Carbon Science

Vol. 1, No. 3 & 4 January 2001 pp. 143-147

Decomposition Characteristics of Benzene by Microwave

Dong-Sik Kim♠, Jeong-Young Kim* and Dong-Kyu Lee**

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong Yusong-ku, Taejon 305-343, Korea
*Industrial Safety Management Association
**Chungbuk National University
♠e-mail: *dskim@kier.re.kr*
(Received October 7, 2000; accepted December 18, 2000)

Abstract

Under the irradiation of radiofrequency wave, the dipole materials vibrate as microwave phase changes. This causes friction between adjacent molecules and enables an unique characteristics of interior heating of the materials. Using this principle, when harmful material pass through anthracite- bed which play a role as a absorber of radiofrequency wave, the material can be easily decomposed by the microwave energy. To remove benzene vapour and other solvents in the process of industry, we examined decomposition of benzene in this manner. It was found that benzene was decomposed to the methane, ethane, propane and butane, etc. during passing through the carbon-bed under the microwave impingement and distribution of methane in the products reached about 85 vol.%. The decomposition rate of benzene was high within 5 minutes from start of reaction. For a lower concentration of benzene gas, general cases in the field of industry, almost complete decomposition of benzene is believed possible and this method is surely expected to be useful for the prevention of air pollution and improvement of ambient condition.

Keywords : *Radiofrequency wave, Benzene, Decomposition, Anthracite, Air pollution.*

1. 서 론

산업체에서 사용되고 있는 벤젠은 경우에 따라 인체에 피해는 물론, 환경오염의 주요 원인이 되는 경우가 많으므로 선진국에서는 제조나 취급에 엄격한 규제를 하고 있으며, 우리 나라에서도 노출기준를 설정하여 규제하는 등 그 사용이 엄격히 제한되고 있다[1].

본 연구에서는 전자파가 대상물질에 따라 투과, 반사, 흡수되는 성질을 이용하여 최소 에너지로 벤젠을 분해하는 실험을 수행하였다. 탄소층에 전자파를 도입하면 열화학적 반응을 일으키기가 쉬워지며, 특히 대상물질이 극성일 경우 분자내 전장의 회전 및 재배열 속도가 전자파의 극변화 속도를 따라가지 못하여 결합이 깨지고, 다른 원소와의 재결합을 유도할 수 있다[2, 3]. 이러한 원리를 이용하여 전력, 조사시간, 탄소층의 크기, 벤젠 농도의 변수에 의한 실험을 통하여 유해물질인 벤젠을 보다 유용하고 안정한 물질로 처리할 수 있는 가능성을 확인하였다. 특히 유기화합물의 합성과정에서 전자파를 이용할 경우 품질개선, 반응시간 단축 등 획기적인 결과가 보고되고 있으며, 이를 이용한 화학반응에 대한 연구는 공정자체가 청정조건에서 이루어지고 주로 고부가가치 제품에 응용되고 있으므로 매우 각광 받는 연구분야라 하겠다[4~6].

한편, 전자파 발생장치에서 소모되는 전력이 전자파 발생에 기여하는 효율은 일반적으로 약 80%로 알려지고 있으며, 실험에서는 반응기가 차지하는 분율, 각 재질의 전자파 흡수특성, 전자파 손실 등을 고려할 때 전자파 흡수제의 온도상승에 기여하는 전력분율은 약 60% 정도이다[7~9].

유해물질 분해원리는 첫째, 전기장이 주파수에 따라 진동할 때 쌍극자는 매주기마다 두 번씩 재배열되는데, 전자파의 진동 변화에 따른 분자내 전하의 재배열 유도가 매우 빠른 전기장의 전극변화를 따라가지 못함에 기인한 파괴현상으로 설명할 수 있으며, 두 번째로는 흡수제의 온도가 급격히 상승하여 기상과의 사이에 큰 온도구배가 형성되면서 분해된다[10~14].

2. 실 험

2.1. 실험장치

실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 대상물질을 분해할 수 있는 석영 반응기내에 탄소 고정층을 만들어 전자파 발생장치에 넣고 전자파를 조사할 수 있는 시스템으로 되어 있다.

