

Methanesulfonyl Chloride의 전해불소화 반응 중 유해가스의 생성 및 제어

Properties and Controls of hazardous gases from Electrochemical fluorination of Methanesulfonyl chloride

태 범 석* · 이 종 일* · 박 영 우**

Beomseok Tae · Jongil Lee · Youngwoo Park

(1996년 3월 2일 접수, 1996년 9월 20일 채택)

ABSTRACT

Synthesis of perfluoromethanesulfonyl fluoride(PFMSF) which is a valuable precursor of perfluoro-chemicals such as surface modifier and fine chemicals was studied by electrochemical fluorination (ECF). In order to determine the termination of preelectrolysis, it was carried to monitor the variation of current during preelectrolysis by means of constant cell voltage operation. In a batch cell, chronopotentiometric electrolysis and various chemical analysis such as GC, GC/MS and IC were used to understand the potential change of electrode and synthesis and control of hazardous gases products.

Termination of preelectrolysis was determined by measurement the current and/or detection of F_2 gas generation. And during the preelectrolysis, an amount of generated OF_2 was shown that a lot of moisture was absorbed from air when a cell was filled with anhydrous hydrogen fluoride(AHF). Above 4V cell voltage, F_2 gas was generated and acted on any form of fluorinating agents. In the ECF of MSC (methane sulfonyl chloride) by constant current operation, the potential of anode was intimately relation with generation of SO_2F_2 . Exchange of Cl to F was dominantly occurred in a initial stage. There were various gaseous products including PFMSF as main product and C_4 compounds.

1. 서 론

불소화합물은 불소 원소가 갖는 큰 전기음성도, 반응성과 부식성, 작은 원자반경 및 강한 C-F 결합

합특성 때문에 매우 독특한 성질을 갖고며 유기불소화합물의 경우 농약, 의약, 냉매와 세정제, 불소계 고분자 및 도료 등에 사용되며 $C_6 \sim C_{14}$ 정도의 포화불소화합물은 매우 낮은 계면에너지를 보

* 고려대학교 생산기술연구소

** 한국과학기술연구원 화학공학부

여 첨단 산업재료, 정밀화학제품, 합성섬유제품 및 가구 등의 표면 개질용 재료로 많이 사용되고 있다. 또한 무기불소화합물은 불소화 추진제로 널리 이용되나 그들의 독성과 위험성이 너무 강한 것이 일반적이며 CaF₂나 SF₆ 같이 매우 안정된 화합물까지 다양한 종류가 있다.

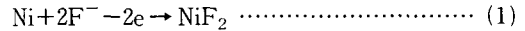
불소화합물을 제조하는 방법으로는 크게 5가지로 구분되며 고원자가 금속불화물을 이용하는 방법(CoF₃ 등), 할로젠 교환에 의한 Swarts 반응법, 비금속 무기 불화물을 이용하는 방법(XeF₂, ClF₅, OF₂ 등), 불소기체에 의한 직접불소화법(F₂), 전해불소화법(ECF, Electro chemical fluorination) 등으로 구분된다³⁻⁵⁾. 전해불소화법은 1941년 Simons에 의하여 창안되었으며 작용기가 있는 유기반응물로부터 작용기를 보존하며 포화불소화합물을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 방법이고 불소기체를 제조하는 유일한 방법이다. 현재까지 전해불소화 반응에 대하여 연구된 결과로는 주로 반응물의 종류에 따른 생성물의 형태와 분포 그리고 유기불소화합물 제조에 대한 것이 주축을 이루고 있으며 선진국에서 군사목적 및 관련산업의 보호를 목적으로 불화물의 자료와 결과들의 발표를 기피하는 경향과 함께 불산의 강한 부식성과 독성 때문에 무수불산의 취급시 세심한 주의와 고도의 기술 그리고 다양한 안전장치가 필요하여 불소화학에 대한 연구활동이 발전되지 못하고 불소화학의 역사에 비해 연구사례가 매우 적은 편이다.

따라서 본 연구에서는 회분식 반응기를 사용하여 정전류법의 전해불소화 반응으로 Perfluoromethanesulfonyl fluoride (PFMSF)를 합성할 때 예비전해시 발생하는 유해가스의 종류 및 위험성과 예비전해 종료시점을 조사하고 전해과정중 전위의 변화를 측정하여 불소화 반응의 진행을 예측하고 생성물 및 부산물을 GC, GC/MS, IC 등으로 분석하여 포화불소화합물의 분석을 위한 기초확립과 이들이 환경, 작업조건 그리고 안전문제에 큰 영향을 주는 여러가지의 유해가스의 분석과 제어 가능성에 대해 조사하였다.

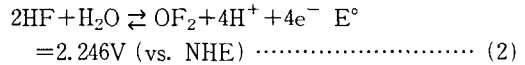
2. 이 론

전해불소화 반응은 무수불산 용액내의 Ni 양극 표면에서 일어나는 산화반응으로 전극특성 및 양

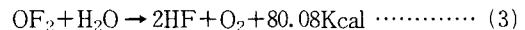
극거동을 아는 것이 중요하고 크게 니켈의 불화물 생성, 불소 음이온의 산화반응에 의한 불소기체의 발생 그리고 반응물의 산화반응으로 구분된다. 양극 산화반응에 의한 니켈의 불화물 생성은 식(1)과 같으며 생성된 NiF₂층은 불산용액에서 NiF₂ 생성전위 이하로 전위를 유지하여도 아주 조금 밖에 재활성화되지 않기 때문에 전극표면이 대부분 불화니켈 피막으로 덮혀 있다.



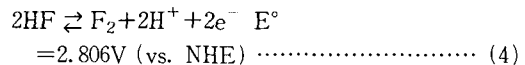
그러나 무수불산은 흡습성이 황산과 거의 유사하여 항상 미량의 수분이 포함되며 물의 전해반응이 일어나는 전위가 식(2)에서 보듯이 전해반응이 일어나는 전위와 불소기체의 생성전위보다 낮아 물의 분해가 먼저 일어나 이때 생성된 OF₂가 반응물과 반응하여 원하는 반응을 방해하므로 전해불소화 반응 시작전에 예비전해를 통해 먼저 물을 제거해야 한다. OF₂는 1927년 Lebeau²⁾ 등이 KF-HF 용융염을 전해하면서 미량 포함된 물이 제거될 때 생성되는 것을 처음 확인하였으며 강력한 산화제로 우주로 위성을 발사할 때 추진제를 연소시킬때 조연제로 사용된다.



