

아임계 및 초임계수하의 p-Xylene의 무촉매 부분 산화반응에서 반응조건이 Terephthalic acid의 선택성에 미치는 영향

김영래 · 김재덕[†] · 임종성 · 이윤우 · 이성철*

한국과학기술연구원 CFC대체연구센터 초임계유체공정연구실

136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

*한양대학교 화학공학과

133-791 서울시 성동구 행당동 17

(2002년 8월 8일 접수, 2002년 11월 4일 채택)

Effects of Reaction Conditions on Selectivity of Terephthalic acid in Uncatalyzed Partial Oxidation of p-Xylene under Subcritical and Supercritical Water

Young-Lae Kim, Jae-Duck Kim[†], Jong Sung Lim, Youn-Woo Lee and Sung-Chul Yi*

Supercritical Fluid Research Lab., CFC Alternatives Research Center, Korea Institute of Science and Technology,

39-1 Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(Received 8 August 2002; accepted 4 November 2002)

요 약

아임계와 초임계수 매체하에서 p-xylene을 과산화수소에 의해 무촉매로 부분 산화시켜 terephthalic acid(TPA)를 제조하는 가능성을 실험적으로 검토하였다. 회분식 반응실험을 통해 p-xylene의 전화율과 TPA의 선택성에 미치는 반응온도, 압력, 과산화수소의 주입비의 영향을 검토하였고, 반응생성물로부터 p-xylene의 새로운 산화 분해 경로를 제시하였다. 반응 시작 후 20분이 경과하였을 때 p-xylene의 전화율은 아임계수 조건에서 89.0% 이상이었고, 초임계수 조건에서는 99.0% 이상으로 온도가 높아질수록 증가하였다. TPA의 선택성은 초임계수 조건보다는 아임계수 조건에서 더 높았으며, 특히 온도 300 °C, 압력 220 bar, 과산화수소 주입비 50%일 때 TPA 수율은 29.0%로 최대값을 나타내었다. 또한 TPA 선택성에 미치는 압력의 영향은 초임계수조건보다는 아임계수 조건에서 더 큰 것으로 나타났다.

Abstract – The possibility of manufacturing the terephthalic acid(TPA) by partial oxidation of p-xylene without a catalyst in subcritical and supercritical water medium was investigated experimentally. The effects of reaction conditions such as reaction temperature, pressure and hydrogen peroxide feed ratio on the conversion of p-xylene and the selectivity of TPA produced were investigated in batch reactor and new oxidation reaction pathway of p-xylene was proposed. Conversion of p-xylene was about 89.0% in subcritical condition and increased with the temperature increasing, over 99.0% in supercritical condition after 20 minutes from the start of reaction. The selectivity of TPA in subcritical conditions was higher than in supercritical conditions and the maximum value was 29.0% at 300 °C, 220 bar, 50% H₂O₂ feed ratio. The pressure effect on TPA selectivity was higher at subcritical water condition than that at the supercritical condition.

Key words: Xylene, TPA, Supercritical, Oxidation

1. 서 론

임계온도와 압력이상에 있는 유체로 정의되는 초임계유체는 기체와 액체와는 다른 독특한 물성을 지니고 있다. 일반적으로 모든 물질의 물성은 물질의 종류와 분자간의 상호작용에 따라 결정되므로 조그만 온도와 압력의 변화에 의해서도 분자간의 거리를 크게 변화시킬 수 있는

임계점부근에서는 밀도, 점도, 확산계수, 유전율(dielectric constant) 등의 물성도 크게 변화한다[1]. 예를 들어 상온 상압일 때 물($T_c=374$ °C, $P_c=221$ bar)의 유전율이 약 80이지만 초임계상태에서는 10이하로 크게 떨어진다. 따라서 물분자간의 결합이 약해지면서 이온성 물질의 용해도는 떨어지지만 대부분의 유기물과 질소, 산소 등의 기체를 완전히 용해하게 되어 서로 균일상을 유지할 수 있다. 또한 반응매체에 녹는 반응 원료와 생성물의 용해도를 임의로 변경시켜 서로 쉽게 분리할 수 있으며 여러 가지 생성물이 존재하는 반응의 경우 반응 선택율을 임의로 제어할 수 있다[2, 3]. 이밖에 인체에 미치는 독성이 없고 환경에 친화적

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jdkim@kist.re.kr

인 물을 반응 매체로 이용하는 장점도 있다. 이와 같은 초임계수의 특성을 응용하여 유기합성반응[4-7], 난분해성 폐수처리[8-10], 슬러지 분해[11], 셀룰로오스 분해[12, 13], 플라스틱 분해[14] 등의 많은 산업화 연구가 있어왔다.

