

균일촉매를 이용한 페놀의 습식산화

서일순[†] · 류승훈* · 윤왕래**

건국대학교 화학공학과
143-701 서울시 광진구 화양동 1
*경희대학교 화학공학과
449-701 경기도 용인시 기흥읍 서천리 1
**한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2009년 3월 21일 접수, 2009년 5월 4일 채택)

Wet Oxidation of Phenol with Homogeneous Catalysts

Il-Soon Suh[†], Sung Hun Ryu* and Wang-Lai Yoon**

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1, Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea
*College of Environmental and Applied Chemistry, Kyung Hee University, 1 Seocheon-ri, Kiheung-up, Yongin, Gyeonggi 449-701, Korea
**Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 21 March 2009; accepted 4 May 2009)

요 약

페놀 습식산화에 미치는 반응온도(150~250 °C), 산소분압(25.8~75.0 bar) 및 초기 pH(1.0~12.0)의 영향을 10 g/l의 페놀 초기농도를 사용하여 조사하였다. 습식산화속도는 화학적 산소요구량 COD를 이용하여 산출하였으며 반응 중간 생성물들을 고성능액체크로마토그래피를 사용하여 측정하였다. 습식산화 중 페놀 분해속도는 페놀에 대하여 1차 반응 차수를 나타냈으며, COD 변화는 lumped 모델로 잘 묘사할 수 있었다. 금속이온(Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) 균일촉매의 습식산화 중 페놀 분해속도 및 COD 제거속도에 미치는 영향도 조사하였다. 페놀 분해속도 및 COD 제거속도는 CuSO_4 를 사용한 촉매습식산화에서 가장 크게 나타났으며 촉매농도를 증가시키에 따라 증가하였다. 습식산화 중 생성되는 개미산의 분해속도는 반응온도 및 CuSO_4 농도를 증가시키에 따라 증가하였다. 난분해성 생성물 초산의 최종농도는 반응온도를 증가시키에 따라 증가하였으나 CuSO_4 농도를 증가시키에 따라 감소하였다.

Abstract – The wet oxidation of phenol has been investigated at temperatures from 150 to 250 °C and oxygen partial pressures from 25.8 to 75.0 bar with initial pH of 1.0 to 12.0 and initial phenol concentration of 10 g/l. Chemical Oxygen Demand COD has been measured to estimate the oxidation rate. Reaction intermediates have been identified and their concentration profiles have been determined using liquid chromatography. The destruction rate of phenol have shown the first-order kinetics with respect to phenol and the changes in COD during wet oxidation have been described well with the lumped model. The impact of various homogeneous catalysts, such as Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , and Ce^{3+} ions, on the destruction rate of phenol and COD has also been studied. The homogeneous catalyst of CuSO_4 has been found to be the most effective for the destruction of phenol and COD during wet oxidations. The destruction rate of formic acid formed during wet oxidations of phenol have increased as increasing temperature and CuSO_4 concentration. The final concentrations of acetic acid which has been formed during wet oxidations and difficult to oxidize have increased with reaction temperature and with decrease in the catalyst load.

Key words: Wet Oxidation, Phenol, Homogeneous Catalyst, Chemical Oxygen Demand

1. 서 론

습식산화공정은 유기물과 산화 가능한 무기물질을 액체 상태에서 170~360 °C와 5~200 기압의 반응조건 하에서 기체상의 공기 혹은

산소를 이용하여 산화시키는 기술로, 유기물 함량이 일반적인 생물학적 공정으로 처리하기에는 고농도이고 소각하기에는 저 농도인 유기 혹은 무기 폐수의 처리에 효과적으로 사용될 수 있다[1,2]. 습식산화반응이 자동적으로 진행되기 위해서는 20 g/l의 유입폐수 COD가 요구되는 데 반하여, 자동소각을 위하여 필요한 COD는 300~400 g/l이다. 산소는 습식산화반응 조건 하에서 높은 용해도를 보여 강한 산화제로 작용하며, 고압반응조건은 물을 액체 상태로 존

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: issuh@kankuk.ac.kr

[‡]이 논문은 kaist 장호남 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

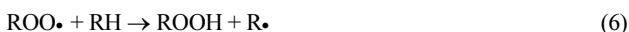
재하게 하여 좋은 열전달 매체로 작용하게 한다. 또한 공정자체가 간단하며, 유입폐수의 특성이 변화하더라도 쉽게 적용 가능하며, 산화 가능한 모든 물질을 처리할 수 있다는 장점을 지닌다. 산화생성물의 주성분은 무해한 이산화탄소와 물이고, 질소성분은 암모니아, 질산염, 혹은 질소분자로, 할로젠과 황 성분은 비활성 무기할로젠화합물 및 황산염으로 각각 전환된다. 결국 SO_x나 NO_x와 같은 공해물질의 생성이 없으며, 금속성분은 가장 높은 산화상태로 전환되어 액상에 용해된 상태로 혹은 부유고체로 존재한다.

습식산화반응의 반응조건을 완화시키기 위하여, 물에 녹는 금속염을 이용한 균일촉매(CuSO₄, FeSO₄, Co(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂)와 귀금속(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) 및 산화금속(CuO, ZnO, MnO₂, CoO, Fe₂O₃, CeO₂, SnO₂, NiO)을 이용한 불균일촉매가 습식산화반응에 이용된다[3-5]. 균일촉매 특히 구리이온이, 불균일촉매보다 습식산화에서 일반적으로 효과적이거나, 균일촉매의 사용은 최종유출수로부터 독성 금속이온을 제거하기 위한 침전 또는 막분리 등의 추가공정을 요구한다. 불균일촉매 사용은 습식산화반응의 강산성 및 고온의 반응조건으로 인하여 촉매활성성분이 쉽게 침출되기 때문에 촉매안정성의 문제를 유발한다.

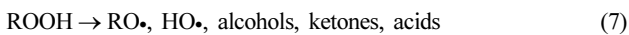
습식산화반응은 일반적으로 자유라디칼 연쇄반응으로 진행된다[6-8]. 습식산화의 연쇄반응은 산소분자에 의한 유기화합물로부터의 수소탈취반응으로 다음과 같이 개시된다(식 (1)-(4)).



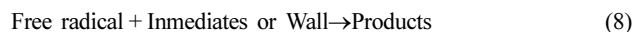
개시단계에서 형성된 유기화합물 자유라디칼 R·은 연쇄반응의 전파단계에 다음과 같이 참여한다(식 (5)와 (6)).



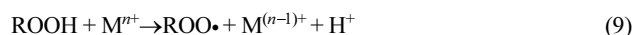
전파단계에서 형성된 유기 히드로과산화물 ROOH은 불안정하여 쉽게 저분자량 중간생성물인 알코올, 케톤 또는 유기산으로 분해된다(식 (7)).



이러한 분해반응은 습식산화 반응으로 쉽게 분해되지 않는 저분자 유기산인 개미산 또는 초산이 형성될 때까지 빠르게 진행된다. 반응성이 좋은 자유라디칼들(R·, RO·, ROO·, HOO·, HO·)은 습식산화 중간생성물들에 의해 소모되거나 반응기벽에 충돌함으로써 소멸된다(식 (8)).



촉매습식산화에서 촉매 Mⁿ⁺는 히드로과산화물의 반응에 산화(식 (9))-환원(식 (10)) 반응을 도입함으로써 전파 및 분해단계를 다음과 같이 각각 촉진한다[7].



산화반응을 촉진시키는 촉매의 역할은 다음과 같은 금속이온과 유기화합물과산화 라디칼 ROO· 또는 히드로과산화물 사이의 상호작용에 의한 연쇄반응의 종결단계 촉진 때문에 감소 또는 상쇄될 수도 있다.



페놀은 석탄 및 석유정제 공정의 산업폐수에 흔하게 존재하는 오염원이기 때문에 습식산화에 관한 수많은 연구가 지난 이십년 동안 Table 1에 요약 정리된 바와 같이 넓은 범위의 운전조건에서 수행되었다. 페놀 습식산화에서 페놀 분해속도 r은 다음과 같은 총괄 반응속도식 (12)로 나타낼 수 있다.

$$r = k' \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [Ph]^a [O_2]^b \quad (12)$$

여기서 a와 b는 각각 페놀과 산소에 대한 반응차수이고 E는 활성화에너지이다. 페놀에 대한 1차 반응차수와 산소에 대한 1차 또는 0차 반응차수가 보고되었으며 활성화에너지는 20 kJ/mol에서 110 kJ/mol의 넓은 범위의 값들이 보고되었다.

