

초임계수 산화조건에서 Dihydrobenzenes의 분해에 미치는 NaOH의 첨가효과

이근희* · 김종국

*부산광역시청 환경정책과

전북대학교 환경공학과

(2002년 4월 19일 접수, 2002년 8월 20일 채택)

Effects of the Addition of NaOH on the Decomposition of Dihydrobenzenes under Supercritical Water Oxidation Conditions

Geun-Hee Lee* and Jong-Guk Kim

**Environmental Policy Division, Busan Metropolitan City Hall, Pusan 611-080, Korea*

Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

(Received 19 April 2002; accepted 20 August 2002)

요 약

초임계수와 초임계수산화법에서 catechol과 hydroquinone의 분해에 미치는 NaOH 첨가효과에 대하여 검토하였다. 초임계수 및 초임계수산화법에서 NaOH를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 4가지 조건에서 실험을 수행한 결과 NaOH 첨가는 catechol과 hydroquinone의 분해를 촉진시키는 것으로 나타났다. GC/MS 분석결과 catechol과 hydroquinone의 초임계수산화로부터 많은 중간생성물이 확인되었다. 특히 많은 양의 1,4-benzoquinone이 hydroquinone의 초임계수산화로부터 검출되었다. 1,4-Benzoquinone은 hydroquinone의 산화 후 CO₂까지 진행하는 것을 방해하는 억제자로 알려진 물질이다. Catechol과 hydroquinone의 초임계수산화에서 NaOH 첨가는 1,4-benzoquinone을 포함한 다양한 중간생성물의 분해를 촉진시켰으며 NaOH 첨가는 초임계수 및 초임계수산화법에서 CO₂과 CH₄의 생성량을 증가시켰다. 이러한 결과는 catechol과 hydroquinone의 초임계수산화에서 NaOH가 반응에 상당한 영향을 미치는 것으로써 보다 실용적인 초임계수산화공정의 반응기 설계나 최적 운전 조건의 선정을 위해서는 NaOH 첨가효과를 고려하는 것이 필요한 것으로 판단되었다.

Abstract – The aim of this study is to compare the effects of NaOH addition in the decomposition of dihydrobenzenes(catechol and hydroquinone) using supercritical water(SCW) and supercritical water oxidation(SCWO) conditions. Experiments were performed using four sets of conditions, which were in the presence and absence of NaOH in both SCW and SCWO conditions. Under the experimental conditions, the addition of NaOH accelerated the decomposition of catechol and hydroquinone in both the conditions. Several intermediates were identified by performing GC/MS analysis from SCWO of catechol and hydroquinone, and in particular, a large quantity of 1,4-benzoquinone were detected from SCWO of hydroquinone, which is known as an probable inhibitor to hinder the production of CO₂ after hydroquinone oxidation. The addition of NaOH to catechol and hydroquinone oxidation reduced the generation of these intermediates including 1,4-benzoquinone, however the effects of the NaOH addition in SCW were the similar as compare to those of SCWO. Further, the addition of NaOH increased the production of CO₂ and CH₄ in both the conditions. These results revealed that the effects of NaOH on the decomposition of catechol and hydroquinone using SCWO are not negligible. Therefore, its effects on the decomposition of other organic compounds under SCWO conditions should be estimated for determining optimized operating conditions and reactor designs.

Key words: SCWO, NaOH, Catechol, Hydroquinone

1. 서 론

소각은 고농도 유기화합물을 처리하는데 가장 일반적으로 이용되고 있는 방법이다. 소각은 다른 열처리 방법과는 달리 반응속도가 빠르고,

짧은 시간에 많은 양을 처리할 수 있으며 반응이 발열반응으로 그다지 보조연료가 필요 없는 장점이 있다. 그러나 소각의 경우 비의도적으로 각종 대기오염물질을 발생시키며 특히 인체에 해로운 것으로 알려진 다 이옥신류의 발생은 소각시설 부지선정을 더욱 어렵게 하며 대기오염 방지시설 설치에 더욱 많은 비용을 소요하게 만든다. 또한 소각 처리시 물이 많이 함유된 액체 유기화합물은 발열량이 적어 보조연료가 필요하게 되고 이 경우 운전비용은 더욱 증가하게 된다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hotlgh@hotmail.com

2. 실험

이러한 소각시 발생하는 여러 문제점을 해결하기 위한 한 방법으로 초임계수산화법(SCWO)이 주목받고 있다. 초임계수산화법은 유기물질과 산소를 초임계수(SCW, 온도 374 °C 이상, 압력 22.1 MPa 이상)중에 용해시켜 유기물을 이산화탄소와 물로 분해하는 방법이다[1, 2]. 이러한 처리방법은 기본적으로는 습식산화법과 유사하나 물의 임계점보다 낮은 반응조건(온도 50-325 °C, 압력 2-20 MPa)에서 유기물을 분해하는 종래의 습식산화법과 비교하면 유기물의 분해율이 높고 반응속도가 매우 빠른 장점이 있다[3, 4]. 반면에 반응기의 부식문제 및 염에 의한 반응기의 폐쇄 등이 심각한 문제로 지적되고 있다[5].

초임계수산화법과 관련된 최근의 연구경향은 반응 후 생성된 물질의 확인과 반응경로, 총괄반응속도, 산화기작, 반응촉진을 위한 촉매연구 등에 집중되고 있다[6]. 그러나 전형적인 초임계수산화공정에서는 반응물, 공기, 물과 함께 반응 중에 생기는 산의 중화를 위해 NaOH를 첨가하여 반응을 시키고 있지만 이전에 행해진 많은 연구들은 NaOH 첨가 없이 연구가 진행되어 실제 초임계수산화법의 반응조건과는 매우 다르다. 산의 중화를 위해 첨가하는 NaOH는 산의 중화 이외에 유기물 분해반응에도 직·간접적으로 영향을 미칠 것이다. 이와 같이 NaOH의 영향이 있을 경우 반응기 설계는 물론 최적 운전조건을 선정할 때에도 이에 대한 영향을 무시할 수 없다.

