

활성탄 촉매를 이용한 CFC-113의 분해특성에 관한 연구

A study on the Decomposition Characteristics of CFC-113 by Activated Carbon

이 우 근 · 정 주 영 · 김 진 범

강원대학교 공과대학 환경·생물공학부

(1997년 1월 13일 접수, 1997년 8월 18일 채택)

Woo-Keun Lee, Ju-Young Jeong, Jin-beom Kim

Division of Environmental & Biological Engineering, Kangwon National University

(Received 13 January 1997; accepted 18 August 1997)

Abstract

The catalytic decomposition of CFC-113 (1, 1, 2-trichloro-1, 2, 2-trifluoroethane) was studied over an activated carbon catalyst in a fixed-bed reactor at the temperature from 300 to 600°C, the space velocity (SV) of 1800~14400h⁻¹ and the mole ratio(decomposition agent/CFC-113) of 0.25~5. In the absence of a decomposition agent, the decomposition efficiency of CFC-113 was low but when a decomposition agent was added to the gas stream, it was dramatically increased with the increase of temperature. In particular, in the presence of n-hexane as the decomposition agent it showed a high decomposition efficiency compared with benzene at 400°C. It was found that the decomposition activity of CFC-113 was very sensitive to reaction temperature. Thus it is expected that to raise the reaction temperature is more effective than to increase the residence time and the amount of decomposition agent. Over the activated carbon catalyst more than 99% decomposition was achieved at the reaction temperature of 600°C, SV of 7200h⁻¹, the mole ratio(C₆H₁₄/CFC-113) of 1 in this study

Key words : CFC-113, catalytic decomposition, activated carbon

1. 서 론

CFCs (Chlorofluorocarbons)는 우수한 물리·화학적 특성으로 인해 냉매, 세정제, 발포제, 에어로졸 등 산업 전반에 걸쳐 매우 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 1974년 미국 캘리포니아 대학의 Rowland 박사에게 의해 CFC에 의한 오존층 파괴 가능성이 처음으로 지적된 후 많은 과학적 관측 결과로부터 오존

층 파괴의 원인이 CFC에서 배출되는 염소원자에 의한 것임이 판명되었다(Rowland, 1974). 이에 따라 국제사회에서는 UNEP의 주도하에 CFC규제 방안을 협의하였고 1985년 「오존층 보호를 위한 비엔나 협약」과 1987년 「오존층을 파괴하는 물질에 관한 몬트리올 의정서」가 채택되었다. 그러나 오존층 파괴가 심화되면서 1992년 코펜하겐에서는 1995년말까지 특정CFC의 전면 생산 및 사용금지 조치가 합의되었다(平岡正勝, 1994). 따라서 각국에서는 대체

CFC개발 및 기존의 CFC에 대한 회수·분해에 관한 연구에 박차를 가해 이미 대체 CFC는 실용화 단계에 이르렀지만, CFC분해는 CFC자체의 우수한 특성 중 하나인 화학적 불활성으로 인해 분해시키기 가 매우 어렵고 인체에 무해하기 때문에 이에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

현재 CFC의 분해기술로 알려지는 연소·열분해법, 플라즈마분해법, 초임계유체법, 약품환원법 등은 실험실에서는 매우 높은 분해율을 나타내는 것으로 보고되고 있지만 산업현장기술로 적용할 경우는 많은 기술적·경제적인 문제가 지적되고 있다(Bickle, 1994). 그러나 촉매분해법은 비교적 저온에서도 분해가 가능하고, 연속처리를 할 수 있을 뿐만 아니라 장치가 다른 방법에 비해 소형이므로 현실적으로 CFC의 분해에 가장 적합한 방법으로 알려진다.

