

초임계 상태의 물 용매를 이용한 화학반응



이 윤 우 (KIST 환경복원연구센터)

- '76 - '80 한양대학교 화학공학 학사
- '80 - '82 한양대학교 화학공학 석사
- '85 - '87 KIST 화학공정연구실 연구원
- '87 - '91 미국 뉴욕 Rensselaer Polytechnic Institute, 화학공학 박사
- '91 - 현재 KIST CFC대체기술센터 책임연구원
- '96 - '97 미국 RPI Visiting Scholar
- '99 - 현재 국가지정 초임계유체연구실(National Research Lab for Supercritical Fluid) 책임자
- '00 - 현재 KIST 환경복원연구센터 센터장

1. 서론

초임계유체란 “임계 온도와 압력 이상에서 있는 유체”로 정의되며 기존의 용매와 차별되는 독특한 특성을 갖고 있다. 일반적으로 용매의 물성은 분자의 종류와 분자간 상호작용에 따라 결정되기 때문에 비압축성인 액체용매는 분자간 거리가 거의 변화하지 않아 단일 용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵지만, 초임계 상태에 처해있는 물질은 그 임계점부근에서 압력을 변화시키면 그의 밀도, 점도, 확산계수와 극성 등 많은 물성은 기체에 가까운 상태에서부터 액체에 가까운 상태에까지 연속적으로 매우 큰 변화를 가져온다. 초임계유체기술은 높은 용해력, 물질이동과 열 이동이 빠르고, 저 점도, 고 확산계수로 인한 미세공으로의 빠른 침투성과 같은 초임계유체의 장점을 이용한 기술로서, 기존의 반응 및 분해, 추출, 증류, 결정화, 흡수, 흡착, 건조, 세정 등의 공정에서의 저 효율, 저 품질, 저속, 환경에의 악영향 등과 같은 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 혁신기술로서 주목받고 있다. 대표적인 초임계유체로 임계점이 상온에 가깝고, 무독성, 불연성이면서 가격이 매우 싼 이산화탄소($T_c=31^\circ\text{C}$, $P_c=73\text{atm}$)를 사용하면 환경친화성 또는 에너지 절약형 공정개발이 가능하다. 특히 세공이 많은 천연물에서 유효성분을 추출하는 의약품, 향료, 식품공업에 많은 연구가 이루어지고 있다. 초임계 상태의 물 ($T_c=374^\circ\text{C}$, $P_c=218\text{atm}$)은 그 자체가 산화 촉매로서의 기능을 가지고 있으면서 무기염은 용해하지 못하는 반면, 유기화합물과 산소, 수소 등

을 완전히 녹이기 때문에 미세입자의 제조나 난분해성물질의 분해반응, 합성반응, 라디칼 반응, 이온반응의 제어가 가능하다. 초임계 메탄올 ($T_c=239^\circ\text{C}$, $P_c=79\text{atm}$)은 극성용매와 탄화수소의 용해도가 매우 커서 분해반응 및 합성반응에 이용되고 있다. 본 고에서는 초임계유체의 특성, 반응용매로서의 초임계유체의 장점, 그리고 특히 최근에 발표되었던 초임계 물을 용매나 반응물로 이용한 화학반응에 대한 동향을 공업화 과정에 있거나 주목을 받고 있는 유망한 예를 통하여 고찰하고자 한다.

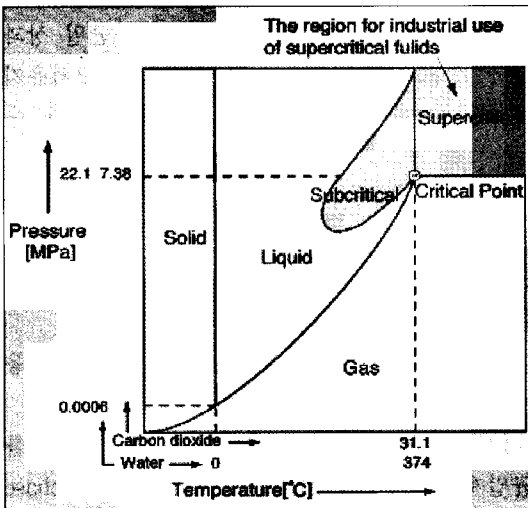


그림 1. 온도 압력에 따른 물질의 상태와 초임계 유체의 응용 영역

2. 초임계 유체 반응의 특성

2.1 초임계유체의 특성

일반적으로 유체의 온도가 충분히 높아서 분자의 병진하는 운동에너지(kinetic energy of translation)가 분자 사이의 당기는 최대 위치에너지(maximum potential energy of attraction)보다 큰 경우에는 액체와 같은 분자간의 응집상태가 불가능하게 된다. 운동에너지와 최대 위치에너지가 같게 되는 때의 온도를 임계온도라고 하