페놀은 초임계수산화법 연구에서 이용되는 대표적인 반응 물질이다[7-10]. 페놀은 치환기 페놀화합물이 초임계수산화 과정에서 페놀을 거쳐 분해되며 운전조건에 따라 비의도적으로 퓨란, 다이옥신 같은 많은 이량체를 생성하는 전구물질로 알려져 있기 때문이다[7]. 따라서 페놀이 원활하게 처리될 경우 다이옥신과 퓨란 등 이량체 생성이 억제될 것으로 기대되어 다른 어떤 화합물보다 초임계수산화법에서 많은 연구가 행해졌고, 특히 반응 후 생성되는 물질과 분해기작에 대해서는 비교적 잘 알려져 있다[9].

본 연구에서는 페놀의 초임계수산화법에서 중간 생성물로 검출된 dihydrobenzenes인 catechol과 hydroquinone을 반응물로서 이용하였으며 특히 hydroquinone은 페놀을 CO₂까지 완전 산화시키는데 방해작용을 하는 것으로 알려져 있다[11]. 한편 저자들은 이전의 연구에서 페놀의 초임계수산화법에서 NaOH 첨가로 인해 매우 빠른 속도로 페놀이 분해되고 이량체의 생성도 억제되는 결과를 얻었다[12]. 본 연구에서는 이러한 결과를 바탕으로 NaOH 첨가가 페놀의 분해를 촉진시키는 반응에 대해서 심도 있는 검토를 수행하고 동시에 NaOH 첨가가 초임계수산화법에서 catechol과 hydroquinone에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다. 또한, 산화제 첨가에 의한 초임계수산화법에서의 NaOH 첨가효과와 비교해 산화제를 첨가하지 않은 초임계수 중에서 NaOH의 효과에 대하여도 함께 조사하였다.

실험은 연속식 관형반응기를 사용하였으며 개략적인 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 시료는 3개의 HPLC 고압펌프(NP-CX-50: 일본정밀화학(주))를 이용하여 예열부를 통해 반응기로 이송시켰다. 예열부는 SUS316-스테인레스 파이프를 외경 1/16인치(내경 1.0 mm), 길이 4 m이며 반응기는 예열부와 동일한 스테인레스 파이프를 길이 35 cm이다. 반응기 가열에는 질산칼륨, 아질산나트륨 및 질산나트륨을 중량비 6.5:1로 첨가한 염용액을 이용하였다. 염용액은 미리 전기로를 이용하여 가열해 반응온도까지 승온시킨 후 반응기를 넣었다. 체류시간을 조절하기 위하여 유량을 출구부 기준으로 분당 4 mL에서 16 mL까지 변동시켰고, 반응기를 통과한 시료는 열교환기를 통하여 급속히 냉각되도록 하였다. 압력조절은 고압조절밸브(Tescom26-1762)를 이용하였다.

실험은 초임계수 및 초임계수산화법에서 NaOH의 첨가효과를 알기 위해 NaOH와 산화제로 H₂O₂의 첨가유무를 조합한 4가지 반응조건에서 수행하였다. 즉, 조건 1(SCW)과 조건 3(SCW+NaOH)은 초임계수 중에서 NaOH 영향을 검토하기 위한 것이고, 조건 2(SCWO)와 조건 4(SCWO+NaOH)는 H₂O₂의 산화제를 첨가한 초임계수산화 조건에서 NaOH 영향을 파악하기 위한 것이다.

운전은 온도 440 °C(±2 °C), 압력 26 MPa(±0.2 MPa)에서 수행하였다. 이러한 조건에서 반응기에서의 체류시간은 0.13초에서 0.51초, 예열기에서는 2.89초에서 11.58초였고 4가지 실험조건에서 전체 체류시간은 동일하였다. Catechol과 hydroquinone의 초기농도는 각각 5.32×10⁻³ mol/L이고 초기 H₂O₂ 농도는 catechol과 hydroquinone을 CO₂까지 화학양론적으로 완전산화시킬 수 있는 산소량의 6배로 설정하였다. 초기 NaOH농도는 catechol과 hydroquinone의 몰농도에 6배로 설정하였다.

시료는 탈 이온화된 물에 수 시간 헬륨가스(순도 99.995% 이상)를 불어넣어 수증의 용존산소를 제거한 물을 이용하여 catechol(Wako Chemical Co., min. 99.0%), hydroquinone(Wako Chemical Co., min. 99.0%), H₂O₂(Mitsubishi Chemical Co., 31.0%) 및 NaOH(Kishida Chemical Co., min. 96.0%) 수용액을 각각 준비하였다. 이때 수증의 용존산소는 0.5 mg/L 이하였으며 실험 중에도 공기 중의 산소가 수용액으로 녹아 들어가지 않도록 헬륨가스를 계속하여 불어넣었다. 시료는 고압펌프를 이용하여 반응기로 보내졌고 반응기와 냉각관 및 압력 조절밸브를 통과한 후 액체와 기체로 분리하여 회수되도록 하였다.

반응 후 회수된 액체시료 일부는 황산수용액으로 pH를 약 2정도로 조절하여 고속액체 크로마토그래피(HPLC, HP-1100 series, Nova-Pack C18, 3.9×150 mm Column)로 측정하여 catechol과 hydroquinone의 분해율을 구하였다. 또한 반응 후 중간생성물은 GC/MS(HP 6890 series GC system 및 HP 5973 Mass Selective Detector, HP-5 30 m×0.25 mm

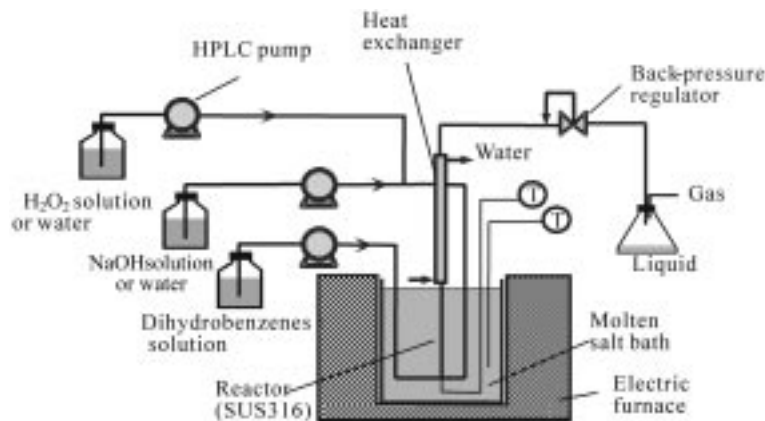


Fig. 1. Experimental apparatus.

