol).

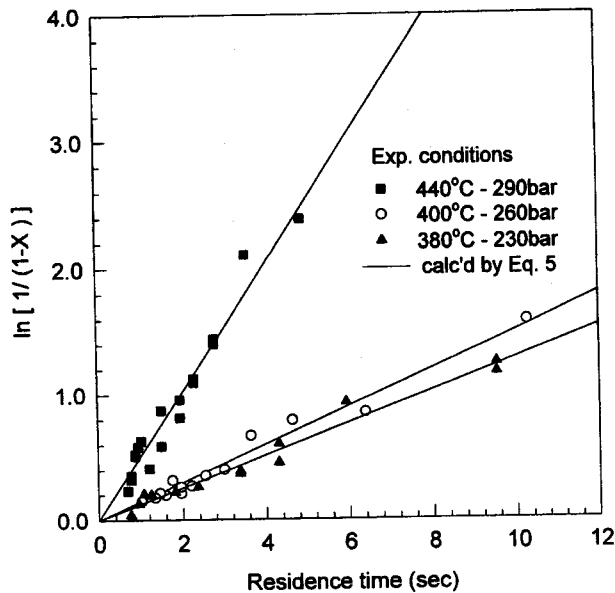


Fig. 3. Integral analysis of the order of phenol reaction at excess O_2 at 500 ppm phenol.

임을 확인할 수 있었다.

이상으로부터 페놀 농도에 대한 반응차수가 결정되면 식 (5)를 다음과 같은 선형관계식으로 나타낼 수 있다.

$$f(X) = \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k \tau [O_2]_0^b [H_2O]_0^c \quad (8)$$

식 (8)로부터 물의 농도는 일정하므로 산소 초기농도의 변화를 통해서 반응차수 b 를 결정하고자 하였다. 산소 농도에 대한 산화 반응의 차수를 결정하기 위해서 500 ppm의 페놀농도에 대해 과잉산소량을 각각 0, 300, 600, 800 %로 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다. 3가지의 온도, 압력조건(380 °C-230 bar, 400 °C-260 bar 및 440 °C-290 bar)에서 반응기내 체류시간에 대한 페놀의 전환율을 측정하였으며, 440 °C-290 bar의 조건에서 얻은 결과 예를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4

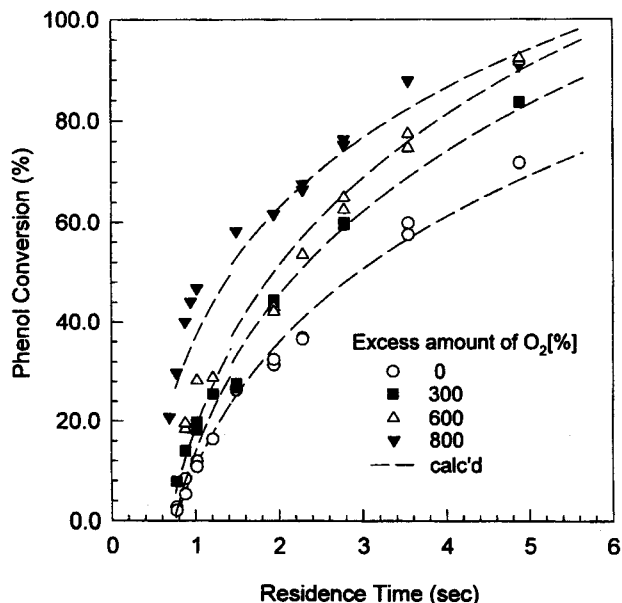


Fig. 4. Effect of oxygen concentrations on the conversion of phenol (440 °C, 290 bar, 500 ppm phenol).

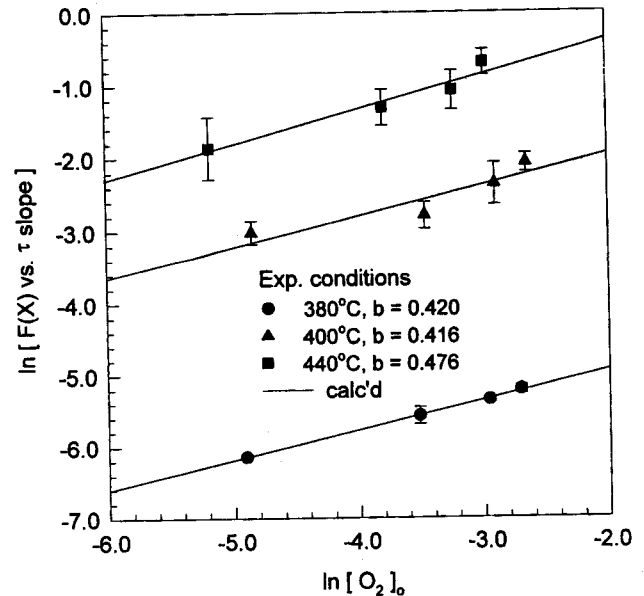


Fig. 5. Measured and calculated order of reaction with respect to O_2 concentration.