며 유체가 이 온도보다 높을 경우에는 아무리 압력을 가해도 분자간의 응집상태가 될 수가 없기 때문에 단일 성분으로는 액체상태가 될 수 없다. 따라서 만약에 어떤 분자를 임계온도 보다 높은 온도에 밀폐된 용기에 넣어두고 내부의 압력을 상승시켜 초임계 압력 이상으로 올리면 분자의 응집상태가 액체의 밀도와 비슷하게 되며 특이한 물성을 나타내게 된다.^[1] 그림 2에는 임계온도 전후에서 물의 특성을 표시하였다.^[2] 일반적으로 액상인 물에는 수소결합이 존재를 한다. 잘 배열된 물분자로부터 나오는 성질이다. 그러나 기상의 수증기에는 분자간의 거리가 떨어져있어서 이러한 수소결합을 볼 수가 없다. 초임계 물은 온도, 압력에 따라서 분자간의 거리와 배열을 조절할 수 있는 관계로 수소결합의 정도 등 물성을 조절할 수 있게 된다. 250기압으로 일정한 조건에서 물의 dielectric constant는 상온에서 80으로 매우 극성인 물질을 용해하기 좋은 상태이다. 그러나 온도가 상승하면서 dielectric constant가 30으로 methanol과 같은 성질을 갖는 용매가 되며 온도가 더 상승하면 10으로 되고 이는 hexane 용매와 유사한 성질을 갖게 된다. 즉 극성의 물 용매가 초임계 상태로 되면서 비극성의 용매와 같은 성질로 변하게 된다. 결과적으로 초임계 상태에 있는 물은 많은 유기화합물을 용해하며, alkane류와도 완전히 혼합하는 무극성 용매처럼 행동하게 된다. 물에서는 일반적으로 산소, 수소와 같은 기체가 잘 녹지 않는 것은 잘 알려져 있다. 물 속에 녹는 기체의 용해도를 구하는데 헨리의 법칙이 사용되는 것도 이 때문이다. 그러나 초임계 상태의 물은 산소, 수소와 같은 기체와도 완전히 용해한다. 한편 소금과 같은 전해물질은 물에 매우 잘 녹지만 초임계 수에서는 전혀 녹지 않기 때문에 소금 결정으로 석출되고 만다. 더욱이 표 1에 나타낸 것처럼 액체의 물은 중성이지만 임계점 근처에서의 물은 Hastelloy 혹은 백금-iridium 합금, Tantalum 같은 합금 등을 매우 짧은 시간 내에 부식할 정도의 강산성을 나타낸다.

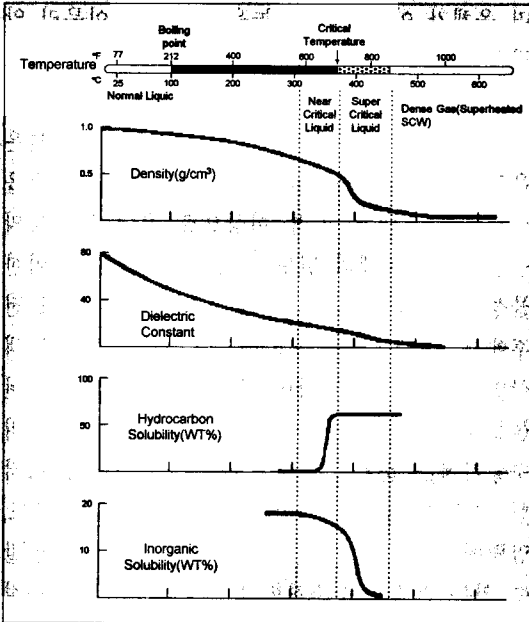


그림 2. 압력이 250bar에서 임계온도 전후의 온도 변화에 따른 물성의 변화^[2]

표 1. 온도 압력에 따른 물의 물성변화^[3]

Temperature, °C	25	275	400
Pressure, bar	1	60	230
Density, g/cc	1	0.7	0.1
Dielectric constant	80	20	2
Relative ionization constant $K_w K_w, 25^\circ\text{C} (\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-)$	1	1000	<0.01

2.2 초임계 반응공정의 특성^[4]

화학반응을 수행하는 데 있어서 적절한 반응 용매를 찾는 것은 반응공정의 효율을 높이는 데 중요하지만 실제로 용매를 액체로만 한정하여 찾을 경우 용매종류가 극히 한정되어 있어 적절한 용매의 선정이 곤란한 경우가 많다. 일반적으로 화학반응속도는 반응매체 내에서 반응물의 확산속도와 밀도에 비례하므로, 액체에 비해 확산속도가 빠르고 기체에 비해 밀도가 훨씬 큰 초임계 매체 내에서의 반응속도는 기체나 액체 매체 내에서의 반응속도에 비해 매우 빠른 경우

가 많다. 한편 두 반응매체의 상이 달라 두 상사이의 물질전달속도가 윌속 단계인 반응의 경우 초임계유체로 유지할 경우 homogeneous하게 혼합되어 반응속도가 높게 유지된다. 따라서 용매의 범위를 초임계 영역까지 확장하면 그 특성을 쉽게 변화시킬 수 있고 종래의 상식으로는 사용이 곤란하다고 여기던 반응에도 적용할 가능성이 많기 때문에 최근 초임계 반응공정에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 초임계유체에서 화학반응을 하는 경우 아래와 같은 장점(표 2)을 이용할 수 있다.

(1) 높은 용해성 : 압력을 변화시켜 균일 상과 불균일 상의 상 제거가 가능하다. 많은 고체유기 화합물을 용해하여 균일 반응 상을 형성한다. 수소, 산소, 이산화탄소, 일산화탄소 등 기체성분을 고농도로 용해시키기 때문에 기체농도에 의존하는 반응속도를 높일 수 있다. coke의 전구체 (precursor)를 용해하여 촉매 밖으로 배출하기 때문에 비활성화(deactivation)를 지연시킨다.

(2) 높은 확산계수 : 확산의 제어를 받는 반응속도를 개선한다.