이같이 생성된 OF₂는 상온에서 비교적 안정된 무색의 기체이나 온도가 상승하거나 압력이 높은 상태에서 물이 존재하면 상당히 위험하며 식(3)와 같은 반응으로 폭발한다. 또한 강력한 산화력으로 인해 유기물과 만나면 붉은색의 빛을 발하며 폭발적인 반응이 일어난다. 그리고 불쾌하고 자극적인 냄새가 나며 매우 독성이 강하다⁶⁻⁹⁾.

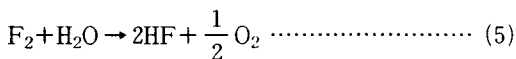


그러나 예비전해가 시작되면 이때 부여된 전위는 OF₂ 및 F₂도 발생가능한 전위에서 실시되므로 불소기체의 발생 가능성이 존재한다. 또한 물의 제거가 거의 종료되면 이때부터 불소의 발생이 주된 반응이다. 이때 불소발생에 따른 반응은 식(4)과 같다.

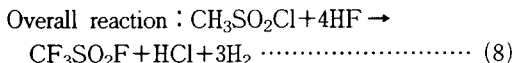
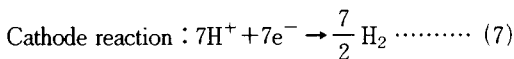
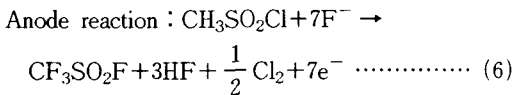


이같이 생성된 불소기체는 1886년 Moissan에 의해 처음 제조되었으며 지금까지 전해법 이외에는 제조방법이 존재하지 않는다. 불소는 모든 원소중 전기음성도가 3.8로 가장 크며 반응성과 독성 및

산화력이 매우 강한 물질로 He, Ne 그리고 Ar을 제외한 모든 원소와 반응하여 불화물을 만들며 SF₆, ClF₅나 IF₇ 등과 같이 고원자의 불화물을 쉽게 만든다. 금속불화물 중에는 UF₆, WF₆, MoF₆ 등의 물질은 휘발성을 갖게 하는 독특한 성질을 보유하여 정제 공정으로 이용되기도 한다. 또한 불소는 강한 반응성으로 상온 또는 그보다 상당히 낮은 온도에서도 대부분의 유기·무기물과 폭발과 함께 쉽게 반응한다. 특히 공기중의 수분과 반응하여 식(5)에서 보듯이 HF를 생성하므로 보호장구는 F₂ 및 HF에 견딜 수 있어야 하며 20ppb 정도의 낮은 농도에서도 O₃와 비슷한 강한 냄새를 갖고 있어 쉽게 알 수 있으며 TLV=1ppm, EEL=25ppm 그리고 ETL=15ppm으로 대단히 주의하여야 한다¹⁰⁻¹⁴.



이상과 같은 예비전해가 종료되고 MSC를 반응물로 전해불소화 반응이 양극에서 진행될 때 일어나는 반응이 모두 전기화학반응에 의해 일어난다면 본 연구에서 사용한 MSC의 경우에 반응물내의 수소가 불소로 치환될 때 불산으로 재생이 되며 양극과 음극에서 각각 식(6)과 식(7)의 반응이 일어나며 총괄반응은 식(8)와 같이 표현할 수 있으며 수소 1 원자당 2개의 전자가동이 요구됨을 알 수 있다.



따라서 반응물 1몰당 7당량에 해당하는 전류가 필요하고 반응물에 대한 이론 전류량은 식(9)과 같이 계산할 수 있으며 통전된 전기량의 상호비교를 위하여 normalized AH를 도입하여 식(10)과 같이 표시하였다.

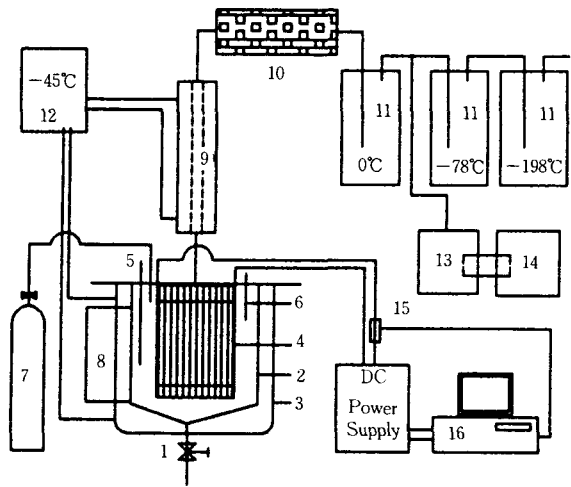
$$\text{Theoretical AH} = 7e^- \times \text{mol of reactant} \times \frac{26.8\text{AH}}{1\text{Faraday}} \dots\dots\dots (9)$$

$$\text{norm. AH} = \frac{\text{AH(real)}}{\text{AH(theoretical)}} \dots\dots\dots (10)$$

3. 실험장치 및 방법

3.1 실험장치

전해불소화법은 불소의 공급원으로 상업적으로 양산되어 가격이 저렴하나 부식성이 강하고 인체에 닿으면 신체조직을 심하게 파괴시키며 독성 및 반응성이 매우 강한 화학물질인 무수불산을 사용하며 반응 도중 산화력이 강하여 유기물질과 단순 접촉만으로도 폭발 가능한 이불화산소, 불소와 수소 기체가 생성되므로 안전이 고려된 장치의 형태와 재질의 선택이 필요하다. 전해반응기 및 전극의 재질은 불산에 견딜 수 있는 것이면 어느 것이나 가능하나 Hackerman 등¹⁵⁾과 Fiel¹⁶⁾의 연구에 의하여 가격이 저렴하며 내식성이 있는 철이나 stainless steel을 반응기로 사용하는 것이 적합하고 전극은 니켈을 사용하는 것이 일반적이다.