본 연구에서는 페놀 습식산화에서 반응온도, 산소분압 및 초기 pH 등의 반응조건이 페놀 및 COD 분해속도와 카테콜 히드로퀴논 말레산 옥살아세트산 옥살산 개미산 초산 등의 중간생성물 생성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 습식산화 반응조건을 완화시키기 위하여 CuSO₄, FeSO₄, Ce(NO₃)₃, Co(NO₃)₂ 및 Zn(NO₃)₂ 등의 금속이온 균일촉매를 사용하였으며 최적 균일촉매 농도가 페놀 및 COD

Table 1. Kinetic data in the literature for non-catalytic wet oxidation of phenol

Authors	Phenol [g/l]	Temperature [°C]	Pressure [MPa]**	Oxidant	$r = k' \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [Ph]^a [O_2]^b$			
					a	b	$k' [(\text{mol/l})^{1-a-b}/\text{s}]$	E [kJ/mol]
Shibaeva <i>et al.</i> [9]	1.4~8.9	180~210	0.5~3.5*	O ₂	1	1	1.96×10^9	107
Pruden and Le [10]	1.4~3.0	200~250	5.5~15	air	1	1	8.6×10^4	45
Helling <i>et al.</i> [11]	2.5~10.0	185~230	10.4~15.6*	O ₂	1	0~1	na	20
Baillod <i>et al.</i> [12]	5.0	204~260	2~2.5*	O ₂	1	na	na	33
Jaulin and Chornet [13]	1.0	140~180	2.6~5	O ₂	1	1	3.3×10^5	56.6
Chang <i>et al.</i> [14]	1.0	170~230	2.9~3.9	O ₂	1	1	4.5×10^8	113.2
Kolaczowski <i>et al.</i> [15]	0.94	145~210	2~4.5	air	1	1	6.6×10^9	92
							$6.9 \times 10^{15\#}$	148 [#]
Portela <i>et al.</i> [16]	0.34~1.39	150~300	10~20	air	1	0	3.8×10	34

**Total pressure, unless marked with *for oxygen partial pressure.

[#]Values in a global expression for COD removal.

분해속도와 중간생성물 분포에 미치는 영향도 함께 조사하였다.

2. 재료 및 방법

반응온도, 산소분압 및 균일촉매가 회분식 페놀 습식산화 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 반응기로 6 날 디스크 터빈 교반기와 냉각코일 및 전기히터를 장착한 316 스테인리스스틸 1,000 ml 고온고압 반응기(Reaction Engineering R-201)를 사용하였다. 반응온도는 150, 175, 200, 225 및 250 °C에서, 산소분압은 25.8, 30.6, 39.8, 58.4 및 75.0 bar에서, 교반기 회전속도는 400, 800, 1,200 및 1,600 rpm에서 습식산화반응 중 각각 일정하게 유지하였다. 균일촉매로 $\text{Cu}^{+2}(\text{CuSO}_4)$, $\text{Fe}^{+2}(\text{FeSO}_4)$, $\text{Ce}^{+3}(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)$, $\text{Co}^{+2}(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)$ 및 $\text{Zn}^{+2}(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$ 금속이온을 사용하였다. 일정한 농도의 금속이온 균일촉매의 습식산화반응에 미치는 영향을 비교하여 최적 균일촉매를 선정하고, 최적 균일촉매의 농도를 변화시켜 촉매 농도의 영향도 함께 조사하였다.

실험은 10 g/l 페놀과 금속이온 균일촉매를 함유한 합성폐수 500 ml를 회분식 반응기 내에 주입한 후, 반응기 밀폐와 동시에 주어진 교반기 회전속도를 유지하면서 설정 반응온도까지 가열시켰다. 예열기간 동안 반응기 내에 잔존하는 산소가 페놀 분해에 영향을 미치는 것을 방지하기 위해서 합성폐수 주입 후 질소 가스를 분사시켜서 용존산소를 제거시킨 후 반응기를 가열시켰다. 온도가 설정온도에 도달하면 고압 산소와 압력조절기를 이용하여 설정압력까지 가압하여 정해진 반응압력을 유지하면서 습식산화반응을 시작하였다.

습식산화가 진행됨에 따라 발생하는 페놀과 초산 농도변화는 DEGS 충전제 분리관을 장착한 가스크로마토그래피(Youngin Scientific 680A)의 불꽃 이온화 검출기 FID로 분석하였다. 이때 주입기는 200 °C, 오븐은 170 °C, 그리고 검출기는 250 °C에서 유지하였다. 반응물 및 중간생성물인 페놀, 개미산, 초산, 옥살산, 옥살아세트산, 말레산 그리고 푸마르산 등의 유기산과 히드록시벤젠 및 카테콜의 농도는 유기산 칼럼(Alltech Prevail, 5 μm , 250×4.6 mm)을 장착한 역상 고성능액체크로마토그래피 HPLC(Waters 510 펌프, Waters 484 UV 분광광도검출기)로 210 nm 파장에서 측정하였다. 시료는 시료주입기(Rheodyne 7725i)를 이용하여 5 μl 주입하였으며, 유기산칼럼 온도는 40 °C에서 유지하였다. 이동상으로 20 wt% H_3PO_4 수용액으로 pH를 2.0으로 조절한 25 mM KH_2PO_4 완충용액을 사용하였으며, 이동상 유량은 0.7 ml/min로 유지하였다. 화학적 산소요구량 COD를 측정하기 위하여 분광광도계(Hach DR 2000)를 이용한 중크롬산염 환원법을 사용하였다. 시료의 총유기탄소 TOC는 Shimadzu TOC-VCNS로 측정하였다. 시료 중에 존재하는 탄소화합물을 백금 촉매를 사용하여 680 °C에서 완전 연소시켜서 발생하는 이산화탄소 농도를 NDIR 검출기로 측정하여 시료 중 총탄소량 TC를 산출하였다. 시료 중 무기탄소량 IC는 염산수용액으로 시료를 산성화시켜서 발생하는 이산화탄소 농도를 측정하여 산출하여서, 다음과 같이 TOC 산출에 이용하였다. $\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$. 시료의 pH는 pH 메타(Orion Model 370)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 반응온도 200 °C, 기상 산소분압 25.8 bar, 교반속도 800 rpm 조건 하의 습식산화반응에서 페놀, 개미산, 초산 및 COD

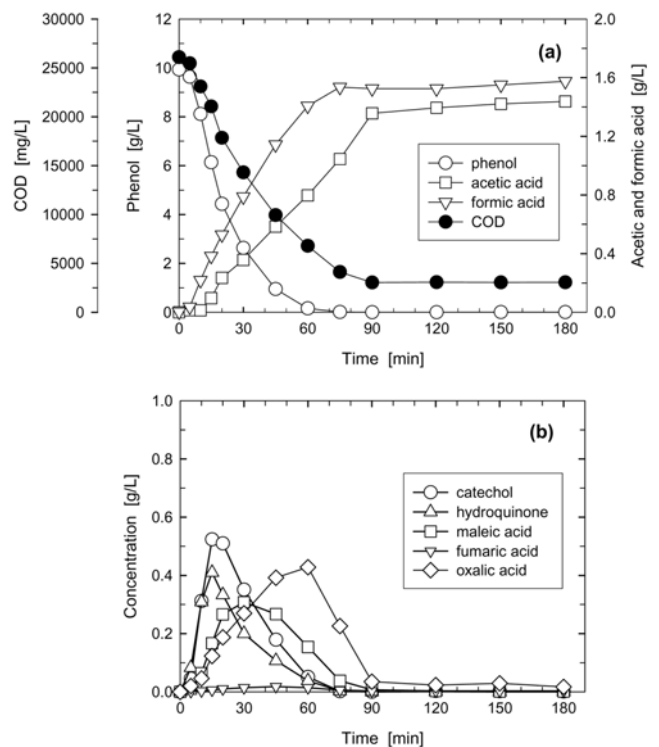


Fig. 1. Non-catalytic wet oxidation of phenol at 200 °C and the oxygen partial pressure of 25.8 bar; (a) concentrations of phenol, formic acid and acetic acid, and COD; (b) intermediates (catechol, hydroquinone, maleic acid, fumaric acid and oxalic acid) formed during the wet oxidation.

농도의 변화를 나타낸다. 반응온도 도달 후 최초시료는 무색을 나타내었고, 산소주입 후에는 반응시간이 경과함에 따라 시료는 갈색, 암갈색, 다시 갈색, 무색으로 변화했다. 가열전과 반응온도에 도달한 후 최초시료의 페놀농도는 거의 같은 값을 나타내었다. 산소없이 상온에서 반응온도 200 °C까지 가열하는 동안 페놀의 열분해는 일어나지 않은 것으로 생각된다. 10.6 g/l의 페놀이 완전히 소멸되는데 약 90분이 소모되었으며, 화학적 산소요구량(COD)은 초기 26,100 mg/l에서 반응시간 90분이 소모된 후 3,050 mg/l까지 감소한 후 거의 일정한 값을 나타내었다. 페놀이 산화 분해되면서 말레산, 옥살산, 개미산, 초산 등의 저분자량 유기산이 중간생성물로 생성되었다. 초산 등 저분자량 유기산은 습식산화반응 중 일반적으로 잘 산화 분해되지 않아, 초산농도는 반응초기 페놀 및 COD 농도가 감소하는 동안에는 증가한 후 반응시간 90분 이후에는 약 1.54 g/l의 일정한 값을 유지하였다. 초산은 200 °C에서 거의 분해되지 않는 난분해성 생성물임을 알 수 있다. 개미산은 초산보다 쉽게 산화 분해되는 물질로 Shende와 Mahajani[17]는 0.69 MPa의 산소분압을 사용한 습식산화에서 반응온도를 150 °C에서 240 °C로 증가시키기에 따라 COD 감소는 12.9에서 95%로 증가하였다고 보고하였다.