본 연구의 반응원료물질인 p-xylene의 산화로부터 생성된 TPA는 polyester 섬유 및 poly ethylene terephthalate(PET)의 원료로 사용되는 물질로 전 세계에서 국내생산 비중이 높은 화학물질의 하나이다[15]. 현재 이용되는 TPA 생산 공정은 초산 매체하의 Co, Mn, HBr 촉매하에서 p-xylene의 액상 산화공정을 통하여 제조하고 있으나 브롬계 촉매에 의한 독성과 부식이 문제가 되고 있다. 특히, 브롬계 촉매의 경우 가격이 싸고 효율이 뛰어나지만 강한 부식성을 가지고 있어 공정 설비를 부식시킬 위험이 높고, 인체에 미치는 높은 독성으로 취급이 위험하고 기상 증발량이 많기 때문에 촉매의 누출에 의한 2차 오염이 발생 할 수 있다[16, 17]. 또한 기존의 TPA 제조 기술은 점차 범용화 되어 가는 추세이고 공급과잉에 의한 TPA 제조업체들의 경쟁력 감소가 대두되며 공장에서의 환경규제가 점차 강화되는 시점이므로 원료의 절감 및 공정의 단순화를 통한 원가절감을 위한 노력과 환경친화적 공정의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 p-xylene을 부분 산화시킬 때 아임계/초임계수를 반응 매체로 촉매를 사용하지 않는 무촉매 반응공정의 개발 가능성을 염두에 두고 실험을 수행하였으며, 구체적으로는 회분식 반응기에서 반응시간에 따른 구성성분의 변화와 p-xylene 전화를 및 TPA 생성 수율에 미치는 온도, 압력, 산화제로 사용되는 과산화수소의 주입비의 영향을 검토하였다. 또한, 이 실험결과를 토대로 p-xylene의 부분 산화시의 새로운 반응 경로와 반응 속도식을 제시하였다.

2. 실험

2-1. 시료

본 실험에서 반응물로 이용된 p-xylene(98.5%)은 Junsei Chemical Co.의 제품이며, 산화제로 사용된 과산화수소는 Yakuri Chemical Co.에서 구입한 35 wt%를 이용하였다. 또한, 실험에서 반응 매체로 사용된 물은 순수제조장치(Milipore Co.)에서 제조된 물을 사용하였고, 물에 녹아있는 용존산소를 제거하기 위해 질소를 이용하여 탈기하였다.

반응 생성물들의 정량 분석시 표준시료로 사용한 p-Tolualdehyde(97%), p-Toluic acid(98%), 4-Carboxybenzaldehyde(97%), Terephthalic acid(98%)는 Acros Organics 제품이고, Toluene(99%), p-Toluic alcohol(96%), 4-Carboxybenzyl alcohol(99%), Benzoic acid(99%), Terephthalaldehyde(90%), Benzaldehyde(98%), 1,4-Benzendimethanol(99%), Maleic anhydride(98%)는 Aldrich Chemical Co.의 제품을 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 회분식 반응기는 부피 1,379 ml, 재질은 Hastelloy-C로 제작하였으며 반응기내에 설치된 magnet drive로 작동되는 교반기를 설치하였다. 반응온도의 측정을 위해 K-type 열전대를 반응기 내부와 실험 장치의 각 부분에 설치하였고, 반응온도는 반응기 외부에 설치된 전기 heater로 가열하면서 온도조절기로 일정하게 유지시켰으며, 반응기의 열손실을 방지하기 위해 반응기와 heater외부에 alumina fiber를 이용하여 단열시켰다. 반응기 내부압력은 deadweight tester(model 2,170-5, Superb Instrument Ltd.)로 보정된 압력게이지(model 01-0162-F, Millipore)를 이용하여 측정하였다. 과산화수소와 물은 예열기를 통하여 반응기로 공급되며 이때 반응기 내부의 온도가 떨어지는 것을 막기 위해 원하는 반응 온도보다 약 20 °C 이상 높은 온도로 유지하였다. 또한, 고온, 고압의 초임계수 상태에서의 반응 시료 채취시 시료는 2개의 고압 밸브(HiP Equipment Co.)와 tube(1/4" SUS 304)를 연결한 sample loop를 통해 1차적으로 감압 및 냉각되고, 2차적으로 진공으로 유지되

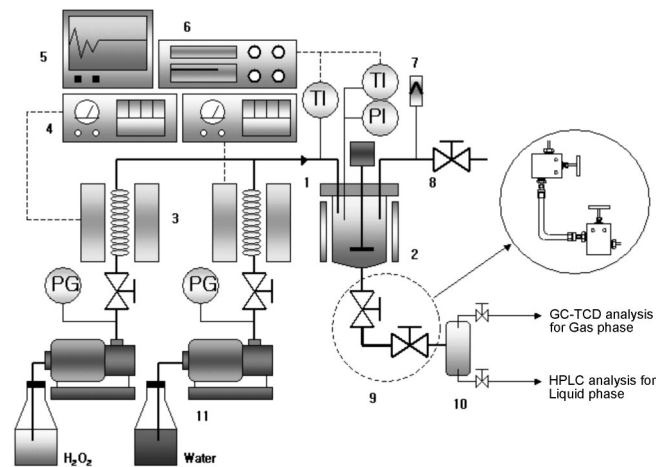


Fig. 1. Batch experimental apparatus for SCWO.