- | | |
|----------------------|-----------------------------|
| 1. Drain valve | 9. Reflux condenser |
| 2. Electrolysis cell | 10. HF absorber |
| 3. Cooling jacket | 11. Gas trap |
| 4. Electrode | 12. Refrigerated circulator |
| 5. Thermocouple | 13. Gas chromatography |
| 6. Reactant hole | 14. Mass detector |
| 7. AHF cylinder | 15. Solid state relay |
| 8. Level gauge | 16. Personal Computer |

Fig. 1 Schematic diagram of electrolysis system

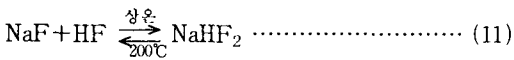
본 연구에서 사용된 실험장치는 Fig. 1에 보였으며 전해반응기는 SUS316으로 6×6×7cm³의 내용적을 가지도록 만들고 내부 전해액의 양과 색깔 등 전해질의 상태를 관찰할 수 있도록 투명한

FEP 튜브로 level gauge를 장착하였다. 전극은 Inco사 (Canada) 제품의 압연 가공된 두께 1mm, 4.5×5cm²의 니켈판을 양극 4매와 음극 5매로 9개를 조합하여(유효 전극면적 1.80dm²) unipolar 연결하여 전기적으로 독립되도록 하였으며 전해반응기 뚜껑에 절연 상태로 부착 고정하였고 극간 거리는 0.3cm를 유지하여 사용하였으며 분석표를 Table 1에 보였다. 기준전극으로는 Burrows 등¹⁷⁾의 Cu/CuF₂를 테프론 봉을 가공하고 끼워 넣어 뚜껑에 부착하여도 불산이 새어나가지 못하도록 한 후 하나의 양극판과 음극판 사이에 외경 1mm의 테프론 튜브로 절연시켜 놓았으며 전해반응의 종료시에도 전해액에 담겨 있을 정도의 길이로 사용하였으며 이 후 표시되는 전위는 Cu/CuF₂를 기준으로 하였다.

Table 1 Analysis of Ni electrode(Made by Inco Co.)

component	wt. %	component	wt. %	component	wt. %
Ni	>99.9	Fe	10 ⁻³	Si	10 ⁻⁴
Mg	10 ⁻⁴	Pb	10 ⁻⁴	Mn	10 ⁻⁴
Sb	10 ⁻³	P	10 ⁻³	Sn	10 ⁻³
Cu	10 ⁻¹	Co	10 ⁻³	Co	10 ⁻³
Al	10 ⁻³	Cr	10 ⁻⁴	Bi	10 ⁻⁴

전해불소화 반응이 진행되면 반응열과 전기에너지에 의한 열(J) 때문에 불산 증기가 발생하므로 불산의 손실을 막기 위해 내경 2cm의 직관에 재킷을 달아 이중관형으로 만든 환류냉각기를 부착하고 -40℃를 유지하고 있는 냉동기로부터 냉매를 순환시켰다. 그러나 전해반응으로 생성되는 수소, 기상 생성물과 함께 소량의 미응축 불산증기가 환류냉각기를 통과하여 배출되며 이 불산은 다음 단계에 있는 장치들의 부식문제, 대기 방출시의 공해문제, 안전문제 그리고 기상생성물의 정제 등을 고려해 불산흡수기로 제거하였다. 불산흡수기는 내경 5cm, 길이 70cm의 강관에 NaF 덩어리를 넣어 식(11)과 같은 반응에 의해 불산을 흡수제거 하였으며 일정기간 사용 후에 가열하여 재 사용하였다.



직류 전원 장치는 25A, 20V의 용량으로 정전류, 정전압 두가지 기능을 갖는 정류기(SORENSEN DCR20-25B, England)를 사용하였으며 전해반응

기의 온도는 K-type 열전대로 읽고 on-off 온도조절기로 솔레노이드 밸브의 전원을 조정하여 냉동기에서 냉매를 전해반응기 재킷에 공급함으로써 온도를 조절하였다.

3.2 실험방법

공업용 무수 불산에 들어있는 미량수분의 분해는 불소화반응보다 낮은 전위에서 일어남으로 수분의 제거를 위한 예비전해 과정이 생략되고 전해불소화 반응이 시작되면 전해과정에서 생성된 이불소화산소에 의해 반응물의 분해가 폭발적으로 일어날 수 있으며 또한 통전된 전류중 일부가 수분의 전기분해에 사용되어 전기에너지의 손실을 초래하므로 예비전해는 필수적이다.

우선 전해반응기에 올산화학 제품으로 Table 2에 성분을 표시한 무수불산 200cc를 주입하고 온도는 0℃를 유지하며 조전압 8V로 전류밀도가 0.3A/dm² 정도를 유지할 때까지 식(2)에 의해 수분을 제거하기 위한 예비전해를 실시하고 반응기에 잔류하는 OF₂를 질소기체로 불어낸 후 Aldrich사의 1mol% MSC/HF를 반응물로 주입한다.

Table 2 Composition of anhydrous hydrogen fluoride

HF	H ₂ SiF ₂	SO ₂	H ₂ SO ₄	H ₂ O	B. P.
<99.5%	0.02%	0.01%	0.005%	0.05%	19.4℃

Table 3 Experimental condition of electrochemical fluorination

Reactant	CH ₃ SO ₂ Cl
Reactant concentration	1 mol%
Operation Potential	1~3 A/dm ²
ECF temperature	0℃
Anode area	1.8 dm ²

그리고 Table 3의 실험조건에서와 같이 보였듯이 미리 결정된 전해반응 조건으로 조작된 직류전원을 가동시켜 정전류법에 의해 전해불소화 반응을 실시하고 이론전류량이 통전되면 전해반응을 중지하여 전해반응기의 배출밸브를 통해 모든 전해액을 테프론 분액깔대기에 받고 정치시킨다. 전해반응기는 분해 청소를 하기 전에 무수 아세톤을 주입하고 전극표면 및 반응기 바닥에 묻어 있는 잔류물을 다른 테프론 분액깔대기에 받는다. 전해반

응기는 분해하여 무수아세톤으로 반응기 벽과 전극 및 반응물 주입구 등 모든 부분을 씻고 압축공기를 불어 건조한 다음 재 조립하고 다음 실험을 하였다. MSC의 생성물들은 모두 기체이므로 우선 정확한 정성분석과 함께 생성물의 수집방법을 설정하여야 한다.

