

아임계 및 초임계수하에서 연속식 공정을 이용한 p-Xylene의 무촉매 부분 산화반응

김영래, 권오성, 홍승태, 김재덕, 임종성, 이윤우
한국과학기술연구원 CFC대체연구센터 초임계유체공정연구실

Uncatalyzed Partial Oxidation of p-Xylene Using Continuous Process in Sub- and Supercritical Water

Young-Lae Kim, Osung Kwon, Seong Tae Hong, Jae-Duck Kim,
Jong Sung Lim and Youn-Woo Lee
Supercritical Fluids Research Lab., CFC Alternatives Research Center, KIST

서론

임계온도와 임계 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($T_c=374^{\circ}\text{C}$, $P_c=221\text{bar}$)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 반응원료와 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 친화적인 물을 반응 매체로 이용하는 장점도 있다.

본 연구의 반응원료물질인 p-xylene의 산화로부터 생성된 TPA는 poly ester 섬유 및 poly ethylene terephthalate (PET)의 원료로 사용되는 물질로 전 세계에서 국내생산 비중이 높은 화학물질의 하나이다. 현재 이용되는 TPA 생산 공정은 초산 매체하의 Co, Mn, Br계 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[4,5]. 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 반응매체로 촉매를 사용하지 않는 무촉매 반응공정의 개발 가능성을 염두에 두고 실험을 수행하였으며, 연속식 반응기에서 체류시간에 따른 구성성분의 변화와 TPA 생성 수율에 미치는 온도, 압력, 산화제로 사용되는 과산화수소의 주입비의 영향을 검토하였다.

실험

초임계수 산화 반응기는 부피 1160cm^3 , 재질 hastelloy-C로 제작한 cylindrical vessel 형태로 내부에 magnet drive로 작동되는 교반기를 설치하였다. 반응온도는 반응기 외부에 설치된 전기 heater로 가열하면서 온도조절기로 일정하게 유지시켰으며 압력은 pressure

gauge로 측정하였다. 또한 반응 후 배출되는 생성물들의 석출로 인한 배관의 막힘을 방지하기 위해 추가로 solvent를 주입하여 완전 용해될 수 있도록 하여 배출 되도록 하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 연속식 산화 반응 장치 공정도를 나타낸 것이다.

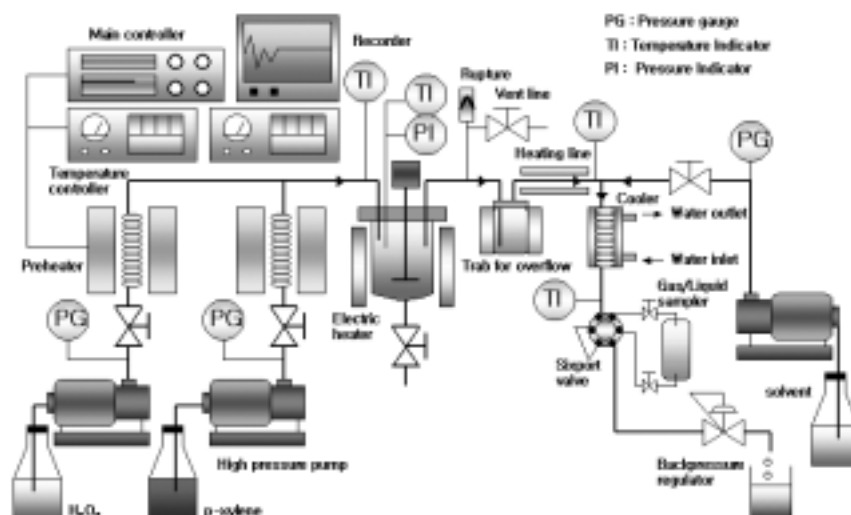


Fig. 1. Continuous experimental apparatus for SCWO

실험은 물과 산화제로서 과산화수소를 실험 조건에 맞게 일정 비율로 혼합하여 p-xylene과 같이 반응기 내로 milton roy mini pump duplex model과 metering pump(Teikoku Electric MFG Co. Ltd)를 이용하여 가압한 후 예열기를 거쳐 반응기에 투입하였으며, 반응기내 원료의 혼합이 잘 이루어질 수 있도록 교반기는 반응이 진행되는 동안 계속 가동하였다. 또한 시료는 반응이 정상 상태에 도달한 시점에 기/액 sampler를 통하여 기상과 액상으로 분리 채취하였으며, 기상시료는 porapak-Q Column이 설치된 GC(TCD)로 분석하였고, 액상시료는 symmetry 5m C-18(3.9 x150mm) column과, UV detector로 구성된 HPLC로 분석하였다.

