



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0068590
(43) 공개일자 2018년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/86 (2006.01) B01D 53/70 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/8662 (2013.01)
B01D 53/70 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0170429
(22) 출원일자 2016년12월14일
심사청구일자 2016년12월14일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
김영민
강원도 춘천시 동면 삭주로 231, 101동 1002호(두산위브아파트)
김승도
서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 21동 1006호(서초동, 삼풍아파트)
(74) 대리인
김남혁

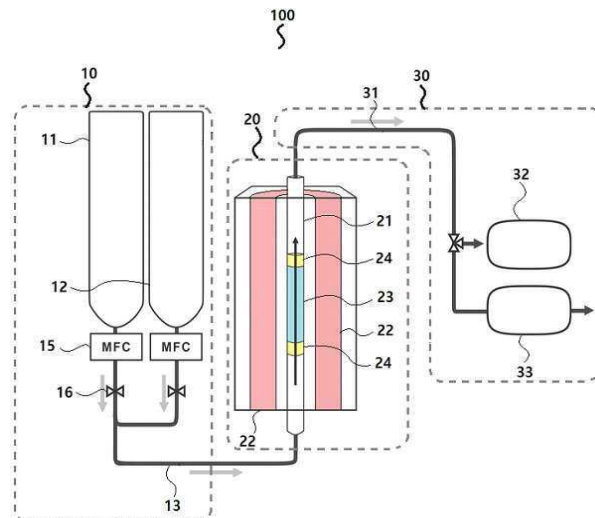
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 HFCs 분해 처리 방법

(57) 요약

본 발명은 비표면적이 200~300 m²/g 이고, 평균포어크기가 3~10 nm이고, 포어부피가 0.8~1.5 cm³/g인 Al₂O₃를 포함하는 분해촉매를 사용하여 HFCs를 촉매열분해시키는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

황병아

서울특별시 서대문구 모래내로 24가길 8, 3층(홍제동)

한태욱

서울특별시 동대문구 장한로12길 40, 101동 404호
(장안동, 우성3차아파트)

이보람

서울특별시 강북구 한천로139가길 25-5, 201호 (수유동, 태극빌라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 16-4-90-92

부처명 환경부

연구관리전문기관 강원녹색환경지원센터

연구사업명 2016년도(17차) 연구과제

연구과제명 냉매용 HFC 처리를 위한 촉매 열분해 원천기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2016.04.01 ~ 2016.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

비표면적이 $200\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 평균포어크기가 $3\sim10\text{ nm}$ 이고, 포어부피가 $0.8\sim1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 인 Al_2O_3 를 포함하는 분해촉매를 사용하여 HFCs를 촉매열분해시키는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 Al_2O_3 가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 인 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 HFCs가 알칸($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)의 수소 일부가 불소로 치환된 할로알칸(Haloalkanes) 화합물인 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 HFCs가 HFC-23, HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, HFC-143a, HFC-227ea, HFC-236fa, HFC-245ca, 또는 상기 성분들을 1종 이상 포함하는 혼합냉매인 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

HFCs를 촉매열분해를 $300\sim650^\circ\text{C}$ 에서 수행하는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

HFCs를 촉매열분해를 $550\sim650^\circ\text{C}$ 에서 수행하는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

촉매 단위 질량당 공간속도(WHSV)가 $500\sim700\text{ mL}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ 되도록 촉매를 컬럼에 충전하여 사용하는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 8

비표면적이 $200\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 평균포어크기가 $3\sim10\text{ nm}$ 이고, 포어부피가 $0.8\sim1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 인 Al_2O_3 를 포함하는 분해촉매를 사용하며, 불활성 가스 분위기에서 수증기를 공급하면서 HFCs를 촉매열분해시키는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 HFCs를 촉매열분해에 있어서 산소를 공급하지 않는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 Al_2O_3 가 $\gamma-Al_2O_3$ 인 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 HFCs가 알칸(C_nH_{2n+2})의 수소 일부가 불소로 치환된 할로알칸(Haloalkanes) 화합물인 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 HFCs가 HFC-23, HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, HFC-143a, HFC-227ea, HFC-236fa, HFC-245ca, 또는 상기 성분들을 1종 이상 포함하는 혼합냉매인 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 13