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1. Reactor | 8. Vent line |
| 2. Electric heater | 9. Sample loop |
| 3. Preheater | 10. Sampler |
| 4. Temperature controller | 11. High pressure pump |
| 5. Recorder | PG: Pressure gauge |
| 6. Main controller | TI: Temperature indicator |
| 7. Rupture | PI: Pressure indicator |

Table 1. (a) HPLC analysis conditions

Mobil phase: Acetic acid(2%vol)+2-Propyl alcohol(7%vol)+Water(91%vol) +Phosphoric acid(300 µL/L)
UV wavelength: 254 nm
Flow-rate: 1 ml/L
Injection volume: 20 µl

(b) GC-TCD analysis conditions

Injector temperature:	200 °C
Oven temperature:	150 °C
Detector temperature:	200 °C
Carrier gas:	He
Gas flow-rate:	30 ml/min

는 시료 채취 장치를 통해 채집된다. Fig. 1은 본 실험에서 사용된 회분식 산화반응장치의 개요를 나타낸 것이다.

실험 방법은 우선 물과 일정량의 p-xylene을 실험 조건의 압력보다 약간 적은 양을 반응기내에 넣고 원하는 반응온도로 가열하였으며, 원하는 반응 온도에 도달하였을 때 high pressure mini pump(duplex model NSI-33R, Milton Roy)을 이용하여 산화제인 과산화수소를 예열기를 거쳐 반응기에 투입하였다. 여기에서 반응기내로 투입되는 물의 양은 실험 조건에서 steam table에서 얻은 밀도로부터 계산하여 설정하였다[18]. 또한, 반응기내에서 원료의 혼합이 잘 이루어질 수 있도록 반응이 진행되는 동안 교반기는 일정 속도(rpm 150)로 계속 가동하였다. 시료는 반응이 진행되는 일정 시간마다 sampler를 통하여 기상과 액상으로 분리 채취하였다.

2-3. 분석방법

Sample에서 얻은 기상시료는 길이 3 m의 packed column(OD 1/8" porapak-Q)과 TCD가설치된 gas chromatography로 분석하였고, 액상시료는 isocratic pump(model M930, Younglin)와 symmetry 5 m C-18 (3.9×150 mm, Waters®) column, UV detector(model M720, Younglin)로 구성된 high performance liquid chromatographe(HPLC)를 이용하여 분석하였다. 각 생성물의 정량분석은 외부표준법(external standard

