

과열 수증기를 이용한 클로로디플루오르메탄 열분해 반응에 의한 테트라플루오르에틸렌의 합성

한 명 완[†] · 김 범 식* · 김 철 응* · 이 정 민*

충남대학교 화학공학과, *한국화학연구소 화학공정연구센터
(1998년 4월 29일 접수, 1998년 12월 28일 채택)

Synthesis of Tetrafluoroethylene from the Pyrolysis of Chlorodifluoromethane in the Presence of Steam

Myungwan Han[†], Beom-Sik Kim*, Chul-Ung Kim*, and Jung-Min Lee*

Chemical Engineering Department, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Chemical Process and Engineering Center, KRICT, Taejeon 305-606, Korea

(Received April 29, 1998; accepted December 28, 1998)

요약: 테트라 플루오르에틸렌의 제조를 위한 클로로디플루오르메탄 (R22) 열분해 반응에 대해 저자들이 고안한 관형 반응기에서 반응온도 (600~850 °C), 체류시간 (0.005~0.6초) 및 희석비 (수증기/R22, 3~30)를 변수로 하여 전환율, 테트라플루오르에틸렌의 수율 및 선택도에 대한 영향을 고찰하였다. 이상의 결과로부터 이 반응기의 최적조업 및 설계를 위한 지침을 제시하였다. 반응온도는 700~750 °C, 체류시간은 0.07~0.1초일 때 최적 조업 조건이었다. 희석제인 과열 수증기의 사용은 반응 전환을 뿐만 아니라, TFE의 선택도도 증진시키는 것으로 나타났다. 속도론적 분석을 통하여 R22 열분해 반응의 주반응이 CF₂ 라디칼 생성반응인 것인 것을 보였으며, 1차 속도식으로 잘 표현되었다. 이 주반응의 활성화 에너지는 44.7~48 kcal/mol이었다.

Abstract: The thermal pyrolysis of chlorodifluoromethane (R22) for producing tetrafluoroethylene (TFE) has been studied using the tubular reactor designed by the authors. The reaction temperature over 600~850 °C, residence time over 0.005~0.6 sec, and steam/R22 ratio 3 to 30 were varied through experiments to analyze the effect of these variables on the conversion of R22 and selectivity for TFE. We have provided the guidelines for the optimal operation and design for the pyrolysis reactor. With increasing the dilution ratio, not only the conversion of R22 but also the selectivity for TFE increase. The optimum range of reaction temperature was 700~750 °C and the residence time 0.07~0.1 sec. In the kinetic study, first order rate equation was fitted well with the experimental data. This indicates that the main reaction step is a CF₂ generation from R22 pyrolysis. The range of activation energy for the rate constant was obtained 44.7~48 kcal/mol.

Key words: Pyrolysis, Difluorochloromethane, Tetrafluoroethylene, Design, Operation

1. 서 론

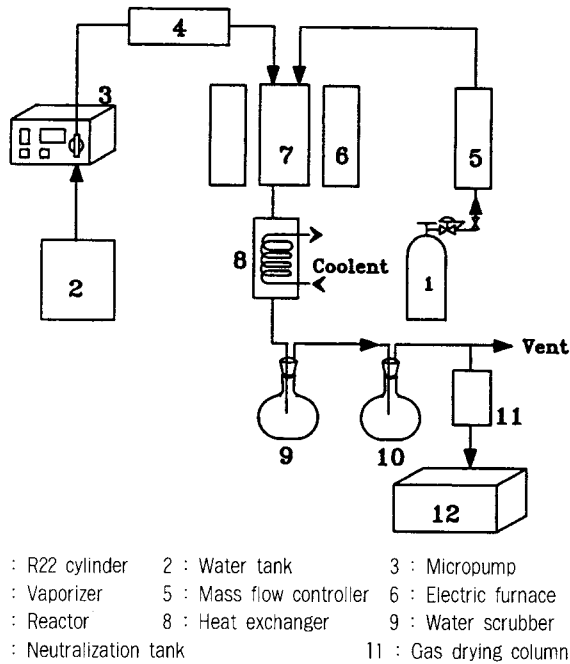
TFE (tetrafluoroethylene)는 불포화 탄화불소를 포함하고 있으며 PTFE (polytetrafluoroethylene) 및 불소계 공중합체, 과불소 알킬 알콜 등과 같은 주요 불소화합물 제조를 위한 기초 물질이다 [1]. 이러한 불소계 수지는 우수한 내부식성, 내열성을 가지고 있으며, 대부분의 화학물질에 대해 반응성을 갖지 않는 장점이 있다. 이러한 특성으로 인해 테프론이라는 상품명으로 산업계에서 상당히 폭넓게 화학적·기계적·전기적 응용이 이루어지고 있으며, 그 수요가 점차 증가되고 있다. 따라서 TFE의 생산은 이와 관련된 다양한 고부가가치 제품 생산에 필수 불가결한 요소이다.

TFE는 주로 chlorodifluoromethane (R22) 열분해 반응에 의해 제조되는데 TFE 이외에도 원하지 않는 다양한 부생성물이 생성된다. 이러한 부생성물로 인하여 공정의 수율은 감소하고 TFE의 고순도 분리에도 많은 어려움이 따른다. TFE 제조공정에 대하여 Park 등 [2]의 연구가 시작된 후 많은 연구가 수행되고 있다 [3-5].