전자파 발생기는 전자파를 발생시키는 마그네트론, 반사전력을 흡수하여 마그네트론을 안정시키는 아이소레이터, 전자파 분배기, 입반사 전력을 측정하는 모니터, 전자파 분배기 부하에 따른 임피던스를 가변하는 정합기로 구성되어 있으며 내부 크기는 W300×L400×H280 mm이다. 주파수 2450 MHz, 발진관 최대출력 1200W로 외부에서 전압조절에 의한 출력 조절을 할 수 있도록 되어 있다. 반응기 크기는 직경 1.6 cm×높이 51 cm이며, 재질은 대상 물질과 화학반응을 일으키지 않고 전자파를 투과시키며 자체는 발열성이 없어야 한다는 점을 고려하여 석영관을 사용하였다.

반응기 내부에는 전자파 흡수 및 벤젠 전환반응에서 반응에 참여할 수 있는 탄소 제공물로써 무연탄을 충진시켰는데, 최

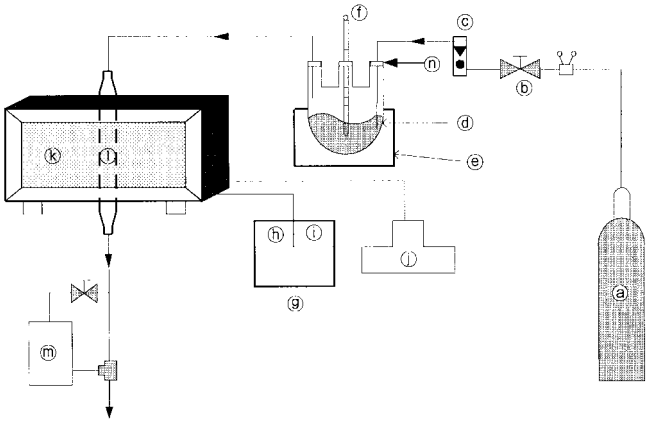

Fig. 1. Schematic diagram of decomposition system.

대 탄소층의 높이는 20 cm, 부피는 40.2 cm^3, 질량은 30 g 이였다.

벤젠은 증기상으로 가스유량계에 의하여 500 cc/min로 조절된 질소로 희석하여 반응기내에서 유동화 현상을 방지하기 위해 상부로 주입하였다.

전자파는 어떠한 물질에 부딪쳤을 때 그 대상 물질에 따라 흡수, 투과 및 반사정도가 다르게 나타난다. 분자를 분해하기 위해서는 전자파를 흡수하여 분자에 충격을 줄 수 있는 분위기가 되어야한다. 이러한 분위기를 만족시키기 위해서는 다공성이며 전자파 침투가 용이하고, 또한 분해된 원소들과 적절한 화학반응을 일으켜 환경적으로 보다 안전한 물질을 만들 수 있는 전자파 흡수제를 사용하여야 한다. 전자파 흡수능은 전자파에 의한 열 화학 반응에 커다란 영향을 가져오며, 에너지 이용 효율과도 밀접한 관계를 갖는다[7, 9]. 무연탄은 Table 1의 성분 검사 표에서 보여주는 바와 같이 회분함량이 매우 높은 것이 특징이다. 이는 발열량이 낮아 연료로써 장애요인이 될 수 있으나 전자파를 흡수하는 특성을 이용하면 석탄가스화 기술에 응용도 가능할 것이다[10]. Fig. 2는 전력 변화에 따른 탄소층의 온도 변화를 전자파 조사시간에 따라 나타낸 것인데, 최초 가열로부터 약 4분 정도에 이르면 거의 안정적인 분해 반응이 이루어짐을 알 수 있다. 그러나 본 실험 조건에서는 850W의 경우 탄소층의 온도가 400ºC 미만으로 전자파 흡수능이 미약하여 전자파를 이용한 열분해 목적으로 사용이 어렵다. 따라서 전력을 1000W~1200W로 조절하여 실시하였다.

