

독성폐기물로 오염된 산업촉매 재생공정에 초임계유체기술의 적용  
 Supercritical fluid(SCF) technology application to the regeneration of industrial  
 catalyst contaminated with toxic materials

이 재 동\*, 윤 용 수\*\*, 홍 인 권\*\*, 정 일 현\*\*  
 Lee J. D., Youn Y. S., Hong I. K., Jung I. H.

ABSTRACT

Supercritical fluid technology was applied to the regeneration of industrial catalyst contaminated with toxic materials. The regeneration process of activated carbon loaded with phenol was proposed, then the adsorption tower was packed with the activated carbon-bed. Phenol diffuses into supercritical carbon dioxide(SCC) through the micro-pore and voidage of the activated carbon. The saturated solubility of phenol in SCC depended on the density of SCC varying with temperature and pressure conditions. Therefore, the phase equilibrium calculation model of expanded liquid type was proposed, and equilibrium solubility of phenol in SCC was calculated using the model theoretically.

The regeneration mechanism of activated carbon was analysed by the degree of saturation of phenol and diffusion in SCC. The solubility prediction was more satisfactory for the wide range of SCC density than the dense gas model and the desorption of phenol depended on the degree of saturation of phenol in SCC.

1. 서 론

산업공정에서 촉매는 매우 중요한 역할을 한다. 여러가지 촉매들 중에서도 활성탄(Activated carbon)은 화학공업이나, 식품공업, 상-하수 및 폐수처리공정

등에서 독성물질을 제거하는데 많이 사용되는 흡착제이다. 그러나 활성탄의 흡착능력은 한계가 있어 피흡착물(Adsorbate)로 흡착표면이 오염된 활성탄은 효용 가치를 잃기 때문에 활성탄 재생기술에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 제래의 활성탄 재생기술로는 용매에 의한 오염물질의 추출, 고열(700~1100°C)을 가

\* 正會員 : 경원전문대학 소방안전관리과

\*\* 正會員 : 단국대학교 화학공학과

하는 탄소함유물질(Carbonaceous material)의 열분해 방법, 화학반응이나 생물학적 방법에 의한 오염물질을 다른 물질로의 전환방법등을 들 수 있다.<sup>2,3)</sup>

그러나 이들 활성탄 재생기술들이 재생후 활성탄내 잔류용매문제, 에너지의 과다소비 및 추출이나 반응용매의 가연성이나 독성에 의한 안전, 환경오염등 그 정도를 달리 할지라도 부수적인 문제가 수반되는 것이 사실이다. 이에 불연성이고 환경 및 독성의 안전문제가 없는 첨단기술로 초임계 유체 기술에 의한 촉매 재생기술이 등장하기 시작했다. 유체는 압력이 증가될

때 그 밀도가 증가되어 증가된 밀도 특성이 용해력을 증가시킨다. 초임계유체 재생공정은 이같은 유체의 증가된 용해력을 이용하는 것인데 촉매 재생 공정 이외에도 초임계유체 추출(Supercritical Fluid Extraction, SFE)이 새로운 관심을 끌게 된것은 산업용매에 대한 독성, 기타 환경 문제에서 뿐만 아니라 에너지 절감 측면에서도 그 이용이 재래의 액상용매(Aqueous solvent)와 구별되는 몇가지 장점을 갖기 때문이다. 밀도가 증가된 유체(Supercritical-Fluid)용매는 일반적으로 Table 1에서 보이는 바와 같이 액체와

Table 1. Comparison of properties of Supercritical Fluids, Liquids, and Gases.<sup>4)</sup>

Properties	Gas(STP)	Supercritical Fluid	Liquid
Density, g/cm <sup>3</sup>	(0.6-2)×10 <sup>-3</sup>	0.2-0.5	0.6-1.6
Diff. Coeff. cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	(1-4)×10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> 10 <sup>-4</sup>	(0.2-2)×10 <sup>-5</sup>
Viscosity, g cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	(1-3)×10 <sup>-4</sup>	(1-4)×10 <sup>-4</sup>	(0.2-3)×10 <sup>-2</sup>
All data order of magnitude only.			