(3) 용이한 상 변환 : phase가 다른 반응계를 균일하게 이루어지게 하던가, 반대로 다른 phase를 형성하여 반응을 방해하는 물질을 반응계에서 제거하여 반응속도와 수율을 향상시킨다.

(4) 연속적으로 변화하는 물성 : 용매와 용질간 혹은 용질과 용질간에 작용하는 분자간의 힘에 기초한 용매의 효과, 혹은 극부적 cluster화 등의 영향으로 반응활성화에너지를 낮추어 반응성과 선택성의 제어가 가능하다. 초임계 유체 중 용질 분자주위의 극부밀도는 평균밀도에 비해 상당히 큰 값을 갖는 현상인 local density augmentation (solvent clustering)이 나타나는 것으로 밝혀졌다. 이 효과에 의해 통상적인 용매이상의 용매상승효과의 가능성이 확인되고 있다. Solvent clustering이 나타나면 radical의 재결합반응에서 충돌계속시간이 증가하여 반응속도가 크게 향상된다.

표 2. 반응매체로서 액체에 대한 초임계유체의 장점^[7]

Category	Advantage	Which SCFs
Environment	do not contribute to smog	most
	do not damage ozone layer	most
	no acute ecotoxicity	CO ₂ , H ₂ O
	no liquid wastes	CO ₂ and other volatile SCFs
Health and safety	noncarcinogenic	most (but not C ₆ H ₆)
	nontoxic	most (but not HCl, HBr, HI, NH ₃)
	nonflammable	CO ₂ , N ₂ O, H ₂ O, Xe, Kr, CHF ₃
Process	no solvent residues	CO ₂ and other volatile SCFs
	facile separation of products	CO ₂ and other volatile SCFs
	high diffusion rates	all
	low viscosity	all
	adjustable solvent power	all
	adjustable density	all
	inexpensive	CO ₂ , H ₂ O, NH ₃ , Ar, hydrocarbons
Chemical	high miscibility with gases	all
	variable dielectric constant	the polar SCFs
	high compressibility	all
	local density augmentation	all
	high diffusion rates	all
	altered cage strength	all

(5) 높은 열전달속도: 용매분자와 반응분자와의 열 이동을 촉진시켜 균일한 반응 온도를 얻는다.

(6) 무촉매 반응: 높은 반응활성 또는 초임계유체의 성질 변화로 인하여 촉매를 사용하지 않고도 반응이 진행된다. 초임계수 또는 초임계 메탄올 등은 강한 산성을 나타내고 있어 알킬화반응, cyclohexanone-cxime의 Beckmann rearrangement^[5] 등에서 무촉매 반응을 진행하고 있다.

3. 초임계 물을 이용한 화학반응 공정^[8]

3.1 초임계수 산화반응(SCWO) 공정^[2-8]

임계점부근에서의 높은 반응활성을 이용한 기술 중 현재 가장 널리 연구되는 것이 초임계 수

(水) 중에서의 산화반응이다. 이 반응 계는 폐수 중 난분해성 유기화합물을 산화시켜 분해하는 기술로 새로운 폐수처리기술의 하나로 개발되고 있다. 이 기술은 폐수를 증발시키지 않고 산소와 유기화합물의 용해성을 증가시켜 균일 상 내에서 반응시킨다. 이 반응의 온도는 350-450℃, 압력은 150-350bar에서 주로 이루어지며 phenol의 경우 산소의 존재 시 급격하게 분해되어 단순히 열분해에 의한 것보다는 산화에 의한 분해가 훨씬 큼을 보여주었다. 초임계수 산화반응은 우선 반응속도가 매우 빠르며, 열전달 속도가 빨라 균일한 반응온도를 얻을 수 있으며 반응열을 효율적으로 회수할 수 있다. 또한 반응생성물(표 3)이 환경에 무해한 CO₂와 H₂O이므로 이차 오염이 없고, 반응기에서 생성된 무기염은 초임계수에서 용해도가 거의 없으므로 물의 정제가 용이하다. 즉 초임계

표 3. 초임계수산화반응 화학반응식

Waste	SCWO Reactants	SCWO Products
Cellulose	$C_6H_{10}O_5 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 5H_2O$	
Methane	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	
Benzene	$C_6H_6 + 7\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	
Dioxine (PCDD)	$Cl_2-C_6H_2-O_2-C_6H_2-Cl_2 + 11O_2 \rightarrow 12CO_2 + 4HCl$	
Chloroform	$CHCl_3 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 3HCl$	
TNT	$CH_3-C_6H_2-(NO_2)_3 + 5\frac{1}{4}O_2 \rightarrow 7CO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O + 1\frac{1}{2}N_2$	
Ferrous Chloride	$FeCl_2 + \frac{1}{4}O_2 + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}Fe_2O_3 + 2HCl$	
Nerve Agent HD	$Cl-C_2H_4-S-C_2H_4-Cl + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O + 2HCl + H_2SO_4$	

반응상태에서 생성된 염들은 석출되어 공정수로써 재이용이 가능하다. 그러나 이러한 장점에 비하여 고온, 고압 그리고 높은 산화분위기 때문에 반응기의 부식이 심하다. 특히 할로겐 원소가 함유된 화합물로 이루어진 폐수를 SCWO로 처리하는 경우에는 적절한 재질의 선정 또는 부식 방지 기술과 반응기내에 석출된 염의 적절한 제거 기술 등 해결되어야 할 문제점을 가지고 있다.