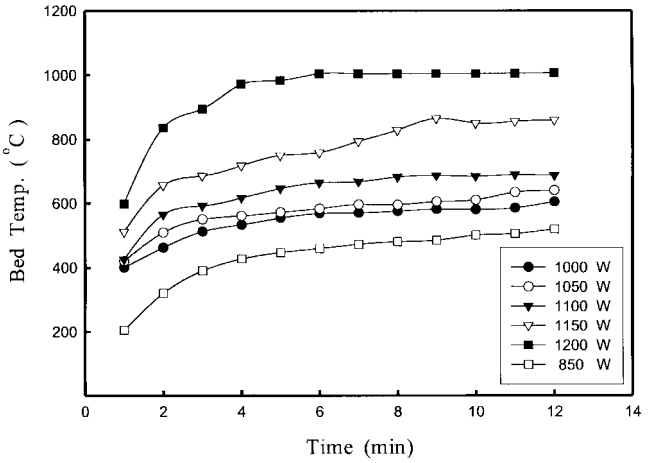

Fig. 2. Temperature variation of anthracite bed by microwave heating.

2.2. 실험 방법

벤젠을 무연탄이 충진되어 있는 분해반응기로 직접 도입시켜 전자파에 의한 가열분해 실험을 하였다. 전자파를 조사할 경우 출력의 변화가 일어나는데, 이는 전자파를 조사시키면 전자파 흡수제의 성상이 변화되고 내부온도가 상승함으로써 전자파 흡수율의 변화가 크기 때문으로 판단된다. 즉, 정압기를 사용하여 발진관의 출력을 설정하더라도 조사 초기에는 출력의 설정 값이 50% 정도 밖에 나타나지 않으나, 시간이 지남에 따라 설정값과 같은 출력을 나타낸다.

실험은 튜브형 석영관에 괴탄을 전처리하여 휘발분과 유황분을 제거하고 탄소층의 크기에 맞게 칭량한 후 석영관에 무연탄 일정량을 충진시켜 전자파 발생장치에 수직으로 설치하고 벤젠을 삼구 둥근 바닥 플라스크에 100 ml 넣고 온도를 조절하여 기화시켰는데, 이때 벤젠이 공급되는 양은 총량기준 8~22 vol. %이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 전력변화 및 반응시간 경과에 따른 분해특성

전자파 발생기의 전압을 1000W~1200W의 범위로 변화시키면서 전자파를 조사하여 벤젠이 열화학 반응으로 분해되어 얻어지는 생성물의 분포를 전자파 조사시간에 따라 나타냈다. 전자파 조사시간의 경과에 따라 미분해된 벤젠의 비율이 증가하는 것으로 나타났는데, 초기 분해율을 그대로 유지하지 못하는 것은 탄소층에서 탄소의 유실[10]에 따른 전자파 흡수율이 낮아지는 요인과 반응성 자체가 저하되는데 기인하는 것으로

Table 1. Compositions and Physical Properties of Korean Anthracite

Materials	Composition (%)				Physical properties			
	FC	VM	S	As	PV (cm^3/g)	SA (m^2/g)	AD (g/cm^3)	TD* (g/cm^3)
Raw coal (Korean anthracite)	70.8	7.1	0.7	21.4	0.1	0.5	1.4	2.1

*FC : Fixed carbon AD : Apparent density PV : Pore volume S : Sulfur
As : Ash VM : Volatile mater TD : true density SA : Surface area

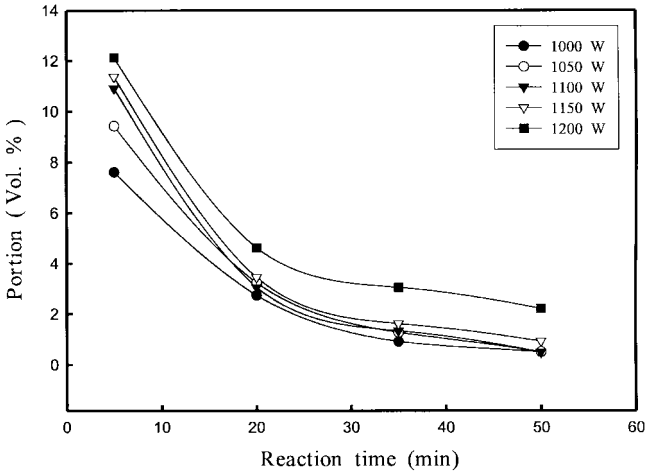

Fig. 3. Variation of methane concentration at different power.