Hisazumi [5]는 수증기와 질소를 사용하여 단일 탱크형과 구형 반응기에서 열분해 실험을 행하였다. 그의 결과에 따르면 R22의 전환율은 희석제의 양이 증가함에 따라 증가하나, 수증기의 존재하에서는 전환율은 전체 가스의 공간유속에 영향을 받지 않고 R22의 공간유속에만 영향을 받는다고 하였다. 또한 TFE 선택도는 전체 가스의 공간유속에 영향을 받으며 희석제나 희석제 농도와는 무관한 것으로 알려졌다. Chinoy와 Sunavala [6]는 상압에서 희석제인 수증기 존재하에서 R22의 열분해실험을 행하였다. 그들은 모사를 통한 열역학 및 물질수지 분석을 실시하여 속도상수 값들을 구하였다. Broyer 등 [7]은 희석제를 사용하지 않고 등온 관형 반응기를 사용하여, R22 열분해 반응 기구를 연구하였다.

R22 열분해는 매우 빠른 반응으로 TFE 생성뿐 아니라 부산물로 HFP (hexafluoropropylene), OFCB (octafluorocyclobutane) 등과 같은 여러 고비점 물질을 생성한다. 이들 중 HFP는 불소계 공중합체 제조시 주요한 원료가 되나, 기타 고비점 물질들은 대부분 소각 처리되므로 R22의 전환율과 동시에 TFE나 HFP의 선택도를 높이는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 체류시간 및 반응온도의 증가는 R22 열분해 전환율을 증가시키나 부생성물인 OFCB를 비

[†] 주 저자 (e-mail: mwhan@hanbat.chungnam.ac.kr)



1 : R22 cylinder 2 : Water tank 3 : Micropump
 4 : Vaporizer 5 : Mass flow controller 6 : Electric furnace
 7 : Reactor 8 : Heat exchanger 9 : Water scrubber
 10 : Neutralization tank 11 : Gas drying column

Figure 1. Experimental apparatus of R22 pyrolysis.

못한 고비점 생성물들을 동시에 증가시키므로 최적의 반응 조건을 찾는 것이 필요하다.

또한 과열 수증기를 이용한 R22 열분해 반응은 현재 상업적으로 널리 실시되고 있는 반응임에도 불구하고 많은 연구가 이루어지지 않아서 공정설계에 어려움을 주고 있다. 본 연구에서는 열원 및 회석제로서 과열 수증기를 이용하여 R22 열분해시 TFE 합성에 대하여 각 변수의 영향을 살펴 보고 이를 이용하여 설계 및 조업에 필요한 자료를 얻고자 한다.

2. 실험

반응물인 R22는 올산화합체제품으로 순도는 99.6 무게%이었다. 실험장치는 Figure 1과 같으며, 반응기는 상업 관형 반응기를 사용하였다. R22는 질량유량계를 사용하여 일정한 유량으로 유지하여 반응기로 주입하였다. 회석제인 수증기는 다음과 같이 제조 공급하였다. 액체 크로마토그래피용 마이크로 정량 펌프를 통하여 증류수를 일정하게 기화기에 주입하였다. 주입된 증류수는 1차 실리카 겔이 채워진 기화기를 거쳐 2차 가열기에서 700~900 °C로 예열되어 반응기로 노즐을 통하여 주입하므로써 R22와의 혼합이 잘 이루어지도록 하였다. 여기서 R22는 수증기에 의하여 내부 가열되어 열분해 반응이 일어나게 된다. 열분해 반응은 흡열반응이므로 반응진행에 따른 온도감소를 보상하기 위하여 반응기 외벽주위를 과열 수증기가 흐르도록 하여 외벽의 온도를 일정하게 유지하도록 하였다. 반응기는 직경 1 cm, 길이 20 cm의 관형이며, 반응기 출구에서 나온 생성물은 450 °C 이하로 급속 냉각시켜 더 이상의 반응이 일어나지 않도록 하였으며, 출구 가스는 가성소다 중화조를 이용, 중화 처리하였으며, 온라인으로 가스크로마토그래프에 연결하여 분석하였다. 이를 위해 가스크로마토그래프 (Hewlett Packard 5890)와 가스크로마토 질량분석기 (Hewlett Packard 5971)를 사용하였다. 분석컬럼은 60~80 mesh인 5% fluorocol/Carbopak B (0.5 mm I.D. × 3 mL) 두개를 직렬로 연결하여 사용하였다. 오븐온도는 처음 5분간은 40 °C로 유지하고 분당 13 °C의 속도로 170 °C까지 승온하

였다. 반응온도는 665~770 °C, 체류시간 0.05~0.6, 그리고 수증기/R22 몰비는 3.0~7.0 사이에서 실험을 행하였다.

결과는 다음과 같은 정의를 이용하여 정리하였다.