지금까지 연구되어 문헌에 발표된 초임계수산화로 고도처리 가능한 난분해성 유기폐기물을 표 4에 나타내었다. 초임계수산화에 주로 다루어지고 있는 화합물은 정유공장의 기름과 용매가 함유된 산업폐수, 펄프나 종이공장으로부터 배출되는 슬러지, 제약공정에서 배출되는 유기용제, 하수슬러지, 군사화학물질 등에 함유된 난분해성 화합물이다. 최초의 초임계수산화 상업화 예는 1994년 미국의 Eco Waste Technologies (EWT)

가 Huntsman사에 설치한 것으로 하루에 약 50톤의 폐수를 처리할 수 있다(그림 3). 지금까지 초임계수산화가 Bench scale 규모이상의 실험장치 및 상용장치로 운전되고 있는 사례를 표 5에 나타내었다.

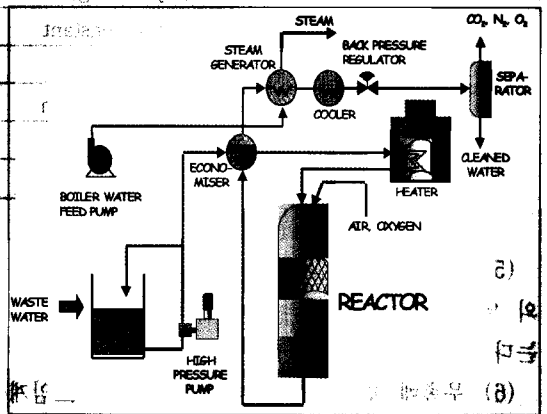


그림 3. 초임계수산화반응 공정도

표 4. 초임계수산화로 고도처리 가능한 난분해성 유기폐기물

Acetaldehyde	Chlorophenol	Ethylene dichloride	Nitrophenol
Acetamide	Chlorotoluene	Ethylene glycol	PCB
Acetic acid	Cresol	Hexachlorocyclohexane	Phenol
Ammonia	DDT	MEK	Pyridine
Aniline	Dichlorobenzene	Metabolic waste	Tetrachlorocarbon
Benzaldehyde	Dichlorophenol	Methane	Toluene
Benzene	Diethylene glycol	Methanol	Trichlorobenzene
Benzoic acid	Diethyl ether	Methylene Chloride	Trichloroethane
Benzylamine	Dinitrobenzene	Nitroaniline	Trichlorophenol
Chloroform	Ethanol	Nitrobenzene	Urea

표 5. 상업화된 초임계수산화의 사례

지역	회사	폐수	용량(ton/day)	경제성(\$/ton)	공정
미국	ABB Lummus Crest		2		Modar 공정
	GNI group	염소화합물	20	200	Modar 공정
	Kimberly-Clark	PCB함유 폐수	2	187	
	ARDEC	군화학무기	9		Sandia Lab, FWD
	DOD	화학무기, 방사능폐기물	5		General Atomics
	Huntsman Corp.	아민류 폐기물	30	50	EWT 공정
	Noram Eng. & Con.	펄프·종이공장 폐액	55	225	MODEC 공정
	Texaco Chem.	에틸렌공장폐수	30		EWT 공정
유럽	독일 제약회사	제약사 생화학폐기물	30		MODEC 공정
	KfK사	할로겐화 유기물			
	Fraunhofer Inst.	폭약물질함유 폐수			
일본	NEDO	소각재의 다이옥신	1		
	Organo Corp.	염소화합물	40	100	Modar 공정
	Evara	염소화합물			
	Shinko Pantec	산업폐수	30		EWT 공정
한국	남해화학	DNT/MNT 공정폐수(Red water)			한화종합화학공정

최근 연구동향으로는 염소화합물, 화학무기, 폭발물 등의 폐기물을 안전하고 경제적으로 처리하는 방법, 부식문제 해결 그리고 반응속도 향상에 관련된 것이 많이 보고되고 있다. 고압 고온의 초임계수에 부식문제의 해결을 위해서 저비용의 무독성 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 추가하여 반응함으로써 위험 폐기물을 검출할 수 없을 정도까지 분해할 수 있는 AHO(Assisted Hydrothermal Oxidation) 기술 등이 있다. 이러한 기술의 개선으로 부식이 방지될 뿐만 아니라, 반응기 내의 산화속도가 증진되어 크기가 작고 가격이 저렴한 장치가 가능해졌을 뿐 아니라 기존의 임계수 산화공정보다 낮은 온도로 운전되기 때문에 값싼 재료로 제작될 수 있다. 한편 최근에는 미량의 Na_2CO_3 를 물에 녹여 반응기에 도입하면 초임계 상태의 물이 anti-solvent로 작용하여 Na_2CO_3 를 더 이상 녹일 수 없게 되고 반응기 내에서 미세입자로 결정화되면서 그 효과를 증대시키는 공정이 새롭게 시도되고 있다.

