

CFC-113의 촉매분해에 관한 연구

A Study on the Decomposition of CFC-113 by Catalyst

李 宇 根 · 平岡正勝¹⁾

강원대학교 환경공학과

¹⁾大阪科學技術センター, 지구환경 system공학 연구소
(1994년 9월 29일 접수, 1995년 4월 18일 채택)

Woo-Keun Lee, Masakatsu Hiraoka¹⁾

Dept. of Environmental Eng., Kangwon Univ.

¹⁾*Institute of Gloval Environmental System Eng.,
Osaka science and technology center*

Abstract

The experiment for decomposing CFC-113 by a honeycomb catalyst was carried out in this study. Benzene and water were used as decomposing agents. The reaction of decomposition was from 600°C to 900°C. Benzene was injected at 900°C and then the catalyst was heated to 1100°C by the heat of combustion of it. The electric power of the reactor was turned off when the combustion was started. The reaction temperature, however, was maintained and the decomposition of CFC-113 continued at that time. It was found that the highest decomposition efficiency was 80% at the ratio of benzene/CFC-113 of 20/1 in this experiment.

1. 서 론

CFCs(chlorofluorocarbons)는 불연성, 저독성, 낮은 열전도도, 양호한 전기절연성 등 물리적, 화학적으로 뛰어난 특성을 갖고 있어 세정제, 냉매, 발포제, 추진제 등으로 널리 사용되어 왔다. 그러나 1973년 미국 California대학의 Rowland와 Molina가 CFC에 의한 오존층파괴의 가능성을 제시하였으며 1985년에는 영국의 Farman 등이 매년 봄 남극 상공의 성층권에서 오존농도가 감소하는 현상(후에 오존홀로 명명함)을 관측 발표하였다. 이에 따라 동년 “오존층 보호를 위한 Wien 조약”이 체결되었고(大内日出夫, 1989; 荒木眞一, 1990), 1987년에는 “몬트리올의정서”가, 1989년에는 “헬싱키선언”이 채택되어 세계 각국이 CFCs의 사용을

엄격히 규제하고 있다.

CFC의 생산량, 사용량에 대한 국제적인 규제대책으로는 (1)오존층을 파괴하지 않는 대체 CFC의 개발(円尾惠一, 1990)과 (2)현재 사용중인 CFC를 분리 회수하여 배출을 억제하는 기술의 확립 등이다. 현재 연구되고 있는 CFC제거 기술로(水野光一, 1990a, 1990b; 平岡正勝, 1990; 日本化學會, 1991)는 연소 열분해법, 촉매분해법, 초임계수분해법, 약품환원법, 플라즈마 분해법 등이 있으나 이들의 연구는 아직 기초적인 실험단계로 실용화되지는 못한 실정이다. 각 연구동향을 보면, Takeuchi 등(1990)이 CFC-113과 n-hexane을 혼합한 액을 증발시켜 열분해 실험을 수행한 결과 775°C에서 CFC-113을 90%의 제거율을 얻었으며 850°C에서는 CFC-12를 99%까지 제거하였다고 보고하였다. Tokuhashi 등(1990)은 메탄을 연료로 하여 burner의