×0.25 μm Film Thickness Column)를 이용하여 조사하였고 GC/MS 분석을 위해 pH를 약 2정도로 조정한 시료 5 ml를 디클로로메탄(5 ml)으로 2회 추출한 후 1 ml까지 농축하여 분석시료로 사용하였다. 또한 반응 전후의 액체시료에 대하여 TOC(Shimadzu TOC-500)분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응 전후 시료의 색의 변화

각각의 조건에서 catechol과 hydroquinone의 반응여부는 반응 전후 시료의 색깔변화로 간단히 추정할 수 있었다. Catechol과 hydroquinone 수용액 및 각 조건에서 반응 전 혼합된 시료의 색은 투명하였으나 반응 후에는 조건에 따라 시료의 색이 변하였다. 조건 1(SCW)의 경우 catechol과 hydroquinone의 반응 후 시료는 색의 변화가 없이 투명하여 그다지 반응이 일어나지 않고 분해율도 낮을 것으로 추정되었다. 그러나 조건 2(SCWO), 조건 3(SCW+NaOH) 및 조건 4(SCWO+NaOH)의 경우에는 반응 후 색의 변화가 수반되었다. 조건 2(SCWO)의 경우 반응 후 catechol과 hydroquinone 수용액은 갈색에서 체류시간이 길어짐에 따라 점점 투명하게 변하였다. 조건 3(SCW+NaOH)의 경우 catechol은 짙은 적갈색으로 변한 후 체류시간이 길어져도 그다지 색의 변화 없이 짙은 적갈색을 유지한 반면 hydroquinone은 짙은 갈색에서 체류시간이 길어짐에 따라 점점 투명하게 변하였다. 조건 4(SCWO+NaOH)의 경우 catechol과 hydroquinone 수용액의 색의 변화는 전체적으로 조건 2와 유사한 경향을 보였으나 보다 투명하게 변하였다. 이러한 시료의 색의 변화로부터 조건 2(SCWO), 조건 3(SCW+NaOH) 및 조건 4(SCWO+NaOH)의 경우에는 반응이 활발히 일어난 것으로 추정되었다.

3-2. Catechol과 Hydroquinone의 분해율

4가지 반응조건에서 얻어진 catechol의 분해율을 Fig. 2에 나타냈다. 조건 1(SCW)의 분해율은 체류시간 0.51초에서 10%미만의 분해율을 나타내었으나 NaOH 혹은 H_2O_2 가 첨가된 경우에 catechol의 분해율은 급속히 증가하였다. 특히 H_2O_2 와 NaOH를 함께 첨가한 조건 4의 경우 0.13 초에서 분해율이 거의 100%에 도달하였다. 이러한 결과는 초임계수산화법에서 NaOH 첨가효과를 무시할 수 없는 것임을 명확히 보여주고 있다. 또한 조건 2(SCW+NaOH)에서 나타난 바와 같이 NaOH 첨가만으로도 catechol의 분해가 촉진되는 것을 알 수 있다.

한편 hydroquinone은 상온에서 물에 용해되면 일부는 1,4-benzoquinone으로 변하기 때문에 hydroquinone이 1,4-benzoquinone으로 변하는 것을

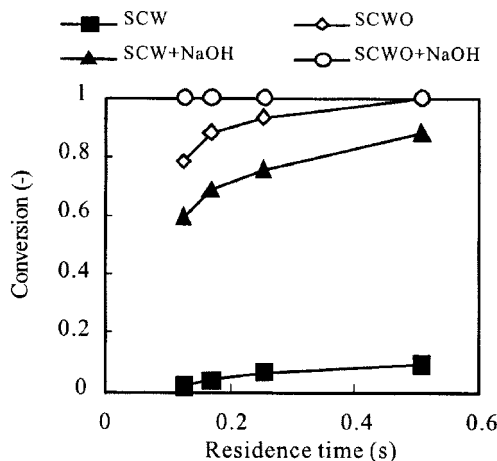


Fig. 2. Conversions of catechol under four conditions.

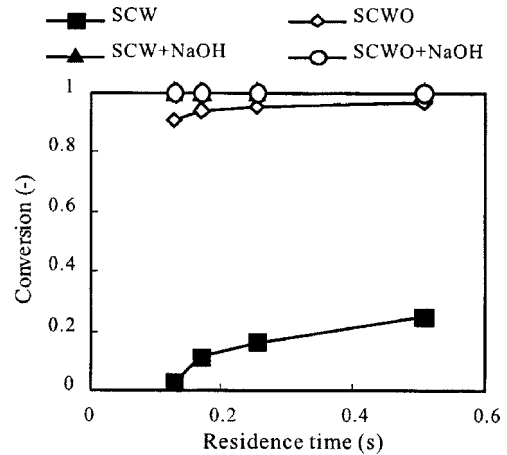


Fig. 3. Conversions of hydroquinone under four conditions.

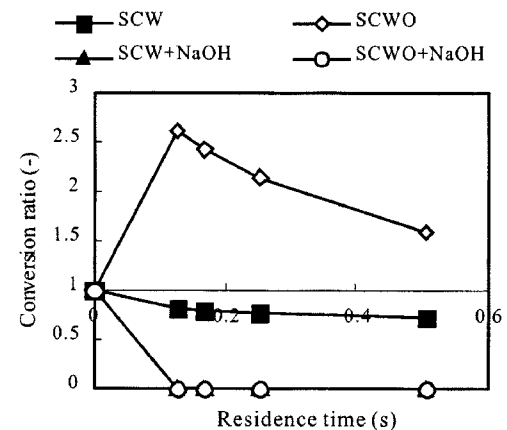


Fig. 4. Conversion ratio of 1,4-benzoquinone under four conditions.