Fig. 1(b)는 HPLC로 측정된 카테콜, 히드록시벤젠, 푸마르산, 말레산 및 옥살산 등의 반응중간생성물 농도 변화를 나타낸다. 페놀 습식산화반응은 병렬반응과 연계반응으로 구성된 복잡한 반응경로로 진행된다. 이들 생성물은 연계반응의 중간생성물 특성인 습식산화반응이 진행됨에 따라 최대농도를 보였다. 카테콜과 히드록시벤젠의 최대농도가 먼저 관찰된 후 저분자 물질인 말레산, 푸마르산 및 옥살산의 최대농도는 나중에 관찰되었다. 말레산은 푸마르산에 비해

높은 농도를 나타내었다. 이들 중간생성물 외에도 40개 이상의 피크가 크로마토그램에 나타났다. 특히 페놀의 초임계 및 촉매 습식산화에서 보고된 페놀보다 더 유해한 다중고리 고분자 화합물들의 생성이 보고되었으나[18], 본 연구에서는 이들 고분자 중간생성물의 생성 여부는 확인하지 못하였다. Devlin과 Harris[19]는 페놀 습식산화에서 페놀이 카테콜 및 히드로퀴논, *o*- 및 *p*-벤조퀴논, 묶은산 및 2,5-디옥소-3-헥센디산, 말레산과 아크릴산 등을 거쳐 옥살산, 개미산 및 초산 등으로 산화 분해된다는, 특히 초산은 아크릴산을 거쳐야만 생성된다는, 반응경로를 제안하였다. 그러나 아크릴산 습식산화는 본 연구에서 사용한 반응온도보다 높은 250 °C 이상의 고온에서 일어난다[20]. 페놀 습식산화 중 생성되는 말레산 등의 반응 중간생성물이 자유라디칼 생성을 도와서 아크릴산의 습식산화반응이 낮은 온도에서도 일어난다고 생각할 수 있으나 아크릴산 산화반응의 생성물로서 초산은 그다지 많이 생성되지 않는다. Devlin과 Harris가 제안한 경로와 다른 반응경로로 초산이 생성된다고 생각된다. 본 연구의 말레산 습식산화에 관한 별도실험에서 말레산이 산화 분해되면서 옥살아세트산과 개미산 및 초산의 생성이 관찰되었다. 특히 옥살아세트산 습식산화반응에서 주 생성물로 초산이 관찰되었다.

습식산화반응은 불균일 기-액 반응이다. 기상에서 기-액 경계면으로의 산소전달, 기-액 경계면에서 액상으로의 용존산소 전달, 액상에서의 화학반응, 액상에서 기상으로의 이산화탄소와 같은 생성물의 탈리로 구성된다. 산소의 기상에서의 물질전달저항은 습식산화 조건 하에서 산소는 물에서의 낮은 용해도에 비하여 높은 기상 확산계수를 나타내기 때문에 일반적으로 무시할 수 있다. 반면에, 액상에서의 물질전달 저항은 액상의 난류도에 영향을 받기 때문에 반응속도는 교반기 회전수에 영향을 받을 수 있다. 온도 200 °C, 산소분압 25.8 bar의 반응조건을 사용한 습식산화에서 교반속도를 290 rpm에서 1,700 rpm까지 변화시켜서 교반속도가 페놀 분해속도 및 초산 생성속도에 미치는 영향을 조사하였다. 페놀 분해속도 및 초산 생성속도는 교반속도에 거의 영향을 받지 않았다. 따라서 본 연구의 800 rpm 교반속도를 사용한 습식산화에서는 반응속도가 물질전달의 영향을 받지 않고 반응속도론에 의해 결정되었음을 알 수 있다.

3-1. 반응온도 및 산소분압의 영향

Fig. 2는 기상 산소분압 25.8 bar와 교반속도 800 rpm의 반응조건을 사용한 습식산화에서 반응온도(150, 175, 200, 225, 250 °C)가 COD, 페놀 및 초산 농도의 반응시간 경과에 따른 변화에 미치는 영향을 나타낸다. 반응온도가 증가함에 따라 COD 감소속도(Fig. 2a), 페놀 분해속도(Fig. 2b) 및 초산 생성속도(Fig. 2c)는 증가하였고, 높은 초산 최종농도를 관찰할 수 있었다. 페놀 분해 및 COD 제거에서 150 °C와 175 °C의 낮은 반응온도에서는 유도기간이 나타났으나, 225 °C와 250 °C의 비교적 높은 온도에서는 유도기간을 거의 관찰할 수 없었다. 본 논문에는 나타내지 않았지만, 200 °C에서 5 g/l 이하의 낮은 페놀 초기농도를 사용한 습식산화에서 약 20분 이상의 긴 유도기간을 관찰할 수 있었다. Willms 등[21]은 유도기간이 산소분압 또는 반응온도가 증가함에 따라 감소하고 초기농도에는 영향을 받지 않는다고 보고한 바 있다. 이러한 유도기간은 자유라디칼 연쇄반응기구의 반응 개시단계(식 (1)-(4))에 해당한다[8]. 175 °C 이상의 반응온도에서 페놀은 완전히 소멸되었고 COD는 2,210 mg/l

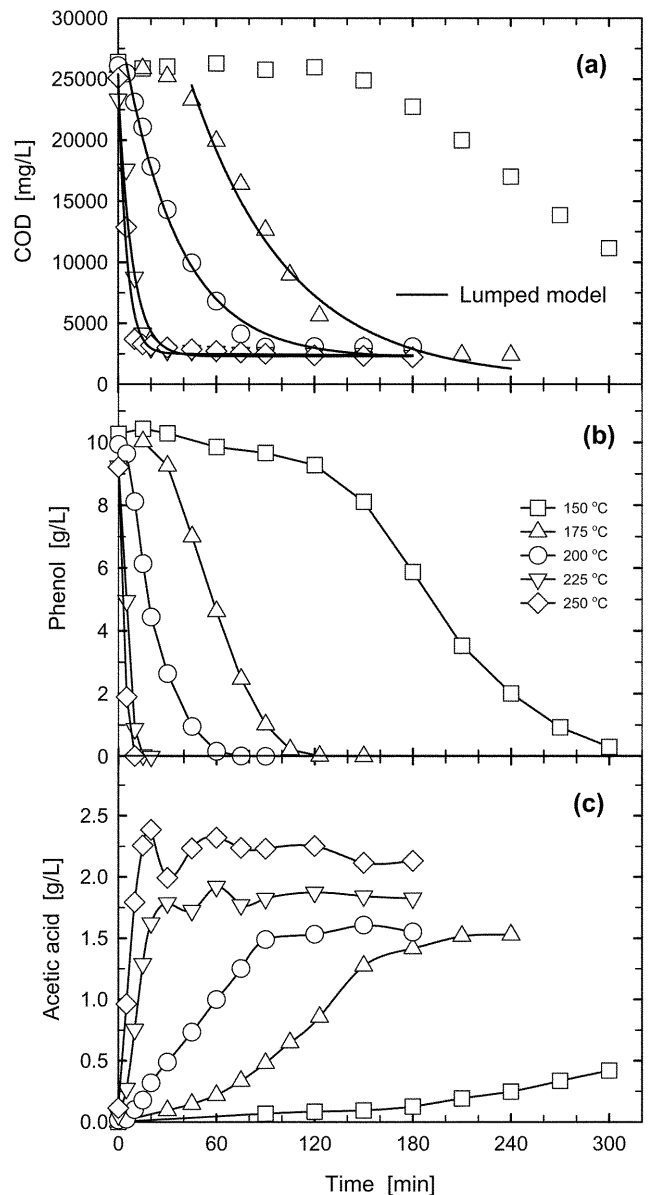


Fig. 2. Effect of temperature on concentrations of (a) COD, (b) phenol, and (c) acetic acid during the wet oxidation at the oxygen partial pressure of 25.8 bar (\square 150 °C, \triangle 175 °C, \circ 200 °C, ∇ 225 °C, \diamond 250 °C).

에서 3,070 mg/l의 최종농도를 나타내었다. 생성물로 형성되는 초산은 가장 높은 반응온도 250 °C에서도 거의 분해되지 않아서 반응 후기에 거의 일정한 농도를 보였다. 가장 낮은 반응온도 150 °C에서 반응시간 300분 경과 후에 0.43 g/l의 페놀농도를 나타내어 96%의 페놀 전환율을 보였으나 다른 경우에 비해 상당히 높은 11,150 mg/l의 COD 최종농도와 58%의 낮은 COD 전환율을 나타내었다. 반면에 0.42 g/l의 낮은 초산 최종농도를 나타내어 10,700 mg/l COD에 해당하는 상당히 많은 양의 다른 중간생성물 형성을 유추할 수 있다.