화염속에서 CFC를 연소시키는 실험을 수행하고 CFC의 완전연소에 필요한 CFC/CH₄비를 검토하였는데, CFC-12를 완전연소시키기 위한 CFC/CH₄비가 0.6이하라고 보고하였다. Imamura 등(1991)은 Ru/CeO₂ 등의 내불소성 촉매를 이용하여 CFC-12를 접촉분해시키고 이때 CFC에 의한 촉매의 열화를 검토하였는데, 인산계 촉매의 경우 촉매열화가 가장 적었다. 또한 TiO₂/SiO₂ 촉매를 이용하여 CFC-12의 분해실험(Seiichiro et al., 1991)을 수행한 결과 Ti의 함량이 60mole%에서 최대의 제거율을 얻었다. Shyoda 등(1991)은 Au/Al₂O₃와 Au/AlCo₃O₄ 등을 촉매로 이용하여 CFC-12의 분해실험을 수행했는데, Au/Al₂O₃ 촉매의 경우는 700°C에서 90% 이상의 제거율을 얻었으나 Au/Co₃O₄ 촉매의 경우는 900°C로 해도 제거율은 50%이하였다. Oouchi 등(1991)은 CFC 등의 휘발성 할로겐화합물이 대기중으로 방출되는 것을 억제하기 위한 흡착제 개발 및 탈리방법의 개발에 관한 연구를 수행하였다. Kobayashi 등(1991)은 흡착제로 faujasite형 NaY와 활성탄을 이용하여 배기가스중에 수분이 공존하는 경우의 흡착회수에 대해 검토하고 수분이 존재하면 수분의 흡착력이 매우 크기 때문에 CFC에 대한 흡착능력이 저하되게 되므로 이를 방지하기 위해서 전자선을 조사하여 수분흡착을 억제하면 CFC의 흡착이 촉진된다고 발표하였다.

이상의 여러 연구결과에서 보듯이 CFCs의 제거방법으로는 촉매를 이용한 방법이 효과적이고 또한 많은 연구가 수행되고 있으나 반응조건의 확립 등 제반문제의 해결을 위해서는 보다 많은 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 honeycomb형 촉매를 사용하여 CFC의 분해제거 실험을 수행하였다. 비록 촉매를 사용하더라도 CFC로부터 chloride를 효과적으로 제거하기 위해서는 수소원이 필요하며 수소원으로는 H₂O와 벤젠을

사용하여 실험을 수행하였다.

2 실험

2.1 사용촉매

본 실험에 사용한 촉매는 TiO₂·SiO₂의 복합산화물에 백금을 담지시킨 honeycomb형 촉매로 그 기하학적 특징은 표 1에 표시하였다.

2.2 실험방법

시약으로는 半井의 CFC-113(1급시약)과 벤젠(특급시약)을 사용하였다. CFC의 분해효율에 영향을 주는 인자로는 분해조제량(ml/min), 공기유량(l/min), 공간속도(hr⁻¹) 등이 있는데, 각각의 인자가 CFC의 분해효율에 미치는 영향을 검토하기 위해 표 2에 표시한 조건에서 실험을 수행하였다.

2.2.1 실험장치

분해실험에 사용된 장치는 그림 1에 표시하였다. 실험장치는 CFC를 기화하는 기화기, 반응가스를 예열하는 예열부, 분해조제를 주입하는 microfeeder, 분해반응이 일어나는 촉매반응기 및 측정부 등으로 구성된다. 반응기는 내경 2.54cm, 길이 42cm의 석영관을 전기로의 중심축에 설치하고 로내온도는 반응관의 중심축상에 부착시킨 온도조절기로 조절하였다. 전기로는 복사대류형으로 설계되어 보통의 전기로와는 달리 반응기의 입구와 출구에서 거의 균일하게 온도가 유지되었다.

2.2.2 Microfeeder의 주입속도 측정

분해조제로 사용되는 물과 벤젠은 microfeeder로 주입하였는데 microfeeder속도에 따른 벤젠주입량을 정량화하기 위한 실험결과 microfeeder속도와 벤젠주

Table 1. Geometrical characteristics of catalyst.

cell density (cell/cm ²)	cell pitch (mm)	wall thickness (mm)	hydraulic radius (mm)	geometrical surface area (m ² /m ³)
12.4	2.8	0.4	2.4	1220

Table 2. Experimental conditions for the decomposition of CFC-113 by catalyst.

air flow (l/min)	reaction temp. (°C)	space velocity (hr ⁻¹)	decomposing agent	amounts of decomposing agent (ml)
1.0~3.0	600~1500	500~4500	H ₂ O, C ₆ H ₆	0~0.3457