청구항 8에 있어서,

상기 HFCs와 수증기는 2:3 ~ 2:4의 부피비로 공급하는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 14

청구항 8에 있어서,

촉매 단위 질량당 공간속도(WHSV)가 500~700 mL/g_{cat} · h 되도록 촉매를 컬럼에 충전하여 사용하는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 15

비표면적이 200~300 m²/g 이고, 평균포어크기가 3~10 nm이고, 포어부피가 0.8~1.5 cm³/g인 Al_2O_3 를 포함하는 분해촉매를 사용하며, 불활성 가스 분위기에서 수증기를 공급하면서 550~650℃에서 HFCs를 촉매열분해시키는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

촉매 단위 질량당 공간속도(WHSV)가 500~700 mL/g_{cat} · h 되도록 촉매를 컬럼에 충전하여 사용하는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 Non-CO₂ 온실가스인 HFCs를 분해하여 처리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 염화불화탄소(Chlorofluorocarbons, 이하 CFCs)와 수소염화불화탄소(Hydro-Chlorofluorocarbons, 이하 HCFCs)는 인체에 무해하고 안정한 물질이기 때문에 냉매, 분사제, 발포제 등 여러 분야에서 다양하게 사용되지만, 오존층 파괴의 주범으로 국제협약인 몬트리올 의정서(우리나라 92년 5월에 가입)에 의해 생산과 사용이 규제되었다.

[0003] 상기 CFCs 및 HCFCs의 대체물질로서 수소화불화탄소(Hydrofluorocarbons, HFCs)와 과불화탄소(Perfluorinated compounds, PFCs)가 개발되었다. 그러나 이러한 물질들은 지구온난화지수(Global Warming Potential, GWP)가 각각 CO₂의 1,430, 7,390 배로 높아 기후변화에 대한 영향력은 더욱 큰 것으로 알려져 있다. 이에 우리나라 정부는 냉매용 온실가스를 규제하기 위하여 『전기·전자제품 및 자동차의 자원순환에 관한 법률』 제25조에 “ “ 폐 가스류 처리업자는 기후생태계변화를 유발하는 물질이 포함된 가스를 재활용하거나 안전하게 처리하여야 함 ” ” 을 명시하였다.

[0004] 현재, 국내 HFCs 소비량은 매년 꾸준히 증가하고 있는 추세이다. HFCs 중 전기·전자제품 및 자동차에 사용되는 냉매는 1 kg 이하의 소량으로 존재하며, HFC-134a (1,1,1,2-Tetrafluoroethane, CH₂FCF₃, 이하 HFC-134a)가 가장 많이 사용되고 있다. HFCs는 제품의 사용 후 소량·점 오염원으로 형태로 배출된다. 현재 폐HFCs가 가장 많이 배출되는 폐가전제품 및 폐차의 경우 HFCs를 회수·저장·운반 과정을 거쳐 최종 처리하고 있는 실정이기 때문에 처리를 위한 운송비용이 높다.

[0005] 또한 물리화학적으로 안정된 HFCs의 분해를 위해서는 높은 에너지(온도)가 필요하며, 동시에 처리과정에서 발생되는 HF로 인한 장치의 부식 등의 문제로 HFCs 처리공정 운영에 어려움을 겪고 있다.

[0006] 따라서 현장적용성과 처리효율이 높은 HFCs 처리 공정 기술개발이 시급한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2002-0000152호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은, 종래기술의 상기와 같은 단점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 처리효율과 현장적용성이 우수한 Non-CO₂ 온실가스인 HFCs의 분해 처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0010] 비표면적이 200~300 m²/g 이고, 평균포어크기가 3~10 nm이고, 포어부피가 0.8~1.5 cm³/g인 Al₂O₃를 포함하는 분해촉매를 사용하여 HFCs를 촉매열분해시키는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은

[0012] 비표면적이 200~300 m²/g 이고, 평균포어크기가 3~10 nm이고, 포어부피가 0.8~1.5 cm³/g인 Al₂O₃를 포함하는 분해촉매를 사용하며, 불활성 가스 분위기에서 수증기를 공급하면서 HFCs를 촉매열분해시키는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은