총공간속도 (Total space velocity) : $v = F_1/V(\text{hr}^{-1}, \text{NTP})$

체류시간 (Residence time) : $(3600/v) \times 273/T(\text{sec})$

전화율 (Conversion) : 반응한 R22/공급된 R22 (%)

선택도 (Selectivity) : 원하는 생성물 (TFE)/반응한 R22 (%)

3. 반응기 설계

반응기의 선정과 설계는 전체 공정에 큰 영향을 미치게 된다. 현재 발표된 과열수증기를 사용한 R22 열분해에 대한 실험논문은 저자들이 아는 한 Hisazumi[5]의 것이 유일하다. Hisazumi의 구형 반응기는 구형의 반응기에 노즐을 통하여 가열 수증기가 분사되고 R22가 이 반응기로 유입되면서 반응기 내에서 혼합이 일어난다. 이와 같은 구형 반응기는 반응기 부피 당 표면적이 작아서 반응기 벽의 영향을 최소화 하고 벽면에서의 열전달이 비교적 작기 때문에 단열반응에 가깝게 된다. 반응기내 흐름은 거의 완전 혼합이 이루어져서 반응기 내에서 각 분자들의 체류시간은 넓은 분포를 갖는다. 따라서 이와 같은 반응기는 정확한 체류시간 분포를 알기 어렵고, 여러 반응 및 생성물들이 혼합되어 반응이 일어나기 때문에 수율이 떨어지며 반응기 해석에 어려움을 준다.

상업적으로 현재 주로 사용되고 있는 것은 관형 반응기로서 열전달이 반응기 벽면을 통해 일어난다. 이 경우 주로 반응기 벽면을 고온으로 유지하여 반응 온도를 유지한다. 고온의 벽면에 부딪치는 입자들은 반응이 매우 빨리 진행되어 고비점 물질로 되고, 그렇지 않은 분자는 반응이 느리게 진행된다. 이에 따라 미반응물에서 고비점 물질까지 넓은 분포의 생성물을 얻게 되고 따라서 원하는 물질의 선택도가 떨어지기 때문에 최적 반응 조업조건을 구하기 어렵다.

본 연구에 사용된 반응기는 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 각 분자들이 일정한 체류시간을 갖고 될 수 있는 한 균일한 온도에 있도록 Figure 2와 같이 제작하였다. 즉, 반응에 참여하는 각 분자들이 최대한 같은 경로를 겪게 함으로서 체류시간 및 반응온도가 전환율 및 선택도 미치는 영향을 보다 정확히 알 수 있도록 하였다. 반응기는 관형으로서 수증기가 들어 있는 heating shell에 의해 반응기 벽면온도가 유지된다. 또한 heating shell에 들어 있는 수증기가 노즐을 통해 반응기 내부로 분사되고 R22가 반응기로 유입되면서 혼합되어 R22의 온도가 순간적으로 증가하면서 반응이 시작된다. 이 반응 유체는 벽면에 등온으로 유지되고 있는 반응관을 따라 플러그 흐름으로 일정시간을 흐르면서 반응이 진행된다. 과열수증기를 열원 및 회석제로 사용하는 경우, 과열 수증기가 내부 가열제로 작용하게 되므로 반응기 벽면에서의 열전달 부담을 크게 덜어준다. 또한 반응기 내에서의 흐름 형태를 보다 난류성을 띠도록 하여 플러그 흐름을 만들고, 각 분자들의 입장에서 보면 반응기 벽면과의 접촉에 의한 고비점 물질의 생성을 감소시켜 TFE의 선택도를 증가시키는 효과가 있다. 반응기를 벗어난 기체는 반응기 하부에 부착된 열교환기에 의해 450 °C이하로 급냉되어 반응이 완료된다. 수증기를 회석제로 사용하는 경우는 염산과 불산이 생성되어 반응기 벽을 부식시키는 문제가 발생한다. 따라서 반응기의 재질선정이 매우 중요하다. 반응에서 발생하는 고온의 염산과 불산은 특수한 재질을 요구하며, 높은 온도에서의 액체상 염산은 그 부식력이 엄청나므로 급냉을 통한 온도조절이 매우 중요하다. 반응이 이루어진 후 급냉을 시키는 것은 체류시간 분포를 줄여 생성물의 선택도를 높일 뿐 아니라 반응기의 수명을 연장시킨다.

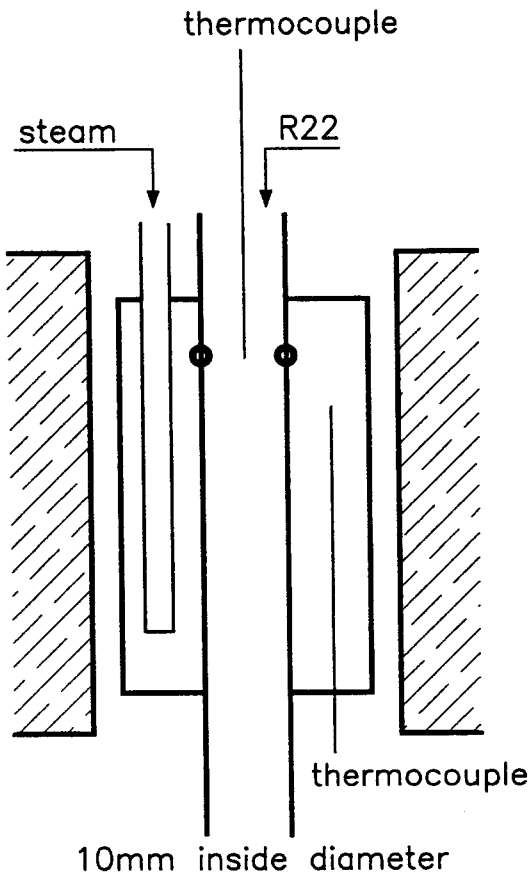


Figure 2. Schematic diagram of the pyrolysis reactor.

