Korean Chem. Eng. Res., 50(6), 1027-1033 (2012)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2012.50.6.1027

TSMBC(Thermal Simulated Moving Bed Concentrator)를 이용한 페놀 농축

길문석* · 김진일* · 이주원** · 구윤모*,†

*인하대학교 생물공학과
402-751 인천광역시 남구 인하로 100
**Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems
Sandtorstr. 1, 39106 Magdeburg, Germany
(2012년 7월 2일 접수, 2012년 8월 24일 채택)

Phenol Concentration using Thermal Simulated Moving Bed Concentrator

Mun-Seok Gil*, Jin-Il Kim*, Ju Weon Lee and Yoon-Mo Koo*,†**

**Department of Biological Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea*
***Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Sandtorstr. 1, 39106 Magdeburg, Germany*
(Received 2 July 2012; accepted 24 August 2012)

요 약

일반적인 SMB 공정은 여러 개의 크로마토그래피 컬럼을 갖는 4개의 구역으로 구성되어 있다. SMB는 회분식 크로마토그래피와는 달리 연속적으로 이성분계 물질 분리가 가능한 것이 가장 큰 장점이다. SMB 공정을 이용하여 목적 물질의 높은 생산성과 높은 순도의 물질을 얻어낼 수 있다. 이러한 SMB의 특징을 더욱 부각시키려는 연구들이 현재 진행되고 있다. 본 연구에서는 기존 SMB 공정에 온도의 변화를 추가한 Thermal Simulated Moving Bed Concentrator (TSMBC) 공정의 모사를 연구하였다. TSMBC의 장점으로는 온도의 변화를 통하여 등온 흡착식의 조작을 가할 수 있으며, 목적 물질에 따른 적용 분야가 다양하다는 것이다. 본 연구에서는 환경 친화적 공정으로 TSMBC의 적용 가능성을 시험하기 위해서 페놀 폐수로부터 순수한 용매인 물을 얻어내고 용질인 페놀은 농축시키는 모사 과정을 연구하였다. 고정상과 목적물질인 DOWEX 1X4와 페놀을 선정하고 고정상에 대한 페놀의 등온 흡착식을 측정하였다. 모사 과정에서는 총 세 가지 종류의 컬럼을 사용하였고 주입 시료 대비 2.29배, 2.28배, 그리고 1.31배의 목적 물질 농축을 확인할 수 있었다. 그러나 solvent port에서 용질의 배출도 발견되어 DOWEX 1X4 고정상이 상온에서 갖는 페놀의 흡착식에 대한 한계점을 확인하였다.

Abstract – Conventional SMB process is operated using 4-zone having several chromatography columns in each zone. Unlike batch chromatography, SMB process can continuously separate binary materials. Both high productivity and purity are obtainable by using SMB process. In this study, the simulation on Thermal Simulated Moving Bed Concentrator (TSMBC) which is a SMB process with thermal swing adsorption was carried out. The advantage of TSMBC is that adsorption isotherm can be easily controlled by thermal wave or direct heating. Recovery of pure water and concentration of phenol was studied in simulation. To verify environmental-friendly potential of TSMBC, DOWEX 1X4 was chosen as an adsorbent and phenol was selected as a target material. When 3 columns were used in this study, concentration of phenol is 2.29, 2.28 and 1.31 times higher than injected sample. However, a contamination of phenol in solvent port was found, probably due to the restriction of adsorption isotherm of phenol on DOWEX 1X4.

Key words: TSMBC (Thermal Simulated Moving Bed Concentrator), Phenol Enrichment, DOWEX 1X4

1. 서 론

Simulated Moving Bed (SMB) 기술은 연속적으로 이성분계 물질 분리에 이용되는 시스템이다. SMB 기술은 1960년대 초기 UOP 사에서 개발하였고, 그 이후로 다양한 분야에 적용되기 시작했다[1,2]. 대표적으로 정밀화학산업[3,4], 제약 분야의 고순도 정제[5], 아미노산과 단백질 정제[6,7], 제당 산업의 HFCS (high fructose corn syrup) 정제[8] 등 다양한 산업 분야에서 사용이 확대되었다. SMB 기술은 향류 이동층 크로마토그래피(True Moving Bed)의 원리를 기반으로 발전되었다. TMB (True Moving Bed)는 고정상과 이동상이 서로 반대 방향으로 이동하여, 분리하고자 하는 물질들의 흡착 정도에 따라 분리가 가능해진다. 반면에 SMB는 실제로 고정상은 고정되어 있고 이동상만이 이동하는데 TMB와 유사한 효과를 내기 위해 일정 시간 간격으로 밸브를 이용한 port switching을 도입하여 컬럼 내에서 고

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ymkoo@inha.ac.kr

정상이 움직이는 효과를 얻는다. 이를 통하여 SMB는 연속적인 분리가 가능하게 된다. 분리가 일어나는 컬럼 내에서 흡착제와의 친화력이 큰 물질은 컬럼 내에서 느린 거동을 보여 extract로, 친화력이 작은 물질은 컬럼 내에서 빠른 거동을 보여 raffinate로 분리되어 물질들을 각각의 배출구에서 얻을 수 있다. SMB 기술은 연속적인 분리와 함께, 회분식 분리공정에 비해 고농도, 고수율의 생산물을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. SMB 기술을 실제 공정에 적용하기 위해서는 각 물질의 흡착 거동, 확산 및 분산 등의 자료가 필요하고, 이를 실제 운전에 적용 가능하기 위해 모사 과정을 통해 결과를 예상하고 실제 공정에 적용한다. 현재 SMB 기술의 생산량 극대화를 위해 시료 주입 방식[9], 화학적 변화(pH, buffer, solvent)[10-12], 온도 변화[14] 등 다양한 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 온도 변화에 따른 크로마토그래피 거동의 차이를 이용한 공정을 연구하였다. 일반적인 SMB 공정은 일정한 온도에서 수행되지만 SMB를 구성하는 각 구역의 온도변화가 가능하다면 기존의 SMB보다 더 높은 순도, 수율, 농도, 그리고 생산성까지 얻을 수 있는 것으로 보고되었다[12]. 이러한 특징을 갖는 공정으로 TSMBC (Thermal Simulated Moving Bed Concentrator)가 제시되었다[15]. TSMBC는 SMB와 유사한 구조를 가지고 있지만 SMB를 구성하는 각 구역마다 온도를 달리하여 목적 물질의 농도를 극대화시키는데 그 장점이 있다.