Table 4 GC conditions for gas samples

Column	Porapak-Q 60-80 mesh, 1/8" SS, 3m
Carrier gas	helium(99.9%)
Carrier gas flow	20 ml/min
Inlet temperature	250°C
Detector temperature	300°C, FID
Initial temperature	100°C
Final temperature	200°C
Temperature program	10°C/min

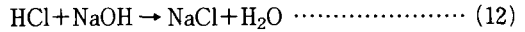
Table 5 GC conditions for GC/MS

column material	PoraPLOT-Q (30m, 0.35mm ID, 1 μm film thickness)
Carrier gas	helium(99.9%)
Carrier gas flow	1 ml/min
Column head pressure	10 psig
Inlet temperature	250°C
Transfer line temperature	280°C
Split ratio	200 : 1
Initial temperature	50°C
Final temperature	200°C
Temperature program	10°C/min

3.3 생성물 분석

본 연구의 생성물을 분석하기 위하여 사용한 분석기기들은 다음과 같다. Mass spectrum은 quadrupole형 mass analyzer(HP 5971 mass selective detector)가 장착된 HP사의 GC-MS system과 gas chromatography는 HP 5890A를 사용하였으며 GC 및 GC/MS의 분석조건을 Table 4, 5에 보였으며 GC-MS와 GC에 성질이 유사한 column을 사용하여 GC-MS의 정성분석 결과로부터 표준물질 없이 GC로 분석한 물질들을 확인할 수 있도록 하였다. 기체 생성물은 GC에 on line으로 연결하여 1cc sample loop가 부착된 gas sampling valve를 통해 일정한 시간 간격으로 분석하였으며 잔여 기체

생성물은 액체 질소로 포집하여 GC/MS로 정성분석하였다. 그리고 기체생성물내의 염소량의 변화를 관측하기 위하여 전해반응기에서 배출되는 기체를 임의로 정해진 일정한 시간간격으로 5분간 0.02mole NaOH 묽은 용액 50ml에 통과시켜 식(12)의 반응으로 생성되는 Cl⁻이온의 농도를 AG4A SC guard column과 ASA4 SC 9mm separation column을 장착한 Dionex DX-100 Ion Chromatography로 분석하였다.



4. 결과 및 고찰

4.1 불산의 예비전해

무수불산은 Table 2에서와 같이 약 500ppm의 수분을 포함하며 반응기에 주입하는 동안 강력한 흡습성 때문에 그 이상의 수분을 포함하게 된다. 이를 제거하기 위한 예비전해를 시작하면 전형적인 형태로 Fig. 2에서와 같이 전류는 급격히 상승하여 약 5분 이내에 4A/dm²정도를 유지하며 안정되게 된다. 그 후로 전류는 10분이 경과하면 감소하기 시작하여 1시간 정도 지나면 0.3A/dm² 정도의 전류가 흐른다. 이때 전원을 차단하고 반응물 주입구를 통해 질소를 조심스럽게 불어넣어 빈 공간에 생성되어 머물고 있는 OF₂를 배출시킴으로써 반응물 주입시 접촉하여 일어나는 폭발을 막을 수 있다. 이와같이 생성된 OF₂는 불산흡수기를 통과하여도 전혀 제거되지 않으므로 최종 가스 배출구에 Na₂SO₃ 포화용액에 KI를 0.3mol 혼합하여 제거하였다. 여기서 KI는 Na₂SO₃가 모두 OF₂와 반응한 후 OF₂에 의한 요드이온이 산화되어 I₂가 생성되면 요드의 특유의 색을 띄며 발색되는 것을 이용한 지시약으로 Na₂SO₃ 포화용액의 교체 시점을 알기 위함이다. 통전된 전류량은 2.98AH로 모든 전류가 물의 분해에 쓰였다고 가정하고 수분의 양을 계산해보면 약 0.5g에 해당되며 200cc의 무수불산에 포함된 수분의 양은 0.05%일 경우 0.1g 정도이므로 반응기 주입시 포함되는 물의 양이 상당함을 알 수 있다. 이는 무수불산의 취급이 안전이외에 불순물의 통제에도 상당히 주의를 하여야 함을 보여준다.

전류가 약 0.3A/dm²정도 흐르면 전극에서 물의 전기분해 종료와 함께 불소기체의 발생이 시작되

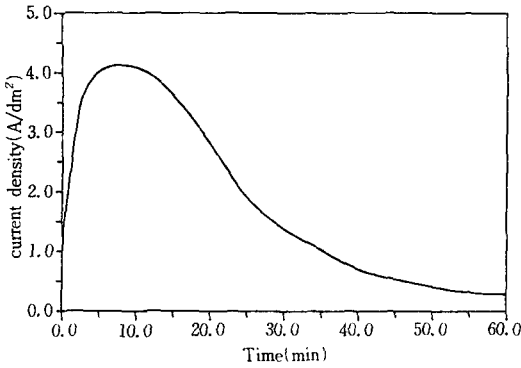


Fig. 2 Current change for preelectrolysis from ECF. (anode area 1.8dm², AHF 200cc, CV 8V)

고 이 상태에서 각 조건압에 따라 불소기체의 발생 정도를 RGA(England)를 이용하여 Fig. 3에 보였으며 그 이상의 전류가 통전될때는 불소기체는 측정되지 않았다. 이때 불소기체는 반응성이 너무 강해 분석기기로 직접 측정이 상당히 어려워 식(13)의 halogen exchange reaction을 이용한 NaF-NaCl method¹⁸⁾으로 염소로 교체하여 분석하였다. 소금은 HF나 OF₂와는 전혀 반응이 일어나지 않으므로 순수 불소의 발생을 측정한 것이지만 반응기에서 발생하는 양이 대부분 수소와 재결합하여 HF로 되돌아 가며 극히 미량만이 배출되므로 정량적인 측정은 어렵다.