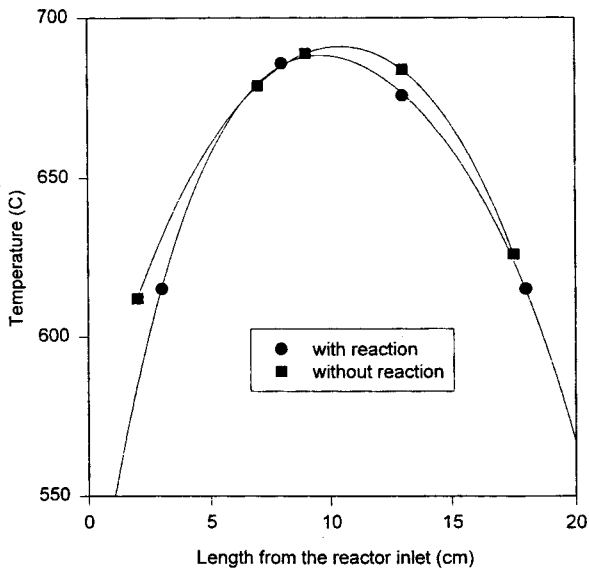


Figure 3. Temperature distribution along the reactor with and without the pyrolysis reaction (steam temperature: 700 °C, R22 temperature: 400 °C).

Figure 3은 반응기 내부에서의 반응유체의 온도 분포를 나타낸 것이다. 반응기로 유입된 R22는 과열수증기와 혼합되면서 온도가

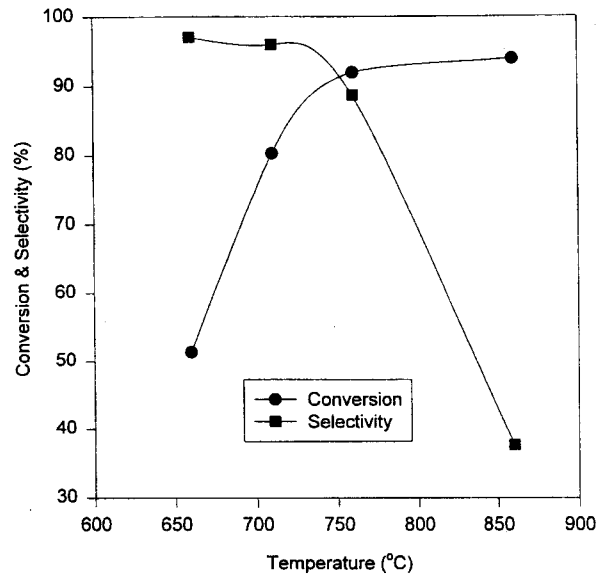


Figure 4. Conversion of R22 and TFE selectivity with reaction temperatures (dilution ratio: 6.23, residence time: 0.15 sec).

급상승하게 된다. 이를 위한 영역이 존재하며, 온도가 급상승한 이후에는 흡열반응인 열분해 반응에 의하여 반응 온도가 감소함을 알 수 있다. 반응이 완료된 영역, 즉 반응기 끝부분 온도가 떨어지는 것은 반응기 끝부분에서 열교환기에 의한 급냉 영향에 의한 것으로 사료된다. R22와 과열수증기가 혼합되어 온도가 상승하여 원하는 반응온도가 되는데 약 5 cm 정도의 길이가 소요되었다. 따라서 관형 반응기 설계시에는 두 가스의 혼합에 필요한 길이와 체류 시간을 염두에 두어야 한다. 또한 반응시의 반응물의 온도와 반응이 없는 경우의 온도차이는 본 반응이 흡열반응이므로 반응의 진행에 따라 점차 증가하다가 반응이 거의 완료된 후에는 반응기 벽에서의 열전달에 의해 감소하는 것을 보여준다. 반응기 입구에서 반응이 있는 경우와 없는 경우의 온도 차이는 R22와 과열수증기의 혼합에 따른 전체온도 변화에 기인한다.

4. 결과 및 고찰

Figure 4에 반응온도가 R22 반응 전환율과 선택도에 미치는 영향을 도시하였다. 이에 따르면 R22 전환율은 반응온도 증가에 따라 증가하며, TFE 선택도는 감소하는 경향을 보였다. 특히, 반응온도가 증가함에 따라 R22 전환율은 급격히 증가한 후 750 °C 이상에서는 점차 완만하게 증가한다. 그러나 TFE의 선택도는 750 °C 이상에서는 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이상에서 관형 반응기의 경우 적합한 반응온도는 700~750 °C 인 것으로 나타났다. 즉, 높은 온도에서는 온도 증가에 따라 전환율은 경미하게 증가하나 TFE 선택도는 급격히 떨어진다.

R22의 전환은 희석제의 양이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가함을 보이며 TFE 선택도는 희석제 농도가 낮을 경우에는 영향을 미치지나, 희석제 농도가 높은 경우에는 그 영향이 상당히 작아지는 것으로 나타났다(Figure 5). 또한 희석제 농도가 낮을 경우에는 TFE 선택도가 감소하며, 희석제 농도가 아주 낮은 경우에는 고비점 물질이 급증하여 정상조업이 지장을 받는다.