온도 구배를 이용하여 이성분계 물질의 분리, 폐수로부터 오염원의 제거, 희석 상태의 용액을 농축시킬 수 있는 회분식 크로마토그래피가 과거에 연구되었으나 이러한 기술들에서는 높은 수준의 순도나 수율, 생산성을 기대할 수 없었다[14,16-20]. 그러나 TSMBC의 경우 온도 구배의 효과와 SMB의 연속성을 이용하여 여러 면에서 뛰어난 성능을 기대할 수 있는 공정이다.

2. 이 론

2-1. Simulated Moving Bed 이론적 배경

SMB는 향류식 이동층 크로마토그래피(TMB, True Moving Bed)의 원리에서 고안된 공정으로, TMB와 마찬가지로 고정상, 이동상으로 이루어진다. TMB는 고정상과 이동상이 서로 반대 방향으로 이동하면서 일어나는 시료의 고정상과의 친화력에서 생기는 이동속도의 차이가 분리를 일으키는 원인이 된다. 하지만 SMB는 실제 유동적으로 움직이기 힘든 고정상 문제를 보완하기 위해 고정상은 움직이지 않고 이동상이 이동하는 방향으로 밸브를 이용한 port switching을 일으켜 TMB와 같은 효과를 내도록 하는 공정이다.

일반적인 SMB는 4구역으로 구성되어 있고, 4개의 구역은 각각의 역할을 가지고 있으며, 구역 II와 III 사이로 시료가 주입된다. 각 물질의 이동속도에 의해서 고정상과의 친화력이 큰 물질을 extract, 작은 물질은 raffinate로 분류한다. 주입된 시료가 컬럼을 따라 이동하면서 고정상과의 친화력이 작은 물질 raffinate는 구역 III와 구역 IV 사이에서 배출되며, 반대로 친화력이 큰 물질 extract는 구역 I과 II 사이에서 배출된다. 운전조건에 따라 구역 I에서는 순수한 extract, 구역 III에서는 순수한 raffinate를 얻을 수 있다. 일반적인 SMB 공정에서는 각각의 컬럼에서 동일한 성능을 얻기 위해 등온 조건 하에서 운전한다. 등온 조건 하에서 각각의 시료들이 갖는 고정상과의 친화력을 등온 흡착식으로 표현할 수 있는데, 이 흡착 정도에 따라서 extract, raffinate로 구분이 가능하다. 온도에 의한 흡착식의 변화는 SMB 운전에 영향을 줄 수 있기 때문에, 실제 SMB 공정 운전에 있어 온도를 일정하게 유지하는 것이 중요하다.

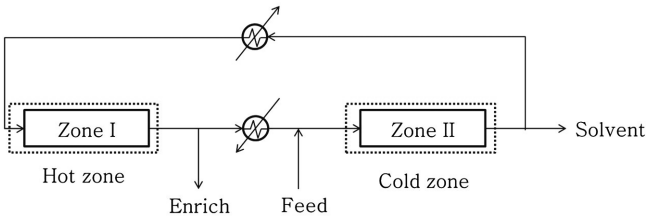

Fig. 1. Structure of 2-zone Thermal Simulated Moving Bed Concentrator (TSMBC).

2-2. Thermal Simulated Moving Bed Concentrator 이론적 배경

TSMBC는 앞의 SMB 공정을 응용한 형태이다. 가장 큰 차이점은 TSMBC의 각 구역을 구성하는 컬럼의 온도를 각 구역의 역할에 맞추어 달리한다는 것이다. 모든 컬럼이 일정한 거동을 보이는 것이 아니라, 온도 변화에 따른 각각의 등온 흡착식을 갖게 되어 컬럼마다 다른 거동을 보이게 된다. 본 연구에서 사용된 TSMBC의 형태는 두 개의 구역을 갖는 형태이며 이 두 구역은 hot zone과 cold zone으로 구성되어있다. 2구역 TSMBC의 구조는 Fig. 1에 나타나 있다[13]. Fig. 1에서 TSMBC의 cold zone에서는 컬럼이 높은 온도의 동일한 고정상에 비하여 상대적으로 많은 양이 흡착된다. 반대로 hot zone에서는 상대적으로 적은 양이 흡착된다. 컬럼의 온도가 높아지면 목적 물질의 평균운동에너지가 증가하고, 이는 단위 시간 동안 고정상과의 접촉 시간을 감소시키기 때문에 전체적인 흡착량이 감소하게 된다. 온도 변화를 통해 컬럼에서 탈착된 용질은 enrichment port로 배출된다. Hot zone으로부터 짧은 시간 동안 대량의 용질의 탈착이 일어나게 되고 컬럼으로부터 배출된 용질들은 hot zone 다음에 위치하는 enrichment port로 배출된다. 이 때, 배출되는 용질은 feed에 비해 농도가 높아져 농축이 일어나는 효과를 얻는다. 반대로 cold zone에서 다량의 용질이 흡착되기 때문에 순수한 용매만이 컬럼을 지나게 된다. 이렇게 얻은 순수한 용매 중 일부는 재순환 과정을 통해 공정으로 다시 유입된다. TSMBC에서는 순수한 용매가 재순환하기 때문에 SMB 공정과는 달리 desorbent의 유입이 필요하지 않게 된다.

TSMBC 운전조건을 설정하기 위해서는 먼저 사용되는 용질의 흡착 거동을 알아야 한다. 흡착 거동 중에서도 온도 변화에 따라 흡착능력이 상대적으로 크게 달라지는 비선형 모델이 유리하다. 선형 모델의 경우, 온도 변화에 따라 흡착능력의 차이가 적기 때문에, 선형 모델을 TSMBC에 적용하는데 어려움이 있다. 온도변화에 따라 적용 가능한 비선형 모델 중의 하나인 Langmuir-type 등온 흡착식은 다음과 같다.

$$q = \frac{q_{max}K(T)c}{1+K(T)c} \tag{1}$$

c와 q는 각각 용매와 고정상에 존재하는 용질의 농도를 나타낸다. q_{max}는 흡착될 수 있는 용질의 최고 농도이고, K는 평형상수로 절대온도에 따른 함수로 나타낼 수 있다. 또한 온도 변화에 따른 평형상수는 다음과 같은 Arrhenius 식에 따른다고 가정할 수 있다.

$$K(T) = K_{\infty}\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \tag{2}$$

K_{∞}는 지수앞인자(Pre-exponential factor)이며, ΔH는 흡착열, 그리

고 R은 기체상수를 나타낸다. 이러한 조건들은 용질이 열에 대해 안정하며 최대 흡착 능력(q_{max})이 일정하다는 조건 하에서 가능하다.