고려하여 hydroquinone의 분해율은 1,4-benzoquinone으로 변한 것을 제외한 반응 전의 hydroquinone의 농도를 기준으로 계산하였다. 또한 반응 전에 1,4-benzoquinone으로 변화된 양을 기준으로 반응 후 이의 상대적인 양을 비교하였다. 4가지 반응조건에서 얻어진 hydroquinone의 분해율을 Fig. 3에, 1,4-benzoquinone의 상대적인 변화량을 Fig. 4에 나타냈다.

조건 1(SCW)에서 hydroquinone의 분해율은 체류시간 0.51초에 25% 정도였으나 NaOH 혹은 H_2O_2 를 첨가함에 따라 분해율은 급속히 증가하였다. 또한, catechol의 분해율과는 달리 hydroquinone은 초임계수에서 NaOH첨가만으로도 0.13초에 분해율이 거의 100%에 도달했다. 한편 상온에서 hydroquinone 용존으로부터 생성된 1,4-benzoquinone은 NaOH가 첨가된 조건 3(SCW+NaOH)과 조건 4(SCWO+NaOH)에서 매우 빠르게 분해되어 0.13초에 거의 100%에 도달하였다. 또한 조건 1(SCW)에서는 체류시간이 증가함에 따라 상대적인 양이 반응 전보다 줄어드는 경향을 보였으나 조건 2(SCWO)에서는 0.13초에 초기 1,4-benzoquinone의 양보다 2.5배 정도 증가하다가 체류시간이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타냈다. 이처럼 조건 2(SCWO)의 hydroquinone의 산화반응으로부터 1,4-benzoquinone이 생성되는 것을 알 수 있었고 조건 3(SCW+NaOH)과 조건 4(SCWO+NaOH)로부터 NaOH 첨가가 hydroquinone은 물론 1,4-benzoquinone도 매우 빠르게 분해를 촉진시키는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 페놀의 초임계수산화에서도 매우 중요하다. 그 이유는 초임계수에서 페놀이 산화할 때 catechol 및 hydroquinone을 거쳐 CO_2 까지 분해되는 것으로 알려져 있는데 이때

NaOH 첨가가 없는 경우 페놀 산화로부터 생성된 hydroquinone가 산화 반응 과정에서 1,4-benzoquinone을 만들어 CO_2 까지 반응이 진행되는 것을 억제하는 것으로 알려져 있기 때문이다[11]. 그러나 NaOH가 첨가 되면 hydroquinone과 1,4-benzoquinone 분해를 촉진시키므로 페놀의 초임계수산화에서도 NaOH 첨가로 페놀 분해가 촉진되는 결과를 예측할 수 있었으며 또한 기존 연구를 통하여 이러한 결과를 확인할 수 있다[12].

한편, Thammanayakatip 등[11]이 수행한 연구결과에서는 초임계수 조건(420°C , 24.5 MPa , 체류시간 25초)에서 hydroquinone 분해율은 1.5% 이하였으나 본 실험조건(SCW)에서 얻은 hydroquinone 분해율은 0.51 초에 약 25%로 매우 높은 결과가 얻어졌다. 이러한 차이는 실험을 수행한 반응온도와 가열 방법의 차이에 의한 것으로 추정되었다. 즉, 본

실험에서는 반응기를 가열하기 위해 염용액조를 사용하여 440°C 에서 실험을 행한 반면, Thammanayakatip 등은 염용액조보다 열전달율이 낮은 모래유동조를 이용하였고, 반응온도도 420°C 였다.

3.3. 반응 후 중간생성물

3.3-1. Catechol의 중간생성물

중간생성물의 확인은 반응 후 어떤 종류의 유해한 물질이 생성되는지, 또 어떤 반응경로로 진행되는지를 추정하는데 있어 매우 중요하다. Catechol에 대한 4가지 분해반응 조건에서 얻어진 대표적인 크로마토그램을 중간생성물과 함께 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 중간생성물은 GC/MS 검색기능을 통하여 화합물의 일치율이 85%이상인 것을 나타낸 것이다.