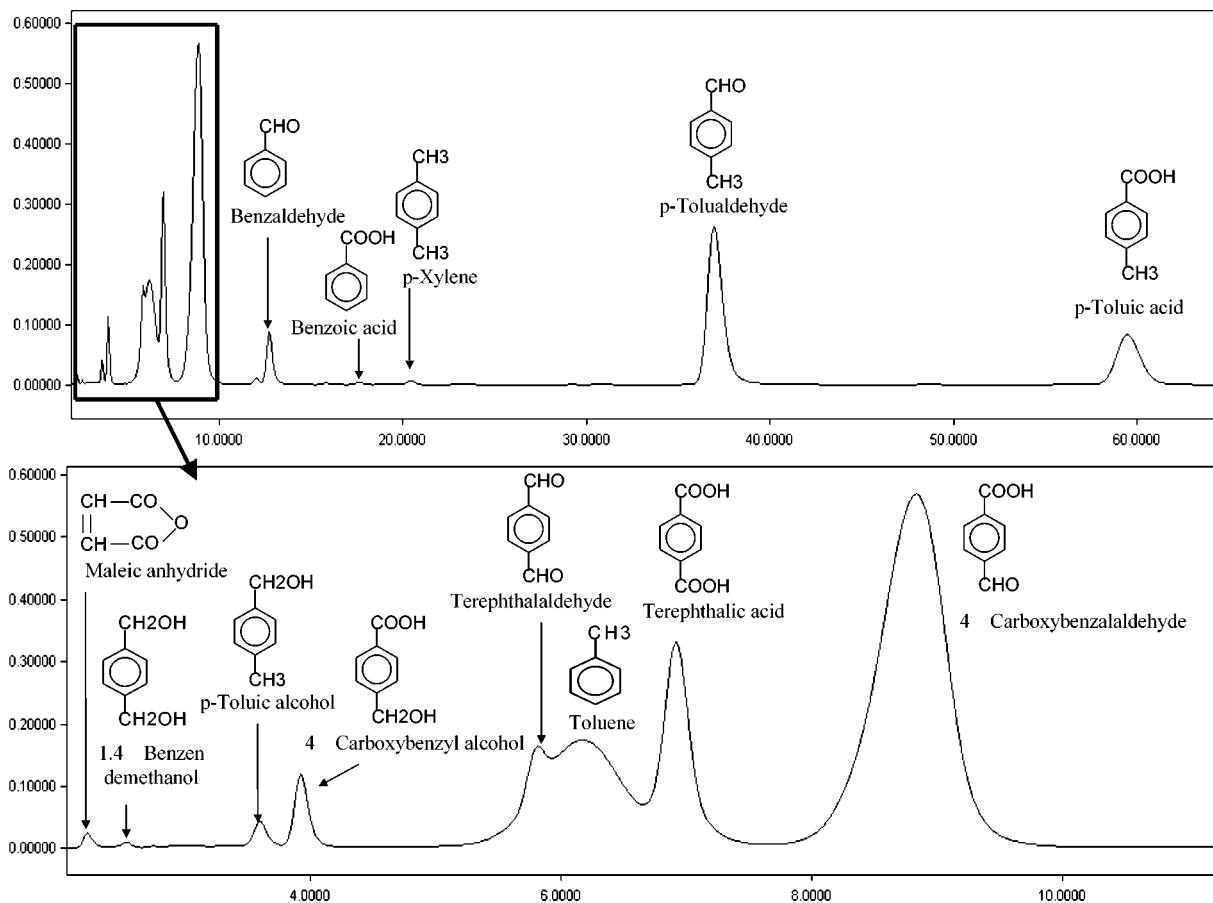


Fig. 2. Typical HPLC chromatogram of p-xylene partial oxidation products in sub- and supercritical water.

method)에 의한 보정법으로 이루어졌으며, 각 시료의 분석 방법은 Table 1(a, b)에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 용어 중 전화율, 선택성 및 과산화수소 주입비의 정의는 다음과 같다.

$$\text{전화율, } X(\%) = \left(1 - \frac{\text{mole of p-xylene residue}}{\text{mole of p-xylene fed}}\right) \times 100$$

$$\text{TPA선택성}(\%) = \frac{\text{mole of TPA produced}}{\text{mole of total products}} \times 100$$

$$\text{과산화수소 주입비}(\%) = \frac{\text{amount of } H_2O_2 \text{ fed}}{\text{amount of } H_2O_2 \text{ stoichiometric requirement for completed oxidation of p-xylene}} \times 100$$

3-1. p-xylene의 분해 특성 및 분해 경로

아임계 및 초임계수 조건하에서 p-xylene을 과산화수소로 부분 산화시킬 때 얻은 액상시료를 분석한 Chromatogram의 한 예를 Fig. 2에 나타내었다. 분해 생성물로는 p-tolualdehyde(p-TAH), p-toluic acid(p-TA), p-toluic alcohol, 4-carboxybenzaldehyde(4-CBA), 4-carboxybenzyl alcohol, terephthalaldehyde, TPA, toluene, benzaldehyde(BDH), benzoic acid(BA), 1,4-benzendemethanol 등이 분석되었다. 또한 기상 시료를 GC를 통해 분석한 결과 미량의 CO와 CO₂가 검출되었지만 그 양은 액상 생성물에 대해 극히 작은 양이었다. Fig. 3의 (a)와 (b)는 300 °C, 220 bar, 과산화

수소 주입비 50%일 때 주요 분해생성물들의 경향을 나타낸 것으로 시간이 경과함에 따라 p-TAH, p-TA, BDH, 4-CBA, TPA 등은 증가하다가 감소하였고 BA는 지속적으로 증가하였다. 이와 같이 현상은 모든 실험에서 관찰되었으며 이 결과를 토대로 p-xylene의 부분산화 경로를 Fig. 4와 같이 추정하였다. p-xylene의 부분 산화경로는 p-xylene 분자중 메틸기 하나가 떨어져나가 toluene을 생성하는 경로와 p-xylene의 메틸기가 산화되어 알데하이드(-CHO)를 형성하여 p-TAH를 생성하는 경로 등 크게 두 가지로 이루어짐을 알 수 있었다. 이들 경로 중 p-TAH로의 반응은 toluene으로의 반응과 경쟁 반응으로 벤질기에 붙어있는 메틸기의 수소가 과산화수소로부터 분해된 OH 라디칼에 의해 떨어져 p-methylbenzyl 라디칼이 생성되고, 이것은 HO₂ 라디칼과 반응하여 p-TAH를 생성한다 [19-21]. 일반적으로 벤질기의 C-C 결합의 해리에너지(130 kcal/mol)는 C-H 결합의 해리에너지(104 kcal/mole) 보다 상대적으로 크며 더 안정화 되어 있기 때문에 메틸기가 떨어져 toluene이 생성되는 반응보다 p-TAH를 생성하는 반응이 더 쉽게 진행될 수 있을 것이다[22].

과산화수소를 공급하지 않고 초임계수에서 p-xylene만을 공급하여 가수 분해 반응 실험을 수행한 결과 생성물 중 toluene은 미량이었으며 대부분 p-TAH로 나타났다. 이것은 초임계수만을 이용했을 때 물의 해리에 의한 OH 라디칼의 양이 상대적으로 초임계수에 첨가된 과산화수소의 분해에서 생성되는 양보다 훨씬 적기 때문으로 판단된다[23]. 또한 p-xylene으로부터 toluene이 생성될 때 분리된 메틸기는 반응 생성물중 하나인 BA와 반응하여 methyl benzoate를 형성함을 알 수 있었다.