실제 TSMBC 공정의 운전조건을 설정하기 위해서는 일반적인 SMB 공정의 운전조건과 유사한 운전조건들이 필요한데, SMB에서는 운전조건을 설정하는 대표적인 방법으로 triangle-theory를 사용하는데 이는 TMB 공정의 운전조건 설정에서 유래되었다. SMB와 TMB에 있어 구역 사이 부피 유속비는 다음과 같은 관계를 가진다.

$$m_j = \frac{Q_j^{TMB} - \varepsilon_P Q_S}{(1-\varepsilon_P)Q_S} = \frac{Q_j^{SMB} t_S - \varepsilon_T V_C}{(1-\varepsilon_T)V_C} \quad (3)$$

Q_j^{TMB}와 Q_j^{SMB}는 각각 TMB와 SMB의 구역 j에서 이동상의 부피 유속을 나타낸다. ε_P와 ε_T는 각각 intra particle porosity와 total porosity를 나타낸다. Q_S는 TMB의 고정상 부피 유속, t_S는 SMB의 port switching 시간 간격, V_C는 SMB 컬럼의 부피를 나타낸다.

TSMBC에서는 triangle-theory에 필요한 조건들을 만족할 수 없기 때문에, 각 온도에서의 등온 흡착식을 이용하여 운전조건을 설정하게 된다. Fig. 2에서 cold zone과 hot zone의 등온 흡착식 사이의 흡착 거동을 갖는 가상의 직선을 통해 hot zone에서의 선형 구간과 cold zone에서의 선형 구간 사이에서 운전조건을 설정하게 된다. 이 가상의 두 등온 흡착식 이외의 범위에서 운전조건을 설정하게 되면 효과적으로 운전조건을 설정할 수 없다. 운전조건을 설정할 시, cold zone의 유량이 적합한 유량보다 높다면 구역 내의 유량비율이 증가하기 때문에 목적 물질들이 port switching을 통해 다음 컬럼으로 넘어가 solvent port의 오염을 초래한다. 또한, hot zone에서의 유량이 적정 유량보다 높게 설정된다면 구역 내에서 용질과 이동상이 빠르게 이동하기 때문에 enrichment port에서 높은 농도의 용질 농축을 기대할 수 없게 된다. Fig. 2에서의 운전조건은 다음과 같이 나타낼 수 있다[15].

$$q_{max}K_H < m_1 < m_2 < \frac{q_{max}K_C}{1+K_C C_{Feed}} \quad (4)$$

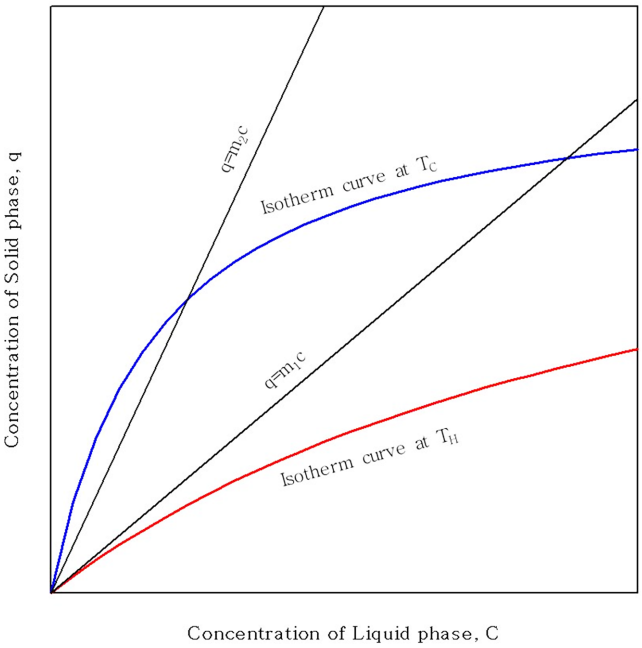

Fig. 2. Operation lines of 2-zone TSMBC and isotherms curves on c vs. q plane.

m_j은 구역 j의 유량비를 나타내고, K_C와 K_H는 각각 cold zone과 hot zone에서 각 온도에 대한 평형상수를 나타낸다. C_{Feed}는 시료의 농도를 나타낸다. 식 (4)를 이용하여 2구역 TSMBC 운전조건을 설정하기 위해서는 추가적으로 각 zone에서의 유량비를 식 (4)의 범위 안에서 설정을 해야 한다. 각 구역의 유량비를 통하여 밸브의 교환 시간, 주입 시료의 유량, enrichment port로 배출되는 유량 및 solvent port로 배출되는 유량을 설정할 수 있게 된다.

2-3. 등온 흡착식을 통한 운전조건의 설정

전단 분석과 모사실험을 통해 등온 흡착식을 결정하여, 실제 TSMBC 공정에서 사용될 운전조건을 설정하였다. 본 연구에서는 hot zone과 cold zone을 하나씩 갖는 가장 간단한 형태의 2구역 TSMBC에 대하여 연구를 진행하였다. 시료는 먼저 cooler를 통해 온도가 낮아져 컬럼으로 유입되고, 용질들은 컬럼의 고정상에 흡착되고 순수한 용매만 얻을 수 있도록 한다. 순수한 용매 중 일부가 재순환되고 heater를 통해 온도가 높아진 이동상은 다음 컬럼으로 유입되어 컬럼에 존재하는 용질을 탈착시키는 과정 port switching 마다 반복적으로 일어난다. 성공적인 용질의 농축과 순수한 용매를 얻기 위해서는 흡착과 탈착 과정에서 중요시되는 각 구역의 유량을 설정해야 하는데, TSMBC 공정에서는 SMB에서 사용되는 정상파동분석(Standing wave analysis)[7] 및 삼각형 이론(triangle-theory)[8] 등의 설계 방법을 사용할 수 없기 때문에 등온 흡착식을 이용하여 운전조건을 설정한다. 등온 흡착식을 이용하여 운전조건을 설정하는 방법을 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 온도가 낮을 경우는 흡착이 주 역할이기 때문에 온도가 낮을 때의 등온 흡착식보다 낮은 유량비를 가져야 한다. 반대로 온도가 높을 경우에는 탈착이 주 목적이기 때문에 온도가 높을 경우의 등온 흡착식보다 낮은 범위의 유량비를 설정하면 잔류 용질이 다음 컬럼으로 넘어가기 때문에 높은 범위의 유량비를 설정해야 한다.