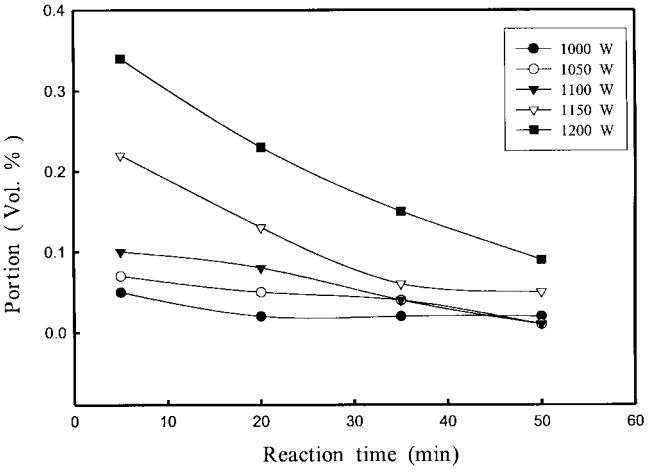

Fig. 5. Variation of butane concentration at different power.

예측된다.

Fig. 3은 전력 변화를 변수로 벤젠이 분해되어 생성된 메탄의 분포를 반응시간에 따라 나타낸 것이다. 전자파 조사시간 5분 경에 7~13 vol.%의 생성율을 나타내며, 그 후 약 20분까지 생성율이 급속히 감소되고, 전력이 증가함에 따라 생성되는 메탄 생성율이 증가함을 알 수 있다. 이러한 분해실험의 결과는 전자파 가열이 대상물질만 가열하여 기존의 표면가열 방식에 비하여 승온시간이 짧고 온도분포가 균일하여 분해가 전자파 조사 초기에 급격히 이루어짐을 보여준 것이다. 이와 같은 현상은 쌍극자의 재배열이 표면전하를 생성하고, 이것이 다시 물체내부에 전기장을 만들면 자유전하가 이동함에 따라 높은 저항을 갖는 유전체의 전류가 흐르게 되고, '오옴의 법칙'에 따라 전력의 상실만큼 열이 발생하게 되어 공급전력이 증가하면 탄소층 온도가 급격히 상승하여 반응성이 향상되기 때문이다[11, 12]. Fig. 4는 전력 변화에 따라 생성되는 프로판의 분포를 전자파 조사시간의 변화에 따라 나타낸 것이며, Fig. 5는 생성된 부탄의 변화를 나타난 것인데, Fig. 3과 유사한 경향을 보여준다. 이와 같은 결과는 전력을 변화시키면 전계가 전파 진행에 따라 전위가 바뀌면서 분자 내에서 회전이나 진동에 의해 발생된 마찰열의 변화에 따라 반응평형이 변화하기 때문이다.

Fig. 6은 전력변화에 따른 반응 후 배출되는 벤젠을 시간에 따라 나타난 것인데, 이는 전력 변화에 따라 생성되는 메탄, 프로판, 부탄의 농도와 대응하는 결과이다. 각 물질들의 농도 측정시 불규칙한 값들이 가끔 발견되는데, 문헌[2, 15]에 의하면 반응 초기 분해물질이 증가하다가 감소하는 경우, 이는 전자파 흡수제가 온도변화에 따라 흡착제로써 역할을 하여 일시적으로 감소하다가 일정한 온도 이상으로 올라가면 흡착된 물질이 열에 의하여 탈착되어 농도가 증가하는 현상이며, 또한 각 그림에서 교차되어 나타난 결과들은 농도측정에서 나타날 수 있는 오차범위이다.