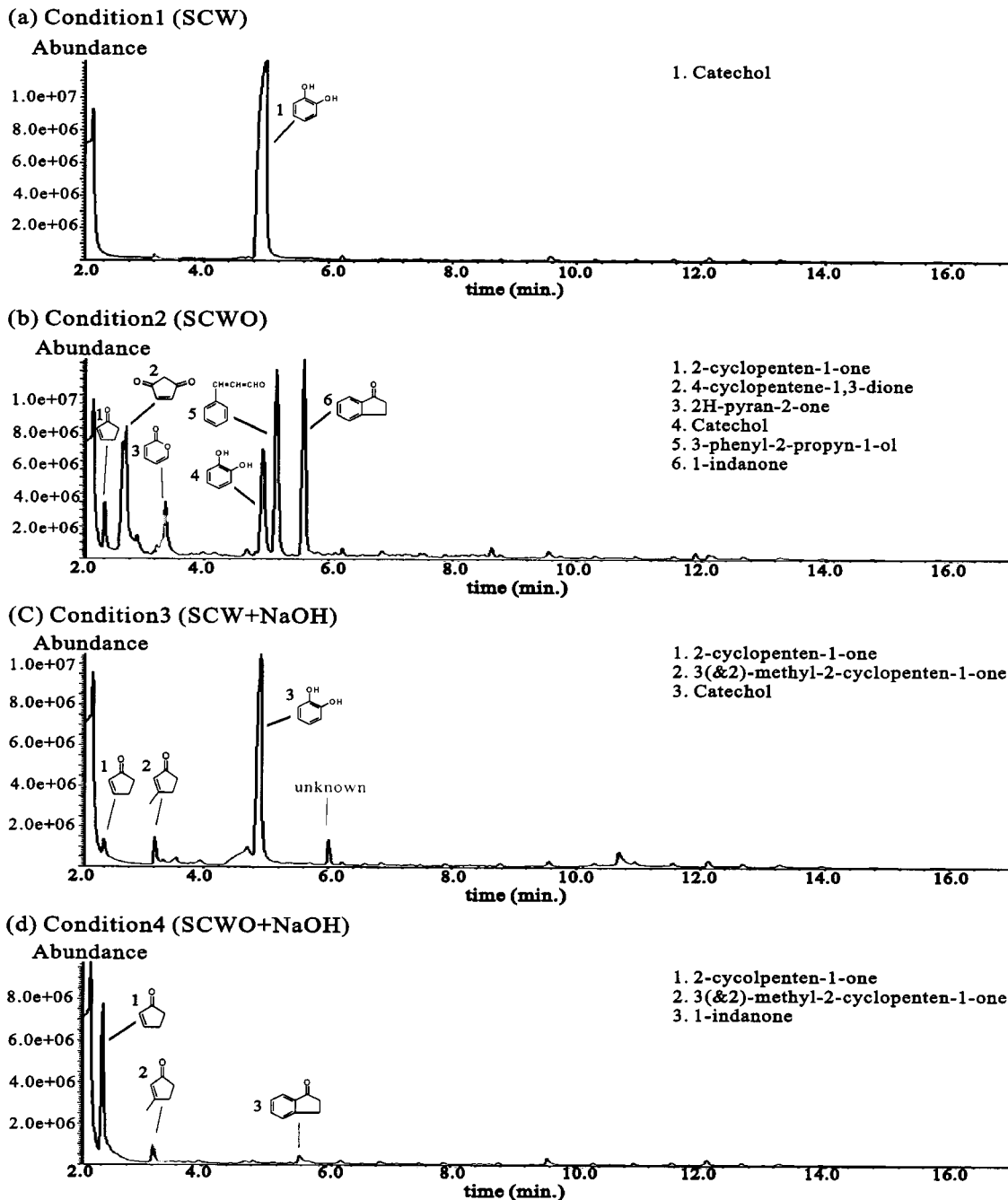


Fig. 5. Total ion chromatogram of catechol decomposition products at 440°C , 26 MPa , $5.32 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ catechol, 600% oxygen of the precise stoichiometric amount, 600% NaOH of the molar concentration of catechol and 0.17 s residence time under four conditions.

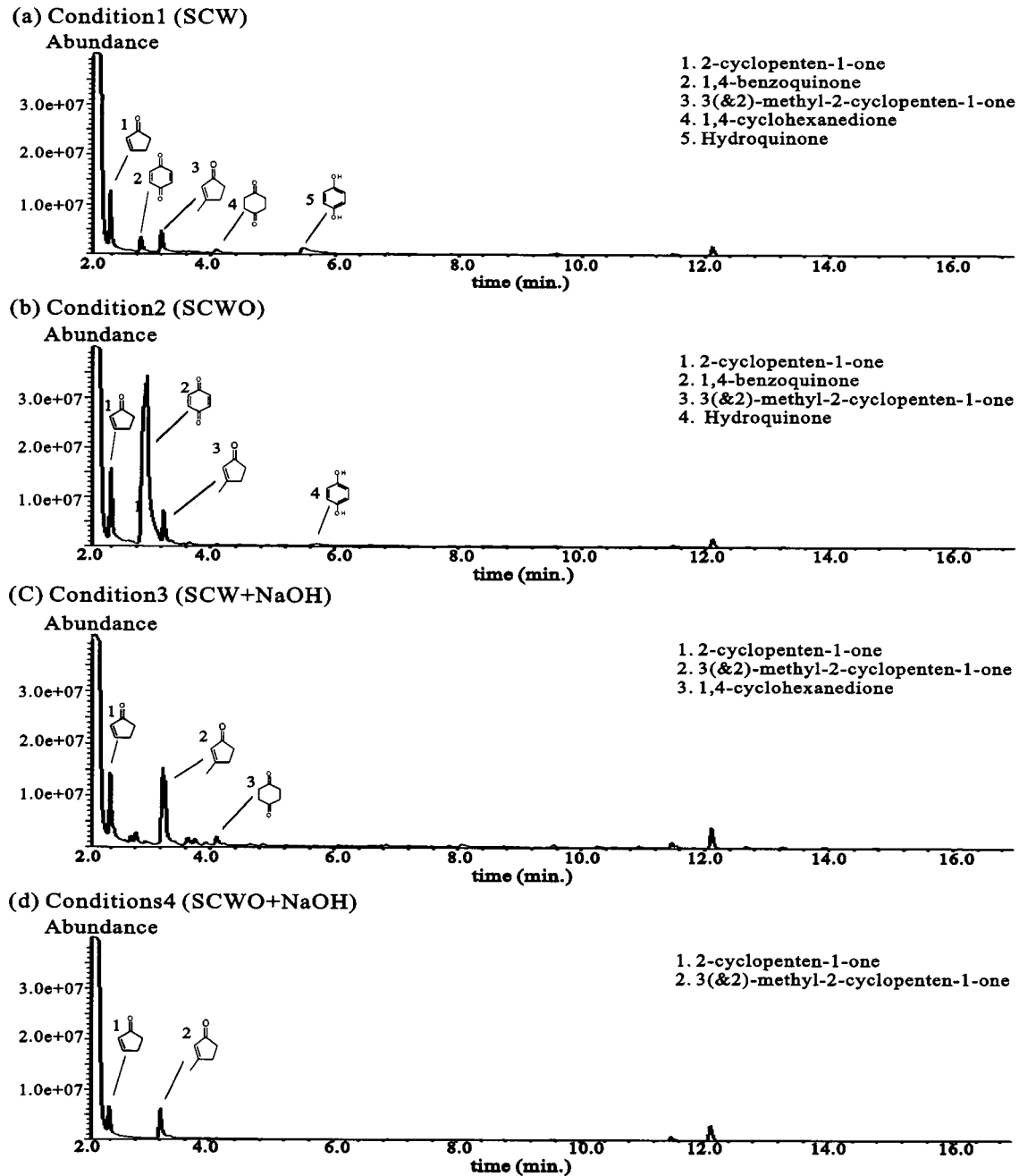


Fig. 6. Total ion chromatogram of hydroquinone decomposition products at 440 °C, 26 MPa, 5.32×10^{-3} mol/L hydroquinone, 600% oxygen of the precise stoichiometric amount, 600% NaOH of the molar concentration of hydroquinone and 0.17 s residence time under four conditions.