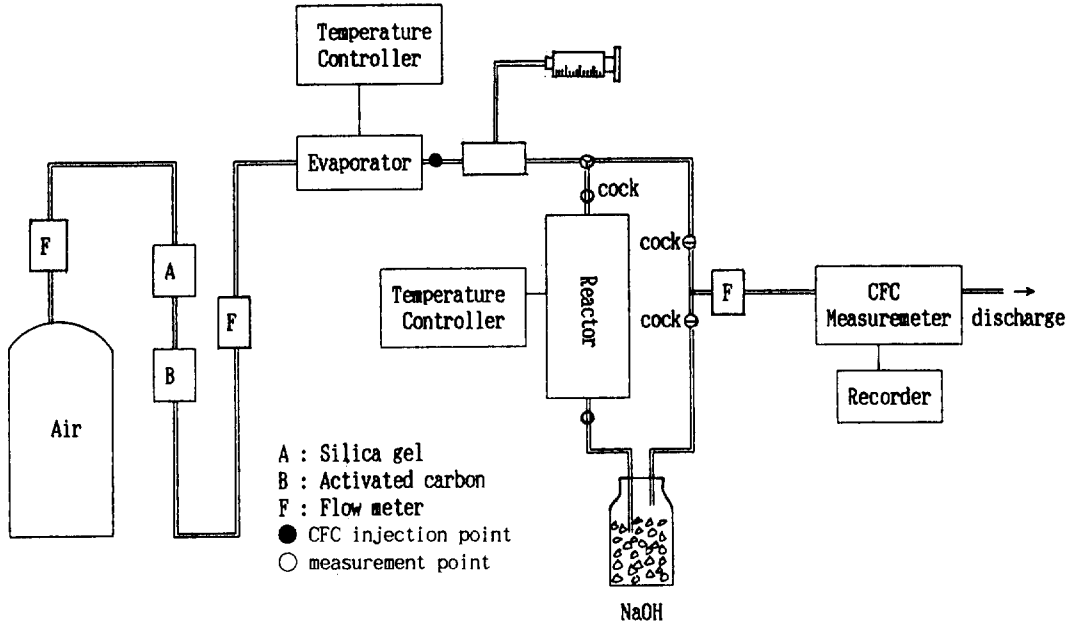


Fig. 1. 분해장치도

입량 사이에는 직선성이 잘 나타났으며 이 직선으로부터 주입되는 벤젠량을 구하였다.

$$\text{벤젠주입량} = (0.0173) \times (\text{microfeeder scale})$$

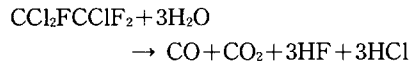
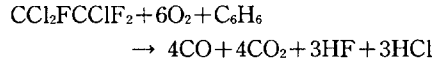
2. 2. 3 실험방법

기화기에 의해 기화되는 CFC-113의 양은 기화기의 설정온도와 기화기에 유입되는 가스의 유속에 의해 결정되나 기화된 가스중의 CFC농도는 분해효율에 영향을 준다. 그러나 CFC-113은 비점이 낮아 조금만 온도가 높아도 다량 기화되기 때문에 기화되는 CFC-113의 양이 가능하면 실제 배출되는 농도에 가깝도록 기화기의 온도를 30°C로 설정하였다. 공기는 봄베로부터 기화기에 흘러보내 기화된 CFC와 더불어 공기에열부로 보내지며, 이 곳에서 분해조제인 벤젠이 microfeeder에 의해 주입되었다. 주입된 액상의 벤젠은 곧 기화되도록 벤젠의 주입부를 heating tape로 200°C까지 유지시켰다. 공기, 벤젠, CFC의 혼합가스는 공기에열부를 거쳐 반응기로 유입되었으며 촉매반응에 의한 분해제거율을 검토하기 위해 반응기의 입·출구에서 가스중의 CFC농도를 측정하였다. 촉매반응후 반응기로부터 배출되는 가스는 입상의 알칼리(NaOH) trap을 통과시켜 무기화된 HF 등을 흡착시킨후 연속측정기로 보내 가스중의 CFC농도를 측

