

Freon 22 (CHClF₂)의 열분해 반응 모사

김상채, 김철웅, 이정민
한국화학연구소

Simulation for Pyrolysis of Freon 22 (CHClF₂)

Sang Chai Kim, Chul Ung Kim, Jung Min Lee
Korea Research Institute of Chemical Technology

서론

Freon 22는 주로 냉매로 사용되고 있으며, 그 수요는 해마다 증가되어 왔다. Molina, M.J. 과 Rowland, F.S.[1]가 CF₂Cl₂ 와 CFC₁₃ 가 성층권에서 ozone 층을 파괴하여 환경에 증대한 영향을 미칠것으로 예시한 이래로 꾸준히 ozone 층을 monitoring 한 결과, 그 심각성이 크게 대두되고 있다. 이와 같은 환경문제에 자극받아 세계적으로 CFC의 사용을 규제하고 있으며 상대적으로 ozone 층 파괴에 대한 Freon 22의 영향은 작은 편이나 이 또한 규제의 대상이 되고 있으며 머지 않아 사용금지될 예정이다.

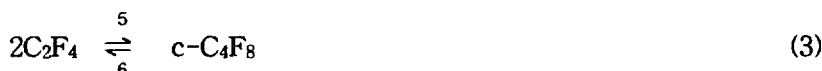
기존의 Freon 22의 생산량을 감안 할때, Freon 22를 냉매로 사용하지 않고 화학제품을 생산하는 원료체재로 변신은 중요한 의미를 갖는다. TFE(tetrafluoroethylene)은 불포화탄화수소를 포함하고 있는 중요한 불소화합물로 특히 Teflon의 중요한 단량체이다. Teflon은 내부식성과 열저항성질이 우수하며 대부분의 화학약품에 강한 특성을 보여주고 있어서 화학, 기계 및 전기분야의 응용산업에 널리 이용되고 있다. TFE의 생산공정에는 여러 원료물질들을 포함한 촉매공정들이 보고되어[2,3,4] 있으나 Freon 22의 열분해가 경제적인 것으로 알려져 있다. 불소수지제품은 고부가가치제품으로서 선진국이 기술이전을 꺼리고 있고 이에 대한 자료는 대부분 특허로 보호되고 있는 실정이다. 따라서 기초원료인 TFE의 제조는 중요하다.

본 연구는 Freon 22의 열분해반응의 기초연구로서 반응을 모사하여 steam의 유무시의 열분해반응을 고찰하고자 한다.

이론

R22 열분해반응의 속도론적 고찰

Broyer 등[5]은 다음과 같은 메카니즘으로 속도식을 고찰하였다.





따라서 위의 메카니즘으로부터 다음과 같은 식을 유도 할 수 있다.

$$\frac{dC_{CHClF_2}}{dt} = k_2 \cdot C_{CF_2} \cdot C_{HCl} - k_1 \cdot C_{CHClF_2}$$

$$\frac{dC_{C_2F_4}}{dt} = k_3 \cdot C_{CF_2}^2 - k_4 C_{C_2F_4} - k_5 \cdot C_{C_2F_4}^2 + k_6 \cdot C_{c-C_4F_8} - k_7 \cdot C_{C_2F_4} \cdot C_{CF_2} + k_8 \cdot C_{C_3F_6} - k_9 \cdot C_{C_2F_4} \cdot C_{HCl} + k_{10} \cdot C_{H(CF_2)_2Cl}$$

$$\frac{dC_{HCl}}{dt} = k_1 \cdot C_{CHClF_2} - k_2 \cdot C_{CF_2} \cdot C_{HCl} - k_9 \cdot C_{C_2F_4} \cdot C_{HCl} + k_{10} \cdot C_{H(CF_2)_2Cl}$$

$$\frac{dC_{c-C_4F_8}}{dt} = k_5 \cdot C_{C_2F_4}^2 - k_6 \cdot C_{c-C_4F_8}$$

$$\frac{dC_{C_3F_6}}{dt} = k_7 \cdot C_{C_2F_4} \cdot C_{CF_2} - k_8 \cdot C_{C_3F_6}$$

$$\frac{dC_{H(CF_2)_2Cl}}{dt} = k_9 \cdot C_{C_2F_4} \cdot C_{HCl} - k_{10} \cdot C_{H(CF_2)_2Cl}$$

$$(6) \frac{dC_{CF_2}}{dt} = k_1 \cdot C_{CHClF_2} - k_2 \cdot C_{CF_2} \cdot C_{HCl} - 2 \cdot k_3 \cdot C_{CF_2}^2 + 2 \cdot k_4 \cdot C_{C_2F_4} - k_7 \cdot C_{C_2F_4} \cdot C_{CF_2} + k_8 \cdot C_{C_3F_6} = 0$$

CF_2 라디칼의 생성이 열분해반응의 주반응으로서 CF_2 라디칼의 생성속도를 정상 상태로 가정하였다.