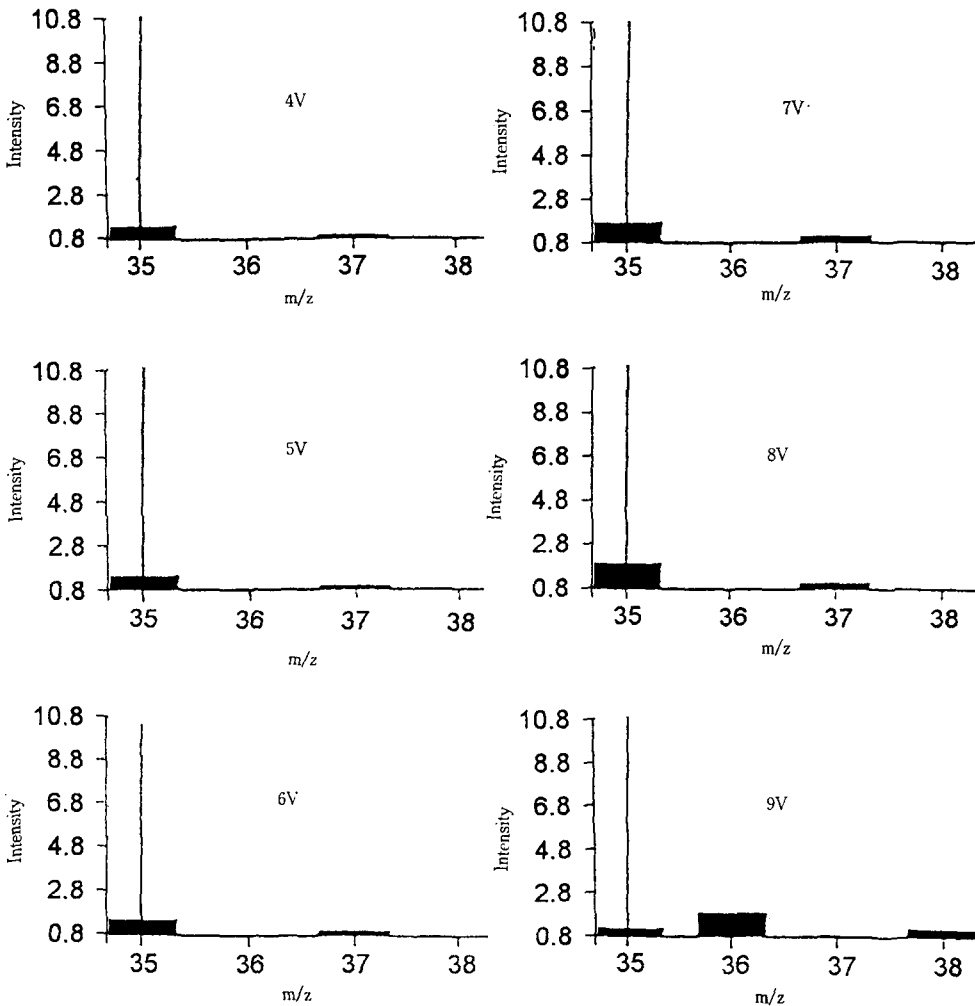
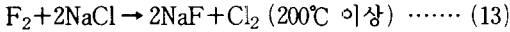


Fig. 3 Mass spectra of ³⁵Cl and ³⁷Cl from fluorine exchange reaction with various cell voltage



먼저 Ag^+ 이온을 이용한 Cl^- 이온의 검출에서 조건압 4V에서 부터 $AgCl$ 의 흰색 침전을 관측하였으며 RGA를 이용한 염소의 질량 대 전하 피크의 검출로 부터 조건압 4V에서 부터 불소의 발생을 알 수 있었다. 염소는 자연상태에서 동위원소가 존재하므로 Fig. 3에서 ^{35}Cl 와 ^{37}Cl 이 함께 질량 스펙트럼에서 보여주며 $^{35}Cl : ^{37}Cl$ 의 비가 약 3 : 1이 되므로 염소에 의한 피크임을 확인할 수 있었다. 그리고 9V의 경우에는 소금내에 포함된 수분이 식(13)에서 생성된 염소와 반응하여 HCl 이 생성되어 ^{36}Cl 및 ^{38}Cl 피크가 나타난 것이다. 이처럼 계속되는 예비전해는 불소기체의 발생에 따른 위험과 전극의 부식 등 때문에 예비전해의 종료시점을 통전되는 전류의 세기로 확인할 수 있었다.

그러나 이때 발생하는 불소기체가 고원자가의 불화니켈을 만들거나 불화니켈에 흡착된 상태로 존재하면서 불소화 반응을 일으킨다는 여러 연구 보고들^{19~25)}과 비교를 위하여 반응물 주입 후 일어나는 현상을 조사하였다. 먼저 반응물이 없는 무수불산에서 Ni/NiF_2 전극의 침적전위와 불소발생 영역인 6V의 전위로 1시간 유지한 후 회로를 끊고 Ni/NiF_2 양극의 침적전위 변화를 Fig. 4에

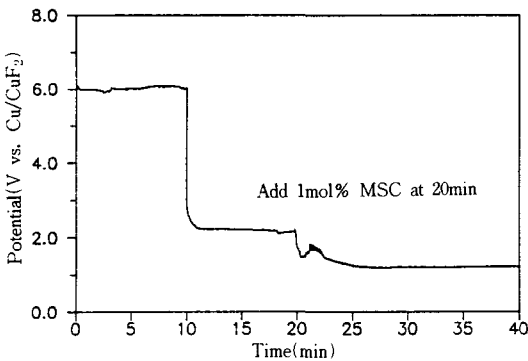


Fig. 4 Potential decay curve of anode

보였으며 회로가 차단되는 즉시 전위는 낮아져 2.83V에 잠시 머무르다 다시 2.4V로 낮아져 유지된다. 이러한 현상은 6V에서 생성된 불소가 전극에 고착되어 있다가 회로가 끊어짐에 따라 F_2 와 F^- 이온의 평형이 형성되어 불소발생 전위에 잠시 머무르는 것으로 생각되고 Hackerman 등²⁶⁾과 Dono-

hue 등²⁷⁾에 의해 이와 유사한 현상이 확인 된 바 있다. 즉, F_2 와 F^- 의 평형전위에서 얻은 2.83V를 불소발생전위로 볼 수 있다. 이와 같은 상태에서 반응물인 MSC 1 mole%를 넣으면 평형전위가 1.8V 부근으로 떨어져 유지하게 되는데 Ni/NiF_2 전극의 침적전위와 비교하여 볼 때 니켈 양극에 반응물이 흡착되고 전극에 고착된 불소나 고원자가 상태로 존재하는 불화니켈에 의해 반응물이 산화되며 아울러 본래의 Ni/NiF_2 전극으로 되돌아 가려는 복합적인 현상에 의한 전위이동이라 생각된다.