3-2. 반응 온도의 영향

본 실험에서 p-xylene의 전화율과 생성되는 TPA의 선택성에 미치는

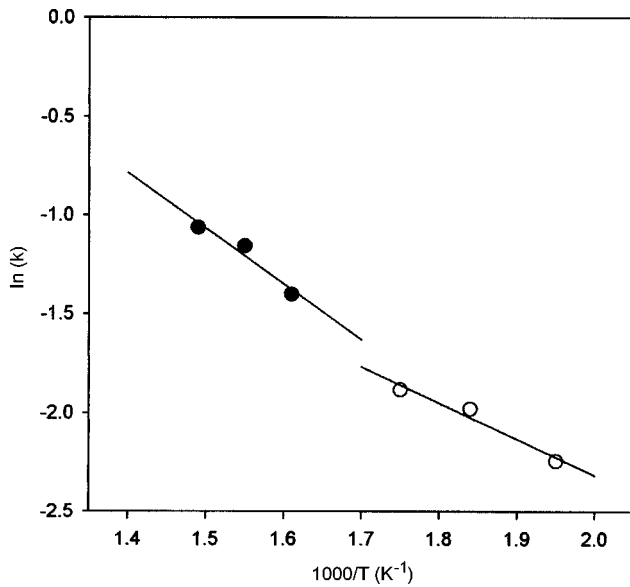


Fig. 6. Arrhenius plot for overall p-xylene decomposition rate constant.

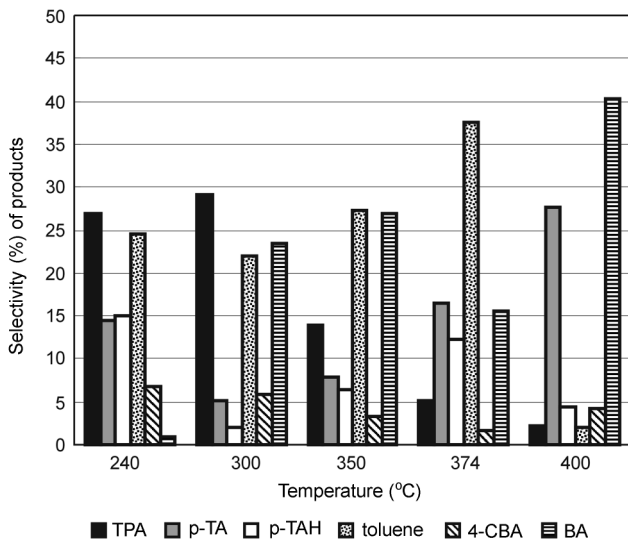


Fig. 7. Effect of temperature on each product selectivity(%) with TPA in 220 bar, 50% H_2O_2 feed ratio.

성물에 비해 높은 선택도로 확인되었으며, 이것은 초임계 영역에서는 반응경로 중 p-TAH로의 경로보다 toluene의 경로가 더 우세하다는 것으로 사료된다. 또한, 보다 많은 과산화수소 주입시 BA는 더욱 산화되어 maleic anhydride과 같은 저분자량의 화합물과 이산화탄소 등을 형성함을 알 수 있었다.

3.3. 반응 압력의 영향

과산화수소의 주입비를 일정하게하고 각 온도 조건에서 압력을 변화시켰을 때 TPA의 조성이 최대가 되는 시간에 얻은 TPA의 선택성을 Fig. 8에 나타내었으며, 아임계 영역인 300 °C에서의 TPA의 선택성은 압력 상승에 따라 감소 추세가 커짐을 볼 수 있었고, 초임계 영역인 374 °C와 400 °C에서는 TPA의 선택성이 작았고 압력 따른 영향도 아임계 조건에서보다 더 낮음을 알 수 있었다. 실험 결과로부터 일정 온도에서 압력이 증가하면 TPA의 선택성은 낮아졌으며, 초임계 영역보다 아임계 영역에서 더 큰 영향을 받음을 알 수 있었다.

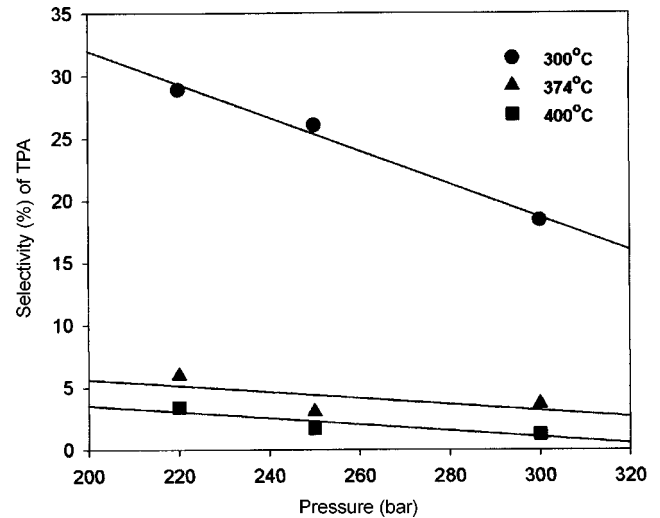


Fig. 8. Effect of pressure on TPA selectivity(%) in each temperature, 50% H_2O_2 feed ratio.