비슷한 밀도와 기체에 가까운 점도 특성을 갖기 때문에 높은 용해력과 작은 표면장력(Surface tension)으로 인한 높은 확산능력을 나타내어 용매로서의 매력을 지닐 뿐만 아니라, 그 밀도를 적절히 조절하므로써 용매의 용해 특성이 쉽게 조절될 수 있다.<sup>3,4,5,6)</sup>

초임계 유체의 실제 적용예를 보더라도 Maddacks와 Gibson<sup>7)</sup>, Tugral과 Olcay<sup>8)</sup>, Bartle등<sup>9)</sup>의 초임계 톨루엔 용매를 사용한 액화 석탄으로부터 저휘발분의 추출조작, Elgin과 Weinstock<sup>10)</sup>의 유기용매 탈수에 초임계 이산화탄소 용매의 사용등을 들 수 있으며 이외에도 앞담배에서 니코틴의 제거<sup>11)</sup>, 커피원두로부터 카페인의 제거<sup>12)</sup>, 호프의 추출<sup>13)</sup>, 대두로부터 식용유의 추출<sup>14,15)</sup>등에 이용된 예가 많이 있다. 최근에 초임계 유체 추출방법은 식품, 의약, 고분자물질의 분별분리(Polymer fractionation), 촉매의 재생, 석유화학 및 생화학물질의 효소촉매반응과 분리정제등에 그 적용과 연구가 다양하게 이루어지고 있다.<sup>7-18)</sup> 특히 의약품이나 식품류의 가공에 있어서는 대부분 이들의 원료 물질이 천연자원 으로부터 추출됨을 감안할때 재래의 유기용매 추출이나 가열방법에 의한 추출시에 나타나는 잔류용매 문제나 열변성에 대한 우려가 있는것이 사실이다.

본 연구는 Figure 1에서 나타내는 바와 같이 임계점

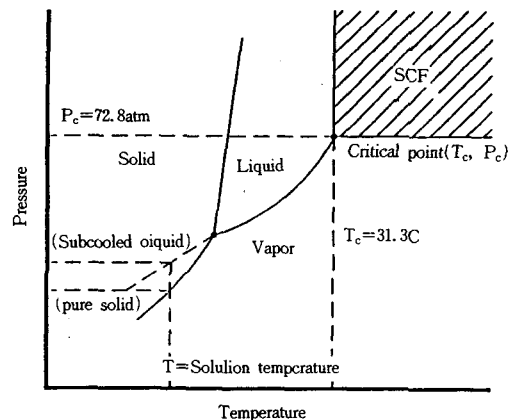


Fig. 1 Pressure-temperature diagram and supercritical region of carbon dioxide.

이상의 온도-압력에 따라 밀도가 증가된 초임계 이산화탄소(Supercritical carbon dioxide ; SCC)용매가 낮은 표면장력과 점도특성을 갖기 때문에 활성탄의 미세기공(Micro-pore)으로 침투하여 활성탄기공에 흡착된 오염물질을 용해시켜 쉽게 기공 밖으로 확산되도록 하는 추출원리를 이용하는 것이다. 따라서 비교적 임계점( $T_c = 31.1^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 72.8\text{ atm}$ )이 낮고 독성이 없으며 불연성인 용매로 선택된 초임계 이산화탄소가 피흡착



가능하다. Flory-Huggins의 이론에 의한 무한 희석용액에서 용질의 활동도계수는 다음식으로 정의할 수 있다.

$$\ln \gamma_{ph}^{\infty} = \frac{v_{ph}[(\delta_{tl} - \delta_{tph})^2]}{RT} + 1 - \frac{v_{ph}}{v_1} + \ln \frac{v_{ph}}{v_1} \quad (2)$$

Flory-Huggins모델의 활동도계수 표현은 엔탈피 효과와 엔트로피 효과로 구성되는데 이들은 각각 순열항과 잉여항으로 나타내진다. 용매와 용질의 총 용해도 파라미터가 극성, 비극성으로 구성됨과 수소결합 효과를 고려하면 식 (2)는 다음과 같이 된다.<sup>24)</sup>

$$\ln \gamma_{ph}^{\infty} = \frac{v_{ph}[(\delta_{dl} - \delta_{dph})^2 + b(\tau_1 - \tau_{ph})^2]}{RT} + 1 - \frac{v_{ph}}{v_1} + \ln \frac{v_{ph}}{v_1} \quad (3)$$

여기서,  $\tau^2 = \delta_p^2 + \delta_h^2$ 이고 b는 보정인자이다. 용매가 초임계상태에 접근함에 따라 극성과 수소결합 효과는 무시되어  $\tau$ 는 0에 수렴하게 된다. 그러나 극성과 수소결합효과가 용질에 대하여 유지되면 식 (3)은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_{ph}^{\infty} = \frac{v_{ph}[(\delta_{dl} - \delta_{dph})^2 + \tau_{ph} - \beta_{1ph}]^2}{RT} + 1 - \frac{v_{ph}}{v_1} + \ln \frac{v_{ph}}{v_1} \quad (4)$$

여기서  $\beta_{1ph}$ 는 용매와 용질과의 두분자간 상호작용을 설명하는 파라미터이다.