3. 실험 방법 및 시약

실험에 사용된 시약은 페놀로 페닐기에 하이드록시기가 결합한 방향족 화합물이다. 페놀은 수용성 물질로 20 ℃에서 100 mL 물에 8.3 g이 녹을 수 있다. 수용액에서는 약산성을 띄며 물에 분해된 수소이온에 의해 산성을 띄게 된다. 페놀은 일반적으로 페놀수지, 소독제, 의약품, 염료, 각종 화약품의 원료, 합성섬유, 합성세제, 농약 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 그러나 페놀은 산성, 독성, 부식성 등으로 인체에 해로운 물질로 알려져 있어 현재 폐수 처리 과정에서도 중요한 대상 물질 중 하나이다[18]. 실험에 사용된 페놀은 Sigma-Aldrich에서 구입을 하였고, 고정상은 DOWEX 1X4로 DOWEX 사에서 구입하였다[21,22]. 페놀의 흡착식 측정을 위한 컬럼(10×1.5 cm)은 Omni 사에서 구매하였고, 이동상으로는 증류수(DIW)를 사용하였다. 분석을 위해서 Shimadzu 사의 HPLC pump와 검출을 위한 굴절률 검출기(Reflective Index Detector)를 사용하였다.

용리시험 결과를 토대로 각 온도에서의 등온 흡착식을 구하기 위해서 전단 분석(Frontal Analysis)을 시도하였다. 전단 분석을 위해 AKTA 사에서 구입한 FPLC를 사용하였고, 전단 분석에서는 각 온도당 페놀 수용액 농도(15, 30, 45, 60, 75 g/L)를 달리하였고, 이동상은 증류수이며 5 ml/min 유속으로 주입하였다. 전단 분석으로 얻은 시료의 정량 분석을 위해 Shimadzu 사의 제품으로 LC-6AD 펌

프, SIL-10AD VP 자동 주입기, RID-10A 굴절률 검출기로 구성된 HPLC 시스템을 사용하였다.

전단 분석을 통해 얻은 등온 흡착식의 결정을 위해서 Aspen chromatography를 통해 모사를 수행하였다. 실험을 통해 식 (1)과 식 (2)의 등온 흡착식과 평형상수 및 흡착열을 측정하고, 모사실험을 통해 확인하였다. 또한 TSMBC 전체 공정의 모사는 Aspen chromatography를 이용하였다.

4. 실험결과

4-1. 실험

4-1-1. 등온 흡착식의 결정

실험에 사용된 페놀의 등온 흡착식을 결정하기 위하여 전단 분석 방법을 사용하였다. 본 연구에서는 실제 공정으로의 적용을 목표로 하여 연구를 진행하였다. 따라서 등온 흡착식의 결정과 모사과정은 실제 폐수 처리 과정에서 이용 가능한 실온과 유사한 온도에서 진행하였다. 온도를 303, 313, 그리고 323 K로 달리하고, 농도는 15, 30, 45, 60, 그리고 75 g/L의 5단계로 진행된 전단 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전단 분석 결과는 대표적으로 303 K에서의 결과만 나타내었으며, 313 K와 323 K에서도 동일한 방법으로 실험을 진행하였다. 전단 분석 실험을 통해 얻은 값을 식 (1)에 적용하여 이동상에 있는 페놀의 양과 고정상에 흡착된 양의 관계를 계산하여 각각의 온도와 농도에 따른 등온 흡착식을 얻었으며 이를 Aspen chromatography를 통한 모사로 재확인하였다. 식 (1)에 사용된 등온 흡착식에는 온도에 따라 변하는 평형상수가 존재하기 때문에 이를 규명하기 위해 Arrhenius 식을 이용하였다. Arrhenius 식을 이용하여 온도에 따른 평형상수의 값을 얻는 과정에서 평형상수와 페놀의 흡착열을 구할 수 있다. 평형상수의 결정은 온도가 변해도 고정상이 갖는 최대 흡착능(q_{max})은 일정하다는 가정 하에 진행되었다. 최대 흡착능이 일정하다는 가정 하에서 온도에 따른 등온 흡착식의 변화는 평형상수에 의해

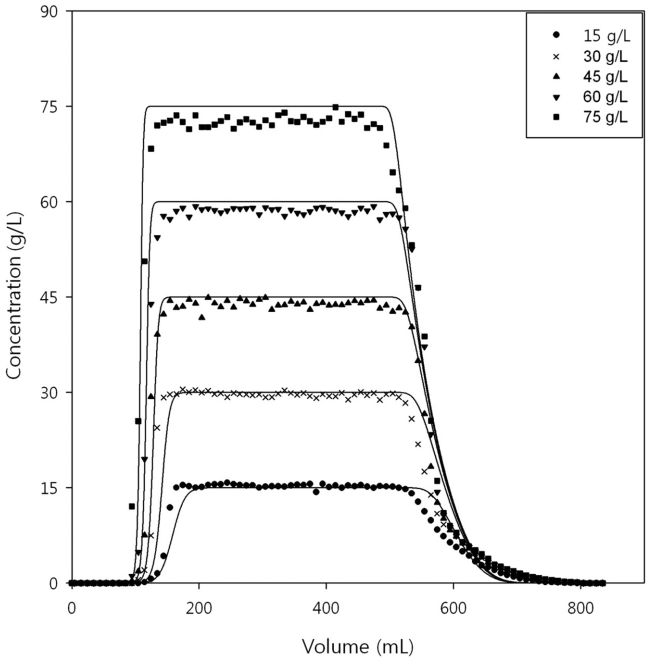

Fig. 3. Results of comparison of frontal analysis and simulation at 303 K.