Okazaki *et al.*(1989)의 연구에 의하면 철산화물을 담지시킨 활성탄 촉매상에서 온도가 450°C 이상일 경우에 CFC-13과 CFC-113 등이 수증기와 반응해 CO, CO₂, HCl, HF 등으로 매우 빠르게 분해되는 것으로 나타났다. Imamura *et al.* (1989)은 다양한 산 촉매(acid catalyst)를 이용해 CFC-12의 분해실험을 수행한 결과 TiO₂/SiO₂촉매가 조사된 산촉매 중 가장 효과적인 촉매로서 400°C의 낮은 온도에서도 CFC-12가 완전히 분해되어 HCl 등으로 전환되는 것으로 보고하였다. Miyatani *et al.* (1992)의 연구에서는 철염화물이 담지된 활성탄 촉매상에서 CFC-112 및 CFC-113과 에탄올을 1:4의 비율로 혼합시켜 반응시킬 경우 비교적 저온에서도 CO, CO₂로 완전히 분해되었고 특히 이 경우에 에탄올의 첨가로 인해 촉매의 내구성이 매우 향상되어 촉매활성이 장시간 지속되는 것으로 나타났다. Hedeo (1994)는 CFC-113, CFC-114, CFC-115와 같은 에탄계 CFC를 실리카 및 다양한 금속산화물 촉매상에서 탄화수소(C₁~C₂ alkane)와 반응시켜 CFC의 분해반응성을 조사한 연구결과에서 조사된 CFC 중 CFC-115의 분해율이 가장 낮았는데, 이는 CFC의 분자구조에서 염소원자의 수가 감소함에 따라 분해되기 어렵기 때문인 것으로 확인하였다. 또한 γ -alumina 촉매상에서 탄화수소원이 없을 경우는 CFC-115의 분해율이 13%에 머물렀지만 메탄을 첨가시켰을 경우는 35%로 증가되었고, 에탄계 탄화수소가 존재할 경우는 45% 이상으로 나타나 촉매상에서 CFC의

분해에는 촉매의 산점 뿐만 아니라 수소원의 공급이 필수적인 것으로 보고하고 있다. Bickle *et al.* (1994)은 다양한 촉매를 이용하여 CFC-113의 분해능력을 조사한 연구결과에서 500°C에서 300시간 동안 CFC-113의 분해율이 99% 이상 유지될 수 있는 Pt/ZrO₂-(PO₄)촉매를 개발하였음을 보고하고 있다. 또한 연속적으로 공급되는 CFC-113의 불소화(fluorination)에 의해 CFC-114 등으로의 부생성반응이 동시에 일어나고 있음을 밝혀내었다.

Karmarkar *et al.* (1995)은 TiO₂촉매를 이용해 온도 200~400°C, SV 10500h⁻¹의 조건에서 실험을 수행한 결과 CFC-12가 300°C 이상에서 CO₂나 할로젠산(halogen acid)으로 90% 이상 전환되었음을 보고하였다. 또한 300°C에서 수증기를 공급하면 4일 동안의 운전 후에도 촉매활성의 변화가 5% 미만을 나타내었다.

국내 연구로는 TiO₂/SiO₂의 복합산화물에 백금을 담지시킨 honeycomb촉매를 이용하여 산화성 조건에서 벤젠(C₆H₆)을 분해조제로 사용한 촉매분해 연구가 있다(이우근, 1995). 이 연구는 촉매상에서 벤젠의 연소반응에 의한 CFC-113의 분해효율을 검토한 것으로 반응온도가 900°C에 이르면 벤젠의 연소반응에 따른 발열반응으로 촉매가 적절하게 되면서 CFC-113의 분해반응이 진행되는 것으로 나타났다. 또한 벤젠과 CFC-113의 반응에는 최적의 주입물비가 존재하는데 공간속도가 500h⁻¹일 경우 C₆H₆/CFC-113의 물비가 22:1에서 최대의 분해율을 나타내고 물비가 이보다 커지면 벤젠의 촉매연소 반응율이 저하되어 CFC-113의 분해율이 저하되는 결과를 나타냈다. 따라서 CFC-113을 honeycomb촉매상에서 산화분해시킬 경우는 900°C 이상의 고온과 많은 양의 수소원 공급을 필요로 한다.

본 연구에서는 저온에서 소량의 수소원으로도 효과적으로 CFC를 분해·제거하기 위해 효율적인 분해조제의 선정 및 선정된 분해조제에 의한 분해반응 특성을 검토하고자 하였다. 촉매로는 비교적 가격이 저렴하고 특히 유기할로젠 화합물에 뛰어난 흡착능과 환원능력을 가진 활성탄 촉매를 선정하였고 공기 대신 질소를 공급하여 환원성 조건하에서 CFC-113의 분해율 및 분해특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 실험조건

표 1은 본 연구에 사용된 활성탄 촉매의 기하학적 특성을 나타낸 것이다. CFC-113의 분해반응에 영향을 미치는 요인으로는 반응온도, 공간속도, 분해조제 및 주입량 등을 들 수 있는데 이들에 의한 CFC-113의 분해반응성을 조사하기 위해 표 2에 나타낸 조건에서 실험을 수행하였다.