Figure 6에 체류시간에 따른 R22 전환율과 TFE의 선택도를 나타내었다. R22 전환율은 체류시간에 대하여 증가하나 TFE 선택도는 체류시간의 증가에 따라 감소하는 경향을 갖는다. 체류시간의

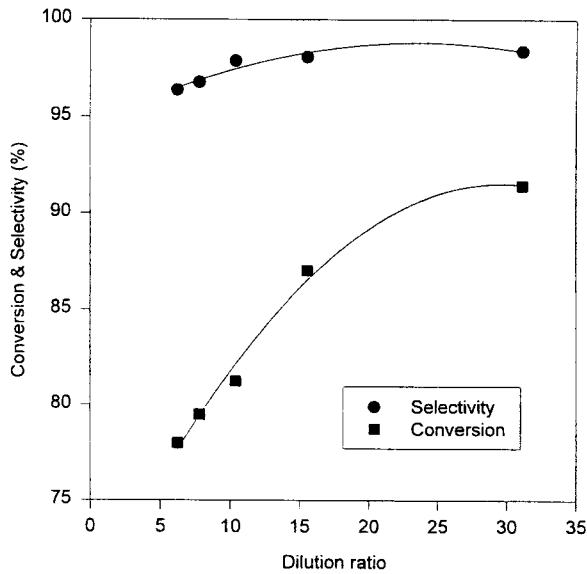


Figure 5. Conversion of R22 and TFE selectivity with dilution ratio (reaction temperature: 760 °C, residence time: 0.075 sec).

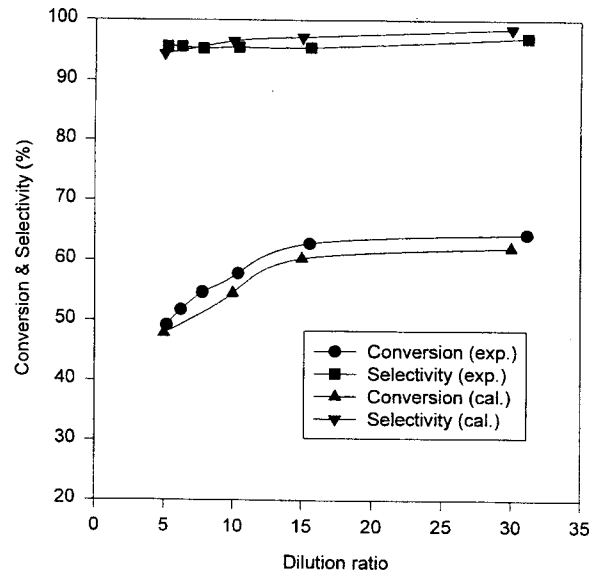


Figure 7. Comparison of the experimental results with the simulated results by Edward and Small model.

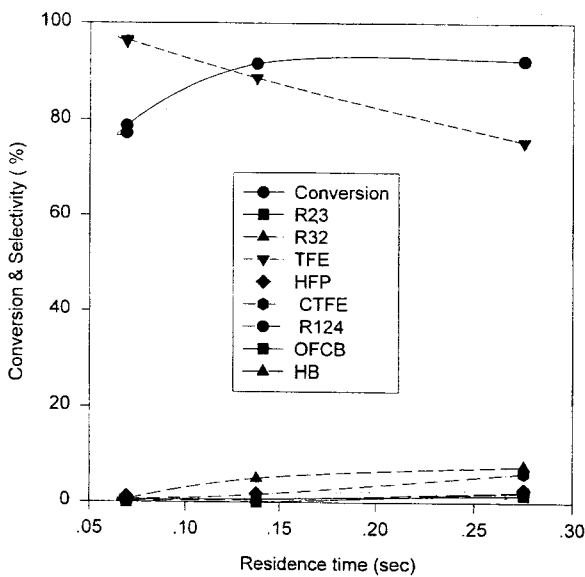


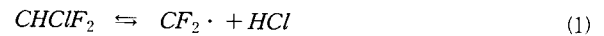
Figure 6. Conversion of R22 and TFE selectivity with residence time (reaction temperature: 760 °C, dilution ratio: 6.2284).

증가에 대하여 R22 전환율은 점차 완만해져 그 영향이 거의 없어 지나 TFE 선택도는 계속 직선적으로 감소하는 경향을 보이므로 적절한 체류시간을 갖도록 하는 것이 중요하다. 본 장치와 같은 관형반응기에서는 약 0.07~0.1초 정도의 체류시간을 갖도록 하는 것이 바람직하였다.

TFE의 선택도는 반응온도가 낮을수록, 체류시간이 짧아질수록, 회석율이 높을수록 증가한다. 또한 전환율은 반응온도가 높을수록, 회석율이 높을수록 증가한다. 회석율을 높이는 것은 반응기에서의 체류시간을 감소시켜서 TFE의 선택도를 증가시키는 한 요인이 된다. 따라서 회석율을 높이는 것은 전환율과 선택도를 함께 높일 수 있는 방법이 될 수 있다. 그렇지만 R22 처리 속도를 감소시키며, 원료당 에너지 소모량을 증가시키는 단점을 갖는다.