Table 1. Adsorption isotherm and Arrhenius equation parameters

q_{max}	(g/L)	1815.22
R	(J/mol/K)	8.3145
K_∞	(L/g)	0.00067
ΔH	(J/mol)	−6758.65
K	(L/g)	
	303 K	9.8×10^{-3}
	313 K	9.0×10^{-3}
	323 K	8.3×10^{-3}

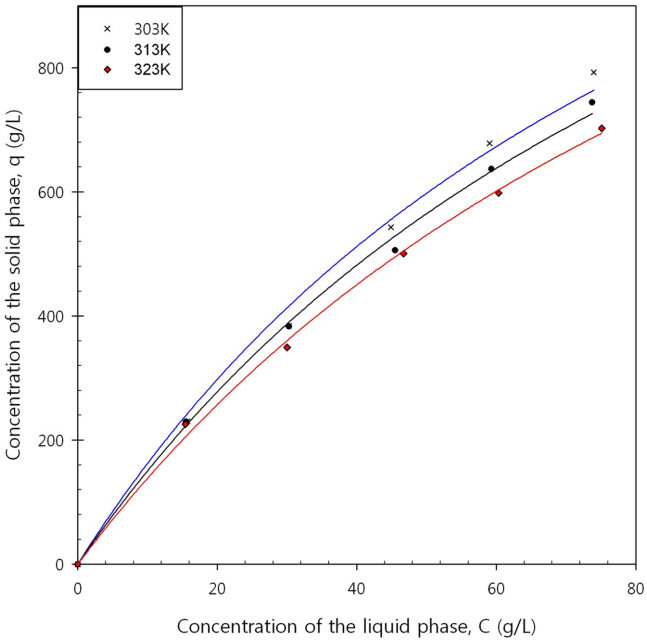

Fig. 4. Adsorption isotherm curves at 303 K, 313 K, and 323 K on c vs. q plane.

서 결정된다. 결정된 등온 흡착식과 평형상수, 그리고 흡착열을 Table 1에 나타내었다. 전단 분석 결과, TSMBC에서의 cold zone 즉, 흡착이 일어나는 온도와 농도 범위에서는 실험 결과와 모사 결과가 일치하지만 탈착이 일어나는 hot zone 부분에서는 모사 결과에 있어 탈착이 실험보다 더 늦게 일어남을 확인할 수 있다. 이는 전단 분석 실험에 대한 모사실험 중 물질 전달에 관여하는 분산과 확산에 대한 항을 간략화하여 모사하였기 때문에 생길 수 있는 오차라고 판단된다. 전단 분석과 모사 과정을 통하여 각 온도에 따른 등온 흡착식을 농도와 흡착량으로 나타내어 Fig. 4에 나타내었다.

4-2. 모사실험

실험으로부터 얻은 운전조건을 토대로 모사 과정을 진행하였다. 모사 과정에서는 Fig. 1에 제시한 TSMBC 공정 중 가장 간단한 형태인 2구역 TSMBC 공정을 이용하였다. 모사 과정에서 사용된 컬럼의 종류는 세 가지로 Table 2에 나타내었다. 모든 모사 조건에서 주입 시료의 농도는 1 g/L을 사용하였다. 스케일 업의 가능성을 시험하기 위해서 모사 과정에서는 전단 분석에서 사용된 컬럼보다 길이와 직경이 큰 컬럼을 사용하였다. 모사 과정에서 사용된 컬럼 중 하나인 20×9 cm 규격의 컬럼(case I)은 모사 과정에서 사용한 컬럼 중 부피가 가장 큰 컬럼이었다. 이 컬럼을 이용할 경우, 직경이

Table 2. Specification of three types of columns

Case I	Length (cm)	20
	I.D. (cm)	9
Case II	Length (cm)	50
	I.D. (cm)	5
Case III	Length (cm)	31.5
	I.D. (cm)	2.5
	Bed-voidage (−)	0.4489
	r_p (μm)	17.5

넓기 때문에 같은 높이를 가지는 컬럼에 비해 큰 부피를 갖기 때문에 많은 양의 흡착과 탈착에 유리하다는 점이 있다. 이와 비슷한 부피를 갖는 50×5 cm 규격의 컬럼(case II) 역시 넓은 직경을 갖기 때문에 많은 양을 흡착, 탈착시킬 수 있었다. 마지막으로 사용된 31.5×2.5 cm 규격의 컬럼(case III)은 다른 두 컬럼보다 상대적으로 작은 부피와 좁은 직경을 가지고 있어 두 컬럼에 비해 좋은 성능을 기대할 수 없었다. 모사 과정에서 이 세 가지의 컬럼을 교환시간을 제외한 다른 부분에서는 동일한 조건으로 모사를 진행하였다. 운전조건과 각 컬럼을 이용했을 때의 결과들을 Table 3에 나타내었다.