아임계 조건인 300 °C에서 본 반응기 내로 투입되는 물의 양은 초임계 조건인 374 °C와 400 °C에 비해 약 3-5배로 각 온도에서 해당 압력으로 상승시키기 위하여 투입되는 물의 양이 물의 밀도에 따라 크게 변화되며, 특히 임계점(374 °C, 220 bar)을 지나면서 급격히 밀도가 감소된다. 유전상수도 급격히 감소하며 탄화수소류에 대한 용해도 또한 증가하여 초임계수 조건 내에서 완전 용해되어 산화 반응속도 또한 아임계수 조건보다 매우 빠르기 때문에 TPA의 선택성을 효과적으로 control 하기에는 적절하지 않은 것으로 볼 수 있다[24, 25]. 또한, 아임계 조건에서 초임계 조건보다 선택성이 높게 나타난 것은 액상 조건에 더 가까운 거동(liquid-like phase)의 과량의 물이 반응 용매로서의 참여정도가 기상에 더 가까운 거동(gas-like phase)의 초임계 조건에서보다 과산화수소에 의한 분해 속도를 감소시킬 수 있었다고 생각된다. 또한 Kabyemela 등[6]의 연구에서와 같이 초임계수 조건에서 압력의 증가와 함께 유기물 분자 주위에 국부적인 밀도(local density)가 증가되어 유기물의 분해를 억제하는 cage 효과의 영향으로 TPA의 선택성에 대한 압력의 영향이 적었을 것으로 사료된다.

3.4. 과산화수소 주입비의 영향

Table 3은 아임계/초임계 조건에서 p-xylene의 주입량을 고정하고 과산화수소의 양을 변화시켰을 때 각 생성물의 선택성을 나타낸 것이다. 과산화수소를 투입하지 않은 상태에서 p-xylene은 6.07-14.2%의 전환율을 나타내었으며, 아임계 조건보다 초임계 조건에서 전환율은 더 높았다. 초임계수는 용매 매체로서의 성질뿐 아니라 그 자체가 산화반응에 참여하는 것으로 보고되고 있으며[26], 본 실험에서도 초임계수의 고유한 특성에 의한 영향이 p-xylene의 전환율을 증가시켰을 것으로 사료된다. 또한 온도가 높아지는 초임계수 조건이 아임계 조건에서 보다 많은 양의 이산화탄소가 검출되었고, 본 반응에서 제안된 분해경로 중 BA의 생성량이 크게 증가된 것으로 초임계수는 과산화수소가 투입됨과 동시에 반응물의 분해 효율에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. Fig. 9에서는 반응 온도 300 °C와 400 °C, 220 bar에서 TPA의 선택성에 미치는 영향을 나타내었으며, 300 °C에서의 TPA 선택성은 산화제인 과산화수소의 주입비가 증가함에 따라 처음에는 높아져 과산화수소의 주입비가 50% 일때 TPA의 선택성은 29.0%로 최대가 되었다가 과산화수소 주입비를 계속 증가시키면 다시 감소함을 볼 수 있었다. 400 °C의 초임계 조건에서는 300 °C에 비해 반응기내 유기물의 산화속도가 훨씬 빠르기 때문에 본 실험 범위에서는 과산화수소 주입비의 변화에 따른 최대값이 형

Table 3. Experimental results of p-xylene oxidation with sub- and supercritical water