정하였다. 연속측정기로는 理研計器의 RI-413을 사용하였는데, 이 측정기는 비분산형 적외선가스분석법(NDIR방식)을 이용하여 CFC-113을 비롯하여 다른 5종의 CFC를 측정할 수 있도록 설계된 것으로 각 기체중의 CFC농도는 1, 3, 5분 간격으로 측정된 데이터를 평균하여 디지털로 표시되었다.

3. 실험결과 및 고찰

분해조제로 물과 벤젠을 사용한 경우, CFC-113과의 반응은 다음과 같이 일어 날 것으로 예상된다.



실험초기에는 공기유량을 3.0l/mim, 촉매 6개를 넣고 분해조제의 종류와 주입량을 변경시켜 CFC의 분해실험을 행하고 그 결과를 표 3에 정리하였다. 표 3의 No. 1~No. 4는 분해조제를 사용하지 않은 경우, No. 5와 No. 6는 분해조제로 물을 사용한 경우, No. 7~No. 13은 분해조제로 벤젠을 사용한 결과인데, No. 11의 데이터를 제외하고는 거의 CFC가 분해되지 않았다.

Table 3. Experimental results of the decomposition of CFC-113.

No.	Reaction temp. (°C)	Space velocity (hr ⁻¹)	Inlet conc. (ppm)	Outlet conc. (ppm)	Decomp. ratio (%)	Decomp. agent
1	600	1600	700	700	0.0	-
2	800	1900	800	800	0.0	-
3	900	2100	600	600	0.0	-
4	1000	2300	700	700	0.0	-
5	800	1900	600	600	0.0	H ₂ O
6	1000	2300	800	800	0.0	H ₂ O
7	600	1600	800	800	0.0	C ₆ H ₆
8	900	2100	500	500	0.0	C ₆ H ₆
9	900	2100	700	600	14.3	C ₆ H ₆
10	900	2100	700	600	40.0	C ₆ H ₆
11	900	2100	1000	600	40.0	C ₆ H ₆
12	1000	2300	800	800	0.0	C ₆ H ₆
13	1000	2300	900	800	11.1	C ₆ H ₆

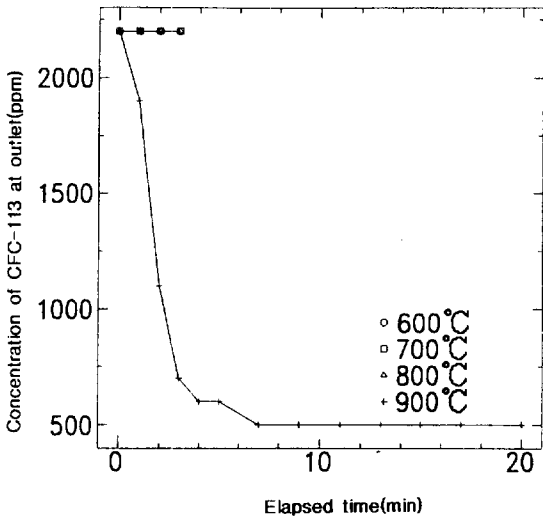


Fig. 2. 반응온도에 따른 CFC-113의 분해율

그 이유로는

- 1) 반응가스와 촉매와의 접촉시간이 불충분했다.
- 2) 분해조제의 선택과 주입량이 적절하지 못했다.

No. 11의 결과도 상술한 반응식과는 다른 결과를 나타내었는데 이때 반응기내를 관찰한 결과 촉매의 전단부가 적열상태를 나타내었다. No. 11의 실험결과 CFC의 분해율이 40%가 되었는데 이는 촉매의 적열상태와 관련이 있는 것으로 판단되어 이 현상에 중점을 두어 실험을 행하였다.