[0014] 비표면적이 200~300 m²/g 이고, 평균포어크기가 3~10 nm이고, 포어부피가 0.8~1.5 cm³/g인 Al₂O₃를 포함하는 분해촉매를 사용하며, 불활성 가스 분위기에서 수증기를 공급하면서 550~650℃에서 HFCs를 촉매열분해시키는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 HFCs 분해 처리 방법은 우수한 분해촉매와 상기 분해촉매에 따르는 효과적인 반응 조건을 채용함으로써 우수한 HFCs의 분해효율을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 HFCs 분해 처리 방법은 현장적용이 가능한 소형 분해 처리 장치에 적용하는 것이 가능하

므로 Non-CO₂ 온실가스인 HFCs를 효과적으로 처리하는 것을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0017]

도 1 및 도 2는 본 발명의 HFCs 분해 처리 방법에 사용되는 HFCs 열촉매분해장치의 일예를 모식적으로 도시한 도면이다.

도 3은 300~600℃에서 HFC-134a의 열분해 또는 촉매열분해 반응에 따른 HFC-134a의 분해율을 나타낸 그래프이다.

도 4는 각 온도에서 HFC-134a 분해 반응을 수행한 후 얻어진 촉매들의 XRD 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 HFC-134a가 분해되면서 가스부산물로 배출되는 CO₂, 트리플루오로에틸렌(C₂HF₃)의 각 촉매별, 반응 온도 별 피크 면적을 나타낸 그래프이다.

도 6은 g-Al₂O₃-B 촉매를 이용하여 반응 온도에 따른 HFC-134a 연속촉매열분해 반응 효율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 7은 반응 온도에 따른 HFC-134a 연속촉매열분해 반응에서 반응 시간이 경과함에 따라 형성되는 트리플루오로에틸렌 및 CO₂의 변화 양상을 나타낸 그래프이다.

도 8은 HFC-134a를 g-Al₂O₃-B 촉매와 24시간 반응시킨 후 촉매의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 HFC-134a 주입 농도에 따른 분해율을 나타내 그래프이다.

도 10은 주입가스의 조성에 따른 반응기의 부식상태를 나타내는 사진이다.

도 11은 수증기 공급에 의한 가수분해 반응 시간에 따른 HFC-134a의 분해율을 나타낸 그래프이다.

도 12는 수증기 공급에 의한 24시간 가수분해반응 후 회수한 촉매의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 13은 g-Al₂O₃상에서 촉매 단위 질량당 공간속도(WHSV)에 의한 HFC-134a 분해율 변화를 나타낸 그래프이다.

도 14는 수증기 공급에 의한 촉매열분해 및 가수분해 반응 전 · 후의 비표면 및 구조변화를 촬영한 SEM이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018]

본 발명은 비표면적이 200~300 m²/g 이고, 평균포어크기가 3~10 nm이고, 포어부피가 0.8~1.5 cm³/g인 Al₂O₃를 포함하는 분해촉매를 사용하여 HFCs를 촉매열분해시키는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법에 관한 것이다.

[0019]

상기 분해촉매는 비표면적과 기공부피가 크고 평균포어크기가 작을수록 우수한 분해효과를 제공한다. 그러므로 상기에 기재한 범위 내에서 우수한 HFCs의 분해효과를 제공한다. 상기 Al₂O₃는 γ-Al₂O₃일 수 있다.

[0020]

상기 HFCs는 알칸(CnH_{2n+2})의 수소 일부가 불소로 치환된 할로알칸(Haloalkanes) 화합물을 의미하며, 구체적으로 HFCs가 HFC-23, HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, HFC-143a, HFC-227ea, HFC-236fa, HFC-245ca, 또는 상기 성분들을 1종 이상 포함하는 혼합냉매일 수 있다.