2.2 실험장치 및 방법

CFC-113은 CCl_2FCClF_2 의 구조를 가진 에탄계열의 염화불화탄소의 일종으로서 Aldrich사에서 구입

한 HPLC용을 사용하였고 분해조제로 사용한 C_6H_{14} , C_6H_6 는 각각 HPLC용과 특급시약을 사용하였다. 그림 1은 실험장치도를 나타낸 것이다. 전기로는 $1100^{\circ}C$ 까지 발열이 가능한 Lindberg제품으로 실제 촉매반응이 일어나는 부분은 열전대가 설치되어 정밀한 온도로 제어된다. 반응관은 길이 100 mm, 내경 30 mm인 투명석영관으로서 관의 중앙에 활성탄을 충전하여 전기로의 중심축상에 수평으로 설치하였다. CFC-113은 비점이 $47\sim 48^{\circ}C$ 로서 상온에서 액체상태이므로 실제 배출형태인 기체 상태로 촉매 반응을 일으키기 위해 소형기화기를 제작하여 사용하였다. 분해조제는 마이크로피더(microfeeder)로 공급하였으며, 주입된 분해조제가 곧바로 기화되어

Table 1. Geometrical characteristics of activated carbon catalyst.

Particle Size (mesh)	Moisture Content (%)	Bulk Density (g/cc)	Specific Surface area (m^2/g)	Pore Volume (cc/g)	Pore Size (\AA)
8 × 30	3 이하	0.43 ~ 0.47	1100	0.6 ~ 0.8	13 ~ 20

Table 2. Experimental conditions.

Reaction Temp ($^{\circ}C$)	Space Velocity (h^{-1})	Mole Ratio (Decomposition Agent/CFC-113)	Decomposition Agent
250 ~ 600	1800 ~ 14400	0.25 ~ 5	C_6H_6 , C_6H_{14}

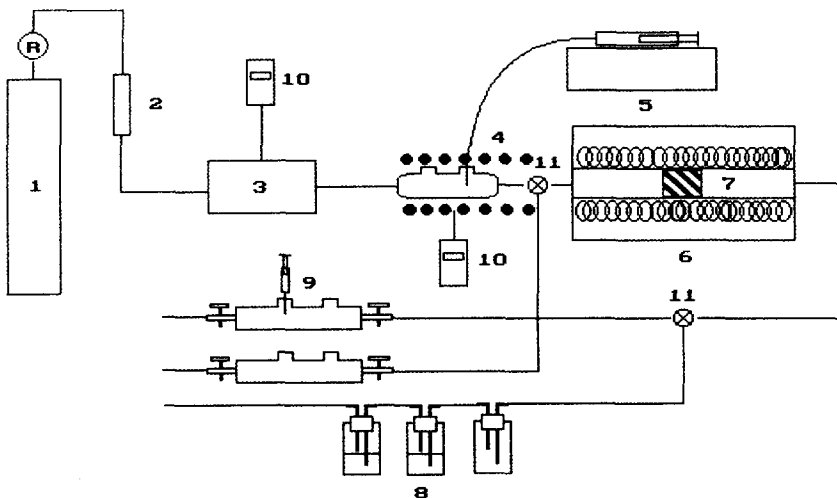


Fig. 1. Catalytic reaction apparatus.

1. 질소소분배 2. 유량계 3. CFC-113기화부 4. 리본히터 5. 마이크로피더 6. 전기로
7. 활성탄 촉매 8. 알칼리트랩 9. 가스포집기 10. 온도조절기 11. 삼방콕

Table 3. Operating condition for gas chromatograph analysis.

Detector	Flame Ionized Detector (FID)
Column	Porapak Q 80/100
Oven temp (°C)	160
Detector temp (°C)	200
Injector temp (°C)	100
Injection a.m.u (μl)	50
Flow rate (ml/min)	35

CFC와 혼합될 수 있도록 주입부분을 리분히터로 감아 200°C로 가열하였다. 운반가스는 고순도 질소 가스를 사용하였다.