Fig. 3은 페놀 습식산화 중 말레산, 옥살산 및 개미산의 형성에 미치는 반응온도의 영향을 나타낸다. 반응온도가 증가할수록 카테콜, 히드로퀴논, 말레산, 푸마르산, 옥살산 등 중간생성물의 최대농도가 나타나는 시간은 감소하였고 최대농도는 감소하였다. Fig. 3(c)가 보

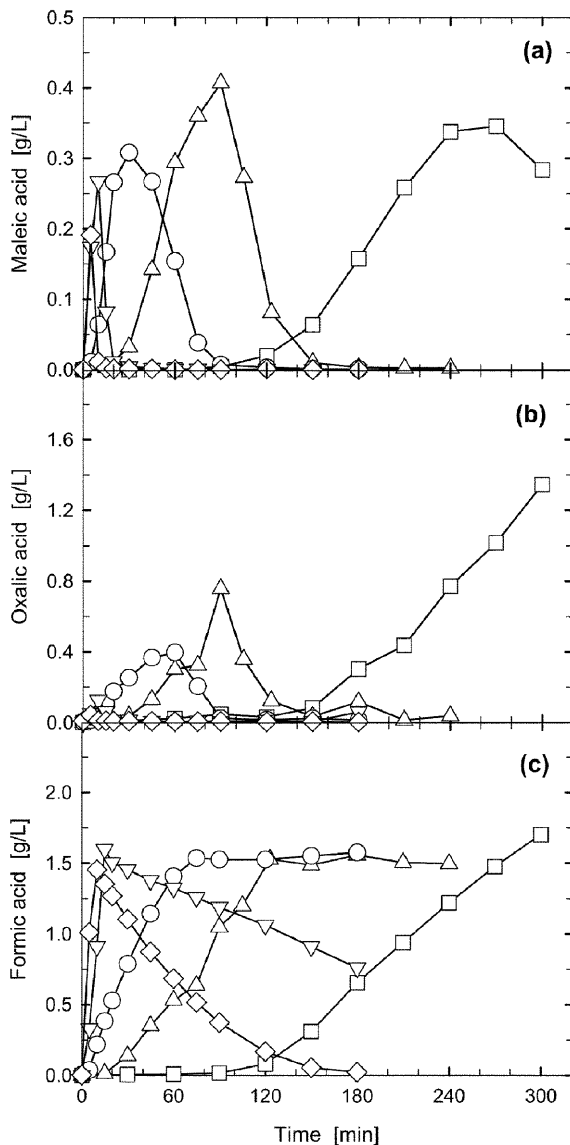
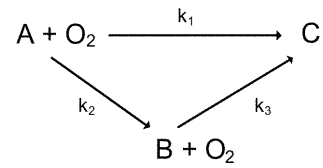


Fig. 3. Effect of temperature on the intermediate concentrations of (a) maleic, (b) oxalic, and (c) formic acid formed during the wet oxidation at the oxygen partial pressure of 25.8 bar (\square 150 °C, \triangle 175 °C, \circ 200 °C, ∇ 225 °C, \diamond 250 °C).

이는 바와 같이 페놀이 분해되면서 생성된 개미산은 250 °C와 225 °C의 높은 반응온도에서 분해되어 개미산 형성이 종료된 후에 감소하였으나, 200 °C와 175 °C의 비교적 낮은 반응온도에서는 생성된 개미산이 거의 분해되지 않아서 개미산 생성 종료 후에는 일정한 농도를 나타내었다. 낮은 반응온도 150 °C에서는 카테콜, 히드로퀴논 및 말레산 등의 습식산화반응 중간생성물은 반응시간 300 분 내에 완전히 분해되지 않았다. 따라서 개미산 및 옥살산은 지속적으로 형성되어 이들의 농도는 계속 증가하였다.

Li 등[6]은 습식산화에 관여하는 유기화합물들을 초산을 제외한 반응물 및 카테콜, 히드로퀴논 및 말레산 등과 같이 비교적 쉽게 분해되는 중간생성물들을 그룹 A로, 초산과 같이 분해되기 어려운 중간생성물들을 그룹 B로, 이산화탄소와 물과 같은 습식산화 최종생성물을 그룹 C로 구분하여 다음과 같이 습식산화 반응경로를 제안하였다(Lumped 모델).



위 반응경로를 기초로 하여 그룹 A 및 B의 분해반응속도는 A 및 B에 대하여 각각 일차라고 가정하여 회분식 산화공정계의 그룹 A와 B에 관한 다음과 같은 물질수지 식을 얻을 수 있다.

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] \quad (13)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_3[B] - k_2[A] \quad (14)$$

반응속도상수 k_1 , k_2 와 k_3 에 영향을 미치는 산소분압과 반응온도가 반응 중 일정하다면 식 (13)과 (14)를 다음과 같이 각각 적분할 수 있다.

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (15)$$

$$[B] = [B]_0 e^{-k_3 t} + [A]_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} \{e^{-k_3 t} - e^{-(k_1 + k_2)t}\} \quad (16)$$

여기서 그룹 A와 B의 농도 $[A]$ 및 $[B]$ 는 총유기탄소 TOC 또는 화학적 산소요구량 COD 등으로 나타낼 수 있다. 산화반응의 진행에 따른 유기물 COD 농도는 $[A+B]$ 로 나타낼 수 있으며 그룹 B의 초기농도가 0이라면 식 (15)와 (16)에서 식 (17)을 얻을 수 있다.

$$\frac{[A+B]}{[A+B]_0} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{k_1 - k_3}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (17)$$

식 (17)을 사용하여 Fig. 3(a)에 나타난 COD 농도 변화를 비선형 회귀 분석하면, Table 2에 나타난 각 반응온도에서의 반응속도상수 k_1 , k_2 및 k_3 값들을 얻을 수 있었다. 본 실험에 적용한 반응온도들이 초산과 같은 화합물을 분해하기에는 낮은 온도이기 때문에 그룹 B에서 C로의 반응속도상수 값은 거의 0에 가까운 값을 보였다. 그룹 A 화합물의 난분해성 중간생성물 B와 최종 산화생성물 C 사이의 선택도 α 는 반응경로 2와 반응경로 1에서의 반응속도 상수 비 k_2/k_1 로 산출되며 Table 2에 함께 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 난분해성 중간생성물 B로의 반응선택도는 증가하였다. 이는 Fig. 2(c)에 나타난 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 난분해성 중간생성물 초산의 최종 농도가 증가한 결과와 일치하였다. Table 2에 나타난 반응속도상수 값들과 식 (17)에 의한 예측결과를 Fig. 3(a)에 함께 보였다.

각 반응온도에서의 속도상수 값들은 Arrhenius 상관관계 식 (18)로 나타낼 수 있다.

$$k = k'' \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (18)$$

Table 2. Kinetic parameters of the lumped model for the COD reduction during the non-catalytic WO

T, °C	k_1^0 , 1/min	k_2^0 , 1/min	k_3^0 , 1/min	$\alpha (k_2^0/k_1^0)$
175	0.0164	0.0002	0	0.0122
200	0.0269	0.0024	0	0.0892
225	0.1075	0.0111	0	0.1033
250	0.1756	0.0194	0.0004	0.1105

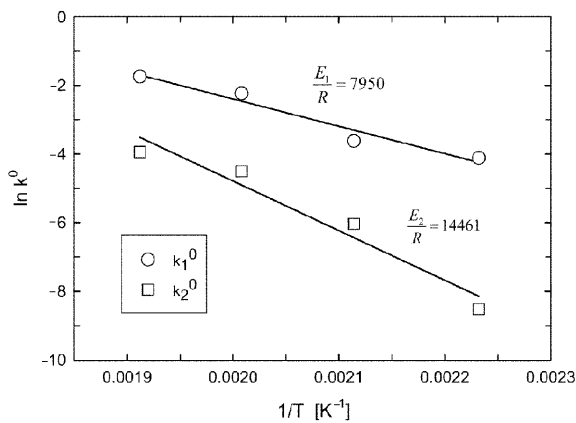


Fig. 4. Arrhenius plot of the lumped kinetic model for the non-catalytic wet oxidation at the oxygen partial pressure of 25.8 bar.

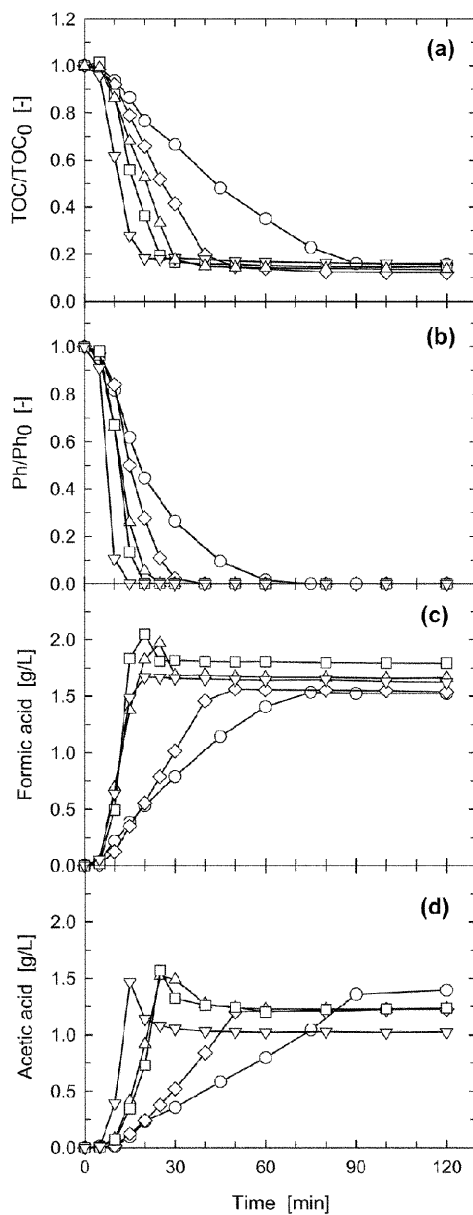


Fig. 5. Effect of oxygen partial pressure on concentrations of (a) phenol, (b) TOC, (c) formic acid, and (d) acetic acid during the wet oxidation at 200 °C (○ 25.8 bar, ◇ 30.6 bar, △ 39.8 bar, □ 58.4 bar, ▽ 75.0 bar).