5. 반응 기구

Edward와 Small[4]이 제안한 TFE 생성을 위한 화학 반응기구는 주반응의 경우 다음과 같이 나타난다.



여기서 HB는 $(CF_2)_nHCl$ 을 비롯한 C_3F_6 , C_4F_8 등의 고비점 물질을 총칭한 것이다. 즉 식 (3)은 전체 고비점 물질의 생성식을 모두 나타내기 어렵기 때문에 이를 총체적으로 간략하게 나타낸 것이다. 열분해에서의 주반응은 CF_2 라디칼의 생성이며, 이는 다시 이량화되어 원하는 TFE가 생성되고 이로부터 다시 부생성물이 만들어진 다. Hisazumi[5]는 회석제 양의 증가에 의한 전환율은 증가하고 이는 물과 염산 분자의 친화작용에 기인한다고 발표하였다. 본 연구에서는 Edward와 Small[4]이 제안한 모델 (식 (1)~(3))을 이용하여 모사를 행하였고 이 모델이 회석제가 존재하는 경우에도 적용될 수 있음을 보였다. 회석제 양의 변화에 따른 전환율과 선택도의 변화를 모사결과와 실제실험 결과를 비교 제시하였다(Figure 7). 따라서 이 모델에 의해서 회석제 증가에 따른 전환율과 선택도의 증가를 비교적 잘 예측할 수 있음을 보여 주었다. 회석제에 의한 반응속도의 증가는 친화작용보다는 근본적으로 반응에 따른 부피 팽창효과에 기인하는 것으로 사료된다.

회석제 증가에 따라서 TFE선택도는 모사결과에 따르면 회석비에 따라 점차 증가하는 것으로 나타났으나 실제 실험결과는 회석제 농도가 낮은 경우에는 회석비에 따라 오히려 약간 감소하고 회석제농도가 어느 정도 높은 영역에서는 약한 증가세를 유지하는 것을 볼 수 있다. 이는 실제 실험에서는 회석비 증가는 과열수증기의 농도가 높아짐을 의미하며 이에 따라서 반응기 내의 반응온도를 상승하게 하고 이로 인해 선택도의 감소가 일어날 수 있다고 여겨진다. 전체적으로는 회석제의 증가로 고비점 물질이 되는 반응물들, 즉 TFE 및 HCl 등의 농도가 낮아지고 또한 체류시간이 감

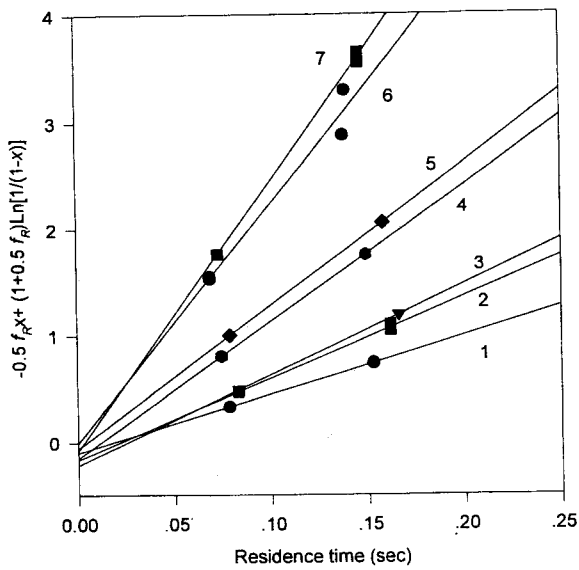
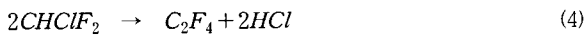


Figure 8. Determination of first order rate constants for the pyrolysis reaction in the presence of steam.
 1: 660, 6.224; 2: 660, 10.381; 3: 660, 15.571, 4: 710, 6.224; 5: 710, 10.381; 6: 760, 6.224 7:760, 10.381 (reaction temperature (°C), dilution ratio).

소함에 따라 TFE에서 고비점 물질로 전환되는 분율이 감소하는 것으로 해석된다. 이 결과는 회석제가 없는 경우에 고비점 물질이 다량 생성된다는 점, 즉 선택도가 떨어진다는 실험결과에서도 그 타당성을 갖는다. 회석비가 낮은 경우에 회석비에 따라 선택도가 약간 감소하는 것은 회석제가 열원으로 작용하여 회석비가 커질수록 반응온도가 증가하는 것에 의한 것으로 보인다.

6. 반응속도

생성된 CF₂ 라디칼이 모두 TFE가 되는 경우, 즉, 고비점 물질의 생성이 거의 없는 영역 (일반적인 조업영역)에서는 반응 (3)을 무시할 수 있다. 또한 반응 (1), (2)를 비가역계로 가정하면 다음과 같은 간단한 1차계를 생각할 수 있다. 그러나 이 비가역계라는 가정은 회석제의 영향을 고려하지 않았기 때문에 이를 따로 고려해야 한다. 또한 체류시간이 길거나 온도가 높아서 TFE 이외의 고비점 물질이 생성되는 경우에는 이로 인한 오차를 감수해야 한다.