초임계수산화반응에서 촉매를 사용하여 반응속도를 증진시키려는 CSCWO(Catalytic Supercritical Water Oxidation)연구가 진행되고 있다(그림 4). 지금까지 연구된 촉매로는 Al_2O_3 , $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, CuO/Y , $\text{CuO}/\text{ZSM-5}$, $\text{CuO}/\text{ZSM-48}$, Cr_2O_3 , MnO_2/CeO , CuO/ZnO , ZnCl_2 , V_2O_5 , $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$, TiO_2 , ZrO_2 , $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/TiO_2 ,

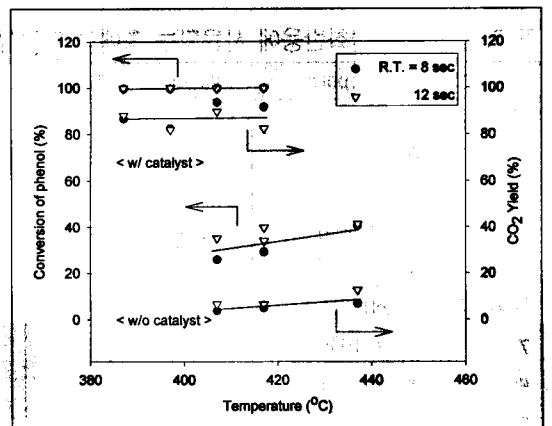


그림 4. 페놀의 초임계수산화반응에서 촉매의 효과^[9]
(240bar, 100% excess O_2)

Pt/ZrO₂ 등이 있다(표 6). 특히 초임계수산화반응에서는 촉매, support 그리고 bining interface의 stability가 중요한 변수가 된다. zirconia, titania, hafnia 그리고 α -alumina 등이 유망한 support로 알려져 있다(표 7).

3.2 초임계수열합성반응^[10-15]

기존의 입자크기 제어 공정으로는 기계적 분쇄법 (crushing, grinding, ball milling등)과 sol-gel 합성법이 있다. 이들은 넓은 입자크기분포와

표 6. 촉매 초임계수산화반응의 예

Catalyst	Compound	Reactor type	T (°C)	P(MPa)
Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/TiO ₂ , Pt/ZrO ₂	Acetic acid, pyridine, 2,4-DCP, methylphosphonic acid	Tubular, packed-bed	380-418	27.6
Cr ₂ O ₃	Benzene, Phenol, 1,3-dichlorobenzene	Tubular, packed-bed	390-460	24.1
CuO/ZnO	2-Propanol, tert-butanol, 1-methyl-2-pyrrolidone, BA, phenol, acetic acid	Tubular, packed-bed	380-390	23-23.5
Cu ₂ ⁺ , MnCl ₂ (homogeneous)	p-Chlorophenol	Tubular	400	24.3
Ni/Al ₂ O ₃	Phenol, hexone, p-cresol	CSTR, Berdy-type	400	27.6
MnO ₂ /CeO ₂	Acetic acid	Batch	380-440	38-44
	Ammonia	Tubular, packed-bed	400-475	27.6
	Benzene, phenol 1,3-dichlorobenzene	Tubular, packed-bed	390-450	24.1
V ₂ O ₅	Benzene, phenol, 1,3-dichlorobenzene	Tubular, packed-bed	390-430	24.1
	1,4-dichlorobenzene	Batch	412	67.2
ZnCl ₂	Quinoline	Batch	400-500	26-43.5
Mn ₂ O ₃	Phenol	Tubular, packed-bed	425	23-27.2
MnO ₂ , TiO ₂ , CuO/Al ₂ O ₃ , MnO ₂ /CuO on Al ₂ O ₃	Phenol	Tubular, packed-bed	400-500	24.1

표 7. 초임계수 산화반응에 사용되는 촉매의 안정성

Potential support	Visual	SEM	XRD	ICP	Overall evaluation
TiO ₂ (anatase)	Yes	Yes	Yes	Yes	Stable
TiO ₂ (rutile)	Yes	Yes	Yes	Yes	Stable
ZrO ₂ (baddeleyite)	Yes	Yes	Yes	Yes	Stable
ZrO ₂ (yttria-stabilized)	Yes	Yes	Yes	Yes	Stable
HfO ₂	Yes	Yes	Yes	Yes	Stable
MgAl ₂ O ₃ (spinel)	No	No	No	No	UnStable
γ -Al ₂ O ₃ (SA = 100m ² /g)	No	No	No	No	Unstable
α -Al ₂ O ₃ (Cerac, calcined)	Yes	Yes	Yes	Yes	Stable, but slightly soluble
α -Al ₂ O ₃ (Norton, calcined)	Yes	Yes	Yes	No	Stable, but slightly soluble
V ₂ O ₅	No	No	Yes	No	Unstable
NiO	No	No	Yes	Yes	Unstable

유기용매의 사용에 따른 환경 오염 문제 등의 결점을 가지고 있는 반면, 초임계수를 이용한 재결정법들은 이러한 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라 입자크기분포를 제어할 수 있으며 crystallinity, purity, morphology 등이 우수한 미세입자를 제조할 수 있다. 초임계수는 낮은 이온해리상수뿐만 아니라 낮은 유전상수를 가지고 있어 초임계상태에서 유기용매나 기체에 대해 높은 혼합성을 보이는 비극성 용매처럼 거동하는 반면, 낮은 이온해리상수 때문에 무기용매에 대해서는 낮은 용해력을 나타낸다. 또한 초임계수의 낮은 점도, 높은 확산성은 고-액 계면으로 용질의 효율적 전달현상을 유도하여 양질의 single crystal 제조를 가능케 한다. 그림 5에는 결정이 성장하는 과정을 그린 것이다. 일반적으로 결정이 성장하는 동안에 고체 내의 격자구조에는 자기 분자만을 선호하고 다른 異物質은 배척하게 되며 따라서 고-액 계면(liquid-solid interface)에 이물질의 농도가 높게 된다. 초임계상태에서는 異物質의 확산계수가 액상의 경우보다도 100배 이상 크기 때문에 이물질의 농도가 낮게 되고 이에 따라서 결정성장 속도도 빨라지고 결정의 질도 좋아지게 된다.