탄소층내에서 열분해반응 시 전자파를 도입하면 전자파 자체가 촉매작용을 함으로써 활성화 에너지가 낮아져 분해능이 증가되는데[10], 따라서 일반적인 가열방법으로는 분해가 어려운 벤젠으로부터 보다 안정된 물질인 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등의 탄화수소로의 전환반응을 보여줄 수 있는 것이다. 특히 이들 생성물질 중 메탄의 비율이 약 85 vol.% 이상 나타나며, 그 외 물질로 에탄의 경우 전자파 조사시간 5분 이내에서

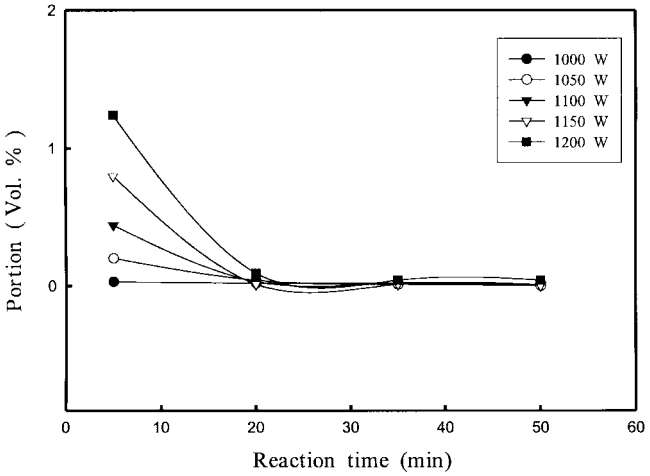

Fig. 4. Variation of propane concentration at different power.

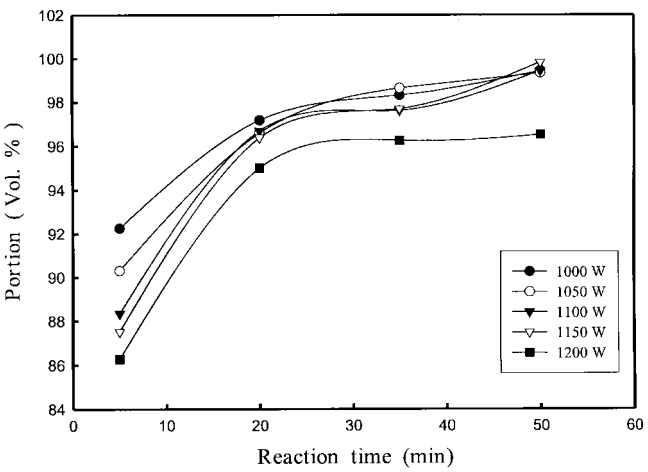

Fig. 6. Variation of benzene concentration at different power.

미량 발생하였고, 그 이후에는 발생되지 않은 것으로 나타났다.

전체 실험결과로 볼 때, 1100W 이하의 낮은 전자파장내에서는 벤젠의 분해율이 현저히 떨어지며, 벤젠 분해반응에 의해 생성되는 탄화수소 중 메탄의 농도가 가장 높은 것으로 나타났다.

3.2. 탄소층 크기에 따른 분해특성

무연탄 시료를 10, 20, 30g으로 변화시키면서 벤젠의 분해특성을 관찰하였는데, Fig. 7에 전력 1000W에서 탄소층을 변화시키면서 벤젠을 분해하여 생성되는 메탄의 분포를 전자파 조사시간에 따라 나타냈다. 이 결과를 살펴보면 전자파 조사시간이 5분의 경우 충진량이 30g일 때는 7.6 vol.%, 20g일 때 6.4 vol.%, 10g일 때 1.1 vol.%로 나타났다. Fig. 8은 1150W에서 전자파 흡수제인 탄소층을 변화시키면서 벤젠을 분해하여 생성되는 메탄의 분포를 전자파 조사시간에 따라 나타난 것인데, 이 결과를 살펴보면 전자파 조사시간이 5분에서 전자파 흡수제 충진량이 30g일 때 11.4 vol.%, 20g일 때 8.3 vol.%이며 10g일 때 1.3 vol.%로 나타났다. 결과적으로 전자파 흡수제인 동시에 벤젠과의 반응물질인 무연탄량을 증대시키면 주 생성물인 메탄의 농도가 그에 비례하여 높아지는 것으로 나타났다.