기화부에서 증발된 CFC-113은 운반가스에 의해 반응관 입구까지 이송되고 마이크로피더에서 주입되는 분해조제와 혼합되어 반응관내로 유입되었다. 시료의 채취는 촉매반응에 의한 분해제거율을 검토하기 위해 반응기의 입·출구에서 각각 제작한 가스포집기로 포집하였다. 촉매층을 통과한 반응가스는 HCl, HF 등 부식성가스를 다량 포함하고 있으므로 0.1N NaOH수용액의 알칼리 트랩에 통과시켜 중화시킨 후 배출하였다. 시료의 분석은 80/100 Porapak Q컬럼과 불꽃이온화 검출기 (flame ionized detector)가 장착된 가스크로마토그래프 (HP 5890 series II)를 이용하였다. 표 3은 GC의 분석조건을 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 활성탄 흡착에 의한 영향

활성탄은 내부세공 구조가 발달하여 제조원료에 따라 3000 m²/g에 달하는 매우 큰 비표면적을 가지고 있어서 촉매 뿐만 아니라 흡착제로도 널리 사용되고 있다(藤本 麻彌, 1993). 따라서 그림 2는 본 연구에 사용된 활성탄의 흡착특성을 알아보기 위해 반응온도 250°C, 공간속도 1800h⁻¹에서 CFC-113만을 반응기내로 흘렸을 때 반응관 출구에서의 농도 변화를 조사해 파과곡선을 작성한 것이다.

실험결과 CFC-113은 경과시간 5분까지 반응관 출구에서 검출되지 않아 활성탄 세공내에서 흡착반응이 일어난 것으로 생각된다. 그후 시간경과에 따라 CFC-113의 농도가 증가하여 25분 이후에서는 입구농도와 출구농도가 같아져 전형적인 흡·탈착

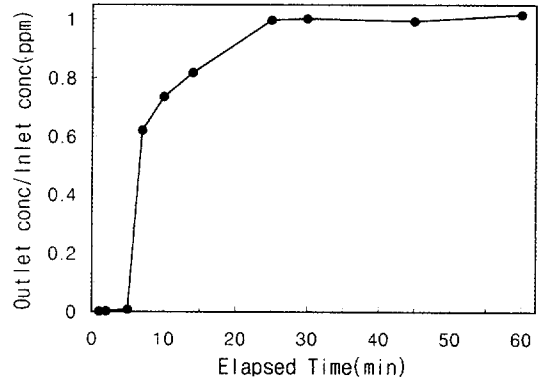


Fig. 2. Breakthrough curve.

파과곡선을 나타내었다.

이와 같은 결과로부터 반응온도 250°C에서는 CFC-113의 분해반응은 전혀 진행되지 않고 오히려 흡착반응이 더 우세하다는 것을 알 수 있는데, 이는 CFC-113 물질자체의 강한 화학결합력 뿐만 아니라 활성탄 촉매의 유기화합물에 대한 강한 흡착능력으로 인해 촉매표면에 흡착되어 있는 반응물의 흡착상태가 너무 강해 표면반응이 느려져서 촉매활성이 약해지기 때문인 것으로 생각된다(전학재, 1995).

한편 본 연구는 반응기의 입·출구에서 가스 중의 CFC-113농도를 측정해 제거효율을 구하는 것이므로 분해반응에 의한 CFC-113의 제거효과를 검토하기 위해서는 시료의 채취시간을 충분히 유지할 필요가 있을 것으로 판단되며, 본 실험에서는 반응개시후 25분 이상에서 시료를 채취하여 실험을 수행하였다.

3.2 분해조제로서 수소원의 영향

분해조제로서 탄화수소계 물질을 공급할 경우 CFC의 분해반응이 현저하게 촉진되는 것이 이전의 연구결과에서 확인되었다(이우근, 1995; Hedeo, 1994). 이전에 수행된 honeycomb촉매를 이용한 산화성 조건하에서 수소원을 공급하지 않았을 경우 CFC-113은 1000°C에서도 전혀 분해가 이루어지지 않았다. 그러나 benzene을 주입했을 경우는 촉매의 적열현상에 의해 분해율이 상승되었다. 본 연구에서는 활성탄 촉매를 이용한 환원조건하에서 분해조제

인 수소원을 주입하지 않은 경우와 benzene을 수소원으로 주입했을 경우의 CFC-113의 분해율을 각각 조사하였고 또한 수소원의 종류에 따른 영향을 확인하기 위해 n-hexane을 주입하여 분해율을 조사하였다.

