

여러가지 산촉매하에서 CFC-113의 산화분해

지영철, 장원철, 이태진
영남대학교 화학공학과

Oxidative Decomposition of CFC-113 on various acidic catalysts

Youngchul Ji, Wonchul Chang, Taejin Lee
Department of Chemical Engineering, Yeungnam University

서론

염화불화탄화수소(이하 CFCs 명명)는 독성이 없는 무색무취의 물질로서 열적, 화학적으로 안정하고 부식성이 없기 때문에 냉매, 발포제, 세정제와 분사 추진제 등에 많이 사용되어 왔다. 그러나, CFC가 성층권으로 확산되어 오존층을 파괴한다는 Molina와 Rowland¹⁾의 발표가 있는 1974년 이후, 지구 환경에 대한 CFCs의 영향에 전 세계적인 관심이 집중되기 시작했으며, 그 이후 CFCs를 어떻게 처리할 것인가가 긴급히 해결되어야 할 문제로 부각되었다. 1987년에 결의된 몬트리올 의정서에 의하면, 모든 CFCs는 2000년 이전에 사용이 금지 되도록 규정되었으며, 이후 점차 규제가 강화되어 선진국의 경우 1996년에 모든 CFCs의 사용이 금지되며 HCFCs 또한 2030년 이전에 사용이 전면 금지될 것으로 예상된다. 그리고 개발도상국의 경우에는 향후 10년동안의 유예기간을 두어 일정량의 CFCs를 사용할 수 있도록 하였다.

CFCs 소멸대책을 검토할 때, 실제적으로 1990년 세계적으로 약 100만톤 정도의 CFCs가 생산되었고 이후 사용규제에 따라 생산 및 사용량이 감소되고 있는 실정이다. 이러한 상황에 적절히 대응하기 위해서 장기적으로는 CFCs에 대한 대체물질을 찾고, 단기적으로는 사용된 CFCs 및 HCFCs의 회수 및 분해처리를 위한 실용적이고 안전한 경제적 방법을 개발하는 것이 중요하다. 특히, CFCs를 분해처리하는 기술의 확립은 오존층 파괴에 대한 대책으로서 뿐만 아니라 원료자원이 편중된 곳에서만 생산되고 있는 불소자원의 효율적 이용측면에서도 대단히 중요하며, 다른 난분해성물질 분해처리에도 유용한 정보로 응용될 수 있다. 또한, 우리나라와 같이 CFCs의 생산과 소비(1990년 1인당 CFC 사용량 : 0.9Kg)가 증가하는 나라에서 CFCs 분해기술의 개발은 필연적이라 할 수 있다. 그러므로 최근 반도체 및 전자부품 산업의 발달로 인해 비교적 사용량이 많은 CFC-113에 대해서는 사용 후에 분리회수기술이 다른 기술보다 경제적으로 유용하고 그 중 일부 오염된 CFCs는 지상에서 사전 파괴되어야 하므로 이들을 적절하게 분해하는 기술이 중요한 과제가 되고 있다. 따라서 본 연구에서도 CFC-113에 대한 촉매를 이용한 분해연구를 수행하였다.

CFCs 분해기술에는 플라즈마 반응법, 연소 및 열분해법, 환원반응법 그리고 초임계 유체법등의 많은 방법이 있는데 그 중에서 가장 유망하고 다른 분야에 활용이 가능한 방법이 촉매를 이용한 접촉분해법이다²⁾. 이 접촉분해법은 연소법이 800℃, 플라즈마법이 10,000℃의 고온에서 분해반응이 일어나는데 비해 상대적으

로 반응온도(500℃)와 압력이 낮아 경제적이라는 잇점을 지니고 있다. 그렇지만 접촉분해법에는 CFCs를 부분적으로 분해해서 다른 유용한 화합물로 전환하는 수소화반응과 저농도의 CFCs를 완전히 분해하는 산화 및 가수분해반응이 연구되고 있지만 그 연구들은 현재 극히 미미하다.

한편, 이 CFCs접촉분해반응은 반응중에 손쉽게 CO, CO₂와 무기할로젠들(Chlorine, Fluorine)로 분해할 수 있지만, 상대적으로 반응생성물인 Chlorine과 Fluorine들이 촉매와 반응함으로써 촉매를 비활성화(Deactivation) 시킨다는 것이 적지 않은 문제점으로 부각되고 있다. 이러한 관점으로 본 연구에서는 무기할로젠에 의한 촉매 비활성화(Deactivation)를 방지하면서 장기간의 사용에도 우수한 선택성과 활성을 유지할 수 있는 내구성이 강한 촉매개발에 중점을 두고 기본 연구를 수행하였으며 CFCs의 산화분해반응에 대한 적절한 촉매선택에 따라 알맞은 반응조건을 찾고자 하였다.