4.2 정전류법에 의한 전해불소화 반응

예비전해가 종료되면 반응물로 1 mole%의 MSC를 주입한 후 정전류법에 의해 전해반응을 실시할 때 전극의 전위변화를 Fig. 5에 보였으며

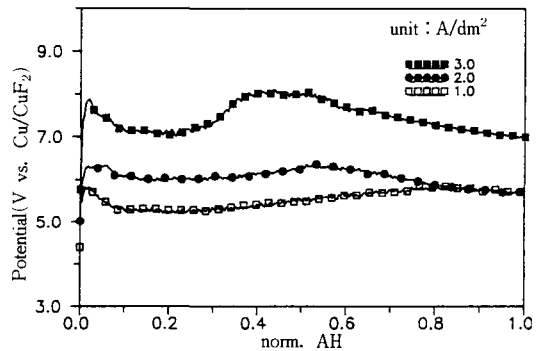


Fig. 5 Chronopotentiometric curves of various current density. (MSC 0.1mol%)

전해가 시작되는 즉시 전위는 급격히 상승한다. 전위는 0.3norm. AH까지 낮게 유지되다 뒤이은 전위의 상승이 나타나며 1A/dm²의 경우는 전위의 상승이 계속되고 그 이상의 전위에서는 전위가 감소한다. 이와같은 이유는 Fig. 4에서와 같이 반응물의 주입에 의해 전극표면에서 전위의 이동 후 전해반응이 시작되면서 전극반응과 함께 부여된 전류밀도에 해당되는 전위로 되돌아 가려는 현상이 일어난 것이며 동시에 생성된 기상생성물의 배출로 반응기 내부에 대류에 의한 혼합이 일어나면서 전위의 감소가 발생하는 것으로 보인다. 그러나 계속되는 전해반응으로 반응물이 감소하면서 전위는 상승하는 것으로 보이며 이 상승되는 지점은 전

류밀도가 클 수록 빨리 나타나는 것이다. 즉, 1A/dm²은 전위의 상승이 반응의 종료시점까지 계속되지만 2A/dm²의 경우는 0.5norm. AH에서 또 3A/dm²은 약 0.4~0.5norm. AH에서 극대전위가 발생한다. 그러나 극대전위를 지난 후 전위가 하락하는 이유는 반응기내에 부반응으로 생성된 oligomer 등의 분해반응 때문으로 보이며 Klink 등²⁸⁾에 의하여 유사한 현상이 확인되었다. 그리고 oligomer 등의 생성 가능성을 생성물 분석에 보였다.

MSC로부터 얻은 생성물은 모두 기상생성물로 반응이 시작되면서 즉시 생성되어 반응기 밖으로 배출된다. 또한 생성물 대부분이 부식성 및 반응성이 강하므로 분석장비의 감도 및 수명에 큰 영향을 주고 특히 GC 및 MS 내의 분석용 column과 일부는 반응하여 또 다른 생성물을 만들게 되므로 정확한 정성분석은 어려웠으나 이들 중 일부의 정성분석을 생성물분석 부분에 보였다. 그리고 생성물 중에는 b. p. 가 -100°C이하인 물질에서부터 19°C인 HF까지 다양하게 존재하므로 액체질소 트랩으로 모아 수율을 계산하여야 하나 트랩에는 액체공기와 수분 뿐 만 아니라 반응성과 독성이 매우 강한 SO₂F₂ 같은 물질도 포집되며 이들의 분리를 위해 온도를 조금만 상승시켜도 이같은 생성물과 무수불산에 의해 후속 장치가 부식되므로 생성물 각각을 분리하기가 매우 어려우며 이들의 정성분석이 안된 상태이므로 정량분석은 사실상 불가능하였다. 따라서 Fig. 6에 1A/dm²의 전류밀도로 전해할 때 통전량에 따라 기상생성물 중 주된 물질만 GC 면적변화를 보였다. 주 생성물인 CF₃SO₂F의 양은 0.3norm. AH 부근에서 급격히 증가하고 분해 생성물인 SO₂F₂의 양은 통전량이 증가하면서 증가하여 0.3norm. AH에서 최대 생성량을 보이고 다시 서서히 감소하고 GC 분리관과 반응하여 나온 것으로 보이는 알 수 없는 물질이 통전량이 증가하면서 서서히 증가하여 나타나고 있으며 oligomer 등에서 분해되었다고 보이나 정확히 알 수 없는 물질은 0.4norm. AH까지 서서히 증가하고 그 뒤로는 통전량이 증가하여도 커다란 변화가 없다. 이같은 결과와 Fig. 5의 1A/dm²의 전위변화와 비교해보면 초기의 0.3norm. AH까지의 낮은 전위에서 SO₂F₂의 생성량이 가장 많고 그 후 분해생성물내의 SO₂F₂의 양이 감소하면서 전위가 상승하는 것으로 보아 양극에 부여된 전위는 SO₂F₂의 생

성량과 밀접한 관계가 있다. 또한 반응초기에도 충분한 양의 가스배출이 있어야 하지만 반응기 내에 존재하는 질소기체에 의해 희석된 상태로 나오므로 생성량이 적은 것으로 나타난 것이며 통전량이 증가할 수록 질소의 성분이 감소하여 생성량이 증가하는 것으로 나타난 것이다.

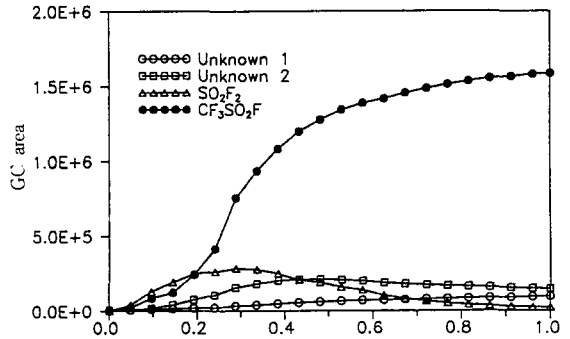


Fig. 6 Variation of GC area of crude products during ECF. (1A/dm², anode area 1.8dm²)

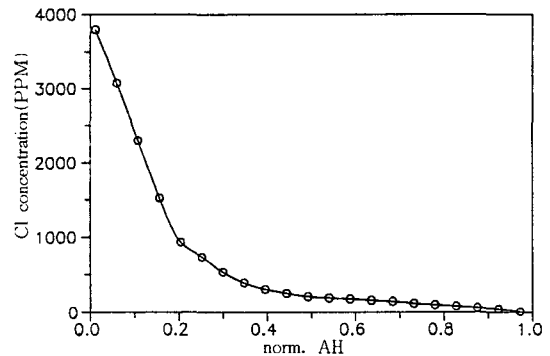


Fig. 7 Variation of chlorine gas during ECF. (1A/dm², anode area 1.8dm²)

그리고 반응기로부터 배출되는 기체를 각 측정 통전량에서 50ml의 0.2N NaOH용액에 5분간 통과시켜 포집하고 염소이온의 농도를 IC로 준정량분석하여 Fig. 7에 보였으며 염소의 농도는 초기에 약 3800ppm 정도로 최대가 되지만 통전량이 증가하면서 급격히 감소한다. 이처럼 염소의 배출량의 급격히 감소하는 이유는 전해불소화 반응은 SO₂Cl의 작용기에서 염소와 불소의 교체반응이 먼저 일어남을 말해주며 또한 생성된 중간체 및 분해생성물이 반응조건에서 대부분 기체상태를 유지

하여 불소와 교체된 염소가 중간체 및 분해생성물과 재결합 할 수 있는 기회가 상당히 적어지고 전해액내에 머무르기 보다는 전해반응기 밖으로 배출되기 쉽기 때문에 반응초기 높은농도의 최대치를 보이는 것이다.