결과 및 토론

이전의 연구[6]를 통하여 반응 기구를 제안하였으며 본 연속식 공정에서 산화제의 투입량에 따른 각 생성물들의 분포를 Fig. 2를 통하여 알 수 있었다. 대부분의 생성물들이 초임계 영역에서 빠른 산화 속도 때문에 생성 수율은 낮게 확인 되었다. 반면 아임계 영역의 일정 조건 내에서는 목적하는 생성물을 반응 변수들(온도, 압력, 산화제 투입량등)을 통해 적절하게 control할 수 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 과산화수소의 주입비를 일정하게하고 각 온도 조건에서 압력을 변화시켰을 때 TPA의 조성이 최대가 되는 시간에 얻은 TPA의 수율을 나타낸 것으로 아임계 영역인 300°C에서의 TPA의 수율은 압력 상승에 따라 감소 추세가 커짐을 볼 수 있었고, 초임계 영역인 374°C에서는 TPA의 수율도 작았고 압력 따른 영향도 아임계 조건에서보다 더 낮음을 알 수 있었다. Fig. 5에서도 마찬가지로 각 온도에서 압력에 따른 TPA의 생성 수율을 나타낸 것으로 아임계 영역보다 초임계 영역에서의 압력에 따른 변화가 훨씬 적은 것을 알 수 있다. 이 것은 각 온도에서 일정 압력으로 상승시키기 위하여 투입되는 물의 양이 물의 밀도에 따라 크게 변화되며 임계점(374°C, 220bar)을 지나면서 급격히 밀도가 감소되며, 유전상수도 급격히 감소하며

탄화수소류에 대한 용해도 또한 증가하여 초임계수 조건내에서 완전 용해되어 산화 반응 속도 또한 아임계수 조건보다 매우 빠르기 때문에 TPA의 수율을 효과적으로 control 하기에는 적절하지 않은 것으로 볼 수 있다.

Fig. 4는 각 반응 온도에서 p-xylene의 주입량을 고정하고 과산화수소의 양을 변화시켰을 때 TPA의 수율에 미치는 영향을 나타낸 것으로, 300°C에서의 TPA 수율은 산화제인 과산화수소의 주입비가 증가함에 따라 처음에는 높아져 과산화수소의 주입비가 50% 일때 TPA의 수율은 39.0%로 최대가 되었다가 과산화수소 주입비를 계속 증가시키면 다시 감소함을 볼 수 있었다. 하지만 초임계수 영역이상에서는 산화제의 양에 상관없이 TPA 생성 수율은 급격히 감소함을 볼 수 있었다.

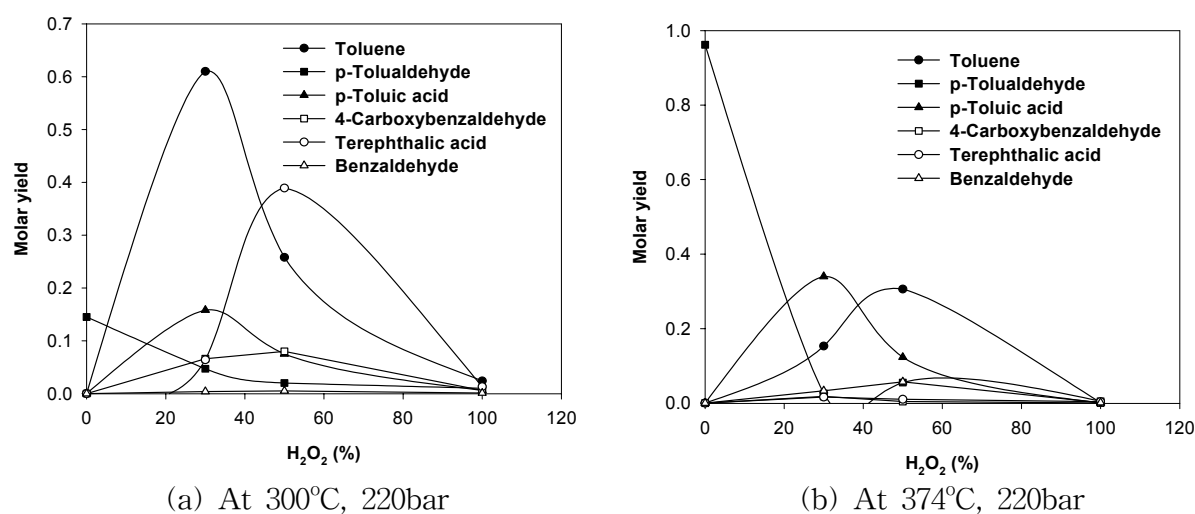


Fig. 2. Distribution of each component for uncatalyzed partial oxidation in sub- and supercritical water