[0021]

HFCs는 다음과 같은 물리, 화학적인 특성을 갖는다

표 1

[0022]

성 분	화학식	분자량 (g/mol)	융점 (°C)	비점 (°C)	증기압 (Bar at 20)	자연 소멸시간 (Years)	온난화지수 (100년 기준)
HFC-23	CHF ₃	70	-155	-82.2	41.6	270	11,700
HFC-32	CH ₂ F ₂	52	-136	-52	13.8	5.6	650
HFC-125	C ₂ HF ₅	120	-103	-48.5	12.1	32.6	2,800

HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	102	-101	-26	5.7	14.6	1,300
HFC-152a	C ₂ H ₄ F ₂	67	-117	-25	5.1	1.5	140
HFC-143a	C ₂ H ₃ F ₃	84	-111	-47.6	11.1	48.3	3,800
HFC-227ea	C ₃ HF ₇	170	-131	-16.4	4	36.5	2,900
HFC-236fa	C ₃ H ₂ F ₆	151	-94.2	-1.1	2.5(25)	209	6,300
HFC-245ca	C ₃ H ₃ F ₅	134	-73.4	25		6.6	560

[0023] 또한, HFCs 혼합냉매의 예로는 하기 표 4에 기재된 것을 들 수 있다.

표 2

종류	구성비	구성비율(%)
R-401A	HCFC-22/HFC-152a/HCFC-124	53.0/13./34.0
R-401B	HCFC-22/HFC-152a/HCFC-124	61.0/11.0/20.0
R-401C	HCFC-22/HFC-152a/HCFC-124	33.0/15.0/52.0
R-402A	HFC-135/HC-290/HCFC-22	60.0/2.0/38.0
R-402B	HFC-135/HC-290/HCFC-22	38.0/2.0/60.0
R-404A	HFC-125/HFC-143a/HFC-134a	44.0/52.0/4.0
R-407A	HFC-32/HFC-125/HFC-134a	20.0/40.0/40.0
R-407B	HFC-32/HFC-125/HFC-134a	10.0/70.0/20.0
R-407C	HFC-32/HFC-125/HFC-134a	23.0/25.0/52.0
R-407D	HFC-32/HFC-125/HFC-134a	15.0/15.0/70.0
R-407E	HFC-32/HFC-125/HFC-134a	25.0/15.0/60.0
R-408A	HFC-125/HFC-143a/HCFC-22	7.0/46.0/47.0
R-410A	HFC-32/HFC-125	50.0/50.0
R-410B	HFC-32/HFC-125	45.0/55.0
R-411A	HC-1270/HCC-22/HFC-152a	1.5/87.5/11.0
R-411B	HC-1270/HCC-22/HFC-152a	3.0/94.0/3.0
R-411C	HC-1270/HCC-22/HFC-152a	3.0/95.5/1.5
R-413A	PFC-218/HFC-134a/HC-600a	9.0/88.0/3.0
R-416A	HFC-134a/HCFC-124/HC-600	59.0/39.5/1.5
R-417A	HFC-125/HFC-134a/HC-600	46.6/50.0/3.4
R-418A	HC-290/HCFC-22/HFC-152a	1.5/96.0/2.5
R-419A	HFC-125/HFC-134a/HFC-1170	77.0/19.0/4.0
R-420A	HFC-134a/HCFC-142b	88.0/12.0
R-421A	HFC-134a/HCFC-134a	58.0/42.0
R-421B	HFC-134a/HCFC-134a	85.0/15.0
R-422A	HFC-125/HFC-134a/HC-600a	05.1/11.5/3.4
R-422B	HFC-125/HFC-134a/HC-600a	55.0/42.0/3.0
R-422C	HFC-125/HFC-134a/HC-600a	82.0/15.0/3.0
R-500	CFC-12/HFC-152a	73.8/26.2
R-503	HFC-23/CFC-113	40.1/59.9
R-504	HFC-32/CFC-115	48.2/51.8
R-507A	HFC-125/HFC-143a	50.0/50.0
R-508A	HFC-23/PFC-116	39.0/61.0
R-508B	HFC-23/PFC-116	46.0/54.0

[0024]

[0025] 본 발명에서 HFCs의 촉매열분해는 300~650℃에서 수행하는 것이 바람직하며, 550~650℃에서 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 550~650℃에서 분해를 실시하는 경우 HFCs의 100 % 분해지속시간이 현저하게 길어지게 하는 효과를 얻을 수 있다.