그림 3은 공간속도 1800h⁻¹, 수소원과 CFC-113의 몰비를 1:1로 하여 반응온도에 따른 분해율을 나타낸 것이다. 초기 실험에서는 수소원을 전혀 공급하지 않았는데도 400°C에서 70%, 500°C에서 90%의 높은 분해율을 나타냈는데, 이는 활성탄 내에 존재하고 있던 수분이 수소원으로 작용한 것으로 판단되며 실제 반응관 출구에서 수분의 응축현상이 관찰되었다. 따라서 활성탄 내에 존재하는 수분의 영향을 배제시키거나 또는 절대량이 부족한 상태에서 촉매반응을 일으키기 위해 활성탄을 충전한 후 반응관 출구에서 수분의 응축이 생기지 않을 때까지 1시간 이상 질소가스만 흘려보낸 후 시료를 채취하여 분석을 하였다. 그 결과 반응온도 400°C에서 10% 미만의 분해율을 나타냈고, 500°C에서 54%, 600°C에서 80%의 분해율을 나타냈다. 따라서 초기실험에서의 높은 분해율은 활성탄 내의 수분의 영향에 의한 것으로 생각된다. 한편 분해조제로서 benzene을 주입한 경우 반응온도 400°C에서 30.67%, 500°C에서 99.99%로 분해율이 급격히 증가하였다. 반면 n-hexane을 주입한 경우는 300°C에서 분해반응이 진행되어 400°C에서 99.51%, 500°C 이상의 온도에서는 100% 분해제거가 이루어졌다. 이와 같이 수소원의 주입여부와 공급되는 수소원의 종류에 따라 CFC-113의 분해에 영향을 주는 것으로 나타났다. 특히 400°C에서 benzene보다는 n-hexane을 주입할 때 상대적으로 높은 분해율을 나타내는데, 이는 동일 주입몰비에서 benzene보다 n-hexane의 수소원자의 수가 상대적으로 더 많았기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에서는 2종류의 수소원을 사용한 경우이므로 향후에 적절한 수소원의 선정 뿐만 아니라 정확한 반응경로 고찰 등에 관한 연구가 계속 수행되어야 할 것으로 사료된다.

3.3 수소원의 주입몰비와 공간속도의 영향

본 실험은 비교적 저온에서 CFC-113의 분해에 효과적인 수소원으로 작용한 n-hexane을 수소원으로 선정하여 각 주입량과 공간속도에 따른 분해율

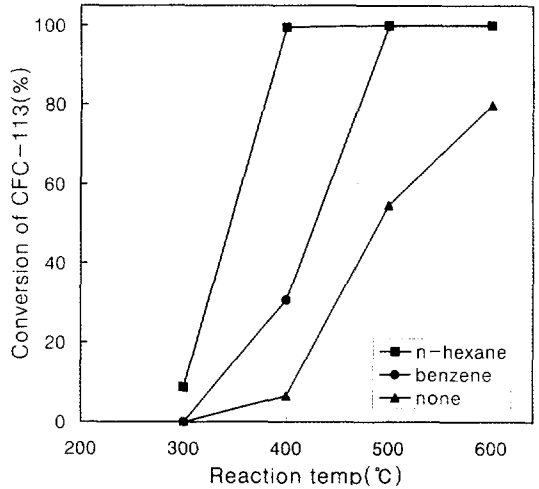


Fig. 3. The effects of hydrogen source as decomposition agent.

을 검토하였다.

초기의 예비실험에서 공간속도를 700h⁻¹ 이하로 유지했을 경우는 반응온도 400°C에서 완전히 분해가 이루어졌다. 그러나 공간속도를 증가시키면 촉매층 용적의 감소가 가능하므로 경제적 측면에서 유리하다. 따라서 본 연구에서는 공간속도를 1800~14400h⁻¹으로 설정하여 실험을 수행하였다.