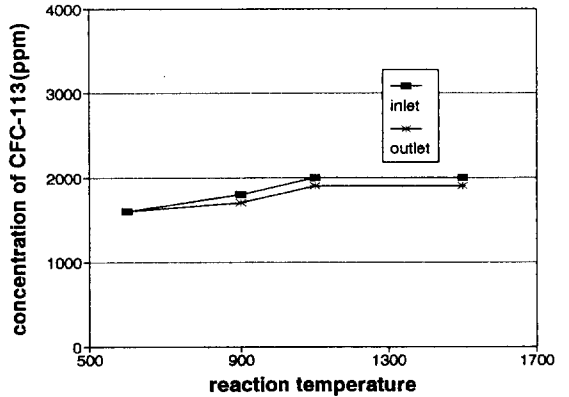


Fig. 3. 무촉매상태에서의 CFC분해율

촉매반응기에 벤젠을 주입할 경우 어떤 조건에서 촉매가 적열상태가 되는가를 확인하기 위해 반응온도를 600~900°C 사이로 변화시켜 실험을 수행하고 그 결과를 그림 2에 표시하였다. 이 그림에서 나타나듯이 반응온도를 600~800°C로 했을 경우는 촉매의 적열상태가 나타나지 않고 CFC도 분해되지 않았으나 온도를 900°C로 한 경우 촉매의 적열상태가 발생하였다. 이 때 전기로의 전원을 꺼도 벤젠을 주입하면 이 적열상태가 그대로 유지되면서 온도가 1100°C까지 상승하였으며 CFC-113의 분해율도 계속 증가되어 80%정도를 유지하였다. 이 결과로 본 실험에 사용된 촉매에 의해 벤젠이 착화되기 위해서는 적어도 초기의 반응온도를 900°C 이상으로 할

필요가 있고 이때 전기로에 의한 가열을 멈춰도 이 상태가 계속 유지되는 것이 확인되었다.

이 현상에 촉매가 관여하는 가를 확인하기 위해 무촉매상태에서 동량의 벤젠을 주입시키면서 반응온도를 900~1500°C로 하여 분해실험을 행하고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 이 결과에 따르면 무촉매상태의 경우는 반응시간은 촉매를 사용한 경우와 동일하게 0.8~7.2초로 하고 반응온도는 1500°C까지 가열하더라도 벤젠의 착화현상은 나타나지 않았으며 CFC-113의 분해율도 극히 저조했다. 이는 본 실험에서 사용한 반응기가 소규모이고 분해조제로 사용된 벤젠을 반응기앞에서 microfeeder를 이용하여 주입, 기화시켜 CFC함유 가스와 함께 흘려보냈기 때문에 본 실험에 사용된 반응기로는 CFC와 benzene이 충분한 접촉효율을 확보하지 못한 때문이라고 생각된다.

이상과 같은 결과로부터 CFC가 촉매연소반응에 의해

효과적으로 분해되는 것으로 생각되며 향후 사용되는 촉매의 특성 및 촉매와 분해조제와의 연소반응 메카니즘에 대해 보다 상세한 검토가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

촉매의 연소분해반응을 이용한 실험결과는 그림 4에 표시하였다. 그림 4는 Space Velocity를 500hr⁻¹, 700hr⁻¹, 2100hr⁻¹, 4200hr⁻¹로 한 경우 benzene/CFC-113의 몰비에 따른 CFC-113의 분해율을 나타내고 있는데, Space Velocity가 500hr⁻¹인 경우는 benzene/CFC-113의 몰비가 22:1에서 최대의 분해율이 얻어졌으며 몰비가 이것보다 커지면 분해율이 저하되면서 촉매의 적열상태도 적열부분이 축소됨이 관측되었다. 이는 벤젠의 촉매연소반응이 주입되는 벤젠의 양이나 반응기내의 벤젠의 체류시간 등에 의해 제한을 받기 때문으로 벤젠을 과량 사용하면 오히려 벤젠의 촉매연소반응율이 저하되어 CFC-113의 분해율이 저하되는 것으로 생각된다. 따라서 벤젠과 CFC-113사이에는 최적의