[0026] 본 발명에서 HFCs의 촉매열분해는 촉매 단위 질량당 공간속도(WHSV)가 500~700 mL/g_{cat} · h 되도록 촉매를 컬럼에

충진하여 사용하는 것이 바람직하다. 왜냐하면, 촉매를 많이 사용할수록 HFCs의 분해효율이 상승하기 때문이다.

- [0027] 본 발명은 또한, 비표면적이 $200\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 평균포어크기가 $3\sim10\text{ nm}$ 이고, 포어부피가 $0.8\sim1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 인 Al_2O_3 를 포함하는 분해촉매를 사용하며, 불활성 가스 분위기에서 수증기를 공급하면서 HFCs를 촉매열분해시키는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법을 제공한다.
- [0028] 상기 분해촉매는 비표면적과 기공부피가 크고 평균포어크기가 작을수록 우수한 분해효과를 제공한다. 그러므로 상기에 기재한 범위 내에서 우수한 HFCs의 분해효과를 제공한다. 상기 Al_2O_3 는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 일 수 있다.
- [0029] 상기 HFCs는 알칸(CnH_{2n+2})의 수소 일부가 불소로 치환된 할로알칸(Haloalkanes) 화합물을 의미하며, 구체적으로 HFCs가 HFC-23, HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, HFC-143a, HFC-227ea, HFC-236fa, HFC-245ca, 또는 상기 성분들을 1종 이상 포함하는 혼합냉매일 수 있다.
- [0030] 상기 HFCs의 물리적 화학적 특성과 HFCs 혼합냉매의 예로는 상기 표 1 및 표 2의 내용을 참고할 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 HFCs의 촉매열분해는 산소를 공급하지 않은 상태에서 수행하는 것이 바람직하다. 산소를 공급할 경우, 산소 첨가 시 반응가스의 유량이 일정하게 유지되지 않으며, 반응 후 sampling bag에 20분간 포집된 가스의 양 또한 촉매열분해 조건과 비교하여 현저히 감소하는 양상을 나타내며 특히, 반응기 내부의 부식으로 인해 상당히 많은 양의 고체 부산물이 형성되는 문제가 발생하므로 바람직하지 않다.
- [0032] 상기 HFCs와 수증기는 $2:3 \sim 2:4$ 의 부피비로 공급하는 것이 HFCs의 분해효율 면에서 바람직하다.
- [0033] 본 발명에서 HFCs의 촉매열분해는 $300\sim650^\circ\text{C}$ 에서 수행하는 것이 바람직하며, $550\sim650^\circ\text{C}$ 에서 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 $550\sim650^\circ\text{C}$ 에서 분해를 실시하는 경우 HFCs의 100 % 분해지속시간이 현저하게 길어지게 하는 효과를 얻을 수 있다.
- [0034] 본 발명은 또한, 비표면적이 $200\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 평균포어크기가 $3\sim10\text{ nm}$ 이고, 포어부피가 $0.8\sim1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 인 Al_2O_3 를 포함하는 분해촉매를 사용하며, 불활성 가스 분위기에서 수증기를 공급하면서 $550\sim650^\circ\text{C}$ 에서 HFCs를 촉매열분해시키는 것을 특징으로 하는 HFCs 분해 처리 방법을 제공한다.
- [0035] 상기에서 분해촉매, 수증기 관련 내용은 위에서 기술된 내용과 동일하다.
- [0036] 상기에서 HFCs의 촉매열분해는 촉매 단위 질량당 공간속도(WHSV)가 $500\sim700\text{ mL/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ 되도록 촉매를 컬럼에 충전하여 사용하는 것이 바람직하다. 왜냐하면, 촉매를 많이 사용할수록 HFCs의 분해효율이 상승하기 때문이다.
- [0037] 본 발명의 HFCs 분해 처리 방법은 처리 방법이 단순하여 그 방법을 구현할 수 있는 처리 장치도 소형화하기에 적합하다. 또한, 분해 처리 효율이 우수하여 소형화된 장치에서도 우수한 분해 효율을 제공할 수 있다.
- [0038] 그러므로, 본 발명의 HFCs 분해 처리 방법은 현장적용이 가능한 소형 촉매열분해 장치를 제공하는 것을 가능하게 하며, 그로 인하여 Non- CO_2 온실가스인 HFCs를 효과적으로 감축하는데 기여할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 HFCs 분해 처리 방법은 구체적으로 도 1에 도시된 것과 같은 분해장치에 의해 수행될 수 있다.
- [0040] 즉, 본 발명에 사용되는 HFCs 분해 처리 장치(100)는 반응가스 공급부(10), 반응부(20), 및 분해가스 배출부(30)를 포함하며,
- [0041] 상기 반응가스 공급부(10)는 HFCs 공급부(11); 불활성 가스 공급부(12); 및 반응가스 공급부(10)와 반응부(20)를 연결하며 반응부에 반응가스를 주입하는 반응가스 주입관(13)을 포함하여 구성되며,
- [0042] 상기 반응부(20)는 촉매충진컬럼(21) 및 상기 촉매충진컬럼을 둘러싸는 히터(22)를 포함하여 구성되며,
- [0043] 상기 분해가스 배출부(30)는 분해가스 배출관(31)을 포함하여 구성되며,
- [0044] 상기 촉매충진컬럼(21)의 일단부에는 상기 반응가스 주입관(13)이 연결되며 타단부에는 상기 분해가스 배출관(31)이 연결되며,
- [0045] 상기 촉매충진컬럼(21)에는 비표면적이 $200\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 포어 사이즈가 $3\sim10\text{ nm}$ 이고, 포어부피가 $0.8\sim1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 인 Al_2O_3 를 포함하는 분해촉매가 충전될 수 있다.