그림 4는 반응온도 400°C, 500°C, 600°C에서 공간속도를 1800h⁻¹, 3600h⁻¹, 7200h⁻¹, 14400h⁻¹으로 유지하고 C₆H₁₄/CFC-113의 몰비를 0.25~5까지 변화시켰을 때 각각의 분해율을 나타낸 것이다. 반응온도 400°C, 공간속도 7200h⁻¹, 14400h⁻¹에서는 C₆H₁₄/CFC-113의 비가 1 이하일 경우 분해율이 뚜렷이 감소되는 경향을 나타낸 반면 1 이상에서는 일정한 분해율을 나타내었다. 이는 비교적 저온영역에서 CFC-113의 분해율은 공간속도의 영향을 크게 받기 때문에 공간속도 7200h⁻¹, 14400h⁻¹에서는 수소원과의 접촉시간이 부족하여 단위 CFC-113 가스량당 반응할 수 있는 수소원자의 수가 제한되므로 수소원 주입몰비 1 이하에서는 분해율이 저하된 것으로 생각된다. 특히 본 연구에서는 수소원인 n-hexane을 반응기 입구에서 마이크로피더를 통해 주입한 후 반응관내로 바로 유입시켰기 때문에 CFC-113과 충분히 혼합될 수 없었던 것으로 생각된다. 그러나 공간속도가 1800h⁻¹, 3600h⁻¹일 경우는 주입

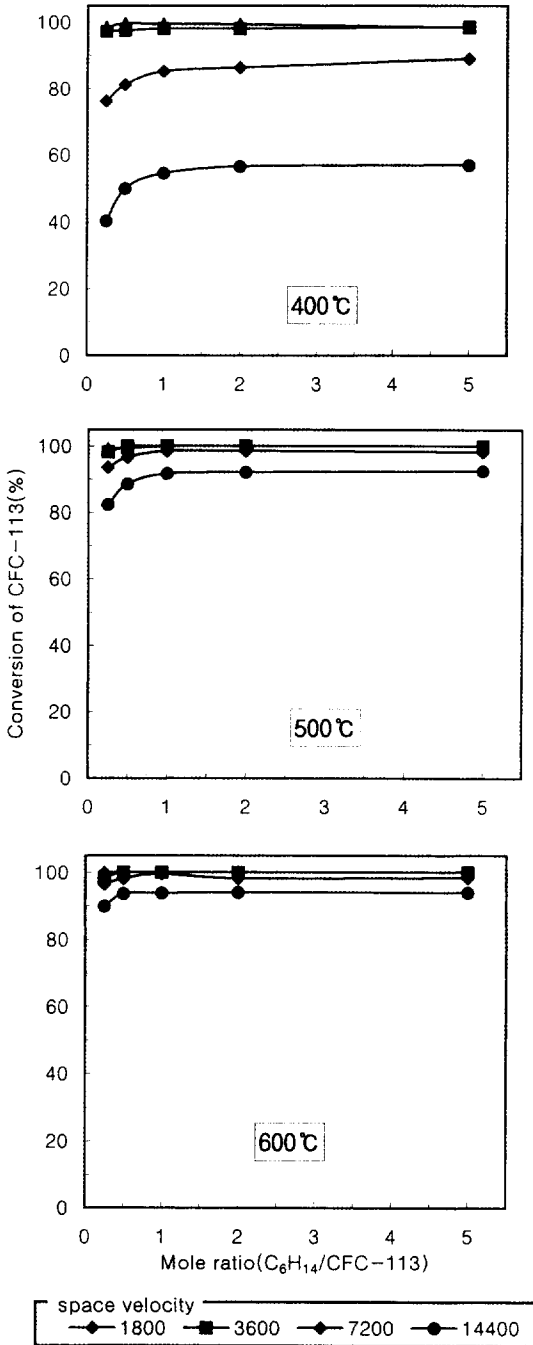


Fig. 4. The decomposition efficiency by space velocity and n-hexane/CFC-113 mole ratio.

물비와 관계없이 매우 높은 분해율을 유지하였는데 이는 수소원과 접촉할 수 있는 시간이 충분히 확보되어 소량의 수소원으로도 높은 분해율을 얻을 수 있었던 것으로 생각된다. 따라서 이 온도영역에서 소량의 수소원으로 높은 분해율을 얻기 위해서는 공간속도를 낮게 유지할 필요가 있다.