본 연구에 사용된 반응기는 관형 반응기이고 반응물의 흐름형태가 난류이기 때문에 플러그 흐름 반응계로 해석할 수 있다.

$$k\tau = k \cdot C_{A_0}^{n-1} \int_0^X \left(\frac{1+\epsilon x}{1-x} \right) dx \quad (5)$$

여기서 k는 반응속도상수, x는 R22 전환율, τ는 체류시간, C_{A0}는 R22의 초기 농도, ε는 부피변화율을 나타낸다. 1차 반응식으로 해석하면 (5)식은 다음과 같이 나타낸다.

$$k\tau = -\epsilon x + (1 + \epsilon) \ln \frac{1}{1-x} \quad (6)$$

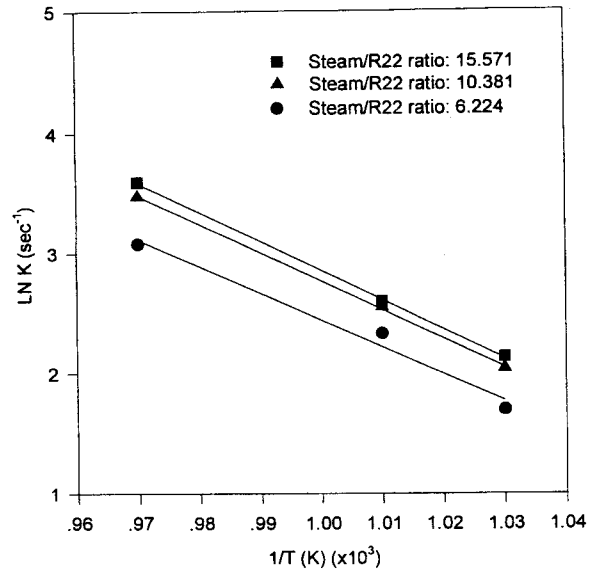


Figure 9. Arrhenius plots.

Table 1. Arrhenius Parameters

Steam/R22 ratio	k ₀ (sec ⁻¹)	E (kcal/mol)
6.244	10 ^{10.9}	44.7
10.38	10 ^{11.2}	48.1
15.	10 ^{12.2}	46.0

(4)식의 양론비와 R22의 물분율을 고려하여 정리하면 ε는 0.5 f_R 이다. 이때 f_R은 전공급 가스중의 R22의 물분율을 의미한다. 본 연구에서는 (6)식을 이용하여 반응속도를 해석하였다. 위 식에서 τ 대 -εx + (1 + 0.5f_R)/ln(1/(1-x))를 도시하면 기울기로부터 반응속도 상수 k를 구할 수 있다. 식 (6)을 이용하여 도시한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 좋은 직선성을 보여주어서 식 (4)가 주반응임을 알 수 있으나 각 직선은 원점을 통과하지 않고 어느 정도 시간이 흐른 점을 통과하고 있다. 즉 반응이 시작되기까지의 induction period는 반응기의 온도가 높을수록, 수증기/R22 비가 클수록 짧아지는 것을 볼 수 있다. 그 중에서도 induction period는 온도가 높을수록 짧아진다. 이 결과는 Hisazumi의 실험결과가 모두 원점으로 모인 것과는 다른 결과를 보여 주었는데 이는 Hisazumi는 구형의 반응기를 사용, 반응기 내에서 유체 흐름이 완전혼합이 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

이 결과를 이용하여 Figure 8의 Arrhenius plot를 통하여 반응속도 상수의 온도 의존성을 나타내었다. 이 직선의 기울기와 절편으로부터 구한 k₀와 활성화 에너지를 Table 1에 정리하였고 기존 문헌 상에 나타나 있는 값들을 Table 2에 정리, 비교하였다. 이들 데이터의 계산은 현재 반응기가 등은 반응기가 아님에 따라 평균 반응온도를 계산, 이를 바탕으로 하였다. 평균반응온도 계산은 반응기 축 방향에 따른 온도분포와 각 온도가 속도 상수에 미치는 영향을 고려하여 산출하였다.

R22의 표준 생성열은 -119.5 kcal/mol, CF₂의 표준 생성열 -39 -47 kcal/mol, HCl의 표준 생성열 -22.06 kcal/mol로서 계산된 R22의 CF₂와 HCl로의 해리에너지는 약 49 kcal/mol로 본 실험에서 구한 값들인 44.7 - 48 kcal/mol과 비교적 잘 일치하였다. 따라서 과열 수증기를 이용한 R22 열분해 반응은 CF₂ 라디칼의 생성

Table 2. Kinetic Data in the Literatures

Author	Method	Temperature (°C)	Diluent	k_0 (sec ⁻¹)	E (kcal/mol)
Norton ¹⁾	Static	425~523	-	-	49.0
Gozzo ³⁾	Flow	670~750	He	10 ^{12.36}	51.4
Panshin ⁵⁾	Flow	598~697	He	10 ^{13.26}	55.0
Edwards ⁴⁾	Flow	533~750	-	10 ^{13.81}	55.79
Barnes ¹⁰⁾	Static	454~523	-	10 ^{12.6}	52.8
Hisazumi ⁶⁾	Flow	640~850	H2O	10 ^{9.82}	46.7~48.5

사 용 기 호

- C_A : concentration of R22 (mol/L)
- C_∞ : initial concentration of R22 (mol/L)
- E : activation energy (kcal/mol)
- f_R : R22 mole fraction
- f_{TFE} : TFE mole fraction
- F_i : total feed flow rate (mL/hr)
- k : reaction rate constant
- k₀ : preexponential factor (sec⁻¹)
- T : temperature (K)
- v : total space velocity (hr⁻¹)
- V : reaction volume of reactor (mL)
- x : conversion
- ε : fractional change in volume of the system
- τ : residence time (hr)

이 주반응이고 이들 CF₂ 라디칼의 결합에 의하여 TFE, HFP 등의 생성물이 만들어지는 것으로 사료된다.