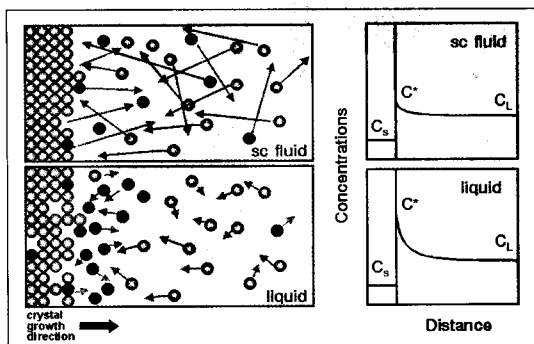
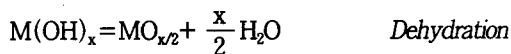
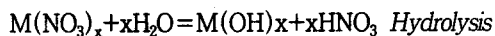


그림 5. 초임계와 액상 수열합성반응으로 결정이 성장하는 동안 고-액 계면에서의 impurity (●) 농도분포(초임계 상태에서는 계면에서의 impurity 농도가 액상에서 보다 낮다.)

수용성 금속염 수용액을 가열하면 금속염을 가수분해를 일으켜 금속 수산화물을 생성하며

계속하여 높은 온도에서는 탈수 반응이 일어나고 이것이 결정화 공정을 거치면서 정제된 금속산화 입자들이 생성된다. 이러한 원리를 이용하여 금속산화물을 제조하는 방법이 수열합성법이며 화학반응식을 아래에 표시하였다. 즉 수화반응(hydrolysis)과 탈수반응(dehydration)이 연속적으로 일어나면서 생성된 금속산화물은 초임계수에서 용해되지 않기 때문에 과포화되고 핵생성을 거쳐 결정으로 자라게 된다.



초임계수열합성법을 이용한 금속산화물의 합성은 금속의 질산염, 염화물 그리고 황화물을 원료로 하여 Al, Fe, Mn, Ni, Ti, Zr, Co, Ce, Rh, Pt 등의 산화물을 1 μ m에서 수 nm에 이르기까지 얻어낼 수 있다. 초임계 상태의 물에서는 금속염의 가수분해 속도가 매우 빠르고, 이렇게 생성된 단합체(monomer)와 전구체(precursor)의 용해도도 아임계수에서 얻어진 물질보다 낮다. 그 결과 초임계수에서의 수열 합성은 매우 높은 과포화도와 높은 핵생성 속도를 가져온다. 따라서 초임계수에서는 결정질이 우수할 뿐 아니라 아임계수(subcritical water)에서 얻어진 입자에 비하여 더욱 미세한 입자를 생성한다. 초임계 유체 결정화 분야에서 물리적 성질에 있어서의 변화들은 또한 입자 형태에 영향을 미친다. Boemite (AlOOH)의 경우에, 생성된 입자들의 모양은 반응 조건에 따라 상당히 변하며, 육각 판상(hexagonal plate), 마름모꼴 판상(rhombic plate), 검 형태(swordlike), 평판을 가진 럭비공 형태(football)이 얻어진다. 이것은 임계점 부근에서의 물리적 성질들에 있어서 상당한 변화에 기인하는 것으로 보이며, 입자 지름뿐만 아니라 입자 모양도 제어할 수 있다고 보고가 되었다.

초임계 상태의 물을 이용한 수열합성법의 장점은 다음과 같다. (1) 졸-겔(sol-gel)법이나

표 8. 초임계수에서 얻어진 금속산화물의 입자 크기, 형태^[10-15]

Metal salts used stating material	Products	Particle size[nm]	Morphology
Al(NO ₃) ₃	AlOOH	80~1,000	Hexagonal plate rhombic needle-like
Fe(NO ₃) ₃	α -Fe ₂ O ₃	~50	spherical
Fe ₂ (SO ₄) ₃	α -Fe ₂ O ₃	~50	spherical
FeCl ₂	α -Fe ₂ O ₃	~50	spherical
Fe(NH ₄) ₂ H(C ₆ H ₅ O ₇) ₂	Fe ₃ O ₄	~50	spherical
Co(NO ₃) ₂	Co ₃ O ₄	~100	octahedral
Ni(NO ₃) ₂	NiO	~200	octahedral
ZrOCl ₂	ZrO ₂ (cubic)	~10	spherical
Ti(SO ₄) ₂	TiO ₂	~20	spherical
TiCl ₄	TiO ₂ (anatase)	~20	spherical
Ce(NO ₃) ₃	CeO ₂	20~300	octahedral
Fe(NO ₃) ₃ , Ba(NO ₃) ₂	BaO · 6Fe ₂ O ₃	50~1,000	Hexagonal plate
Al(NO ₃) ₃ , Y(NO ₃) ₃ , TbCl ₃	Al ₅ (Y+Tb) ₃ O ₁₂	20~600	dodecahedral
Li(NO ₃), Co(NO ₃) ₂	LiCoO ₂	40~400	dodecahedral

spray법과 비교해서 입자에 용매가 없으며, 생성된 입자들은 또한 매우 안정적이어서 pre-sintering 열처리공정을 줄일 수 있으며 입자들은 우수한 sinterability를 가지고 있다. (2) 수열합성으로 우수한 질을 가진 단결정성입자를 얻을 수 있다. (3) 입자의 크기와 형태를 제어할 수 있다. (4) 매우 짧은 시간(1분) 이내에 반응이 완료된다. 초임계수에서 합성된 금속산화물의 나노입자를 그림 6에 나타내었으며 표 8에는 출발물질, 제품, 입자크기 그리고 입자의 형상을 나타내었다.