Temp. (°C)	Press. (bar)	p-xylene Conv.(%)	H ₂ O ₂ (%)	Products selectivity(%)								
				p-TAH	p-TA	4-CBA	TPA	Tol	BDH	BA	CO ₂	Others
240	220	6.072	0	89.02	3.042	n.d	n.d	0.945	n.d	n.d	n.d	6.993
240	220	52.36	30	42.48	19.41	11.42	9.572	6.426	0.241	0.847	0.221	9.383
240	220	83.01	50	15.05	14.42	6.829	26.86	24.53	0.032	0.684	0.526	11.07
240	220	94.89	100	0.618	1.725	1.680	15.42	4.092	0.225	10.65	36.76	28.84
240	250	78.65	50	16.99	7.275	5.765	19.47	15.72	0.048	0.249	0.722	33.76
240	300	75.98	50	31.43	26.75	0.523	11.28	7.523	0.106	9.767	1.326	11.29
270	220	84.34	50	13.03	5.313	7.739	22.86	22.13	0.077	3.983	0.985	23.88
270	220	95.23	100	0.338	11.45	8.329	12.73	14.13	0.211	10.31	24.36	18.15
300	220	8.326	0	93.65	2.160	n.d	n.d	0.487	n.d	n.d	n.d	3.703
300	220	65.65	30	47.28	15.79	6.604	6.392	6.097	0.445	0.721	0.892	15.78
300	220	85.90	50	1.969	5.145	5.952	29.01	21.99	0.207	23.50	2.314	9.913
300	220	91.74	80	1.987	7.508	7.956	20.15	25.81	0.522	12.17	8.542	15.36
300	220	94.36	100	1.252	1.326	6.661	18.38	11.23	0.596	38.31	17.56	4.685
300	250	82.16	50	2.304	1.375	2.836	27.51	27.32	0.183	30.18	1.614	6.678
300	300	82.21	50	2.587	2.332	3.680	18.73	29.21	0.224	36.55	1.871	4.816
350	220	73.11	30	7.471	1.255	0.941	2.144	40.35	7.898	26.35	4.331	9.260
350	220	89.02	50	6.384	7.953	3.362	13.85	27.36	0.624	26.99	6.651	6.826
374	220	12.89	0	82.22	1.190	n.d	n.d	7.583	0.950	n.d	0.012	8.045
374	220	86.24	30	2.611	34.04	1.784	1.631	15.35	3.277	11.48	7.841	21.98
374	220	95.21	50	12.19	16.49	1.593	5.088	37.52	7.815	15.53	2.986	0.788
374	220	99.41	100	0.457	3.147	0.019	0.485	n.d	0.052	5.342	90.13	0.365
374	250	93.74	50	14.64	11.91	1.553	3.639	33.79	10.44	19.47	3.126	1.432
374	300	91.21	50	12.36	16.36	1.314	3.885	34.82	8.464	19.01	3.110	0.677
400	220	14.21	0	74.65	3.112	0.011	n.d	15.32	1.963	0.562	0.022	4.365
400	220	88.03	30	4.184	40.64	4.236	3.590	5.884	2.503	22.66	11.52	4.783
400	220	98.97	50	4.419	27.64	4.301	2.188	1.943	3.005	40.25	13.21	3.044
400	220	99.75	100	1.508	n.d	0.030	0.033	1.813	0.455	1.034	94.47	0.658
400	250	97.48	50	3.884	27.06	4.740	2.074	1.207	2.779	35.09	12.98	10.19
400	300	97.13	50	2.422	21.53	2.689	1.166	2.105	0.197	36.84	16.54	16.51

*n.d: not detected

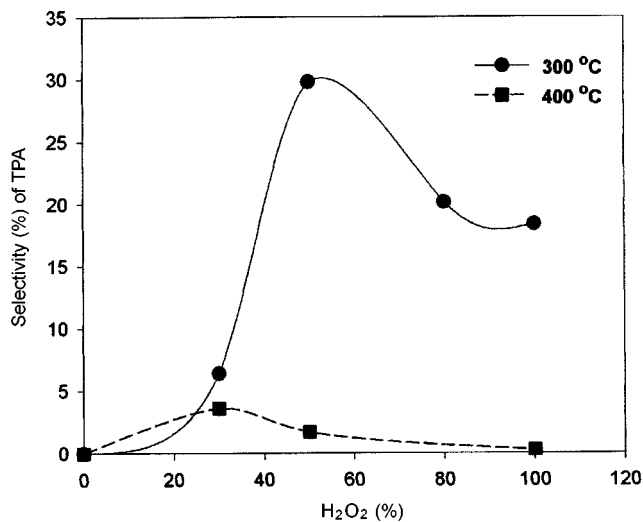


Fig. 9. Effect of hydrogen peroxide feed ratio on TPA selectivity(%) in 220 bar.

성되는 것을 확인하지 못하였지만 과산화수소 주입비가 0-30% 사이에서 TPA의 선택성이 최대가 되는 지점이 존재할 것으로 판단된다.

4. 결 론

교반기가 달린 회분식 고온 고압 반응기를 이용하여 온도 240-400 °C,

압력 220-300 bar, 과산화수소 주입비 0-100%의 아임계와 초임계수 조건하에서 p-xylene을 무촉매 부분산화 반응 실험을 수행하였으며, 그 결과를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) p-xylene의 분해 생성물로는 p-TAH, p-TA, p-toluic alcohol, 4-CBA, 4-carboxybenzyl alcohol, terephthalaldehyde, TPA, toluene, BDH, BA, 1,4-benzendimethanol 등이 확인되었으며, 주된 산화 반응 경로는 p-TAH의 경로와 toluene의 경로로 크게 두 가지로 추정할 수 있었다.

(2) p-xylene의 전환율은 아임계수 조건에서 89.0%와 초임계 조건에서 99.0% 이상이었으며, 반응 온도가 높아질수록 전환율이 증가하였다.

(3) TPA의 선택성에 미치는 압력의 영향은 초임계수 조건에서보다 아임계수 조건에서 더 크게 나타났다.

(4) TPA의 선택성은 아임계수 조건인 300 °C, 220 bar, 50%의 과산화수소 주입비에서 29.0%로 최대값을 나타내었다.