모사 결과, case I과 II에서 농축되는 페놀의 농도가 각각 2.29 g/L 와 2.28 g/L로 유사한 성능을 보임을 알 수 있다. Solvent port에서 배출되는 페놀의 농도 역시 각각 0.14 g/L로 두 컬럼 간의 차이가 적음을 보여준다. case I, II에서 페놀은 각각 2.29, 2.28배로 농축된 것을 알 수 있다. 반면에 case III의 조건에서는 농축되는 페놀의 농도가 1.31 g/L로 상대적으로 낮고 solvent port로 배출되는 페놀의 농도가 0.79 g/L로 두 컬럼에 비해 상대적으로 높음을 알 수 있다. 이는 상대적으로 작은 부피를 갖는 컬럼은 흡착과 탈착 과정에서 앞선 두 컬럼에 비해 불리함을 알 수 있다. 각 case의 농도곡선을 Fig. 5, enrichment port에서의 농도곡선을 Fig. 6, solvent port에서의 농도 곡선을 Fig. 7에 각각 나타내었다. Fig. 5c에서 컬럼 내부의 농도 곡선을 보면, case III에서 목적 물질인 페놀이 모든 구역에 잔류하고 있어 상대적으로 가장 낮은 성능을 보이고 있다. Case III의 컬럼에 경우 작은 부피에 비해 빠른 유속으로 인해 용질이 충분히 흡착되기 전에 port switching이 일어나 다음 컬럼으로 이동하기 때문에 페놀이 컬럼 내부에 잔류하게 된다. 이는 페놀의 등온 흡착식이 온도 변화에 따른 차이가 적고, 이를 통해 운전조건을 결정할 수 있는 범위가 매우 제한되어 있기 때문이라 판단된다. 앞서 용리시험에서는, 온도 변화에 따라 흡착에 차이가 있었지만, 모사기를 이용한 모사실험에서는 그 차이가 크게 드러나지 않았다. TSMBC에 적용하기 위해서 물질이 농도의 변화에 따라 비선형적 거동을 보여야 높은 성능을 기대할 수 있지만 페놀의 경우, 선형적 거동에 더 가까운 것으로 나타났다. Fig. 6에서 세 가지 종류의 컬럼의 enrichment port에서 배출되는 용질의 농도 곡선을 볼 수 있다. 주입시료를 1 g/L로 주입해 얻은 결과, port switching이 일어나면서 용질이 농축되는 것을 볼 수 있다. 마찬가지로 solvent port에서 배출되는 용질의 농도 곡선을 Fig. 7에 나타내었다. Solvent port에서 용질이 배출되는 것은 운전조건의 설정에 문제가 있는 것으로 해석된다. 이론적인 TSMBC의 공정에서는 순수한 용매를 solvent port에서 얻어야 하나, 모사 결과로 보아 유량 조절에 실패했다고 판단된다.

TSMBC 모사실험에서 컬럼의 부피가 커질수록 교환시간이 증가하며 교환시간이 증가함에 따라 정상 상태에 도달하는데 필요한 전체 공정 시간이 증가함을 확인하였다. 정상 상태에 도달하기 이전까지는 전체 공정이 정상적인 성능을 낼 수 없기 때문에 정상 상태 도달은 중요한 요인 중 하나이다. Fig. 6과 Fig. 7에 나타나있는 농도 곡선들은 정상 상태에 도달하기까지 약 400번의 port switching (150일 이상)이 필요함을 보여주고 있다. 이는 TSMBC를 스케일-업 했을 경우 막대한 strat-up 시간이 요구됨을 뜻한다.

Table 3. Operating conditions and results of TSMBC simulation with three cases of columns

Column Specification	Operating conditions ($m_1/m_2/Q_E$ (ml/min))	Temperature (K) (Cold/Hot)	Outlet conc. (g/L) (Enrich/Solvent)	Switching time (min)	Flow-rate (Feed/Solvent (ml/min))
Case I (20×9 cm)	15.5/15.8/0.2	303/323	2.29/0.14	701.19	0.5/0.3
Case II (50×5 cm)	15.5/15.8/0.2	303/323	2.28/0.14	541.04	0.5/0.3
Case III (31.5×2.5 cm)	15.5/15.8/0.2	303/323	1.31/0.79	85.21	0.5/0.3

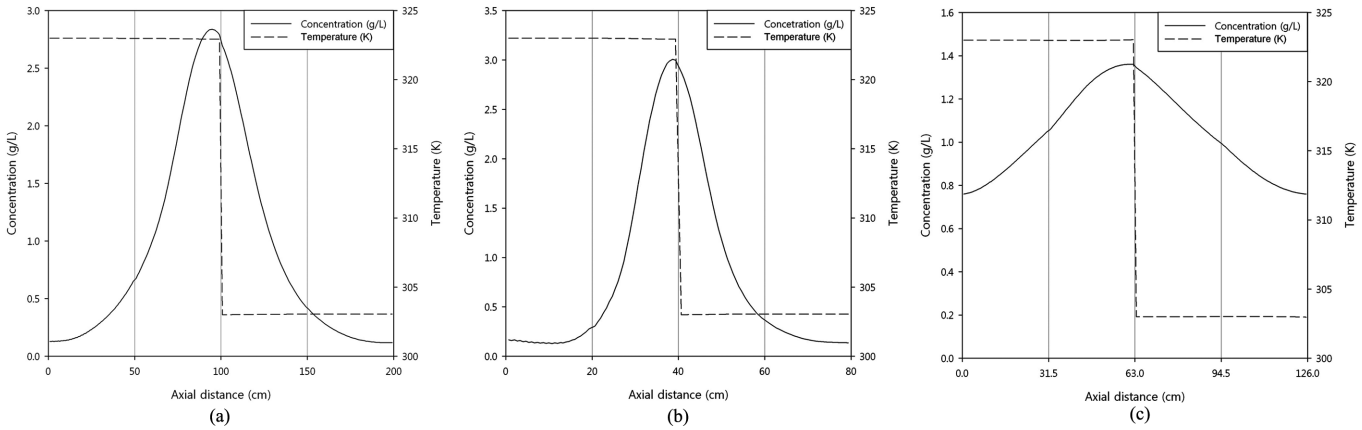

Fig. 5. (a) Theoretical concentration profiles of case I. (b) Theoretical concentration profiles of case II. (c) Theoretical concentration profiles of case III.