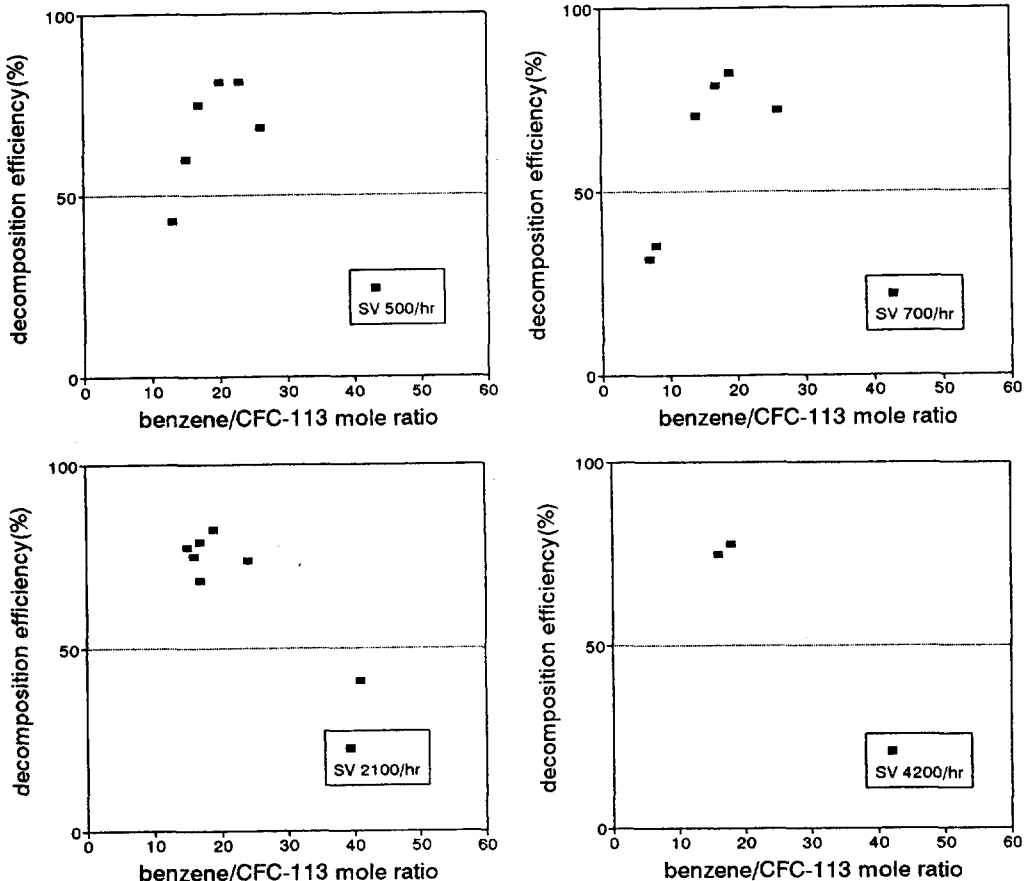


Fig. 4. Space Velocity와 benzene/CFC-113의 몰비변화에 따른 CFC의 분해율

반응물비가 존재할 것으로 예상된다. 이 현상은 Space Velocity를 700hr^{-1} , 2100hr^{-1} , 4200hr^{-1} 로 한 경우 모두 같은 경향을 나타내어 Space Velocity가 700hr^{-1} 의 경우 벤젠과 CFC-113의 최적의 물비는 19:1 이었으며, 2100hr^{-1} 의 경우는 19:1, 4200hr^{-1} 의 경우는 18:1에서 최대의 분해율이 얻어져 Space Velocity가 적어짐에 따라 벤젠과 CFC-113의 최적의 물비도 작아짐을 알 수 있다. 이것은 분해율이 benzene/CFC-113의 물비 뿐만 아니라 Space Velocity, 즉 촉매와의 접촉시간에도 영향을 받기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 CFCs의 분해처리 프로세스를 검토하기 위한 기초연구로 CFC-113의 분해실험에 의해 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