조건 1(SCW)에서는 중간생성물이 검출되지 않았으나 조건 2(SCWO)에서는 많은 중간생성물이 검출되었다. 주요 생성물로서는 2-cyclopenten-1-one, 4-cyclopenten-1,3-dione, 2H-pyran-2-one, 3-phenyl-2-propyn-1-ol 및 1-indanone 등이다, 이들 중간생성물 중 4-cyclopenten-1,3-dione와 1-indanone은 폐놀의 초임계수 산화과정에서도 검출되었다[7]. 이러한 결과로부터 폐놀의 분해과정에서 일부는 catechol을 거쳐 분해가 진행됨을 추정할 수 있다. 조건 3(SCW+NaOH)에서는 2-cyclopenten-1-one과 3(&2)-methyl-2-cyclopenten-1-one가 검출되었고, 체류시간 약 6분에서 확인되지 않은 미지의 피크가 검출되었다. 3(&2)-methyl-2-cyclopenten-1-one는 체류시간이 폐놀과 동일하였고, GC/MS 검색에 의해서도 구분이 어려웠으나 여기서는 전부 3(&2)-methyl-2-cyclopenten-1-one로 표시

하였다. 조건 4(SCWO+NaOH)에서는 2-cyclopenten-1-one, 3(&2)-methyl-2-cyclopenten-1-one 및 1-indanone가 중간생성물로 검출되었고 catechol은 검출되지 않았다. 또한, 2-cyclopenten-1-one는 조건 2(SCWO)와 조건 3(SCW+NaOH)에서 동시에 검출되었고 검출량도 많아 catechol의 분해과정에서 상당히 많은 양이 2-cyclopenten-1-one을 거쳐 분해가 진행됨을 알 수 있었다. 1-indanone은 조건 2(SCWO)와 조건 4(SCWO+NaOH)에서 동시에 검출된 것으로부터 catechol의 산화반응으로부터 생성된 물질임을 추정할 수 있었고 반면에 3(&2)-methyl-2-cyclopenten-1-one은 조건 3(SCW+NaOH)과 조건 4(SCWO+NaOH)에서 검출된 것으로부터 NaOH 첨가에 의해 생성된 물질임을 추정할 수 있었다.

Fig. 2의 분해율과 GC/MS로 확인한 중간생성물과를 비교해 보면 분

해율은 조건 2(SCWO)의 초임계산화법에서 보다 높지만 많은 중간생성물이 생긴 것을 알 수 있다. 이처럼 벤젠고리를 가진 중간생성물의 발생은 CO_2 까지 완전분해시키는데 상당히 방해작용을 할 것이다. 반면 조건 3(SCW+NaOH)의 초임계수 중에 NaOH를 첨가한 경우에는 분해율은 낮으나 벤젠고리를 가진 중간생성물은 거의 없음을 알 수 있고 또한 생성물의 종류도 단순한 것으로 나타났다. 이러한 중간생성물의 차이는 산화반응의 경우 주로 라디칼 반응에 의해 진행되므로 반응이 복잡하여 다양한 중간생성물을 만들어 내는데 비해 NaOH를 첨가한 경우에는 해리된 Na^+ 이온과 OH^- 이온이 반응에 크게 영향을 미치므로 이들에 의해 일어나는 이온성 반응은 일정한 방향으로 진행되므로 생성물의 종류도 단순함을 추정할 수 있다. 산화제와 NaOH를 함께 첨가한 조건 4(SCWO+NaOH)의 경우 catechol 분해도 촉진되는 한편 생성된 중간생성물의 종류도 단순하였다. 이상의 결과는 초임계수 산화처리에 있어 NaOH 첨가가 매우 유용하며 또한 이러한 효과는 결코 무시될 수 없는 것임을 보여주는 것이다.

3-3-2. Hydroquinone의 중간생성물

페놀의 초임계수 산화과정에서 hydroquinone은 중간생성물로 생성되고 또 이것이 산화되면서 1,4-benzoquinone을 생성시키기 때문에 페놀이 CO_2 까지 완전산화하는데 지해받는 것으로 알려져 있어 NaOH 첨가가 이들에 어떤 영향을 미치는지를 파악하는 것은 매우 중요하다. Fig. 6에 4가지 반응조건에서 얻어진 hydroquinone의 대표적인 크로마토그램을 중간생성물과 함께 나타내었다. GC/MS 분석결과 Fig. 3의 hydroquinone 분해율로부터 조건 1(SCW)과 조건 2(SCWO)에서 분해되지 않은 hydroquinone이 상당히 존재하는 것으로 추정되었으나 hydroquinone으로 확인된 피크의 abundance값이 매우 낮게 나타나 hydroquinone은 디클로로페놀에 의한 추출효율이 매우 낮은 것으로 추정되었다.

조건 1(SCW)에서는 중간생성물로서 2-cyclopenten-1-one, 1,4-benzoquinone, 3(&2)-methyl-2-cyclopenten-1-one 및 1,4-cyclohexanedione이 검출되었다. 이러한 결과로부터 초임계수 중에서도 hydroquinone이 상당히 분해되어 중간생성물로 전환되는 것을 알 수 있었다. 조건 2(SCWO)에서는 조건 1(SCW)과 거의 유사한 중간생성물이 검출되었으나 특이하게 1,4-benzoquinone이 다른 반응조건보다 매우 높은 abundance값을 나타내었다. 이러한 결과로부터 hydroquinone이 분해된 후 많은 양이 1,4-benzoquinone으로 전환된 것을 알 수 있었다. 그러나 NaOH를 첨가한 조건 3(SCW+NaOH)과 조건 4(SCWO+NaOH)에서는 1,4-benzoquinone이 검출되지 않아 NaOH 첨가가 hydroquinone의 분해를 촉진시킬 뿐만 아니라 1,4-benzoquinone의 분해도 촉진시킴을 명확히 보여준다. 이와 같은 NaOH 효과는 초임계수산화법에서 치환기 페놀류를 처리할 때도 매우 유용하게 작용할 것이다. 즉, 이들의 산화과정에서 페놀이 생성되고 페놀의 분해과정에서 hydroquinone이 생성되고 또 이로부터 1,4-benzoquinone이 생성되어 CO_2 까지의 완전산화를 지해하므로, NaOH 첨가로 hydroquinone과 1,4-benzoquinone의 분해가 촉진되므로 페놀 및 치환기 페놀류의 분해도 더욱 촉진될 것이다.