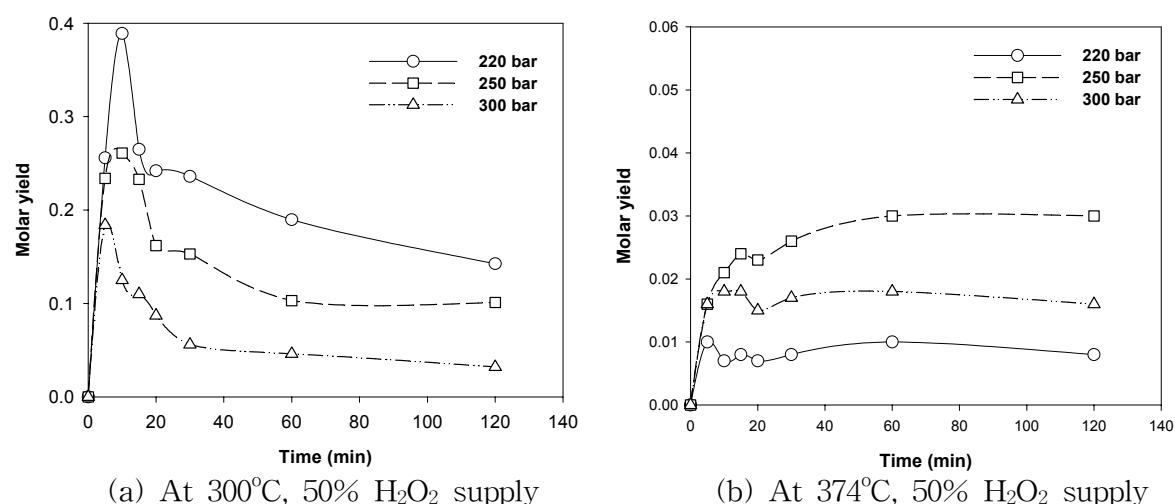


Fig. 3. Effect of pressure for TPA using uncatalyzed partial oxidation in sub- and supercritical water

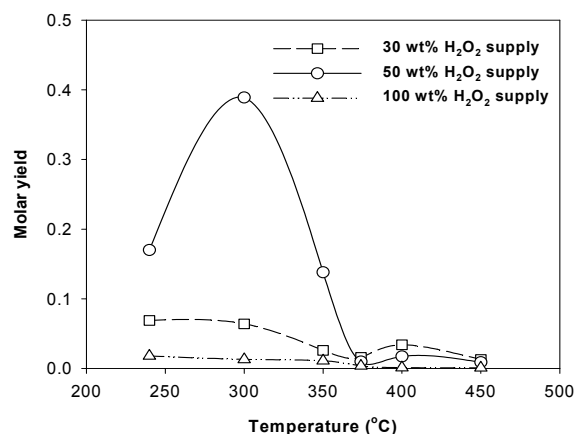


Fig. 4. Effect of H₂O₂ for TPA in each temperatures

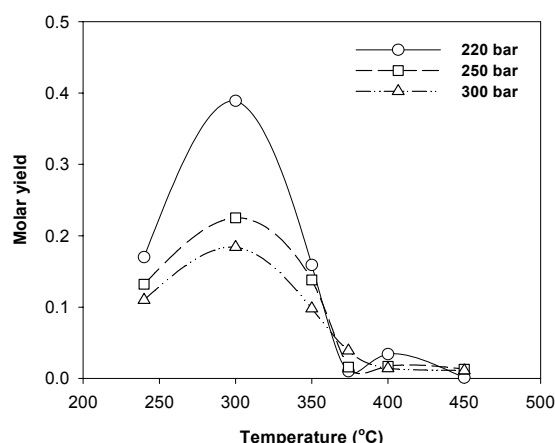


Fig. 5. Effect of pressure for TPA in each temperatures

감사

본 연구는 과학기술부의 국가지정 연구사업(NRL)에 의하여 지원되었기에 이에 감사드립니다.

결론

실험 결과로부터 대부분의 생성물들이 초임계 영역에서 빠른 산화속도 때문에 아임계영역에서 보다 생성수율은 낮게 확인 되었다. 또한, 일정 온도에서 압력이 증가하면 TPA의 선택성은 낮아졌으며, 초임계 영역보다 아임계 영역에서 더 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. TPA 수율은 아임계 영역에서 산화제인 과산화수소의 주입비가 증가함에 따라 높아져 300°C에서 과산화수소의 주입비가 50%일때 TPA의 수율은 최대 39.0%를 얻을 수 있었다. 하지만 초임계수 영역이상에서는 산화제의 양에 상관없이 TPA 생성 수율은 급격히 감소함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 이윤우: *NICE*, **19**(3), 325(2001).
2. Marrone, P. A., Gschwend, P. M., Swallow, K. C., Peters, W. A. and Tester, J. W.: *J. of Supercritical Fluids.*, **12**, 239(1998).
3. Holliday, R. L., Brenton, Y. M. and Kolis, J. W. : *J. of Supercritical Fluids*, **12**, 255(1998).
4. Yasutaka T., Iwahama T., Sakaguchi S. and Ishii, Y.: *Adv. Synth. Catal.*, **2**, 343(2001).
5. Raghavendrchar, P. and Ramachandran, S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 453(1992).
6. Kim Y. L., Kim J. D., Lim J. S., Lee Y. W. and Yi S. C.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **77**, 35(2002).