- (1) 벤젠을 촉매와 접촉시켜 벤젠의 착화에 따라 촉매가 적열상태가 되면 반응기를 계속 가열하지 않더라도 이 적열상태가 유지되면서 CFC-113이 분해됨을 알 수 있었다.
- (2) 벤젠이 촉매상에서 착화되기 위해서는 적어도 900°C 이상으로 가열해야 함을 알 수 있었다.
- (3) 분해실험에서 벤젠과 CFC-113의 물비는 약 20:1로 할 때 80%정도의 분해율이 얻어졌다.

참 고 문 헌

大内日出夫(1989) フロンの背景と対策技術の最近の動向, 公害と対策, 25, 1-7
 荒木眞一(1990) 特定フロンの規制にみるオゾン層保護対策の國際的動向と行方, 公害と対策, 26, 6-12
 円尾恵一(1990) 特定フロン代替物質の開発と實用化動向, 公害と対策, 26, 17-23
 水野光一(1990a) 特定フロン破壊技術の現状と展望, 公害と対策, 26, 24-30
 水野光一(1990b) フロンガスの排出抑制技術, 産業公害, 26, 5-12
 平岡正勝(1990) フロンの破壊技術, 地球環境保全プロセス技術研究会, 資料 3-2
 日本化学會(1991) フロンの環境化学と対策技術, 季刊

化学總説, No.11, 學會出版 センター, 10-23
 竹内正雄ら(1990) クロロフルオロカーボン(CFC-113)の酸化熱分解特性, 公害, 25, 35-41
 Kazuaki Tokuhashi, et al.(1990) Incineration of CFC-12 by Burner Method, Combust. Sci. and Technol., 72, 117-129
 今村成一郎ら(1991) フロン12の接觸分解-耐フッ素性觸媒についての検討, 日化, No.5, 645-647
 Seiichiro Imamura, et al.(1990) Decomposition of dichlorodifluoromethane on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1758-1761
 相田隆司ら(1990) 擔持金觸媒によるフロン12および有機鹽素化合物の分解, 化学工學論文集, 17, 943-949
 大内日出夫ら(1991) 揮發性有機ハロゲン化合物の大氣放出抑制技術に關する研究, 環境保全成果集 (I), 38-1~38-23
 竹内正雄ら(1992) クロロフルオロカーボン(CFC-113)の酸化熱分解特性-共存物質の影響, 公害, 27, 25-29
 小林悟ら(1991) フロンの吸着回収における水分の影響, 公害, 26, 23-30
 水野光一(1991) 特定フロンの回収と破壊, 地球環境保全プロセス技術研究会, 第3回分科會, 資料 F-3
 Yusaku Takakita, et al.(1990) Hydrodechlorination of 1, 1, 2-Trichloro-1, 2, 2-trifluoroethane(CFC-113) over metal powder catalyst and TiO_2 -supported metal and metal oxide catalysts, Chemistry Express, 5, 785-788
 瀧田祐作ら(1991) フロン113の接觸脱ハロゲン化反應, 日化, No. 5, 584-590
 Yusaku Takita, et al.(1990) Conversion of 1, 1, 2-Trichloro-1, 2, 2-trifluoro-ethane(CFC-113) over TiO_2 -supported metal and metal oxide catalysts, Chemistry Letters, 715-718
 Blanchard M., et al.(1990) Heterogeneous catalytic reaction of chlorofluorocarbons, Applied Catalysis, 59, 123-128
 瀧田祐作(1992) フッ素化合物擔持金觸媒によるCFC-113の脱鹽素化反應, 日化, No.1, 9-16