본 실험 결과로부터 구한 활성화 에너지 값들은 다른 문헌상에 나타난 값들보다는 약간 작은 값을 나타냈으나 수증기를 희석제로 사용한 Hisazumi의 결과와는 매우 유사한 값을 보였다. 이로서 수증기가 희석제인 경우, 다른 희석제를 사용한 경우 또는 희석제를 사용하지 않은 경우에 비해 활성화 에너지가 작게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 Hisazumi가 주장한 바와 같이 수증기가 반응 (4)에 대해 물과 염산의 친화 작용이 어느 정도 존재하기 때문인 것으로 보인다. 그러나 희석비의 증가에 대하여 활성화 에너지가 뚜렷한 차이를 보이지 않는 것은 수증기 농도가 어느 정도 이상이면 친화작용이 더 이상 영향을 주지 않음을 보여준다. 반면에 희석비가 증가함에 따라 k₀값은 상당히 증가하는데 이는 희석에 의한 반응속도 증가 효과가 큰 것을 알 수 있다.

전체적인 k₀값들은 Hisazumi 등이 발표한 것에 비해 크게 나타났다. 이는 Hisazumi의 결과가 구형 혹은 드럼 형태의 반응기를 사용하였기 때문에, 반응기 내의 역 흐름에 의해 반응 전환율이 영향을 받는 것으로 보인다. 즉, 반응물의 분자들의 부적절한 흐름 형태 및 혼합으로 인하여 각 분자들의 체류시간 분포가 넓어지고 다른 반응 생성물에 의한 반응 저해에 따른 전환율 감소가 일어난 것으로 사료된다.

7. 결 론

본 연구에서는 고온의 수증기를 희석제로 하는 관형반응기를 고안하고 이 반응기에 대한 실험 및 모사를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. TFE의 선택도는 온도의 증가에 대하여 약 750 °C 정도까지는 완만하게 감소하나 그 이상의 온도에서는 급격하게 저하된다. 또한 이 영역에서는 R22 전환율 또한 그 증가율이 저하되므로 최적의 조업온도 영역은 약 700~750 °C로 사료된다. 희석율이 높은 경우, 희석율에 따라 R22 전환율은 거의 직선적으로 증가하나 TFE 선택도는 완만하게 증가한다. 희석율이 낮은 경우는 R22 전환율이 급격히 감소하여 고비점 물질이 다량 생성되므로 일정 비, 약 5 이상을 유지시키는 것이 바람직하였다. 체류시간 증가에 따라 반응 전환율은 증가하나 그 선택도는 감소하며 최적 체류시간은 0.07~0.1초 정도였다. 1차 반응속도계를 이용한 반응기 해석에서 본 반응의 주반응은 CF₂ 라디칼 생성 반응인 것을 확인하였다. Edward와 Small의 모델이 과열수증기를 희석제 및 열원으로 사용한 경우에도 적용될 수 있음을 보였으며, 과열 수증기의 반응속도 상승효과가 주로 부피팽창 효과에 의해 이루어지는 것을 알 수 있었다.

사 용 약 호

- CFC : chlorofluorocarbon
- CTFE : CF₂CFCl (chlorotrifluoroethylene)
- HB : (CF₂)_nHCl
- HFP : C₃F₆ (hexafluoropropylene)
- OFCB : C₄F₈ (octafluorocyclobutane)
- PTFE : polytetrafluoroethylene
- R124 : CF₂HCF₂Cl (1-chloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane)
- R22 : CHClF₂ (chlorodifluoromethane)
- TFE : C₂F₄ (tetrafluoroethylene)

참 고 문 헌

1. Satogawa, T., "Fluororesin Handbook," Daily Industry News, 1 (1990).
2. Park, J. D., A. F. Benning, F. B. Downing, J. F. Laucius, R. G. McHarness, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 354(1947).
3. Gozzo, E. and C. R. Patrick, *Nature*, **202**, 1329(1964).
4. Edwards, J. W. and P. A. Small, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **4**, 396(1965).
5. Hisazumi, M., *Nippon Kagaku Kaishi*, **10**, 1406(1978).
6. Chinoy, P. B. and P. D. Sunavala, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 7,1340(1987).
7. Broyer, E., A. Y. Bekker, and A. B. Ritter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 208(1988).
8. Yen-Chen Yen and Lin Chaio Hsu, SRI report No. 166 (Fluorinated Polymers), SRI international, 9(1983).
9. Panshin, Y. A., *Russ. J. Phys. Chem.*, **40**, 1197(1966).
10. Barnes, G. R., R. A. Cox, and R. F. Simmons, *J. Chem. Soc.*, **B**, 1176(1976).
11. Norton, F. J., *Refriger. Eng.*, **65**, 62(1957).
12. Venkateswarlu, Y. and P. S. Murti, *Chem. Proc. Eng. Oct.*, **25** (1970).