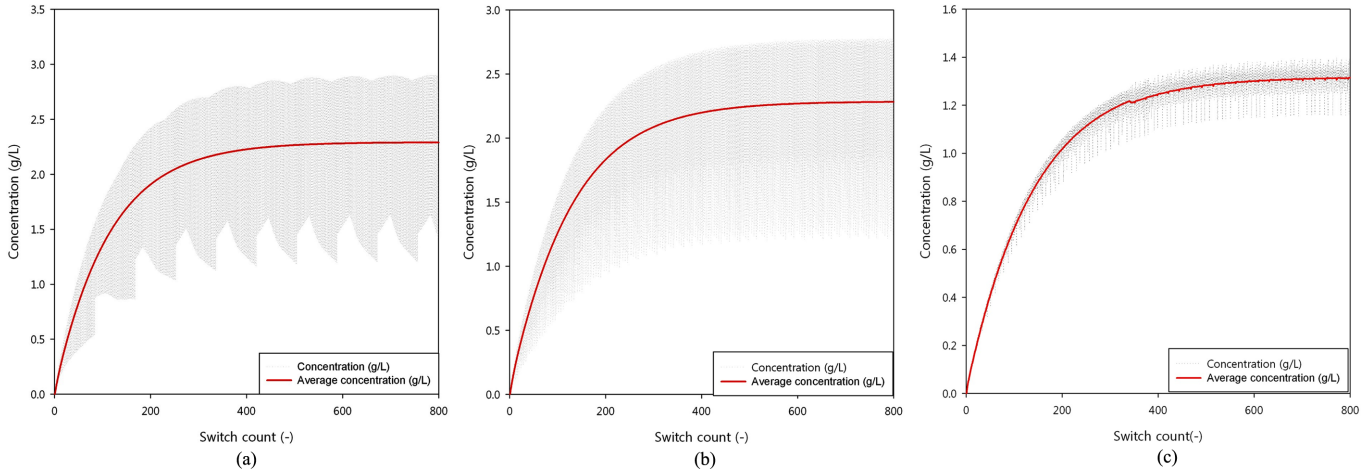

Fig. 6. (a) Concentration history of enrichment port of case I. (b) Concentration history of enrichment port of case II. (c) Concentration history of enrichment port of case III.

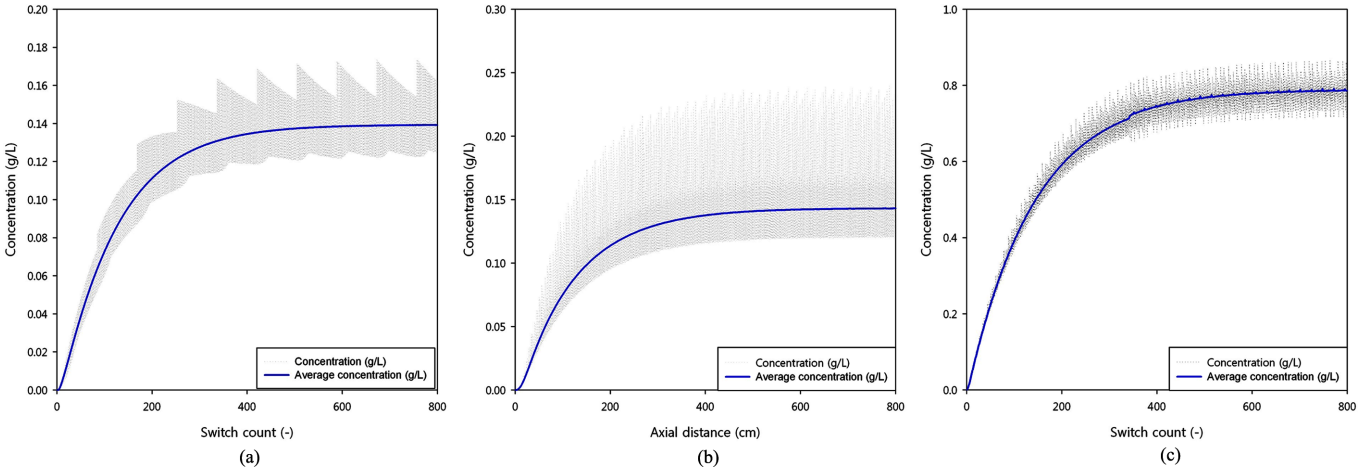

Fig. 7. (a) Concentration history of solvent port of case I. (b) Concentration history of solvent port of case II. (c) Concentration history of solvent port of case III.

5. 결 론

폐수 처리에 있어 유해 물질의 분리는 환경오염과 직접적으로 연관된 중요한 과정이다. 본 연구에서는 인체에 해로운 물질로 알려진 페놀 폐수로부터 용질인 페놀은 농축시키고 용매인 물을 순수한 상태로 얻기 위해 기존의 SMB의 응용공정으로서 컬럼의 온도변화에 따른 등온 흡착식의 조작을 통해 과량의 흡착과 탈착이 가능한 TSMBC를 시도하여, 환경 문제에 TSMBC 공정의 적용 가능성을 연구하였다.

TSMBC는 온도 변화에 따른 목적 물질의 등온 흡착식 변화를 이용해 컬럼 내부에서 흡착과 탈착을 조정할 수 있는 것이 가장 큰 장점이다. 그러나 목적 물질이 컬럼 내부에 장시간 잔류하며 농도에 따른 흡착 정도가 비선형 거동을 보여야 적용이 가능한 제약이 있다. 본 연구에서 사용된 고정상과 목적 물질의 관계를 이용한 TSMBC의 적용은 고정상이 목적 물질인 페놀에 대해 흡착능이 뛰어나 컬럼 내부에 장시간 체류하게 되어 결과적으로 실제 공정의 전체 운전 시간이 증가하였다. 운전 시간의 증가로 인한 경제성이나 생산성의 감소는 스케일-업 과정에서 큰 문제점으로 작용한다. 본 연구에서 사용된 고정상과 목적 물질인 페놀을 이용한 공정의 스케일-업 과정에서 발생할 수 있는 문제점으로는 다음과 같다. TSMBC를 통한 용질의 농축에서 적은 양의 페놀을 농축하는데 필요한 컬럼의 부피가 크다는 점, 실험실 규모의 작은 컬럼을 사용했음에도 정상상태까지 도달하는데 많은 시간이 소요된다는 점, 마지막으로 스케일-업 과정에서 필요한 컬럼의 부피와 시간에 비해 본 연구에서 사용한 DOWEX 1X4와 페놀을 이용할 경우 비효율적인 공정이 될 가능성을 가지고 있는 것으로 판단된다. 이 같은 결과는 고정상과 온도에 따른 목적 물질간의 흡착 거동에 따라 결과가 달라질 수 있는 부분으로 본 연구에서 컬럼과 용질에 대한 실험과 모사를 통해 TSMBC의 적용 가능성을 시험하여 용질이 농축되는 효과를 얻을 수 있었으나 온도 차이에 따른 등온 흡착식의 변화가 미미해 solvent port에서 순수한 용매를 얻을 수 없었다. 실제 실험에 TSMBC를 성공적으로 적용하기 위해서는 온도 변화에 따른 목적 물질의 흡착능의 차이가 큰 흡착제를 개발하고, 이에 따른 용이한 유량 설정이 선결조건으로서 중요하다. 이 선결 조건이 해결된다면, 폐수 처리 회수 공정으로서의 TMSBC의 잠재력을 높일 수 있으리라 기대된다.