실험

촉매

본 실험에서 사용한 α -alumina, γ -alumina, Y-zeolite, X-zeolite 그리고 ZSM-5 촉매는 Union Carbide Co.의 제품을 사용하였다. TiO₂/SiO₂촉매는 Imamura 등³⁾이 제안한 방법으로 Titanium(IV) isopropoxide와 Ethyl silicate (혼합물이 약 30g정도)를 Ethanol 80ml에 녹이고, 이 용액을 80℃에서 30분동안 환류시킨다. Ethanol 100ml와 Aqueous acetic acid(0.01N) 200ml의 혼합물을 그 용액에 한방울씩 떨어뜨리면 하얀색 침전이 생긴다. 이 침전물을 80℃에서 건조시키고, 550℃에서 3시간동안 공기로 소성하여 제조하였다.

또한, TiO₂/SiO₂·SO₄²⁻촉매는 Sohn 등⁴⁾이 제안한 초강산 촉매 제조법에 따라 제조하였다. Titanium tetrachloride와 Sodium silicate의 혼합수용액에 상온에서 암모니아수를 pH 8이 될때까지 첨가하면 흰색 침전이 생긴다. 그 침전물을 수세하고, 100℃에서 24시간동안 건조시켜서 Ti(OH)₄-Si(OH)₄를 만든다. 거름종이 위에 건조된 Ti(OH)₄-Si(OH)₄ 2g을 고르게 얹어놓고 1N H₂SO₄ 30ml을 붓는 방법으로 촉매 표면을 Sulfate ion으로 처리한다. 건조시킨 후 100mesh이하의 가루로 만든다. 이 가루를 Pyrex glass tube 에 넣고 500℃에서 3시간동안 소성하여 원하는 TiO₂/SiO₂·SO₄²⁻을 얻었다.

실험장치 및 방법

CFC-113의 산화 분해반응을 관형 흐름반응기로 상압에서 수행하였으며, 반응기는 1/2인치 Stainless steel 316tube를 사용하였다. 촉매들은 1g을 충전하고 촉매층의 중심부에 열전대를 설치하여 처리온도 및 반응온도의 조절을 용이하게 하였다. 반응물인 CFC-113은 헬륨가스(Union Carbide Co., 99.999%)를 Carrier gas로 하여 Saturator를 이용한 포화증기로 반응기에 유입시켰다. 이때 Saturator온도는 Cooling Bath를 사용하여 0℃를 유지시켰다. 다른 반응물인 산소가스(Union Carbide Co., 99.999%)는 Molecular seive trap등의 정제과정을 거쳐 수분등의 불순물을 제거한 후 반응기로 유입하였다. Saturator출구에서 반응기 입구까지의 모든

Line들은 Heating band를 이용해 120℃로 일정하게 유지시켰다. 반응물 및 반응생성물은 출구에서 G.C.(Simadzu14B)를 On-line으로 연결하여 분석하였으며, 이때 Column 충전물질로서 Porapak Q를 사용했다. G.C.출구가스는 알칼리용액을 통과시켜 오염물질들을 제거시킨후 후드를 통해 대기중으로 배출시켰다. 또한, 반응전후의 촉매의 결정구조를 관찰하기 위해 XRD(RIGAKU, D/Max-2500)로 분석하였다.

결과 및 토론

CFCs의 산화분해반응에 대한 기초 연구를 위해 우선 비교적 우수한 분해활성을 보인다고 보고된⁵⁾ 여러가지 산촉매에 대해서 산화 분해반응을 수행하였으며, 그 결과를 표1에 나타내었다.

Table 1. Decomposition of CFC-113 at 500℃

| Catalyst | 5min | | 60min | | 120min | |
|------------------------------------|------------|------------------------------|------------|------------------------------|------------|------------------------------|
| | conv. % | CO ₂ select. % | conv. % | CO ₂ select. % | conv. % | CO ₂ select. % |
| α -alumina | 90.46 | 100 | 63.34 | 100 | 51.49 | - |
| γ -alumina | 97.62 | 100 | 76.81 | 11.22 | 61.16 | 7.6 |
| Y-zeolite | 91.74 | 100 | - | - | - | - |
| X-zeolite | 100 | 100 | 3.6 | 100 | - | - |
| ZSM-5 | 100 | 100 | 98.66 | 87.53 | 92.82 | 65.93 |
| TiO ₂ /SiO ₂ | 100 | 100 | 100 | 86.71 | 100 | 79.6 |