저자 등은 이미 페놀 및 2-클로로페놀의 초임계수산화법에서 NaOH의 첨가로 이들의 분해가 촉진됨을 확인하였다[12]. 그러나 초임계수 중에서 2-클로로페놀에 대하여는 NaOH 첨가로 분해가 촉진되었으나 페놀은 그다지 영향이 없는 것으로 확인되었다[13]. 또한 초임계수 중에서 2-클로로페놀에 미치는 산(HCl), 알칼리(NaOH 및 KOH), 염(NaCl)의 효과를 조사결과 알칼리를 첨가한 NaOH 및 KOH를 첨가한 조건에서 2-클로로페놀의 분해율이 매우 촉진되었으나 산 및 염을 첨가한 경우에는 그다지 분해율이 증가되지 않는 것으로부터 NaOH를 첨가한 경우 Na^+ 이온보다 OH^- 이온이 반응에 크게 영향을 미치는 것으로 판단되었다[14]. 이러한 OH^- 이온은 2-클로로페놀에 대하여 친핵체로 작용하여 반응을 촉진시키나 페놀은 친핵체가 효과적이므로 친핵체인 OH^- 이

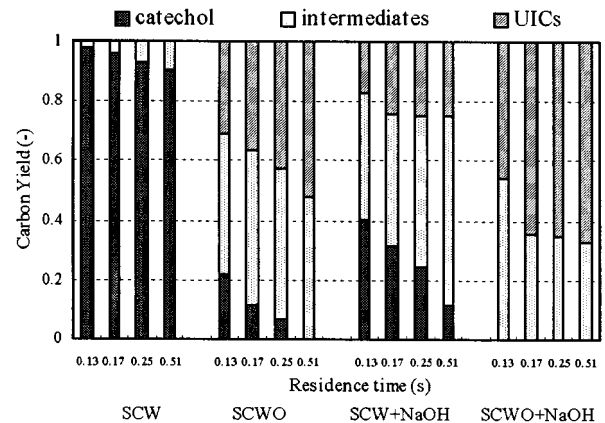
온은 그다지 효과가 없는 것으로 추정되었다[13]. 이러한 OH^- 이온의 효과는 catechol, hydroquinone 및 1,4-benzoquinone에 대하여도 동일하게 작용할 것으로 추정되었고, 또한 산화반응에서도 NaOH 첨가가 공통적으로 분해를 촉진시키나 이들이 산화제와 상호작용하는 기작에 대하여는 아직 알려진 것이 없다.

3-4. 반응 전후의 탄소수지

초임계수산화법에서 유기물을 CO_2 까지 빠르게 완전히 분해하는 것이 매우 중요하므로 초임계수산화공정의 평가와 촉매 및 NaOH 첨가효과 등을 평가하기 위해서는 CO_2 까지의 변환율은 중요한 지표가 될 수 있다. 본 연구에서 행해진 체류시간 0.51초 이내에서는 체류시간이 매우 짧아 가스의 생성량이 적어 정량화하기는 어려웠다. 생성된 가스를 정성분석을 행한 결과 산화반응인 조건 2(SCWO)에서는 주로 CO_2 와 CO가 검출되었고 NaOH만 첨가한 조건 3(SCW+NaOH)에서는 CH_4 와 H_2 가 주요 기체 생성물이었으며 CO_2 도 미량 검출되었다. 또한 조건 4(SCWO+NaOH)에서는 CO_2 , CO, CH_4 및 H_2 가 모두 검출되었다. 이러한 경향은 페놀과 2-클로로페놀에 대해서도 동일한 결과가 얻어졌다[15].

본 실험조건에서 체류시간이 짧아 직접 CO_2 를 측정하여 정량화하기가 곤란하여 대안으로 CO_2 , CH_4 등의 생성량을 간접적으로 평가하기 위해 TOC분석을 수행하였다. TOC분석을 통해 얻어진 탄소량과 HPLC 분석에 의해 얻어진 catechol과 hydroquinone의 분해율 등으로부터 탄소량을 기초로 반응 전후 탄소수지를 계산하였다. Fig. 7에 체류시간에 따른 반응 후의 catechol 혹은 hydroquinone 중간생성물 및 미지의 무기성탄소(UICs)의 탄소생성율(carbon yield)을 나타내었다. 여기서 탄소

(a) Catechol



(b) Hydroquinone

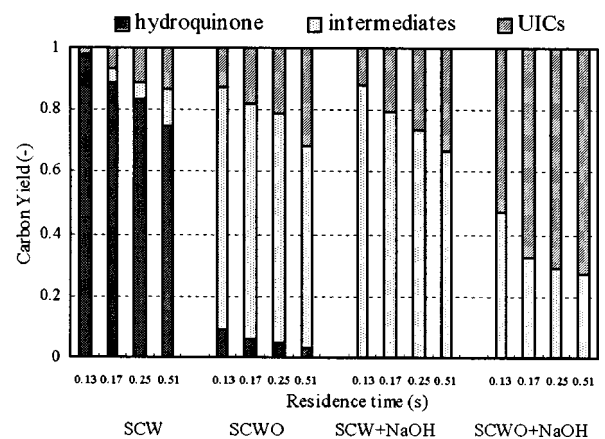


Fig. 7. Temporal variations of the carbon yield of the reaction products.

생성물은 반응 후의 catechol 혹은 hydroquinone 중간생성물 및 미지의 무기성탄소(UICs)의 탄소량에 대해 반응 전의 catechol 혹은 hydroquinone 탄소량으로 나눈 것을 말한다. UICs는 반응 전 시료의 TOC에서 반응 후 시료의 TOC를 빼서 계산하였고 중간생성물은 반응 후 시료의 TOC에서 분해되지 않은 catechol 혹은 hydroquinone의 탄소량을 빼서 계산하였다. 따라서 UICs에는 가스 중에 CO₂, CO 및 CH₄ 등과 물속에 녹아있는 무기성 탄소를 포함한다.