이같은 분해반응에 대해 Hollitzer 등²⁹⁾은 불소화 반응이 ω -위치의 탄소에서 시작되면 원하는 생성물이 얻어지며 SO_2Cl 의 작용기에서 시작되면 C-S 결합이 끊어지고 부산물이 다양하며 전기화학반응에 의해 불소화반응이 진행된다고 주장하였다.

4.3 생성물 분석

전해불소화 반응에서 나온 생성물을 GC/MS로 정성분석하여 Fig. 8에 total ion chromatogram을 보였으며 탄소 1개를 갖고 있는 반응물에서 나온 기상생성물의 구성이 매우 복잡하며 다양한 전극반응이 일어남을 말해준다. 이 chromatogram에서 분석 가능한 피크의 질량스펙트럼을 Fig. 9~13에 보였다. Fig. 9는 5.4min. 피크의 질량스펙트럼으로 molecular 피크 102인 SO_2F_2 , [M-F]인 83, [SOF]인 67 피크로 미루어 탄소-황 결합의 분해에 의해 생성된 SO_2F_2 기체를 나타내며 8.38min. 피크인 Fig. 10은 base 피크인 $[CF_3]$: 69를 비롯하여 $[SO_2]$: 64, [SOF]: 67 그리고 $[SO_2F]$: 83의 피크가 존재하는 것으로 미루어 반응물 MSC의 포화불소화합물인 CF_3SO_2F 의 질량스펙트럼을 나타낸다. Fig. 11, 12는 $[C_4H_{10}]$: 58과 $[C_3H_7]$: 43 피크로 미루어 부탄의 질량스펙트럼이 나타난 것으로 이성질체로 생각되며 탄소 1개의 화합물에서 여러개 탄소를 갖는 화합물이 생성되었다는 증

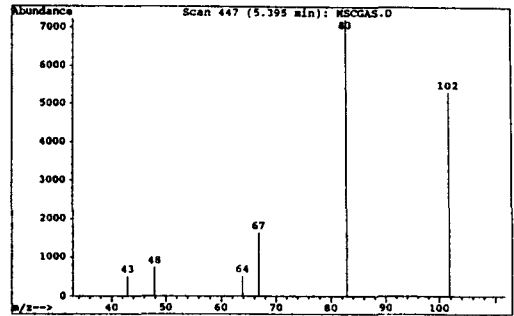


Fig. 9 Mass spectrum of peak in TIC at 5.395min

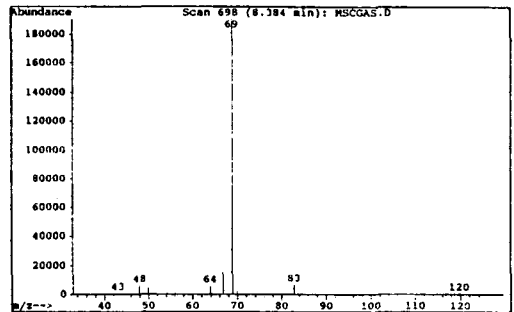


Fig. 10 Mass spectrum of peak in TIC at 8.384min

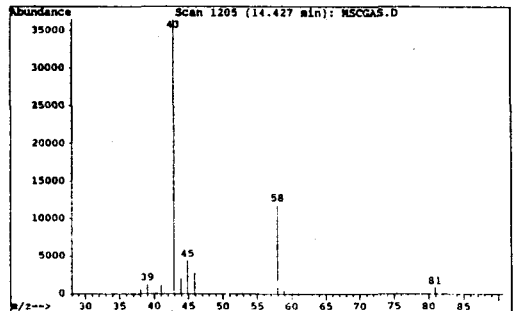


Fig. 11 Mass spectrum of peak in TIC at 14.427min

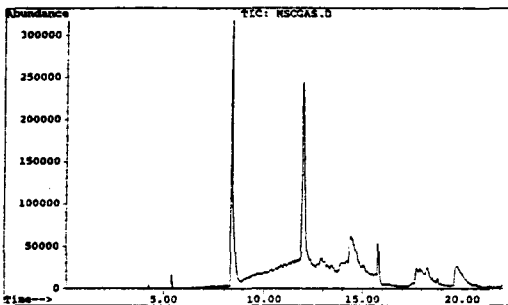


Fig. 8 Total ion chromatogram of gas products of MSC

거이므로 전극반응에서 oligomer의 생성을 확인시켜 주고 있다. Fig. 13, 14에 보여주는 15min. 이후의 피크들에 대한 질량 스펙트럼들은 지방족 화합물의 전형적인 질량스펙트럼을 나타내고 있으나 질량 스펙트럼만으로는 충분한 정성분석이 미흡한 형편으로 PorapLOT Q capillary column과 기상생성물이 반응하여 분해된 column 물질이 나타난 현상으로 생각한다. 그렇지만 Fig. 15의 18.3min. 에

나타나는 분리가 덜된 피크의 질량스펙트럼은 molecular 피크 98과 fragment가 반응물에 불소 한 원자만이 치환된 MSF로 나타나고 있다.