### 3.2 탈착모델

흡착탑에서 축방향에 대한 확산을 제외한 농도만에 의존하는 초임계 이산화탄소에서 폐놀의 물질수지는 다음과 같다.

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = -(1 - \epsilon) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (5)$$

시간변화에 따른 폐놀의 탈착속도를 폐놀의 선형 탈착속도와 초임계 이산화탄소에서 폐놀의 확산효과에 의해 지배된다. 흡착탑 출구에서 폐놀의 농도는 다음의 초기조건과 경계조건을 고려하여 식 (5)에 의해 계산할 수 있다.

$$C=0 \text{ at } t=0 \quad (6)$$

$$C=0 \text{ at } z=0 \quad (7)$$

$$S=S_0 \text{ at } t=0 \quad (8)$$

$$C_e = \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} S_0 \left[ \exp\left(-k\left(t - \frac{\epsilon L}{u}\right)\right) - \exp(-kt) \right] \quad (9)$$

흡착탑내에서 탈착된 폐놀량은 시간에 따른  $C_e$ 의 누적량으로 계산될 수 있다.

### 4. SCC에서 폐놀의 용해도와 탈착량 계산 및 고찰

초임계 이산화탄소에서 폐놀은 유체상과 용질상에서 평형을 이룰때 퓨가시티가 동일하기 때문에 다음관계가 성립된다.<sup>23)</sup>

$$f_{ph}^i = f_{ph}^s \text{ at } T, P \quad (10)$$

식 (10)의 관계로부터 식 (1)과 식 (4)를 이용하여 다음식에 의해 초임계 이산화탄소에서 폐놀의 용해도를 계산할 수 있다.

$$y_{ph} = \frac{1}{\gamma_{ph}^{\infty}} \left( \frac{f_{ph}^{\infty}}{f_{ph}^d} \right) \quad (11)$$

식 (11)에서 희석용액(Dilute solution)내에서 폐놀의 활동도 계수  $\gamma_{ph}^{\infty}$ 는 식 (4)의 용매-용질간 상호인력 파라미터  $\beta_{1ph}$ 를 결정하므로써 산출된다. 또한 퓨가시티비는 식 (1)에서 용질의 연소엔탈피  $\Delta h_{ph}^{fus}$ 를 이용하여 첫번째항만 계산하여 사용하여도 그오차가 5% 미만인것으로 나타났다. 이와 같이 팽창액체모델에 의해 계산된 이론적인 용해도는 그 사용방법이 압축기체 개념에 근거하는 상태식들에 의해 계산된 값보다 탈착이 이루어지는 압력범위 내에서 더 정확하다는 것이 Figure 3에서 잘 보여주고 있는데 이때의 오차의 정도를 다음과 같은 평균절대오차(Average absolute deviation; AAD)를 정의하여 계산하였다. 이때 팽창액체모델에 의한 값은 AAD가  $\pm 5\%$  이내이고, 기체모델은 AAD가  $\pm 13\%$ 에서 도시되었다.

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_{ph}^{cal} - y_{ph}^{exp}}{y_{ph}^{exp}} \right| \quad (12)$$

또한 제안된 모델, 식 (9)에 의해 시간경과에 따른

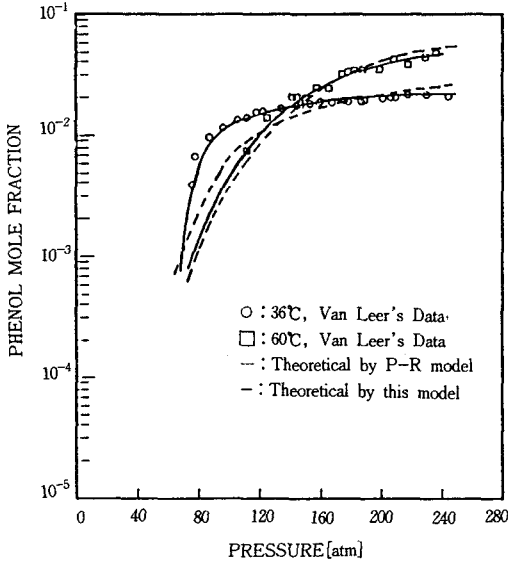


Fig. 3 Comparison of the solubility of phenol calculated with expanded liquid model to experimental data.