반응경로 1과 2의 활성화 에너지 E_1 과 E_2 는 Fig. 4에서와 같이 각 반응온도에서의 반응속도상수 값들과 식 (18)을 이용하여 선형회귀 분석한 결과 66.1 kJ/mol의 E_1 과 120.2 kJ/mol의 E_2 값을 각각 나타내었다. Baillod 등[12]은 페놀 습식산화에서의 TOC 제거반응에 대하여 62.9 kJ/mol의 활성화에너지 E_1 값을 0.15의 선택도 α 값을 각각 보고하였다.

Fig. 5는 반응온도 200 °C와 교반속도 800 rpm의 반응조건을 사용한 습식산화에서 산소분압이 TOC, 페놀, 개미산 및 초산 농도의 변화에 미치는 영향을 나타낸다. 산소분압이 증가함에 따라 TOC 감소속도, 페놀 분해속도, 개미산 및 초산 생성속도는 증가하였다. 페놀 분해 종료 후에 나타나는 일정한 개미산 및 초산 농도로 미루어 200 °C 습식산화에서 개미산 및 초산의 분해에서 산소분압은 거

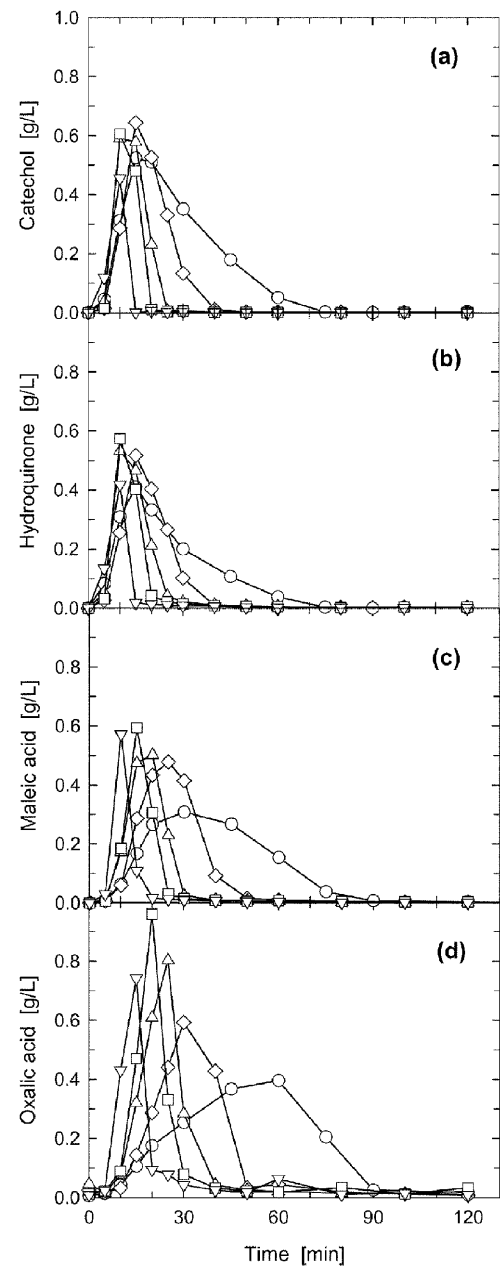


Fig. 6. Effect of oxygen partial pressure on intermediate concentrations of (a) catechol, (b) hydroquinone, (c) maleic acid, and (d) oxalic acid during the wet oxidation at 200 °C (○ 25.8 bar, ◇ 30.6 bar, △ 39.8 bar, □ 58.4 bar, ▽ 75.0 bar).

의 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. Fig. 6은 페놀 습식산화 중 중간생성물 카테콜, 히드록퀴논, 말레산 및 옥살산의 생성 및 분해에 미치는 산소분압의 영향을 나타낸다. 산소분압이 증가할수록 습식산화 중 중간생성물의 생성속도와 분해속도는 증가하였다.

3-2. 초기 pH 영향

Fig. 7은 온도 200, 기상 산소분압 25.8 bar와 교반속도 800 rpm의 반응조건을 사용한 습식산화반응에서 초기 pH가 COD 및 페놀 전환율과 초산 농도 및 pH 변화에 미치는 영향을 나타낸다. 본 연구에서 초기 pH는 황산 또는 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 조절하였다. 페놀 습식산화 중 pH는 페놀이 분해되면서 말레산, 옥살아세트산, 옥살산, 개미산 및 초산과 같은 유기산이 생성됨에 따라 급격히 감소하여 최소값에 도달한 후 생성된 유기산 중 일부가 산화

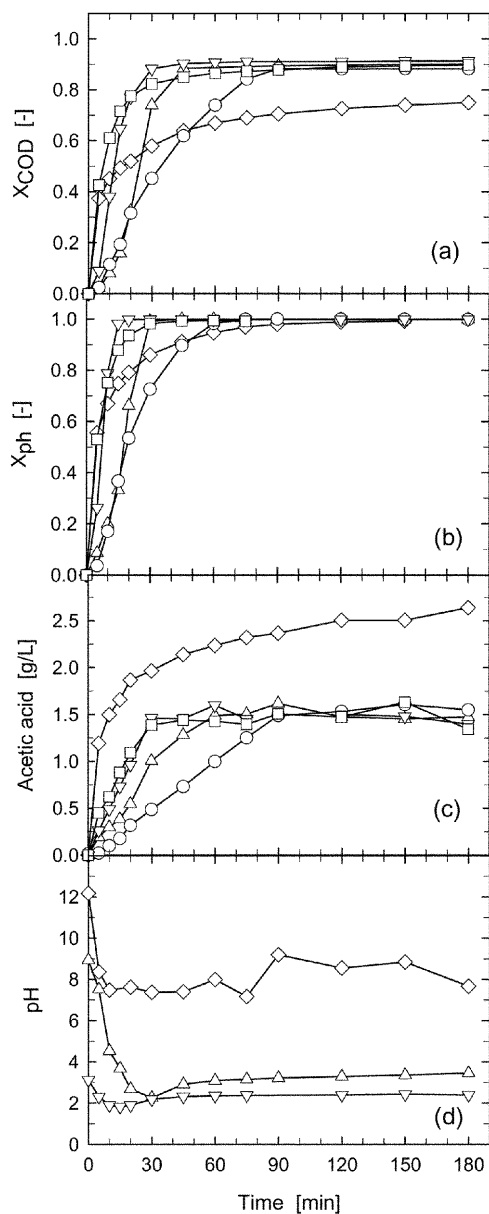


Fig. 7. Effect of initial pH on the conversions of (a) COD and (b) phenol and (c) acetic acid concentration during the wet oxidation at 200 °C and the oxygen partial pressure of 25.8 bar (initial pH; □ 1.0, ▽ 3.0, ○ 5.0, △ 9.0, ◇ 12.0).

분해됨에 따라 약간 증가하는 경향을 보인다(Fig. 7d). 습식산화 중 이과 같이 pH가 변하기 때문에 초기 pH의 습식산화에 미치는 영향은 매우 복잡하다. 페놀 전환속도는 초기 pH 1.0과 3.0의 산성 조건에서 높은 값을 보였다. 강염기성 초기조건(pH 12.0)을 사용한 습식산화에서는 높은 페놀 초기 전환속도를 보였으나 pH가 약 8.0에 도달한 후에는 페놀 전환속도가 급격히 감소하였다(Fig. 7b). pH 8.0의 약염기성 조건에서는 산화반응 결과 생성되는 이산화탄소는 중탄산 이온으로 존재하여 자유라디칼 포집제로 작용하여 페놀 습식산화속도를 감소시키는 것으로 생각된다[8]. 반면에 강산성 조건에서 산화반응 결과 생성되는 이산화탄소는 주로 기체 상태로 존재하여 자유라디칼 습식산화반응에는 직접적으로 영향을 미치지 않는

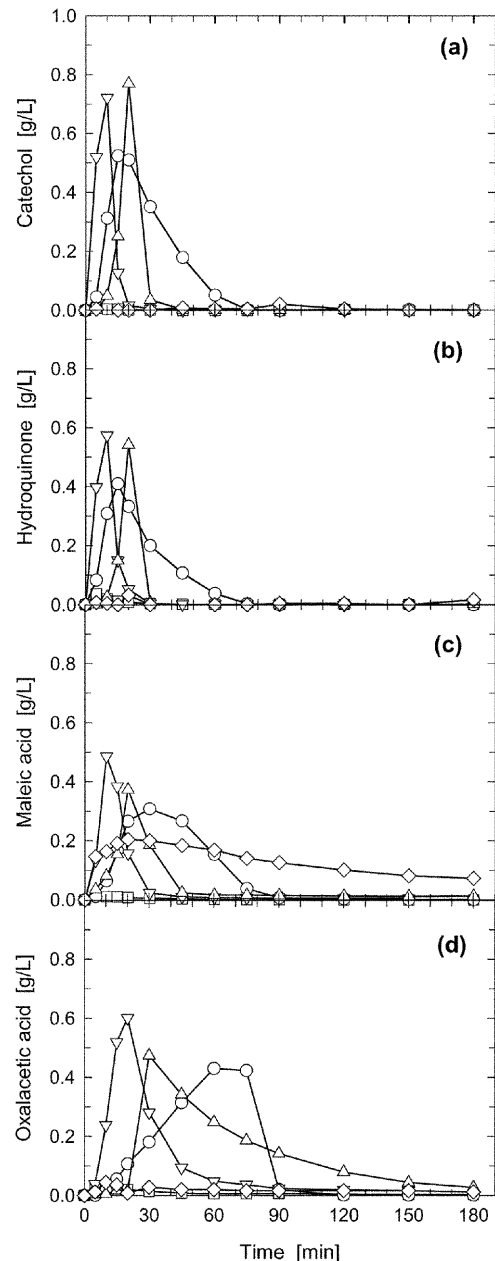


Fig. 8. Effect of initial pH on the intermediate concentrations of (a) catechol, (b) hydroquinone, (c) maleic acid, and (d) oxalacetic acid during the wet oxidation at 200 °C and the oxygen partial pressure of 25.8 bar (initial pH; □ 1.0, ▽ 3.0, ○ 5.0, △ 9.0, ◇ 12.0).