에서 일정 체류시간에 대하여 과잉산소량이 증가할수록 페놀의 전환율이 증가되고 있음을 확인할 수 있었다. 특히, 반응초기에 페놀의 전환율이 급격하게 증가되고 있는 것으로 나타났다. 예를 들면, 반응기내 체류시간 2.3초인 경우, 과잉산소량이 0%로부터 800 %까지 증가함에 따라 페놀의 전환율이 37 %로부터 67 %로 증가되고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고, 다른 온도, 압력조건에서도 이와 유사한 결과를 확인할 수 있었다. 식 (8)로부터 $\ln[f(X)/\tau]$ 와 $\ln[O_2]_0$ 의 선형관계에서 반응차수 b 를 결정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 각 온도 압력조건에 대하여 결정된 반응차수 b 는 0.420, 0.416 및 0.476로 확인되었고, 여기에서 0.437 ± 0.027 의 값을 결정하였다.

또한, 산화 반응매체의 99% 이상을 차지하고 있으면서 산화 반응의 중간 매체인 물의 농도에 대한 반응차수는 다음과 같이 결정하였다. 이미 결정된 페놀과 산소농도에 대한 반응차수 a, b 의 정보로부터 식 (5)를 이용하여 반응차수 c 를 결정할 수 있는 다음과 같은 선형관계식을 사용하였다.

$$G(X) = \frac{1}{\tau [O_2]_0^b} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k [H_2O]_0^c \quad (9)$$

반응상수 c 를 결정하기 위해 3가지의 등온조건(380, 400 및 440 °C)에서 500 ppm의 페놀농도와 800 %의 과잉산소량 하에서 산화 반응 실험을 수행하였다. 물의 농도를 변화시키면서 반응기내 체류시간에 대한 페놀의 전환율을 측정하였다. 이때 물의 농도는 등온 상태에서 각각의 압력변화(180, 200, 220, 240, 260 및 290 bar)에 대한 물의 밀도값을 통해서 얻을 수 있었다. 주어진 온도와 압력에서 물의 밀도는 반경험적 상태방정식으로부터 계산하였다[18]. 식 (9)의 $\ln[G(X)]$ 와 $\ln[H_2O]$ 의 선형관계로부터 물에 대한 반응차수 c 를 결정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 각 온도조건에 대하여 반응차수 c 는 0.584, 0.721 및 0.654로 확인되었고, 여기에서 0.653 ± 0.056 의 값으로 결정하였다.

페놀의 산화 반응기구를 결정하기 위하여 필요한 반응속도 상수 k 는 다음과 같은 실험으로부터 얻어내었다. 먼저 산화 반응 실험은 240 bar의 등압하에서 온도를 변화시키면서(300, 320, 340, 360, 380, 400 및 440 °C) 수행하였다. 500 ppm의 페놀 농도와 800 %의 과잉산소 하에서 반응기내 체류시간에 대한 페놀의 전환율을 측정하였다.

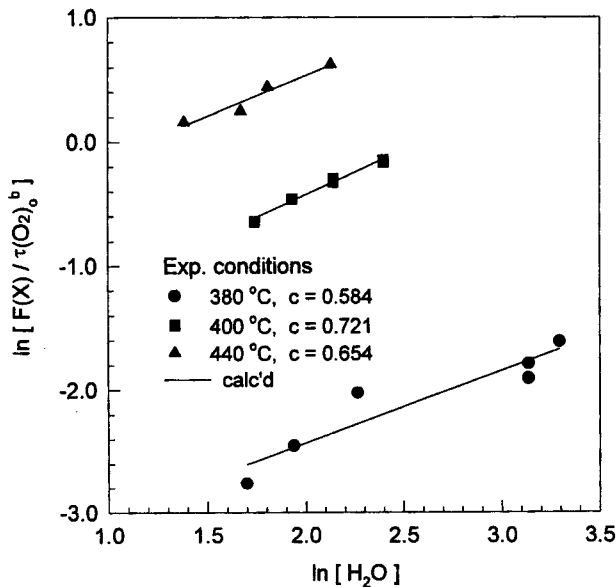


Fig. 6. Measured and calculated order of oxidation with respect to H_2O concentration.

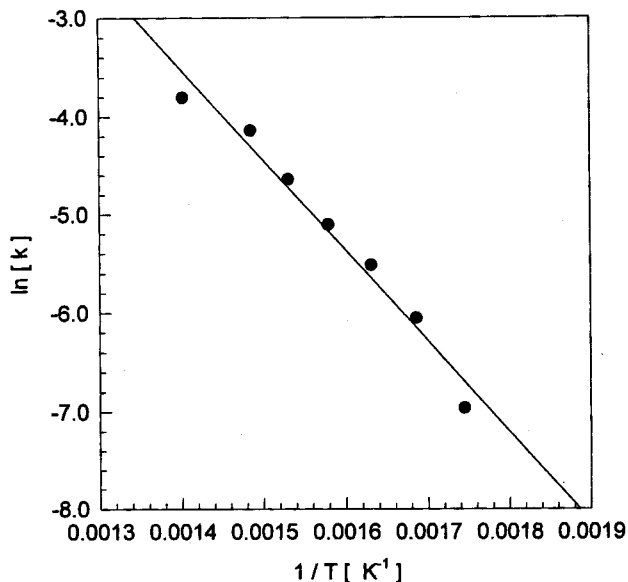


Fig. 7. Arrhenius plot for phenol oxidation in supercritical water at atmosphere.