감 사

본 연구는 국토해양부의 지원으로 수행한 해양에너지 전문인력 양

성사업의 연구결과입니다.

사용기호

K : equilibrium constant (L/g)
K_∞ : pre-exponential factor (L/g)
q : concentration in the solid phase (mol/cm^3)
q_{max} : maximum concentration of adsorbed solute in the solid phase (g/L)
C : concentration of solute in the liquid phase (g/L)
ΔH : heat of adsorption (J/mol)
Q : volumetric flow-rates of the liquid phase (ml/min)
R : ideal gas constant (J/K/mol)
t_S : port switching interval (min)
V_C : column volume (ml)

그리이스 문자

ε : inter-particle void fraction (–)
ε_P : intra-particle void fraction (–)
ε_T : total void fraction (=ε+(1-ε_P)ε) (–)
γ_p : particle radius (μm)

참고문헌

1. Broughton, D. B., "Molex Case History of a Process," *Chem. Eng. Prog*., **64**(1), 60-72(1968).
2. Broughton, D. B., Neuzil, R. W., Pharis, J. M. and Brearley, C. S., "The Parex Process for Recovering Paraxylene," *Chem. Eng. Prog*., **66**(1), 70-82(1970).
3. Ching, C. B., Chu, K. H., Hidajat, K. and Ruthven, D. M., "Experimental Study of a Simulated Counter-Current Adsorption System-VII: Effects of Non-Linear and Interacting Isotherms," *Chem. Eng. Sci*., **48**(7), 1343-1351(1993).
4. Pais, L. S., Loureiro, J. M. and Rodrigues, A. E., "Separation of 1,1'-bi-2-Naphthol Enantiomers by Continuous Chromatography in Simulated Moving Bed," *Chem. Eng. Sci*., **52**(2), 245-257(1997).
5. Han, S. K., Yeo, M. S., Park, T. J., Koo, Y. M. and Row, K. H., "Chiral Separation of Bupivacaine by Simulated Moving Bed (2) Determination of Optimum Condition by Simulation," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **41**(6), 728-735(2003).
6. Zoltan, M., Melinda, N., Antal, A., Laszlo, H., Janos, A., Istvan, P. and Tibor, S., "Separation of Amino Acids with Simulated Moving Bed Chromatography," *J. Chromatogr. A.*, **1075**(1-2), 77-86(2005).
7. Xie, Y., Wu, D., Ma, Z. and Wang, N.-H. L., "Extended Standng Wave Design Method for Simulated Moving Bed Chromatography: Linear Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(6), 1993-2005 (2000).
8. Ester Junko Tomotani and Michele Vitolo, "Production of High-fructose Syrup Using Immobilized Invertase in a Membtane Reactor," *J. Food Eng*., **80**(2), 662-667(2007).
9. Zhang, Z., Mazzotti, M. and Morbidelli, M., "PowerFeed Operation of Simulated Moving Bed Units: Changing Flow-Rates during the Switching Interval," *J. Chromatogr. A*., **1006**(1-2), 87-89(2003).
10. Long, N. V. D., Lee, J. W., Le, T.-H., Kim, J.-I. and Koo, Y.-M., "Solvent-gradient SMB to separate o-xylene and p-xylene," *Korean J. Chem. Eng*., **28**(4), 1110-1119(2011)
11. Abel, S., Mazzotti, M. and Morbidelli, M., "Solvent Gradient Operation of Simulated Moving Beds : I. Linear Isotherms," *J. Chromatogr. A*., **944**(1-2), 23-39(2002).
12. Gottschlich, N. and Kasche, V., "Purification of Monoclonal Antibodies by Simulated Moving-Bed Chromatography," *J. Chromatogr. A*., **765**(2), 201-206(1997).
13. Juza, M., Mazzotti, M. and Morbidelli, M., "Simulated Moving-bed Chromatography and Its Application to Chirotechnology," *Trends Biotechnol*., **18**(3), 108-118(2000).
14. Kim, J.-K., Abunsser, N., Wankat, P. C., Stawarz, A. and Koo, Y.-M., "Thermally Assisted Simulated Moving Bed Systems," *Adsorption,* **11**(1), 579-584(2005).
15. Lee, J. W. and Wankat, P. C., "Thermal Simulated Moving Bed Concentrator," *Chem. Eng. J.*, **166**(2), 511-522(2011).
16. Wilhelm, R. H., Rice, A. W. and Bendelius, A. R., "Parametric Pumping: a Dynamic Principle for Separating Fluid Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Fundam.,* **5**(1), 141-144(1966).
17. Wilhelm, R. H. and Sweed, N. H., "Parametric Pumping: Separation of Mixture of Toluene and n-Heptane," *Science,* **159**(3814), 522-524(1968).
18. Simon, G., Grevillot, G., Hanák, L., Szánya, T. and Marton, G., "Theoretical Study of Adsorptive Parametric Pumping and Temperature Swing Chromatography with Flow Reversal," *Chem. Eng. J.*, **70**(1), 71-80(1998).
19. Davesac, R. R., Pinto, L.T., da Silva, F. A., Ferreira, L. M., Rodrigues, A. E., "A Package for Thermal Parametric Pumping Adsorptive Processes," *Chem. Eng. J.,* **76**(2), 115-125(2000).
20. Bestaman Ozkaya, "Adsorption and Desorption of Phenol on Activated Carbon and a Comparison of Isotherm Models," *J. Hazard. Mater.,* **129**(1-3), 158-163(2006).
21. Kim, H., Gritti, F. and Guiochon, G., "Effect of The Temperature on The Isotherm Parameters of Phenol in Reversed-phase Liquid Chromatography," *J. Chromatogr. A*., **1049**(1-2), 25-36(2004).
22. Ayar, A., Gursal, S., Gurten, A. A. and Gezici, O., "On The Removal of Some Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by Using a Sporopollenin-based Ligand-exchange Fixed Bed-isotherm Analysis," *Desalination*, **219**(1-3), 160-170(2008).