Catechol과 hydroquinone의 반응 후 UICs 생성물은 H₂O₂와 NaOH 첨가여부에 따라 상당히 다르게 나타났다. 조건 1(SCW)에서 UICs 생성물은 낮지만 H₂O₂ 혹은 NaOH를 첨가한 조건 2(SCWO)와 조건 3(SCW+NaOH)에서는 상당히 증가하였고 양자를 함께 첨가한 조건 4(SCWO+NaOH)에서는 50% 이상으로 더욱 높게 증가하였다. 이러한 결과로부터 초임계수산화에서 NaOH 첨가가 CO₂, CH₄ 등의 최종 생성물까지 분해를 더욱 촉진시킨 것으로 판단되었다. 한편, 조건 2(SCWO)에서 catechol과 hydroquinone 중간생성물의 탄소생성율을 비교해 보면, catechol에 비해 hydroquinone이 월등히 높는데 이것은 산화과정에서 생성된 1,4-benzoquinone이 CO₂까지 완전 분해하는 것을 저해하기 때문이다[11]. 또한 조건 3(SCW+NaOH)에서 hydroquinone의 경우 Fig. 3에서 보여주는 바와 같이 높은 분해율이 얻어졌으나 UICs 생성율이 낮고 중간생성물의 탄소생성율이 높은 것으로부터 CO₂ 혹은 CH₄까지 분해되지 않고 중간생성물로 존재함을 알 수 있다.

4. 결 론

초임계수 및 초임계수산화법에서 NaOH 첨가효과에 대해 검토하기 위하여 dihydrobenzenes중 catechol과 hydroquinone을 선정하여 실험을 수행하였다. 4가지 반응조건 즉 초임계수에서 NaOH 첨가하지 않은 경우(조건 1: SCW)와 첨가한 경우(조건 3: SCW+NaOH), 초임계수산화법에서 NaOH 첨가하지 않은 경우(조건 2: SCWO)와 첨가한 경우(조건 4: SCWO+NaOH)으로 나누어 온도 440 °C(±2 °C) 압력 26 MPa(±0.2 MPa)에서 실험을 수행하였다.

실험결과 조건에 따라 catechol과 hydroquinone의 시료의 색이 투명한 색에서 반응 후 짙은 갈색 혹은 옅은 갈색 등으로 변하여 색깔의 변화로 반응정도를 간단히 추정할 수 있었다. Catechol과 hydroquinone의 분해율은 초임계수 및 초임계수산화법에서 NaOH첨가에 따라 모두 증가되었다. 반면 NaOH 첨가없이 수행한 hydroquinone의 초임계수산화법에서는 중간생성물로 1,4-benzoquinone이 많이 생성되었다. 반면 NaOH를 첨가한 초임계수 및 초임계수산화법에서 1,4-benzoquinone이 검출되지 않아 NaOH 첨가가 1,4-benzoquinone의 분해를 매우 빠르게 촉진시키는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 GC/MS 분석결과로도 확인되었다. Catechol 시료에 대한 GC/MS 분석결과 초임계수산화법만으로는 많은 중간생성물이 생성되는 것으로 나타났으나 초임계수산화법

중에 NaOH를 첨가시키면 catechol의 분해촉진은 물론 중간생성물의 분해도 촉진시키는 것으로 나타났다. 또한 TOC분석으로 CO₂, CO 및 CH₄ 등의 변환율을 조사한 결과 catechol과 hydroquinone의 초임계수산화법에서 NaOH 첨가가 이들의 생성율을 크게 증가시키는 것으로 나타났다.

기존의 많은 연구들이 초임계수산화법에서 NaOH 첨가없이 진행되어 왔으나 실제로는 유기물의 초임계수산화법에서 반응 후 생성되는 산을 중화하기 위해 NaOH가 첨가되고 있고 또 이러한 효과가 무시될 수 없음을 본 연구는 보여주고 있다. 따라서 보다 실용적인 초임계수산화공정의 반응기 설계나 최적 운전조건의 선정을 위해서는 NaOH 첨가효과를 고려하는 것이 필요하다.

참고문헌

1. Modell, M.: "In Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal," Freeman, H. M., ed., McGraw-Hill, New York, 8.153 (1989).
2. Tester, J. W., Holgate, H. R., Armellini, F. J., Webley, P. A., Killilea, W. R., Hong, G. T. and Barner, H. E.: ACS Symposium Series, **514**, 34(1993).
3. Li, R., Thornton, T. D. and Savage, P. E.: *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2388(1992).
4. Webley, P. A. and Tester, J. W.: ACS Symposium Series, **406**, 259 (1989).
5. Carruana, C. M.: *Chem. Eng. Progress*, **91**, 10(1995).
6. Savage, P. E., Gopalan, S., Mizan, T. I., Martino, C. J. and Brock, E. F.: *AIChE J.*, **41**, 1723(1995).
7. Thornton, T. D., LaDue, III, D. E. and Savage, P. E.: *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1507(1991).
8. Thornton, T. D. and Savage, P. E.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2451 (1992).
9. Gopalan, S. and Savage, P. E.: *AIChE J.*, **41**, 1864(1995).
10. Lee, D. S.: Korean Soci. of Envi. Engineers, **14**, 31(1992).
11. Thammanayakatip, C., Oshima, Y. and Koda, S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2061(1998).
12. Lee, G. H., Nunoura, T., Matsumura, Y. and Yamamoto, K.: *J. Supercrit. Fluids*, **24**, 239(2002).
13. Lee, G. H., Nunoura, T., Matsumura, Y. and Yamamoto, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 22(2002).
14. Lee, G. H., Nunoura, T., Matsumura, Y. and Yamamoto, K.: *Chem. Letters*, **11**, 1128(2001).
15. Lee, G. H., Nunoura, T., Matsumura, Y. and Yamamoto, K.: *JSWWE*, **13**, 89(2002).