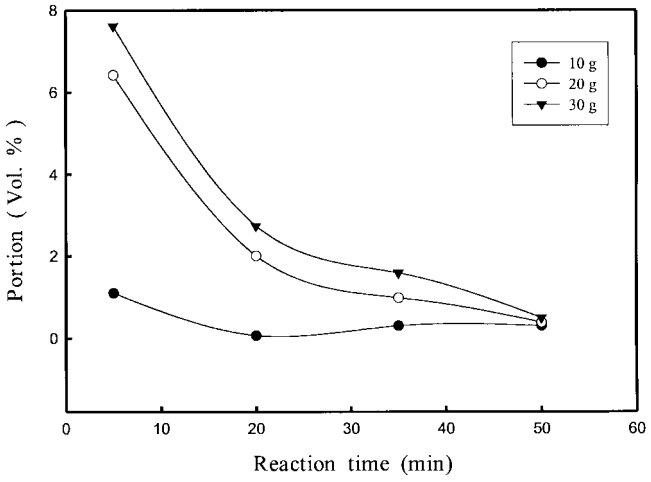

Fig. 7. Methane concentration over the bed size at 1000W.

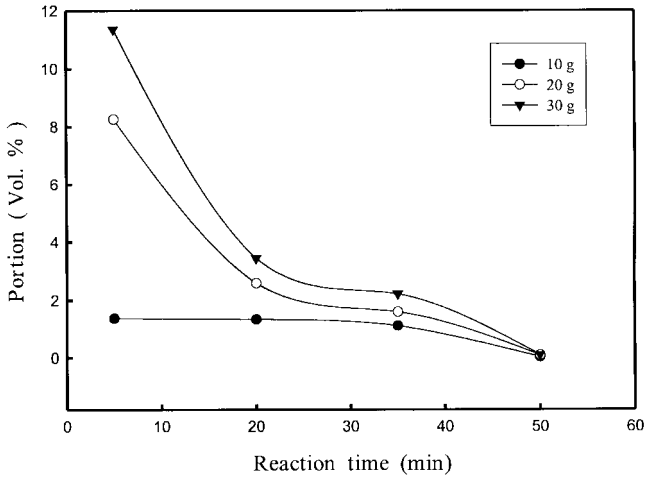

Fig. 8. Methane concentration over the bed size at 1150W.

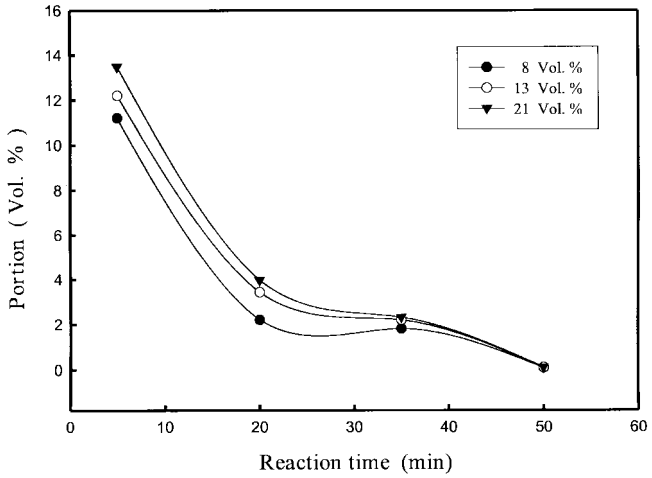

Fig. 9. Methane concentration at the different benzene gas concentration.

3.3. 벤젠 주입농도에 따른 분해특성

시료용 벤젠을 8~22 vol.% 범위로 질소로 희석하여 석영관에 주입하고, 전력은 1000W와 1150W의 조건하에서 실험을 실시하였는데, 전자파 흡수제의 탄소층 변화에서와 같이 다른 전력에서의 분해특성 결과는 1000W와 1150W에서 나타난 결과를 적용하여 성향을 유추할 수 있다.