모든 촉매들이 반응초기에는 높은 활성을 나타내고 있다. 그러나 반응 2시간 후에는 TiO₂/SiO₂를 제외한 나머지 촉매들은 전화율과 CO₂로의 선택도가 급격하게 감소하였다. 따라서 TiO₂/SiO₂촉매에 대해서 10시간동안 반응을 수행하여 보았으며, 그 결과 반응시간에 따라서 전화율과 CO₂로의 선택도가 점차로 감소하였다. 이러한 현상을 규명하기 위해서 반응전후의 촉매를 XRD로 분석을 하였으며 그결과를 그림1에 나타내었다. 그림1에 나타난 바와 같이 반응전의 XRD pattern은 약한 결정성을 보여주고 있지만, 반응 10시간후의 XRD pattern은 anatase형태의 TiO₂의 pattern을 나타내고 있다. 이 결과를 미루어 볼 때 TiO₂/SiO₂촉매중에서 Si가 반응생성물인 F와 반응해서 없어지므로 반응활성이 떨어지고, CFCs에 대한 분해활성은 Ti와 Si가 적절하게 결합하고 있을때 높게 나타나는 것으로 판단된다. 이는 Imamura등²⁾의 결과와 일치하는 것으로, 그들은 CFCs의 산화분해에 대한 활성이 강산산점(H₀ < -5.6)에서 진행된다고 주장하였다. 따라서 본 연구에서는 이런 결과와 결부시켜 Fluorine에 대한 TiO₂/SiO₂촉매의 내구성을 높이기 위해서 강산인 황산처리를 하여 초강산 촉매를 제조하고 반응실험을 수행하였다.

TiO₂/SiO₂·SO₄²⁻ 촉매는 제조후에 FTIR(Jasco FTIR-5300)로 초강산 촉매임을 확인하였다. TiO₂/SiO₂·SO₄²⁻ 촉매는 Fluorine에 대한 내구성이 강해 TiO₂/SiO₂촉매보다 오랜시간동안 높은 활성과 우수한 선택성을 나타내었다. 이것은 황산이온의 영향으로 Fluorine이 촉매에 대한 강한 흡착력이 저하됨으로서 촉매피독을 방지하는 것으로 판단되는 것으로 전자와 같이 황산이온으로 인해 Ti와 Si가 적절하게 결합하고 있음을 시사하고 있다.

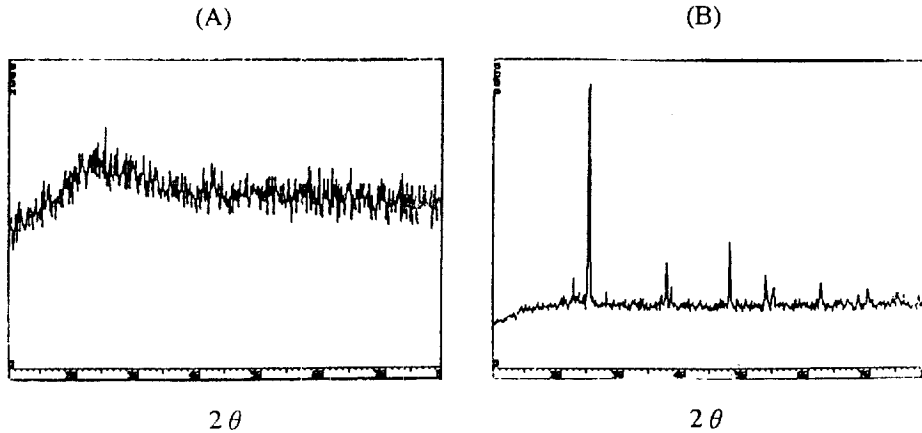


Fig.1. X-ray diffraction patterns of (A) Ti/Si(50/50) before the reaction, (B) Ti/Si(50/50) after the reaction for 10 h (anatase-type TiO₂).

참고문헌

1. Molina, M. J. and Rowland, F. S. : Nature, 249, 810(1974).
2. 안병성, 이상철, 박건유 : 화학공학과 기술, 12, 3, 53-63(1994).
3. Imamura, S., Shiomi, T., Ishida, s. and Utani, K. : Ind. Eng. Chem. 29, 1758(1990).
4. Sohn, J. R., Jang, H. J. : J. of Catalysis, 132, 563-565(1991).
5. Karmaker, S. and Greene, H. L. : J. of Catalysis, 138, 364(1992).