것으로 생각된다. COD 제거율은 Fig. 8(a)에서와 같이 페놀 전환율과 비슷한 특성을 보였고, 초기 pH 12.0을 제외한 모든 경우 약 90%의 최종제거율을 나타내었다. 반면에 초기 pH 12.0의 조건을 사용한 습식산화에서는 약 75%의 COD 최종제거율을 보였다. 이러한 강염기성 초기조건에서의 낮은 COD 최종제거율은 초산과 같은 난분해성 최종생성물이 많이 축적된 것에 기인한다(Fig. 7c). 초기 pH 12.0의 조건에서 초산의 최종농도는 2.64 g/l의 높은 값을 보인 반면에 다른 초기 pH 조건을 사용한 습식산화에서는 약 1.50 g/l의 거의 같은 최종 초산농도를 보였다.

Fig. 8에는 초기 pH가 페놀 습식산화 중간생성물인 카테콜, 히드로퀴논, 말레산 및 옥살아세트산의 생성 및 분해에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 8(a)와 8(b)에서와 같이 pH 1.0의 강산성과 pH 12.0의 강염기성 초기조건을 사용한 습식산화에서 최초중간생성물에 해당하는 카테콜과 히드로퀴논은 낮은 농도를 나타내었다. 말레산은 Fig. 8(c)에서와 같이 pH 1.0의 강산성 초기조건을 사용한 습식산화에서는 낮은 농도를 보였고, pH 12.0의 강염기성 초기조건을 사용한 습식산화에서는 낮은 말레산 산화 분해속도를 나타내어 비교적 높은 최종농도를 나타내었다. 옥살아세트산은 최초 중간생성물 카테콜 및 히드로퀴논과 같이 pH 1.0의 강산성과 pH 12.0의 강염기성 초기조건을 사용한 습식산화에서 낮은 농도를 나타내었다(Fig. 8d). 페놀 습식산화반응의 초기 pH 값은 이상과 같이 중간생성물 분포에 커다란 영향을 미치고, 반응경로에도 중요한 영향을 미친다고 생각할 수 있다. Santos 등[22]은 산화구리계 불균일 상용 촉매를 사용한 페놀 습식산화반응에서 pH가 중간생성물 분포에 미치는 영향을 연구하였다. 중탄산염 완충용액을 이용한 pH 7-8 조건에서의 페놀 습식산화에서는 산성조건에서의 습식산화 중간생성물 분포와 다른 중간생성물들이 생성된다고 보고하였다. 염기성 조건에서의 습식산화에서는 카테콜 및 히드로퀴논과 같은 이히드록시벤젠 화합물 대신 *p*-히드록시벤조산 중간생성물이 생성되었다고 하였다.

3.3. 촉매의 영향

Fig. 9는 온도 200 °C, 기상 산소분압 25.8 bar와 교반속도 800 rpm의 반응조건을 사용한 습식산화반응에서 균일촉매로 사용한 CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{Co(NO}_3)_2$, $\text{Zn(NO}_3)_2$, $\text{Ce(NO}_3)_3$ 등의 금속염($4.00 \cdot 10^{-3}$ gmole/l)이 COD, 페놀 및 초산 농도의 변화에 미치는 영향을 나타낸다. 금속염을 사용하지 않은 일반 습식산화반응에 비해 CuSO_4 와 FeSO_4 를 사용한 촉매 습식산화반응은 빠른 페놀 분해속도를, $\text{Co(NO}_3)_2$ 와 $\text{Zn(NO}_3)_2$ 를 사용한 습식산화반응은 비슷한 페놀 분해속도를, 그리고 $\text{Ce(NO}_3)_3$ 를 사용한 습식산화반응은 느린 페놀 분해속도를 각각 보였다(Fig. 9b). 모든 경우에 페놀은 완전히 산화 분해되었다. COD 감소속도도 페놀 분해속도와 비슷한 금속염의 영향을 받았다(Fig. 9a). CuSO_4 금속염을 사용한 촉매 습식산화에서의 COD 농도는 습식산화 시작 후 유도기간 없이 급속히 감소한 후 서서히 감소하여 다른 균일촉매를 사용한 경우에 비하여 낮은 600 mg/l의 최종농도 값을 보였다. Fig. 9(c)는 금속염들을 사용한 페놀 습식산화에서의 초산농도 변화를 나타낸다. 초산농도 변화는 높은 페놀 분해속도 및 COD 감소속도를 나타내는 경우 빠른 증가속도를 보인 후 거의 일정한 값을 보였다. 특히 Fig. 9(a)에 나타난 COD 변화에서와 같이 CuSO_4 금속염을 사용한 촉매 습식산화에서 초산은 다른 금속이온을 사용한 경우에 비하여 상당히 낮은 0.44 g/l의 최

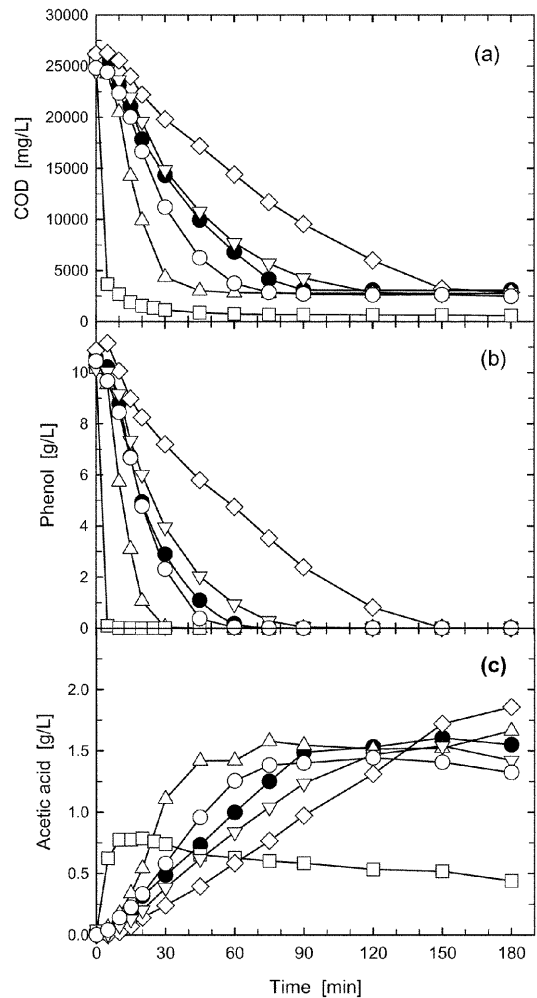


Fig. 9. Effect of various homogeneous catalysts on (a) COD, (b) phenol, and (c) acetic acid concentration during the wet oxidation at 200 °C and the oxygen partial pressure of 25.8 bar with the catalyst concentration of $4.00 \cdot 10^{-3}$ gmole/l (● non-catalytic, □ CuSO_4 , △ FeSO_4 , ○ $\text{Co(NO}_3)_2$, ▽ $\text{Zn(NO}_3)_2$, ◇ $\text{Ce(NO}_3)_3$).

종농도를 보였고, 이는 600 mg/l COD 최종농도의 약 78%에 해당한다. Mantzavinos 등[23]은 Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 및 Co^{2+} 등의 금속이온 균일촉매를 방향족화합물 *p*-쿠마릭산(coumaric acid)의 습식산화에 사용하였다. Cu^{2+} 이온을 제외한 금속이온 균일촉매들은 *p*-쿠마릭산의 분해속도 및 TOC 제거속도를 함께 증가시켰으며, Co^{2+} 와 Zn^{2+} 이온이 산화반응에서 가장 효과적이었다. 반면에, Cu^{2+} 이온은 *p*-쿠마릭산의 분해속도는 증가시켰으나 TOC 제거속도에는 거의 영향을 미치지 않았다. 따라서 본 연구 결과와 비교하면, 처리해야 할 반응물의 종류에 따라 촉매의 특성이 다르게 나타난다고 생각할 수 있다.