- [0046] 상기 반응가스 공급부(10)에는 각각의 반응가스의 유량을 조절하는 유량조절장치(15)가 더 설치될 수 있다.
- [0047] 상기 분해가스 배출부(30)는 분해가스 배출관(31)에 연결된 분해가스 포집부(32) 및 분해가스 중화부(33)를 더 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 분해가스 포집부(32)는 분해된 가스를 포집하여 분석할 수 있도록, 예를 들어, 가스포집백(Gas sampling bag)을 이용하여 포집하고, 가스크로마토그래피/질량분석기 (GC/MS, 7890A/5975C inert, Agilent Technologies) 등을 이용하여 분해 가스를 분석하도록 설치된다.
- [0049] 상기 중화부(33)는 배출가스를 산성 중화트랩을 이용하여 산성물질(HF)을 중화시킨 후 Fume Hood를 통해 배출하는 기능을 수행한다. 중화트랩은 예를 들어 NaOH 용액으로 구성될 수 있다.
- [0050] 상기 반응부(20)에서 히터(22)는 특별히 한정되지 않으며, 이 분야에 공지된 것이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기로 방식의 원형 히터가 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 촉매충진컬럼(21)은 금속 관형 컬럼의 양단에 글래스 울(24, glass wool)을 채우고, 상기 글래스 울 사이에 분해촉매(23)를 충전한 형태로 구성될 수 있다.
- [0052] 상기 촉매충진컬럼으로 사용되는 금속 관형 컬럼으로는, 예를 들어, 직경 1/2 인치, 길이 75 cm의 SUS관이 사용될 수 있으며, 내부식성과 고온적용 가능성을 고려하여 SUS-316L가 사용될 수도 있다.
- [0053] 상기 촉매충진컬럼(21)은 하단부에 반응가스 주입관(13)이 연결되며, 상단부에 분해가스 배출관(31)이 연결되는 형태로 구성될 수 있다.
- [0054] 상기 반응가스 공급부(10)는, 도 2에 도시된 바와 같이, 수증기 공급부(14)를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 촉매충진컬럼에 HFCs와 함께 질소가스 및 수증기를 공급하면서 HFCs를 분해할 수 있다.
- [0055] 상기 수증기 공급부(14)는 예를 들어, 실린지펌프(Syringe Pump, kdScientific Co.)를 사용하여 수증기를 반응기에 공급할 수 있다.
- [0056] 본 발명에 사용되는 HFCs 분해 처리 장치는 상기에 예시한 장치에 한정되지 않으며, 이 분야에 공지된 HFCs 분해 처리 장치가 제한 없이 사용될 수 있다. 그러므로 상기에서 예시된 HFCs 분해 처리 장치의 구조에서 기술되지 않은 구성요소들에 대해서는 이 분야의 공지의 구성요소들이 제한 없이 채용될 수 있다.
- [0057] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0058] **실시예 1: 촉매의 물리적 특성 평가**