온도의 함수로 표현되는 속도상수 k 는 $k_0 \exp(-E_a/RT)$ 으로 표현되며, 여기에서 k_0 와 E_a 를 결정하기 위해 $\ln[k]$ 와 $1/T$ 에 대한 Arrhenius 도식 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 기울기와 절편으로부터 결정된 k_0 는 $11896.5M^{-(b+c)}/s$, 그리고, 활성화에너지 E_a 는 18.31 kcal/mol 인 것으로 나타났다.

5. 결 론

임의로 선정된 페놀 시험폐수를 대상으로 초임계 물의 상태하에서 유기물(페놀)의 산화 반응에 미치는 온도, 압력, 페놀 농도, 과잉 산소 농도 그리고 반응기 체류 시간의 영향을 정량적으로 조사하였다. 다양한 온도 압력 조건($300\text{--}440^\circ\text{C}$, $180\text{--}290 \text{ bar}$)에서 페놀, 산소 및 물의 농도에 대한 반응 차수 a , b , c 와 반응속도 상수 k 의 k_0 와 E_a 를 결정하였다. 본 실험에서 결정된 각 조건에서의 반응 차수 및 속도

Table 3. Values of reaction-order and Arrhenius parameter

T: $300\text{--}440^\circ\text{C}$, P: $180\text{--}290 \text{ bar}$	
a	1
b	0.437 ± 0.027
c	0.653 ± 0.056
$k_0(M^{-(b+c)}/s)$	11896.5
$E_a(\text{Kcal/mol})$	18.31

상수에 대한 결과는 Table 3에 요약한 바와 같다. 페놀 초임계물 산화 반응의 속도 상수에 대한 계산된 활성화에너지는 약 18.31 kcal/mol 이었다.

사용기호

- a : reaction order for phenol
- b : reaction order for oxygen
- c : reaction order for water
- C_0 : initial concentration of phenol [mol/L]
- E_a : activation energy [kcal/mol]
- k : global reaction rate constant
- k_0 : Arrhenius pre-exponential factor
- k' : rate constant defined as $k[O_2]_0^b [H_2O]_0^c$
- M : moles per liter
- P : system pressure [atm]
- P_c : critical pressure [atm]
- R : rate of reaction for phenol
- T : system temperature [$^\circ\text{C}$]
- T_b : normal boiling temperature [$^\circ\text{C}$]
- T_c : critical temperature [$^\circ\text{C}$]
- T_m : melting temperature [$^\circ\text{C}$]
- X : conversion of phenol

그리스 문자

- τ : reactor residence time [sec]

참고문헌

- 유기풍, 노민정, 정승남, 최기혁, 한주희, 장길상: 화학공업과 기술, **14**(3), 263(1996).
- 유기풍, 노민정, 정승남, 최기혁, 한주희, 장길상: 화학공업과 기술, **14**(4), 379(1996).
- Show, R. W., Brill, T. B., Clifford, A. A., Eckert, C. A. and Franck, E. U.: *C & EN, December*, **23**, 25(1991).
- Pray, H. A., Schweickert, C. E. and Minnich, B. H.: *Ind. & Eng. Chem.*, **44**(5), 1146(1952).
- Townsend, S. H., Abraham, M. A., Huppert, G. L., Klein, M. T. and Paspek, S. C.: *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **27**(1), 143(1988).
- Caruana, C. M.: *Chem. Eng. Progr.*, **April**, 10(1995).
- Thornton, T. D. and Savage, P. E.: *J. Supercrit. Fluids*, **3**(4), 240 (1990).
- Thornton, T. D. and Savage, P. E.: *AIChE J.*, **38**(3), 321(1992).
- Thornton, T. D. and Savage, P. E.: *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **31** (11), 2451(1992).
- Li, R., Thornton, T. D. and Savage, P. E.: *Environ. Sci. Technol.*, **26**(12), 2388(1992).

11. Meyer, J. C., Marrone, P. A. and Tester, J. W.: *AIChE J.*, **41**(9), 2108(1995).
12. Yang, H. H. and Eckert, C. A.: *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **27**(11), 2009(1988).
13. Jin, L., Ding, Z. and Abraham, M. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**(9-11), 2659(1992).
14. Killilea, W. R., Swallow, K. C. and Hong, G. T.: *J. Supercrit. Fluids*, **5**(1), 72(1992).
15. Lee, D. S. and Gloyna, E. F.: *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1587(1992).
16. Lee, D. S. and Gloyna, E. F.: *J. Supercrit. Fluids*, **3**(4), 249(1990).
17. 이동수, 박계성, 남영우: *화학공학*, **35**(2), 231(1997).
18. Harr, L., Gallagher, J. S. and Kell, G. S.: "NBS/NRC Steam Tables", McGraw-Hill Book Co., USA(1984).