(6) 식으로부터

$$C_{CF_2} = \frac{-(k_2 \cdot C_{HCl} + k_7 \cdot C_{C_2F_4}) + \sqrt{(k_2 \cdot C_{HCl} + k_7 \cdot C_{C_2F_4})^2 + 8 \cdot k_3 \cdot (k_1 \cdot C_{CHClF_2} + 2 \cdot k_4 \cdot C_{C_2F_4} + k_8 \cdot C_{C_3F_6})}}{4 \cdot k_3}$$

실험

반응기는 보통의 상압유통식 반응기를 사용하였다. Freon 22는 mass flow controller 를 사용하여 일정 유량으로 유지하고 steam 은 micropump를 이용하여 일정량 steam 발생기로 공급하였다. steam 발생기는 800 - 900°C로 유지하였고, Freon 22 는 500°C 로 예열시켜 반응기에 공급하였다. 반응기의 재질은 inconel로서 직경 1cm, 길이 15cm의 일자 형태였다. 반응기 출구에서 생성물은 450°C 이하로 급속 냉각시켜 더이상의 반응이 일어나지 않도록 하였다. 생성가스의 분석은 5% Fluorocol/Carbopak B 컬럼을 장착한 G.C.(HP5890) 로 하였다.

결과 및 고찰

실험결과 주생성물은 C_2F_4 , $c-C_4F_8$, C_3F_6 및 $H(CF_2)_2Cl$ 이었고 고비점 생성물도 생성되었으나 상대적으로 그 양이 작으므로 무시하였다. 따라서 Broyer등[5]

이 제안한 메카니즘으로 Freon 22의 열분해반응을 나타낼수 있다. 또한 Makoto[6]는 steam 첨가에 의한 Freon 22의 열분해반응의 관계식을 다음과같이 나타내었다.

$$\log(k_1/k_{01}) = 0.82 \log \{ (f_{H_2O} + f_{R22})/f_{R22} \}$$

여기서 f는 물분율을, k₀₁는 첨가제가 없을때의 속도상수를 나타내고 있다.

Fig.1은 반응온도 800℃에서 체류시간에 따른 반응물과 생성물분포를 모사한 결과를 보여주고 있다. 체류시간이 증가함에 따라 Freon 22는 감소하고 있으며 HCl, HFP, C₄F₈ 과 FC124a는 꾸준히 증가하고 있다. 그러나 TFE는 체류시간 0.09sec 이상부터 감소하고 있다. 이것은 체류시간의 증가로 인하여 생성물 TFE가 (3), (4) 및 (5)식에 의하여 소멸되어지기 때문으로 여겨진다.

Fig.2는 Fig.1과 동일한 조건하에서 steam과 Freon 22를 3:1의 몰비로 공급했을때의 결과를 나타내고 있다. Fig.1과 동일한 경향을 보여주고 있으나, 전반적으로 반응성이 증가하고 생성물의 생성량이 증가한것을 볼 수 있다. 이것은 반응