활성탄으로부터 초임계 이산화탄소로의 페놀의 탈착량을 계산하여 Figure 4에서와 같이 문헌치의 실험값과 비교할 수 있다. Figure 4에서 나타나듯이 탈착속도는 탈착제(Desorbent)인 초임계 이산화탄소가 높은 압력으로 밀도가 증가할수록 크게 나타남을 알 수 있다. 식 (9)에서 K는 Powell 회귀방법(Regression method)을 이용하여 결정되는 탈착속도 상수의 종합 파라미터(Lumped parameter)이다. Table 2에서 보듯이 활성탄의 미세기공(Micro-pore)의 크기가 작게는 20Å 이하에서 500Å 정도까지 분포가 되어있고 이들 미세기공에 흡착된 페놀은 탈착제(Desorbent)와 접촉에 의해서 빠져나오기 분명하다.

따라서 밀도가 높고 압력이 가해진 초임계 이산화탄소 용매는 다른 액상용매에 비해 작은 표면장력과 접

Table 2. Pore sizes in typical activated carbons.<sup>2)</sup>

	Micropore	Mesopores or transitional pores	Macropores
Diameter(Å)	< 20	20-500	> 500
Pore volume(cm <sup>3</sup> /g)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Surface area(cm <sup>2</sup> /g)	100-1000	10-100	0.5-2
(Particle density 0.6-0.9g/cm <sup>3</sup> ; porosity 0.4-0.6)			

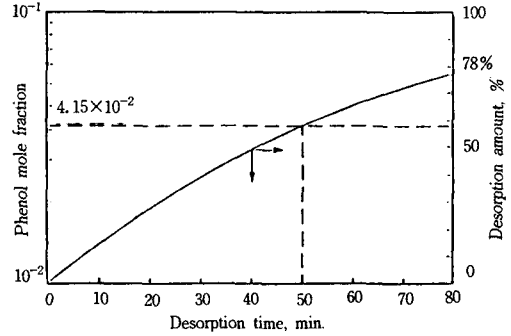


Fig. 4 Solubility effect on the regeneration of activated carbon in the adsorption tower (tower volume : 100ml, T : 333 K, P : 238atm, ε : 0.6, ρ<sub>AC</sub> : 0.7g/cm<sup>3</sup>).

도 특성으로 인해 확산정도가 크기때문에 미세구멍으로의 침투 속도가 큰것으로 사료된다.

### 5. 결 론

초임계 이산화탄소를 이용한 활성탄에서 페놀의 탈착은 시간 경과에 따라 탈착된량이 증가한다. 하지만 이때의 농도가 y<sub>ph</sub>에 의해서 계산되는 초임계 이산화탄소에서 페놀의 포화농도를 능가할 수 없기 때문에 다음과 같은 관계식이 성립됨을 알 수 있었다.

$$C_e \langle y_{ph} \times n_t, n_t = n_{ph} + n_{co2}$$

즉 일정 초임계 이산화탄소 용매에서 탈착량은 포화 용해량을 능가하지 못하고 탈착량 C<sub>e</sub>가 n<sub>t</sub> × y<sub>ph</sub> 값에 접근함에 Figure 4에 나타나듯이 50분마다 충전탑내의 초임계 용매가 교체되어야 한다.

사용기호

$A_s$  : specific mass transfer area, [ $m^2/m^3$ ]  
 b : correction  
 c : concentration, [ $mole/cm^3$ ]  
 $C_e$  : exit concentration, [ $mole/cm^3$ ]  
 $D_v$  : molecular diffusivity, [ $cm^2/sec$ ]  
 $d_p$  : particle diameter of activated carbon, [ $cm$ ]  
 f : fugacity, [ $atm$ ]  
 $\Delta h^{fus}$  : molar heat of fusion, [ $cal/mol$ ]  
 k : desorption rate constant, [ $cm/sec$ ]  
 n : number of moles  
 p : pressure, [ $atm$ ]  
 R : gas constant, [ $1.987cal/(mol \cdot K)$ ]  
 S : loaded phenil on activated carbon, [ $mole/cm^3$ ]  
 $S_o$  : initially loaded phenol on activated carbon, [ $mole/cm^2$ ]  
 T : temperature, [ $K$ ]  
 t : time, [ $hour$ ]  
 v : molar volume, [ $cm^3/mole$ ]  
 $V_t$  : total volume of packed bed, [ $cm^3$ ]  
 y : mole fraction