3.4. 촉매농도의 영향

Fig. 10은 200 °C, 기상 산소분압 25.8 bar와 교반속도 800 rpm의 반응조건을 사용한 습식산화에서 균일촉매 CuSO_4 농도가 COD, 페놀 및 초산 농도 변화에 미치는 영향을 나타낸다. 촉매농도는 0.032 g/l에서 0.64 g/l($4.00 \cdot 10^{-3}$ gmole/l)까지 증가시켰다. 페놀 분해속도는 페놀에 대하여 1차 반응차수를 보였으며(Fig. 10a), 습식산화 중

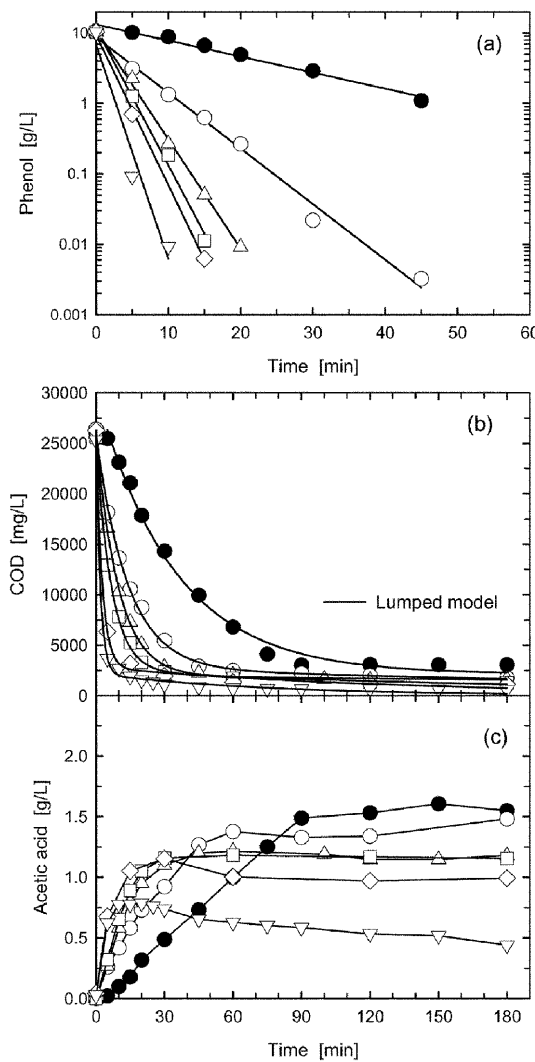


Fig. 10. Effect of CuSO_4 concentration on (a) phenol, (b) COD, and (c) acetic acid concentration during the wet oxidation at $200\text{ }^\circ\text{C}$ and the oxygen partial pressure of 25.8 bar (● 0 g/L , ○ 0.032 g/L , △ 0.064 g/L , □ 0.128 g/L , ◇ 0.320 g/L , ▽ 0.640 g/L).

COD 농도변화는 lumped 모델로 잘 묘사되었다(Fig. 10b). Table 3에 페놀 분해반응에서 페놀농도에 대하여 1차 반응차수를 가정한 속도론의 반응속도상수 k_{ph} 와 COD 제거속도론에 관한 lumped 모델의 반응속도상수 k_1 , k_2 및 k_3 값을 나타내었다. 촉매농도가 증가함에 따라, 페놀 분해속도와 COD 감소속도는 증가하였다. 페놀 분해속도와 COD 감소속도에 미치는 촉매의 영향은 가장 낮은 농도인 0.032 g/L 에서 이미 상당히 크게 나타났다. 그리고 COD 감소속

도에 미친 촉매농도의 영향이 페놀 분해속도에 미친 영향보다 작게 관찰되었다. 촉매농도가 증가함에 따라, 초산은 빠른 속도로 생성되었으며 거의 일정한 값을 나타내는 최종농도는 감소하였다(Fig. 10c). 그러나 lumped 모델의 반응속도상수 비로 계산되는 난분해성 생성물로의 선택도 α 는 촉매농도에 거의 영향을 받지 않았다(Table 3). 앞서 Fig. 2에서 언급한 바와 같이 촉매를 사용하지 않은 습식산화에서는 반응온도가 증가함에 따라 페놀 분해 중 초산이 생성되는 속도는 증가하였으며 초산 최종농도와 난분해성 생성물로의 선택도도 증가하였다. 가장 높은 0.64 g/L 의 CuSO_4 농도에서 초산농도는 최대치를 보인 후 약간 감소하는 경향을 보였다. Shende와 Mahajani[17]은 $235\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 CuSO_4 를 촉매로 사용한 5시간의 초산 습식산화에서 80% COD 감소를 보고한 바 있다. 본 연구에서는 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 0.64 g/L CuSO_4 를 촉매로 사용한 3시간의 초산습식산화에서 약 9% 의 초산 감소를 관찰할 수 있었다.

Fig. 11은 균일촉매 CuSO_4 농도가 중간생성물 말레산, 옥살아세트산 및 개미산 생성 및 분해에 미치는 영향을 나타낸다. 이들 페놀 산화분해 물질들은 모두 연계반응의 중간생성물 특성인 최대농도를 보였고, 촉매농도가 증가함에 따라 중간생성물 최대농도는 반응 중 일찍 나타났다. 촉매농도가 증가함에 따라 카테콜 및 히드로퀴논도 비슷한 경향의 변화를 보였다. Fig. 11(c)에서와 같이, 개미산은 촉매를 사용하지 않은 경우 습식산화 중 분해되지 않아 최대농도에 도달한 후 거의 감소하지 않고 일정한 농도를 나타냈으나, 촉매 습식산화에서는 최대농도에 도달한 후 감소하였으며 촉매농도가 증가함에 따라 분해속도가 증가하였다. 푸마르산은 다른 중간생성물에 비해 낮은 농도로 관찰 되었으며, 가장 높은 CuSO_4 농도(0.64 g/L)에서 중간생성물들의 농도는 낮게 관찰되었다.

Fig. 10(b)에 나타난 바와 같이 촉매농도 변화에 따른 COD 농도 변화는 lumped 모델을 이용하여 비선형 회귀분석을 통해 얻은 Table 3의 반응속도상수 k_1 , k_2 및 k_3 값으로 잘 묘사되었다. Fig. 12에 나타난 바와 같이 균일촉매 CuSO_4 농도 C_S 가 증가함에 따라 반응속도상수 k_1 , k_2 및 k_3 는 증가하였으며, 이러한 변화는 다음의 식 (19), (20) 및 (21)로 각각 묘사할 수 있었다.

$$k_1 = k_1^0 \{1 + (24.18 \pm 1.76) C_S^{0.782 \pm 0.077}\} \quad (19)$$

$$k_2 = k_2^0 \{1 + (24.96 \pm 4.17) C_S^{0.681 \pm 0.160}\} \quad (20)$$

$$k_3 = (1.871 \pm 0.185) \cdot C_S^{0.782 \pm 0.077} \quad (21)$$

여기서 k_1^0 과 k_2^0 는 촉매를 사용하지 않은 습식산화에서의 lumped 모델 반응경로 1과 반응경로 2의 반응속도상수를 각각 나타낸다. 식 (21)에 의하면 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 CuSO_4 를 사용한 촉매습식산화에서

Table 3. Kinetic parameters for the destructions of phenol (k_{ph})^a and COD (k_1 , k_2 and k_3)^b during the CWO with CuSO_4 at $200\text{ }^\circ\text{C}$

C_S , g/L	k_{ph} , 1/min	k_1 , 1/min	k_2 , 1/min	k_3 , 1/min	α (k_2/k_1)
0	0.0228	0.0269	0.0024	0	0.089
0.032	0.0790	0.0651	0.0074	0.0027	0.113
0.064	0.1553	0.0942	0.0077	0.0012	0.082
0.128	0.1945	0.1343	0.0139	0.0043	0.104
0.320	0.2134	0.3320	0.0392	0.0073	0.118
0.640	0.3042	0.4719	0.0429	0.0135	0.091

^aEstimated from the first order kinetics with respect to phenol.

^bEstimated with the lumped model for COD destruction.

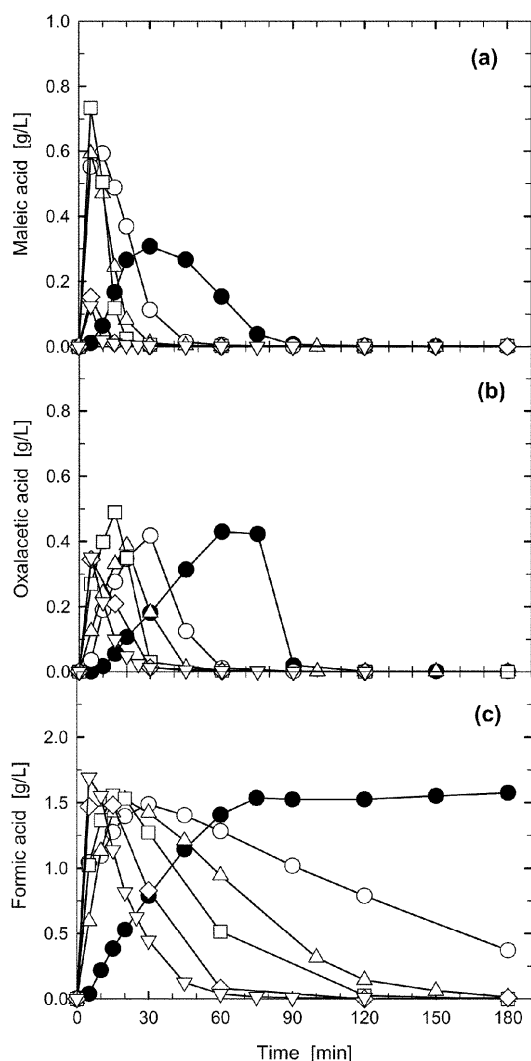


Fig. 11. Effect of CuSO_4 concentration on the changes in the intermediates concentration of (a) maleic, (b) oxalacetic, and (c) formic acid formed during the wet oxidation at 200 °C and the oxygen partial pressure of 25.8 bar (● 0 g/L, ○ 0.032 g/L, □ 0.064 g/L, ◇ 0.128 g/L, ▽ 0.640 g/L).