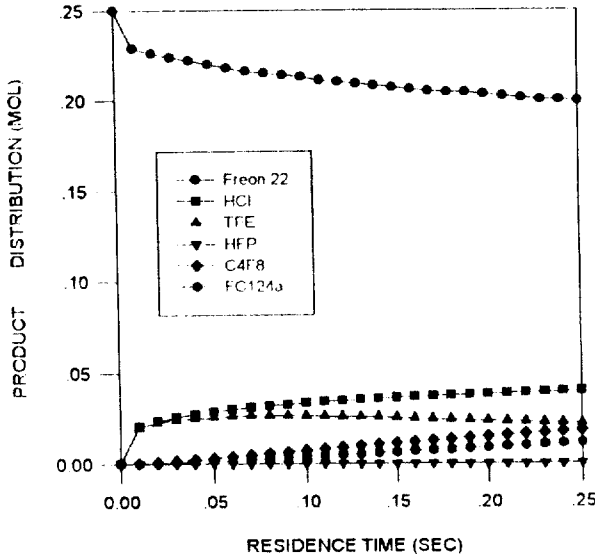


Fig.1. Simulation for pyrolysis of Freon 22.
Reaction Temperature = 800 °C

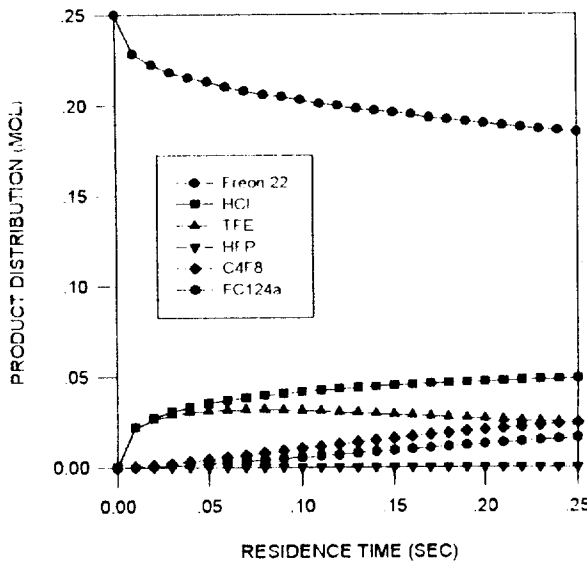


Fig.2. Simulation for pyrolysis of Freon 22.
Reaction Temperature = 800 °C
H₂O/Freon 22 mole ratio = 3.0

(1)에서 steam과 생성된 HCl이 쉽게 친화되어 역반응의 크기가 감소하여 생성물의 생성에 유리한것으로 생각된다.

Fig.3과 4는 반응온도 950℃에서의 결과를 보여주고 있다. 반응온도가 증가하면 Freon 22의 반응성은 증가하나 생성된 TFE의 과잉반응으로 인하여 C₄F₈과 FC124a의 생성량이 현저하게 증가하였다.

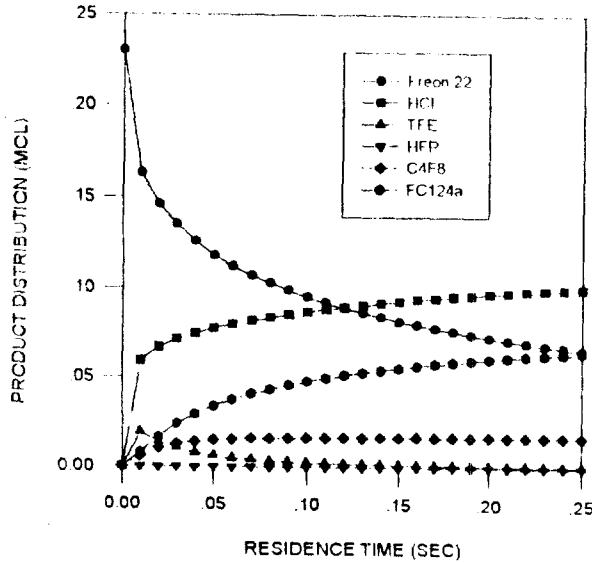


Fig.3. Simulation for pyrolysis of Freon 22.
Reaction Temperature = 950 °C

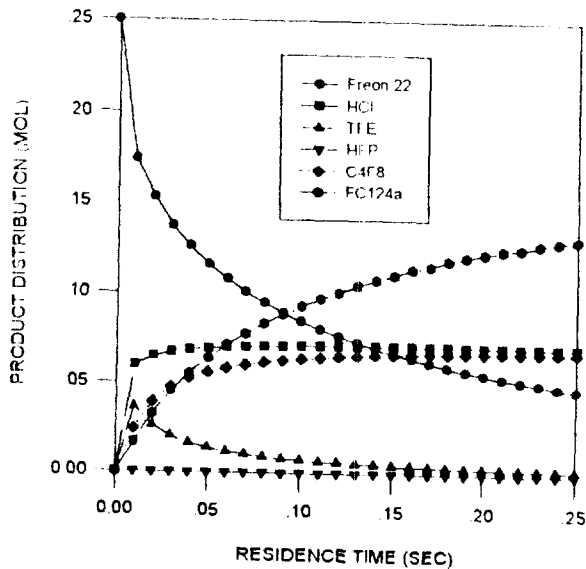


Fig.4. Simulation for pyrolysis of Freon 22.
Reaction Temperature = 950 °C
H₂O/Freon 22 mole ratio = 3.0

참고문헌

1. Molina, M.J.: Nature, 249, 810(1974).
2. Venkateswarla, Y. and Muti, P.S.: Chemical Processing & Engineering, Oct, 25(1970).
3. Norton, F.J.: Refrigerating Engineering, Sept, 33(1957).
4. Chinoy, P.B. and Sunavala, P.D.: Ind.Eng.Chem.Res., 26, 1340(1987).
5. Broyer, E., Bekker, A.Y. and Ritter, A.B.: Ind.Eng.Chem.Res., 27, 208(1988).
6. 久住 眞: 日本化学會誌, 10, 1406(1978).