감 사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 지원사업(NRL)의 재정 지원으로 연구를 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, Y. W., "Supercritical Fluid: Applications and Technologies(I)," *NICE*, **19**(3), 325-333(2001).
2. Marrone, P. A., Gschwend, P. M., Swallow, K. C., Peters, W. A. and Tester, J. W., "Product Distribution and Reaction Pathways for Mth-

- ylene Chloride Hydrolysis and Oxidation under Hydrothermal Condition," *J. of Supercritical Fluids*, **12**, 239-254(1998).
3. Holliday, R. L., Brenton, Y. M. and Kolis, J. W., "Organic Synthesis in Subcritical Water Oxidation of Alkyl Aromatics," *J. of Supercritical Fluids*, **12**, 255-260(1998).
 4. Lee, Y. W., "Supercritical Fluid: Applications and Technologies(II)," *NICE*, **19**(4), 457-467(2001).
 5. Hwang, G. C., Choi, J. H., Bae, S. Y. and Kumazawa, H., "Degradation of Polystyrene in Supercritical n-Hexane," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), 854-861(2001).
 6. Kabyemela, B. M., Takigawa, M., Adschiri, T., Malaluan, R. M. and Arai, K., "Mechanism and Kinetics of Cellobiose Decomposition in Sub- and Supercritical Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(2), 357-361(1998).
 7. Joung, S. N., Ahn, S. H., Yoo, K. P., Noh, M. J., Han, J. H. and Han, S. H., "Oxidation Characteristics of Phenol-based Waste Water by Supercritical Water," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(1), 92-97(1998).
 8. Han, J. H., "Waste Water Treatment Process of Hanhwa Petrochemistry Co. Ltd.," *NICE*, **17**(6), 423-427(1999).
 9. Ahn, S. H., Joung, S. N., Yoo, K. P., Noh, M. J., Han, J. H. and Han, S. H., "Oxidation Characteristics of Phthalic and Adipic Acids by Supercritical Water," *Korean J. Chem. Eng.*, **15**(4), 390-395(1998).
 10. Koo, C. and Lee, D. S., "Supercritical Water Oxidation of Nitrogen Containing Aromatic Compounds," *HWAHAK KONGHAK*, **32**(3), 385-392(1994).
 11. Goto, M., Nada, T., Kawajiri, S., Kodama, A. and Horose, T., "Decomposition of Municipal Sludge by Supercritical Water Oxidation," *J. of Chem. Eng. Japan*, **30**(5), 813-818(1997).
 12. Lee, W. Y., Park, S. D. and Yeo, S. D., "Hydrolysis of Cellulose under Subcritical and Supercritical Water Using Continuous Flow System," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(2), 257-263(2001).
 13. Park, C. Y., Ryu, Y. W. and Kim, C., "Kinetics and Rate of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose in Supercritical Carbon Dioxide," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(4), 475-478(2001).
 14. Osora, H., Tachibana, S., Imai, T. and Moriya, T., "Decomposition of Polyethylene in Supercritical Water," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **26**(3), 381-386(2000).
 15. Nam, S. E., "Present Status and Prospect of Supply and Demand on TPA," *Petrochem. Bull.*, **103**(2), 12-15(2001).
 16. Yasutaka, T., Iwahama, T., Sakaguchi, S. and Ishii, Y., "A New Strategy for the Preparation of Terephthalic Acid by the Aerobic Oxidation of p-xylene Using N-Hydroxyphthalimide as a Catalyst," *Adv. Synth. Catal.*, **343**(2), 220-225(2001).
 17. Raghavendrachar, P. and Ramachandran, S., "Liquid-Phase Catalytic Oxidation of p-Xylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(2), 453-462(1992).
 18. Reynolds, W. C., "Thermodynamic Properties of Steam in SI," Ph.D. Dissertation, Department of Mechanical Engineering, Stanford University(1997).
 19. Vogel, F., Harf, J., Hug, A. R. and Rohr, P., "Promoted Oxidation of Phenol in Aqueous Solution Using Molecular Oxygen at Mild Condition," *Environ. Prog.*, **18**, 7(1999).
 20. Croiset, E., Rice, S. F. and Hanush, R. G., "Hydrogen Peroxide Decomposition in Supercritical Water," *AIChE J.*, **43**, 2343-2352(1997).
 21. Gopalan, S. and Savage, P. E., "Reaction Mechanism for Phenol Oxidation in Supercritical Water," *J. Phys. Chem.*, **98**, 12646-12652(1994).
 22. Portela, J. R., Lopez, J., Nobot, E. and Martinez, O. E., "Elimination of Cutting Oil Wastes by Promoted Hydrothermal Oxidation," *J. Hazard. Mater.*, **88**, 95-106(2001).
 23. DiNaro, J. L., Howard, J. B., Green, W. H., Jefferson, T. W. and Bozzelli, J. W., "Elementary Reaction Mechanism for Benzene Oxidation in Supercritical Water," *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 10576-10586(2000).
 24. Narayan, R. and Antal, M. Jr. J., "Influence of Pressure on the Acid Catalyzed Rate Constant for 1-Propanol Dehydration in Supercritical Water," *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1927-1931(1990).
 25. Koo, M. O., Lee, W. K. and Lee, C. H., "New Reactor System for Supercritical Water Oxidation and Its Application on Phenol Destruction," *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1201-1214(1997).
 26. Han, S. H., Han, J. H., Noh, M. J. and Yoo, K. P., "Waste Water Treatment Using Supercritical Water Oxidation," *Chem. Ind. and Tech.*, **15**(6), 538-547(1997).