반응온도 500°C에서도 공간속도 7200h⁻¹ 이상인 경우 수소원의 주입물비 1 이하에서는 분해율이 저하되는 경향을 나타냈고 그 이상에서는 주입물비에 관계없이 일정한 분해율을 나타내며, 앞선 400°C의 경우와 비슷한 경향을 보였다. 반응온도를 600°C로 증가시켰을 경우는 공간속도 14400h⁻¹을 제외하고는 주입물비와 관계없이 높은 분해율을 유지하였다. 특히 반응온도 600°C에서는 공간속도를 7200h⁻¹까지 증가시켜도 매우 높은 분해율을 나타냈다. 즉, 고온영역에서는 공간속도나 수소원의 주입량보다는 반응온도에 더욱 민감한 영향을 받는 것으로 나타나 CFC-113을 효과적으로 분해·제거시키기 위해서는 공간속도를 감소시키거나 분해조제의 주입량을 증가시키는 것보다 처리온도를 상승시키는 것이 유리할 것으로 생각된다.

본 연구결과는 honeycomb촉매를 이용한 산화열 분해조건으로 실험을 수행한 이전의 연구결과에 비해 분해효율이 매우 개선된 것으로 나타났기 때문에 활성탄 촉매에 의한 환원적 분해가 CFC-113의 분해에 상당히 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구는 활성탄 촉매상에서 CFC-113의 분해율 및 분해특성을 조사하기 위해 수행된 기초연구로서 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CFC-113의 분해반응에 있어 저온에서는 활성탄의 유기화합물에 대한 강한 흡착능력으로 인해 분해반응보다는 흡착반응이 더 우세하였다.
2. 반응온도 400°C에서 조사된 분해조제 가운데 동일한 주입물비당 수소원자수가 더 많은 n-hexane이 benzene보다 더 효과적인 수소원으로 작용하였다.
3. CFC-113의 분해반응은 공간속도나 수소원의

주입량보다는 반응온도에 더 민감한 영향을 받기 때문에 CFC-113을 효과적으로 분해시키기 위해서는 수소원 주입량이나 공간속도, 즉 체류시간의 증가보다는 처리온도를 상승시키는 것이 효과적인 것으로 생각된다.

4. 본 연구결과 반응온도 600°C에서는 공간속도를 7200h⁻¹까지 증가시켜도 소량의 수소원으로 99% 이상의 높은 분해율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1995년 강원대학교 기성회 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 포함합니다.

참 고 문 헌

이우근(1995) CFC-113의 촉매분해에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 11(2), 131-136.
 전학제 (1995), 촉매개론, 한림원, pp.249-253.
 藤本 麻彌 (1993) CFC-113의 촉媒分解法に關する基礎的研究, 京都大學校 學士學位論文.
 平岡正勝 (1994) フロンの規制と回收・再利用・破壊の動向, 廢棄物學會誌, 5(4), 344-356.

Bickle, G.M., T. Suzuki, and Y. Mitarai (1994) Catalytic destruction of chlorofluorocarbons and toxic chlorinated hydrocarbons, Applied Catalysis B: Environmental 4, 141-153.
 Imamura, S. and H. Tarumoto (1989) Decomposition of 1,2-Dichloroethane on TiO₂/SiO₂, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1449-1452.
 Karmakar, S. and H.L. Greene (1995) "An Investigation of CFC-12 Decomposition on TiO₂ Catalyst", Journal of catalysis, 151, 394-406.
 Molina, M.J. and F.S. Rowland (1974) Stratospheric sink for chlorofluoromethane- :chlorine atomic catalyzed destruction of ozone, Nature, 24, 810.
 Miyatani, D. K. Shinoda, T. Nakamura, M. Ohta and K. Yasuda (1992) Catalytic Decomposition of CFC-112 and CFC-113 in the Presence of Ethanol, Chemistry Letter, pp.795-798.
 Hideo, N.(1994) Catalytic oxidative decomposition of chlorofluorocarbon (CFCs) in the presence of hydrocarbons, Applied Catalysis B : Environmental 5, 23-31.
 Okazaki, S. and A. Kurosaki (1989) Decomposition of Chlorofluorocarbons by the Reaction with Water Vapor Catalyzed by Iron Oxide Supported on Activated Carbon, Chemistry Letter, pp.1901-1904.