Fig. 9는 벤젠이 분해되어 생성되는 물질 중 메탄의 농도 변화를 나타냈다. 주입되는 벤젠농도와 반응 후 배출되는 분해물질의 농도는 서로 관계가 있으나, 산업공정에서 배출되는 농도가 수십에서 수백 ppm 미만이고 노출 허용기준이 10 mg/l 미만인 것에 비하면 본 실험은 매우 고농도인 8~22 vol.%에서 시행을 하였으므로 큰 변화를 관찰하지는 못하였으나 벤젠 온도가 높으면 증발량이 많아져 공급되는 농도가 높아 저농도에서 보다 생성되는 메탄의 분포가 높은 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 현장에서 유출되는 벤젠은 본 실험에서 벤젠의 농도보다 매우 낮으므로 거의 완전한 분해가 가능할 것이다. 또한 벤젠은 탄소와 수소로 이루어진 화합물로써 전자파를 이용한 분해방법을 이용하면 대기중의 적절한 산소 존재하에 CO와 H_2의 합성가스로 전환이 가능함으로 산업현장에 응용할 경우 작업환경개선, 공해방지 등의 효과가 기대된다.

4. 결 론

전자파에 의한 무연탄에서의 벤젠 분해실험을 전력, 조사시간 변화, 탄소층의 크기와 벤젠 주입농도 변화에 따라 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전자파를 이용한 열화학적 반응을 통하여 유해 화학물질인 벤젠이 보다 안정된 물질인 메탄, 에탄, 프로판, 부탄의 저분자 탄화수소 등으로 분해되었으며, 이들 중 메탄의 분포가 85 vol.% 이상이었다.

2. 전력이 1000W에서 1200W로 증가하면 전자파 흡수제에서 전자파 조사에 의한 분자내에 회전 또는 진동에의해 발생되는 마찰열로 인해 탄소층의 온도가 약 500°C에서 1000°C로

증대되면서 벤젠 분해율이 증가하였다.

3. 무연탄 충진량이 클 때 전자파 흡수량이 많아지고 가스 전환반응에서 공급되어야 할 탄소량이 많아지므로 반응율이 증대됨을 확인하였다.

4. 전자파 조사에 의하여 유해 화학물질인 벤젠 분해반응은 5 min. 이내의 짧은 시간에 분해율이 높은 것이 주요 특성으로, 다른 유기 화합물에 대한 분해반응에 응용이 가능함을 알 수 있다.

참고문헌

[1] 노동부, “화학물질 및 물리적 인자의 노출기준”, 1998.

[2] Ford, J. D. *et. al., J. Microwave Power and Electromagnetic Energy* **1967**, 2.

[3] Sutton, W. H. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1989**, *68*(2), 376-386.

[4] Chunhe Zhou, *et al., Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*(5).

[5] 신병철, 손홍선, “전자빔을 이용한 배연 동시 탈황. 탈질의 소개”, 첨단환경기술, 1993.

[6] Cha, C. Y. *Res. Chem. Intermed* **1994**, *20*(1), 13.

[7] Dube, D. C. *Appl. Phys*. **1970**, *3*, 1648.

[8] Roussy, G. *et. al., J. Microwave Power and Electromagnetic Energy* **1984**, *19*, 181.

[9] Cha, C. Y. *et. al., Int. MW Power Inst*. **1993**, 131.

[10] 김동식, “탄소성재와 Microwave에 의한 산성가스 분해특성”, 충북대학교 박사학위논문, 1997.

[11] 대한전자공학회, “전파공학”, 청문각 1998, 1-6.

[12] 전석희 외, “초고주파공학”, 대영사 1994, 1-3.

[13] Cha, C. Y.; Kim, B. I. *Fuel Science and Technology Int'1*. **1993**, *11*(9). 1269.

[14] 김재설 외, “저온폐가스 청정 열회수 이용기술 개발”, 통상산업부, 1996.

[15] Cha, C. Y. *et. al*., 28th Microwave Symposium Proceeding, Montreal Canada, 1993, 74.