3.3 초임계수에서 유기화학반응^[6, 7]

초임계수에서 유기화학반응을 수행한 예는 수소화반응, 탈수소화반응(수첨탈황반응), 탄소-탄소 결합반응(Friedel-Crafts alkylation, Heck aeration, Diels-Alder cycloaddition reaction, Aldol condensation), 수화반응/탈수반응(tert-butyl alcohol to isobutylene), 부분산화반응(p-xylene to terephthalic acid) 등이 있다. 그러나

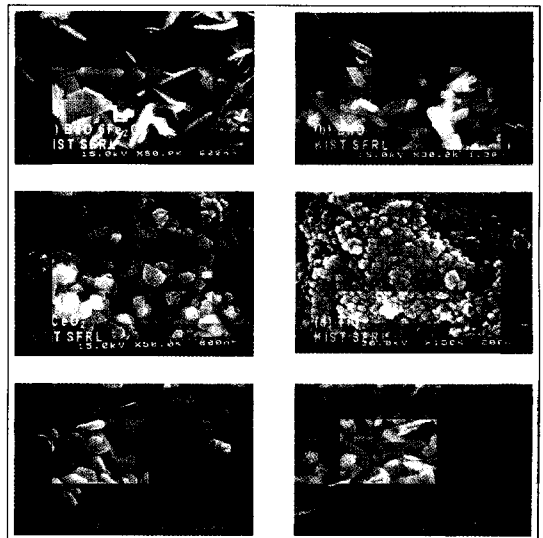


그림 6. 초임계수열반응에 의하여 생성한 금속산화물 나노입자^[14]
 (a) BaO · 6Fe₂O₃ (b) ZnO (c) CeO₂
 (d) TiO₂ (e) LiCoO₂ (f) CuO

여기서는 공업적으로 중요한 몇 가지 최근 연구동향^[16]을 소개하고자 한다. 첫 번째 예로는 일본 National Industrial Research Institute of

Technology of Tohoku의 기능화학부 반응화학연구실 Yutaka Ikushima 박사가 초임계수에서 무촉매로 시크로헥사논옥심(COX)로부터 나일론6의 원료인 ϵ -카프로락탐을 합성하는 공정을 개발한 것이다. 현재의 화학공업에서는 나일론6의 원료가 되는 ϵ -카프로락탐을 무촉매로는 만들 수 없고, 농황산을 촉매 겸 용매로서 사용해 시크로헥사논옥심(COX)으로부터 합성된다. 그러나 기존 공정은 강한 산을 촉매로 사용하여 화학장치가 부식하는 문제가 있고 배수처리에 비용이 많이 들고, 처리후의 산물로서 생기는 유안비료도 그다지 수요가 없다 따라서 환경에의 부하가 적은 화학합성 기술로서 고체 촉매의 개발 등의 연구가 이루어지고 있으나, 실용화 단계까지는 이르지 않았다고 한다. 초임계수에 의한 CLM의 합성은, 임계온도 부근의 한정된 조건에서 수행하는 것이 유리하다. 즉 원료인 물과 사이클로헥사논옥심(COX)을 380℃, 250기압에서 3분 반응시키면 거의 70%가 ϵ -카프로락탐으로 변했으며 이때 초임계수 자신이 프로톤(산)을 발생시키면서 반응물 뿐 아니라 촉매작용을 하는 것으로 보고되고 있다. 초임계수를 이용한 반응이 세계 최초로 상용화된 예로서 일본의 다케다 화학공업社과 고오베철강의 플라스틱 생산시에 발생하는 폐잔여물을 재활용하는 환경친화적인 기술을 들 수 있다. 이 기술은 다케다화학공업의 카시마 공장에서 toluene diamine(TDA)로부터 폴리우레탄 플라스틱의 중간체인 tolylene diisocyanate (TDI)를 생산하는 제조공정 중에 발생하는 폐기물을 초임계수 기술을 이용하여 TDI 폐기물을 재회수함으로써 TDA를 만드는데 재사용한다(그림 7). 알칼리 촉매 등을 전혀 사용하지 않는 초임계수 기술로 건설된 이 공장의 생산능력은 연간 수천톤이며 TDA의 회수율은 80%에 이른다. 초임계수 공법은 물 자체를 용제로 쓰기 때문에 당연히 환경친화적이며, 산이나 알칼리 등이 전혀 사용되지 않기 때문에 사용후 물의 후처리는 불필요하다(그림 7).