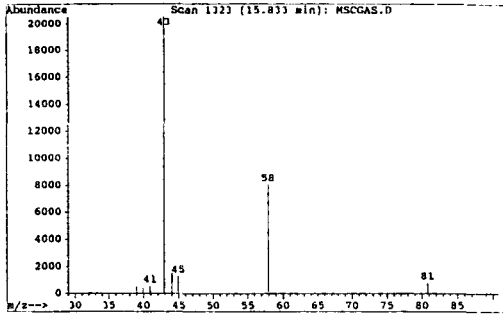


Fig. 12 Mass spectrum of peak in TIC at 15.833min

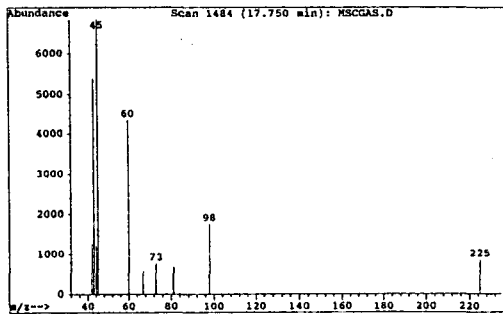


Fig. 13 Mass spectrum of peak in TIC at 17.750min

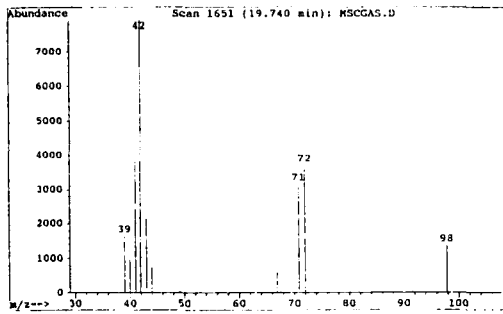


Fig. 14 Mass spectrum of peak in TIC at 19.740min

5. 결 론

이상의 결과들을 종합하여 다음과 같은 결론을

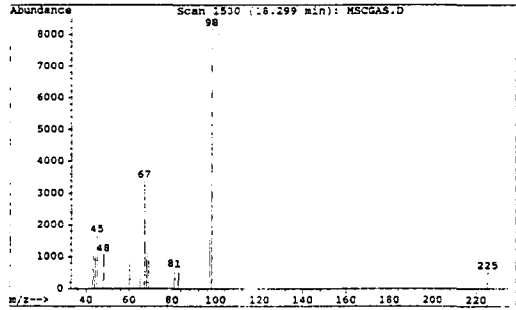


Fig. 15 Mass spectrum of peak in TIC at 18.299min

내릴 수 있다.

- 1) 예비전해의 종료점은 정전압법으로 수행할 때 통전되는 전류의 크기나 불소기체의 발생을 측정함으로써 충분히 확인할 수 있다.
- 2) 예비전해시 생성된 OF_2 의 양을 보면 무수불산 공급시 외부로부터 흡수된 수분의 양이 상당함을 보여준다. 또한 OF_2 는 안전을 고려해 필히 제거되어야 하며 충분히 제어할 수 있다.
- 3) MSC의 전해불소화 반응은 통전량에 따른 염소이온의 변화를 고려해 볼 때 초기 SO_2Cl_2 의 작용기에서 우선 일어나는 것으로 보이며 양극 전위는 SO_2F_2 의 생성과 밀접한 관계가 있다.
- 4) MSC의 전해불소화 반응에서 얻어진 생성물은 독성이 강한 SO_2F_2 등의 유해 가스에서부터 부탄까지 다양한 물질이 생성된다.

참 고 문 헌

- 1) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of chemical technology", Vol. 11, 3rd. ed., John Wiley & Sons, N. Y., 1985.
- 2) P. Lebeau and A. Damiens, Compt. rend., Vol. 185, pp. 652~665, 1927.
- 3) J.H. Simons, Fluorine Chemistry, Vol. 1, Academic Press, New York, 1950.
- 4) M. Stacey and J.C. Tatlow, A.G. Sharpe, Advances in Fluorine Chemistry, Vol. 1, Butterworths, London, 1960.
- 5) W.K.R. Musgrave, Advances in Fluorine Chemistry 1, 1, 1960.
- 6) H.R. Leech, "Compounds of Fluorine with

- Oxygen" in Mellor ed., *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Suppl. II, Part I, Longmans, Green & Co., Inc., New York, pp. 186~193, 1956.
- 7) A. G. Streng, *Chem. Rev.*, Vol. 63, pp. 607~641, 1963.
 - 8) R. B. Jackson, *Oxygen Difluoride Handling Manual*, Report No. NASA-CR-72401, Allied Chemical Corp., Morristown, N. J., Dec. 1970.
 - 9) G. Brauer, *Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1954.
 - 10) P. M. Ricca, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 31, pp. 22~34, 1970.
 - 11) M. L. Keplinger and L. W. Suissa, *Am. Ind. Assoc. J.*, Vol. 29, pp. 10~23, 1968.
 - 12) W. Machle and E. E. Evans, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, Vol. 22, pp. 213~228, 1940.
 - 13) J. S. Lyon, *J. Occup. Med.*, Vol. 4, pp. 199~216, 1962.
 - 14) R. Y. Eagers, *Toxic Properties of Inorganic Fluorine Compounds*, Elsevier Publishing Company, Ltd., Amsterdam, The Netherlands pp. 43~89, 1969.
 - 15) N. Hackerman, E. S. Snavey Jr and L. D. Fiel, *Corrosion Science*, Vol. 7, pp. 39~56, 1967.
 - 16) L. D. Fiel, "The Electrochemical Behavior of Metal in Hydrogen Fluoride", Ph.D Dissertation 1967.
 - 17) B. Burrows and R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 115, pp. 348~362, 1968.
 - 18) S. G. Tumbull et al., *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 39, pp. 286~304, 1947.
 - 19) J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1950.
 - 20) N. Hackerman, E. S. Snavey Jr and L. D. Fiel, *Electrochim. Acta*, Vol. 12, pp. 535~554, 1967.
 - 21) T. Gramstad and R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, pp. 2640~2665, 1957.
 - 22) G. Cauquis, B. Keita and G. Pierre, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 100, pp. 205~218, 1979.
 - 23) L. G. Spears and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 115, pp. 452~461, 1968.
 - 24) S. Nagase, "Fluorine Chemistry Review", Vol. 1, pp. 129~201, 1960.
 - 25) N. Watanabe, *J. Fluorine Chem.*, Vol. 22, pp. 205~219, 1983.
 - 26) N. Hackerman, E. S. Snavey Jr and L. D. Fiel, *Electrochim. Acta*, Vol. 12, pp. 535~552, 1967.
 - 27) J. A. Donohue, A. Zletz and R. J. Flannery, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 115, pp. 1042~1057, 1968.
 - 28) F. W. Klink, D. J. Wasser and C. C. Liu, *J. Fluorine Soc.*, Vol. 32, pp. 89~106, 1986.
 - 29) E. Hollitzer, P. Satori, *J. Fluorine Chem.* Vol. 35, pp. 329~345, 1987.