Greek Letters

$\beta$  : interaction parameter  
 $\gamma$  : activity coefficient  
 $\delta$  : solubility parameter, [ $(cal/cm^3)^{0.5}$ ]  
 $\epsilon$  : void volume fraction  
 $\lambda$  : nonpolar contribution, [ $(cal/cm^3)^{0.5}$ ]  
 $\mu$  : viscosity, [ $g/cm \cdot s$ ]  
 $\rho$  : density, [ $g/cm^3$ ]  
 $\varphi$  : void volume fraction

Subscripts

l : solvent  
 c : critical  
 cal : calculated  
 d : distribution  
 h : hydrogen bonding

l : lipid  
 m : triple point  
 p : polar  
 ph : phenol  
 t : total

Superscripts

f : fluid  
 o : pure  
 s : solid  
 sat : saturated  
 v : vapor phase  
 $\infty$  : infinite

Superscripts

f : fluid  
 o : pure  
 s : solid  
 sat : saturated  
 v : vapor phase  
 $\infty$  : infinite

참고문헌

1. Satterfoeld, C. N. : "Heterogeneous catalysis in practice", McGraw-Hill, N. Y. (1980)
2. Rutheven, D. V. : "Principles of adsorption & adsorption process", Wiley-Intersci. Pub., N. Y. (1984)
3. Tan, C. S. and Liou, D. C., : Ind. Eng. Chem. Res., pp.29, 1412(1990)
4. Skoog, D. A., West, D. M. and Holler, F. H. : "Fundamentals of Analytical Chemistry", 5th ed., Saunders College Pub., N. Y. (1988)
5. Hyatt, J. A. : J. Org. Chem., pp.49, 507 (1984).
6. Brennecke, J. F., Eckert, C. A. : AICHE J.

- pp. 35, 1409(1989)
7. Maddocks, R. R. and Gibons, J. : *Chem. Eng. Prog.*, pp.73, 59(1977)
  8. Tagrul, T. and Olcay, A. : *Fuel*, pp.57, 415 (1978)
  9. Bartle, K.D., Martin, T. G. and williams, D. F. : *Fuel*, pp.54, 227(1975)
  10. Elgin, J. C. and Weinstock, J. J. : *J. Chem. Eng. Data*, pp.4, 3(1959)
  11. Brunner, G. : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, pp.88, 887(1984)
  12. Calame, J. P. and Steiner, R. : *Chem. and Ind.*, pp.19, 399(1982)
  13. Dooly, K. M. and Kao, C. P., Gambrell, R. P. and Knoop, F. C. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp.26, 2058(1987)
  14. Hong, I. K., Rho, S. W., Lee, W. H. and Yoo, K. P. : *Kor. J. Chem. Eng.* pp.7(1), 40(1990)
  15. Friedrich, J. P. and List, G. R. : *J. Agric. Food Chem.*, pp.30, 192(1982)
  16. Hammond, D. A., Karel, M. and Jkubabiv, A. M. : *Appl. Biochem. and Bioeng.*, pp.11, 393(1985)
  17. Larson, K, A, and king, M. L. : *Biotechnol. Progres.* pp.12(2), 73(1988)
  18. Randolph, T. W., Blanch, H. W. and Prausnitz, J. M. : *AIChE J.*, pp.34(8), 1354 (1988)
  19. Kumar, S. K., Suter, U. W. and Reid, R. C. : *Fluid Phase Equilibria*, pp.29, 373(1986)
  20. Iomtev, E. G., Tsekhanskaya, Y. V. : *Russ. J. Phys. Chem.*, pp.38, 485(1964)
  21. Peng. K. Y. and Robinson, D. B. : *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, pp.15(1), 59(1976)
  22. Van Leer, R. A. and Paulaitis, M. E., : *J. Chem. Eng. Data*, pp.25, 257(1980)
  23. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo E. G. : "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd. Ed., Prentice-Hall, N. J.(1986)
  24. Sandler, I. S., : "Chemical and Engineering Thermodynamics", 2nd. Ed., John Willey & Sons, N. Y.(1989)