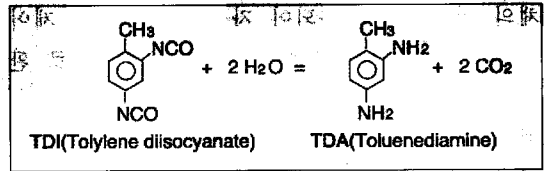


그림 7. 초임계수에서 TDI의 수화반응식

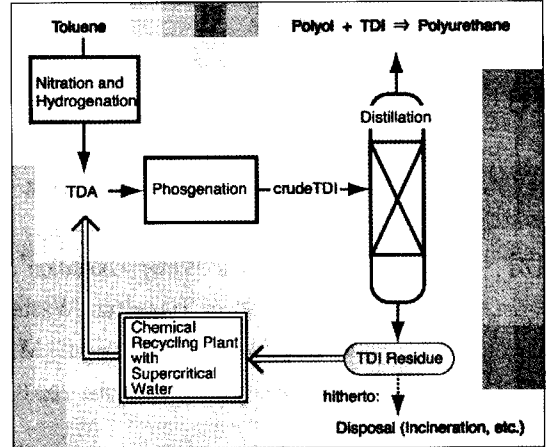


그림 8. TDA 회수공정도

4. 결 언

초임계유체 하에서 화학반응은 이제 막 시작 단계에 있다. 온도 혹은 압력을 조절하는 방법으로 유체의 물성을 쉽게 연속적으로 변할 수 있는 점 때문에 유기용매 중에 어려운 반응을 초임계유체 중에서는 실현될 가능성을 가져다준다. 초임계 유체의 활용은 커다란 가능성이 열려 있으나 상업화하는 과정에 아직까지 해결해야할 기술적/학문적인 과제도 많이 있다. 예를 들어 초임계 유체에서의 화학 반응은 현상으로서 확인되더라도 그것이 미세한 molecular level에서 어떠한 구조로 일어나는지 아직 알지 못한다. 초임계유체가 반응매체로서 보다 더 널리 이용되려면 다성분계의 정확한 상평형 자료 등 많은 지식을 축적하고 보다 더 많은 이론적 연구가 필요하다. 또한 초임계수산화반응에서는 가혹한 조건에서도 견딜 수 있는 부식이 최소화된 재료에 대한 연구도 필요하다. 여러 가지 초임계 유

체의 반응이 체계화되어 자유로이 반응을 제어할 수 있는 초임계유체 반응공학의 확립으로 환경친화적인 초임계유체가 기존의 유해한 반응용매를 대체하여 장래 유망한 반응매체가 될 것을 기대한다.

참 고 문 헌

- [1] M.A. McHugh and V.L. Krukoni, "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston (1994).
- [2] M. Modell, "Supercritical Water Oxidation", in Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. M. M. Freeman, McGraw-Hill, New York, pp.8-153, (1989).
- [3] P. Zurer, "Green organic synthesis takes the plunge into near-critical water", Chem. Eng. & News, 78(1) pp.26-27 (2000).
- [4] 이윤우, "초임계유체에서의 화학반응", 제 13회 촉매연토회 한국화학공학 촉매부문위원회, pp.55-77, (2000).
- [5] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, and M. Arai, "Acceleration of Synthetic Organic Reactions Using Supercritical Water: Noncatalytic Beckmann and Pinacol Rearrangements", J. Am. Chem. Soc. 122, 1908-1918 (2000).
- [6] P. G. Jessop and W. Leitner, "Chemical Synthesis using Supercritical Fluids", Wiley-VCH (1999).
- [7] P. E. Savage, "Organic Chemical Reactions in Supercritical Water", Chem. Rev. 99, pp.603-621 (1999).
- [8] C. M. Caruana, "Supercritical Water Oxidation Aims for Wastewater Cleanup", Chemical Engineering Progress pp.10-18, April (1995)
- [9] J. Yu and P. Savage, "Kinetics of Catalytic Supercritical Water Oxidation of Phenol over TiO₂", Environ. Sci. Technol. 34, 3191-3198 (2000).
- [9] 도승희, 임종성, 김재덕, 이윤용, 이윤우, 하백현, "초임계수에서 페놀의 촉매 산화 반응 연구", 화학공학의 이론과 응용, 6(1), pp.1621-1624 (2000).
- [10] Y. Hakuda, T. Adschiri, T. Suzuki, T. Chida, K. Seino, and K. Arai, "Flow Method for Rapidly Producing Barium Hexaferrite Particles in Supercritical Water", J. Am. Ceram. Soc., 81, 2461-69(1998).
- [11] Y. Hakuta, S. Onai, H. Terayama, T. Adschiri, K. Arai, "Production of ultra-fine ceria particles by hydrothermal synthesis under supercritical conditions", J. Materials Science Letters, 17 1211-1213 (1998).
- [12] 송규호, 도승희, 임종성, 이윤우, 김재덕, 이윤용, "초임계수에 의한 Barium Hexaferrite 나노 입자의 연속 합성", 화학공학의 이론과 응용, 6(1) pp.2085-2088 (2000).
- [13] 구성모, 송규호, 이창하, 임종성, 김재덕, 이윤우, "초임계수에 의한 Lithium cobalt oxide 나노입자의 연속 합성", 화학공학의 이론과 응용, 6(2) pp.4633-4636 (2000).
- [14] 이윤우, 초임계유체를 이용한 미세입자 제조, 화학공학의 이론과 응용, 6(2) pp.3085-3088 (2000).
- [15] 송규호, 임종성, 김재덕, 이윤용, 이윤우, "초임계수 수열합성에 의한 바륨헥사페라이트 미세입자제조", 화학공학의 이론과 응용, 6(2) pp.4749-4752 (2000).
- [16] <http://sfrl.kist.re.kr>