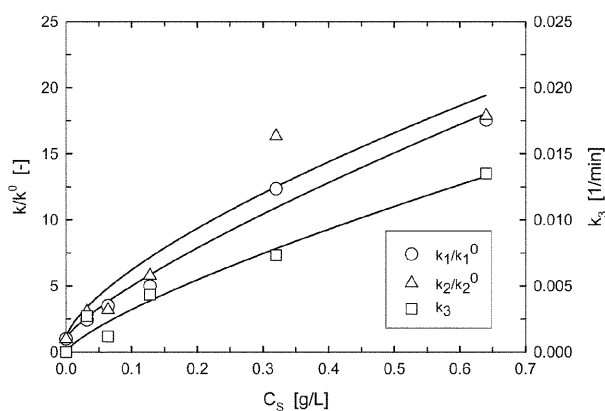


Fig. 12. Effect of CuSO_4 concentration on the kinetic parameters of the lumped model for the COD reduction in the catalytic wet oxidation at 200 °C.

난분해성 생성물의 산화속도는 촉매농도가 증가함에 따라 증가하였음을 나타낸다.

4. 결 론

페놀 습식산화 중 카테콜, 히드로퀴논, 말레산, 푸마르산, 옥살아세트산, 옥살산 등의 중간생성물과 초산 및 개미산의 최종생성물 생성이 관찰되었다. 반응온도와 산소분압이 증가함에 따라 COD 제거 속도 및 페놀 분해속도는 증가하였으며, 초기 pH는 습식산화에 복잡한 영향을 미쳤다. 반응온도가 증가함에 따라 습식산화 생성물 초산의 생성속도와 최종농도는 증가하였고 개미산 생성속도도 증가하였다. 특히 225 °C와 250 °C의 페놀습식산화에서 생성된 개미산의 분해를 관찰할 수 있었고 분해속도는 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 페놀 분해속도는 페놀에 대한 1차 반응차수를 보였다. 습식산화 중 COD 변화는 이산화탄소와 물로의 직접산화경로와 초산과 같은 난분해성 COD를 거치는 간접산화경로에 기초한 lumped 모델로 잘 묘사되었다. COD 직접산화경로와 간접산화경로의 반응속도상수는 $E_1=66.1$ kJ/mol과 $E_2=120.2$ kJ/mol의 활성화에너지를 각각 나타내었다.

CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 균일촉매를 사용한 습식산화는 촉매를 사용하지 않은 습식산화에 비하여 빠른 COD 제거속도 및 페놀 분해속도를 보인 반면에 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 촉매를 사용한 습식산화는 느린 COD 제거속도 및 페놀 분해속도를 보였다. 이 중 CuSO_4 균일촉매가 가장 빠른 COD 제거속도 및 페놀 분해속도를 보였으며 낮은 초산 최종농도를 보였다. CuSO_4 균일촉매 농도를 증가시키면 따라 COD 제거속도, 페놀 분해속도 및 초산 생성속도는 증가하였고 초산 최종농도는 감소하였다. 특히 200 °C 촉매습식산화에서 생성된 개미산의 분해속도는 CuSO_4 농도가 증가함에 따라 증가하였다.

사용기호

- a : reaction order with respect to phenol in equation (12)
- A : all initial and relatively unstable intermediate organic compounds except acetic acid
- [A] : concentration of species A [mol/l]
- b : reaction order with respect to oxygen in equation (12)
- B : refractory intermediates represented by acetic acid
- [B] : concentration of species B [mol/l]
- C : oxidation end products
- [C] : concentration of species C [mol/l]
- C_s : catalyst concentration [g/l]
- E : activation energy [J/mol]
- k : reaction rate constant in equations (13) and (14) [min^{-1}]
- k^0 : reaction rate constant of non-catalytic wet oxidation in equations (13) and (14) [min^{-1}]
- k' : pre-exponential factor in equation (12) [$(\text{mol/l})^{1-a-b}/\text{s}$]
- k : pre-exponential factor in equation (18) [min^{-1}]
- $[\text{O}_2]$: concentration of oxygen [mol/l]
- [Ph] : concentration of phenol [mol/l]
- R : gas constant (8.314 J/mol·K)
- RH : any organic compound
- t : time [min]
- T : temperature [K]

그리이스 문자

α : reaction selectivity

하첨자

1, 2, 3 : reactions indicated in the simplified pathways of lumped model

참고문헌

1. Suh, I.-S. and Yoon, W.-L., "Treatment of Non-Biodegradable Toxic and Hazardous Organics of Industrial Wastewater by High Performance Wet Air Oxidation," *Chem. Ind. Technol.*, **14**, 566-576(1996).
2. Mishra, V. S., Mahajani, V. V. and Joshi, J. B., "Wet Air Oxidation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2-48(1995).
3. Luck, F., "Wet Air Oxidation: Past, Present and Future," *Catal. Today*, **53**, 81-91(1999).
4. Imamura, S., "Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1743-1753(1999).
5. Levec, J. and Pintar, A., "Catalytic Wet-Air Oxidation Processes: A Review," *Catal. Today*, **124**, 172-184(2007).
6. Li, L., Chen, P. and Gloyna, E. F., "Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds," *AIChE J.*, **37**, 1687-1697(1991).
7. Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Livingston, A. G. and Metcalfe, I. S., "Reaction Mechanisms and Kinetics of Chemical Pretreatment of Bioresistant Organic Molecules by Wet Air Oxidation," *Wat. Sci. Tech.*, **35**(4), 119-127(1997).
8. Rivas, F. J., Kolaczowski, S. T., Beltran, F. J. and McLurgh, D. B., "Development of a Model for the Wet Air Oxidation of Phenol based on a Free Radical Mechanism," *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2575-2586(1998).
9. Shibaeva, L. V., Matelitsa, D. I., Reibe, D. D., Wetzel, D. M., and Harrison, D. P., "Oxidation of Phenol with Molecular Oxygen in Aqueous Solutions," *Kinet. Catal.*, **10**(5), 832-836(1969).
10. Pruden, B. B. and Le, H., "Wet Air Oxidation of Soluble Components in Waste Water," *Can. J. Chem. Eng.*, **54**, 319-325(1976).
11. Helling, R. K., Strobel, M. K., Torres, R. J., Jolley, R. L. and Ostwald, G. E., "Kinetics of Wet Oxidation of Biological Sludges from Coal Conversion Wastewater Treatment," Report OR NL/MIT-332, Oak Ridge National Laboratory(1981).
12. Baillo, C. R., Lamporter, R. A. and Barna, B. A., "Wet Oxidation for Industrial Waste Treatment," *Chem. Eng. Prog.*, **3**, 52-55(1985).
13. Jaulin, L. and Chornet, E., "High Shear Jet-Mixers as Two Phase Reactors: an Application to the Oxidation of Phenol in Aqueous Media," *Can. J. Chem. Eng.*, **65**(2), 64-70(1987).
14. Chang, J. C., Li, S.-S. and Ko, C.-M., "Catalytic Wet Oxidations of Phenol and *p*-Chlorophenol Contaminated Waters," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **64**, 245-252(1995).
15. Kolaczowski, S. T., Beltran, F. J., McLurgh, D. B. and Rivas, F. J., "Wet Air Oxidation of Phenol: Factors that May Influence Global Kinetics," *Trans. IChemE.*, **75**(B), 257-265(1997).
16. Miguelez, J. R. P., Bernal, J. L., Sanz, E. N. and de la Ossa, E. M., "Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol," *Chem. Eng. J.*, **67**, 115-121(1997).
17. Shende, R. V. and Mahajani, V. V., "Kinetics of Wet Oxidation of Formic Acid and Acetic Acids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4809-4814(1997).
18. Gopalan, S. and Savage, P., "A Reaction Network Model for Phenol Oxidation in Supercritical Water," *AIChE J.*, **41**, 1864-1873(1995).
19. Devlin, H. R. and Harris, I. J., "Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 387-392(1984).
20. Shende, R. V. and Levec, J., "Subcritical Aqueous-Phase Oxidation Kinetics of Acrylic, Maleic, Fumaric, and Muconic Acids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 40-47(2000).
21. Willms, R. S., Balinsky, A. M., Reible, D. D., Wetzel, D. M. and Harrison, D. P., "Aqueous-Phase Oxidation: the Intrinsic Kinetics of Single Organic Compounds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 148-154(1987).
22. Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A. and Garcia-Ochoa, F., "Lower Toxicity Route in Catalytic Wet Oxidation of Phenol at Basic pH by using Bicarbonate Media," *Appl. Catal. B: Environ.*, **53**, 181-194(2004).
23. Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Livingston, A. G. and Metcalfe, I. S., "Catalytic Wet Oxidation of *p*-Coumaric Acid: Partial Oxidation Intermediates, Reaction Pathways and Catalyst Leaching," *Appl. Catal. B: Environ.*, **7**, 379-396(1996).