[0059] Na_2CO_3 , CaO , CaCO_3 , $\text{g-Al}_2\text{O}_3\text{-A}$, 및 $\text{g-Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ 를 촉매로 선정하여 HFC-134a(Pure Mann 사 제조) 분해율을 비교하였다. 선정된 촉매의 비표면적, 기공크기 및 기공부피를 측정하기 위해서 BET 측정기(3Flex, Micromeritics Instrument Co.)를 이용하였으며 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다. 실제 반응 실험에서 일관성과 안정성 확보를 위해 사용된 모든 촉매들은 체거름을 통해 입자크기가 1.7 mm 이하인 촉매만을 분리선별하여 사용하였으며, 실험 전 750℃에서 3시간 동안 소성하고 105℃에서 4시간 동안 건조 과정을 거친 후에 데시케이터에 보관하였다.

표 3

촉매	Specific surface area(m^2/g)	Pore size(nm)	Pore volume(cm^3/g)
Na_2CO_3	N.D.	N.D.	N.D.
CaO	5.4	20	0.035
CaCO_3	2.6	37	0.021
$\text{g-Al}_2\text{O}_3\text{-A}$	154.5	13	0.554
$\text{g-Al}_2\text{O}_3\text{-B}$	255.0	5	1.14
N.D. : Not Detectable			

[0061] 또한 HFC-134a 분해 반응 전후 촉매의 결정상태 확인을 위해 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD,

Ultima IV)를 이용하였다. 이때, X-선 회절 분석기의 운영에 필요한 전류와 전압은 40 mA, 40 kV로 설정하였으며 XRD 측정속도는 4 degree^o/min으로 5~80^o(2-Theta)범위에서 측정하였다. 반응 전후의 비표면적 및 표면상태의 변화를 관찰하기 위해 반응 후 회수된 촉매에 대해서는 추가적인 BET 및 전자주사현미경(Scanning electron microscope, SEM) 분석을 실시하였다.

[0062] 실시예 2: HFC-134a 분해 반응 시스템 구성

[0063] HFC-134a 분해를 위해 자체 제작한 관형흐름반응기(Plug flow reactor)를 사용하였으며 시스템의 개략도는 도 2에 도시되었다. 반응시스템은 크게 반응가스 공급부(10), 반응부(20), 및 분해가스 배출부(30)를 포함하며, 상기 반응가스 공급부(10)는 HFCs 공급부(11); 불활성 가스 공급부(12); 수증기 공급부(14) 및 반응가스 공급부(10)와 반응부(20)를 연결하며 반응부에 반응가스를 주입하는 반응가스 주입관(13)을 포함하여 구성되며, 상기 반응부(20)는 촉매충진컬럼(21) 및 상기 촉매충진컬럼을 둘러싸는 히터(22)를 포함하여 구성되며, 상기 분해가스 배출부(30)는 분해가스 배출관(31)을 포함하여 구성되며, 상기 촉매충진컬럼(21)의 일단부에는 상기 반응가스 주입관(13)이 연결되며 타단부에는 상기 분해가스 배출관(31)이 연결되도록 구성하고, 상기 반응가스 공급부(10)에는 각각의 반응가스의 유량을 조절하는 유량조절장치(15)가 구비되고, 상기 분해가스 배출부(30)는 분해가스 배출관(31)에 연결된 분해가스 포집부(32) 및 분해가스 중화부(33)가 더 설치되도록 구성하였다.

[0064] 상기 분해가스 중화부는 중화트랩(NaOH solution, 0.2N, 200 mL)으로 구성하였다. 반응가스의 공급압력은 모두 가스용기에 연결된 압력조절장치(Regulator)를 통해 345 kPa로 고정하였으며, 반응기로 유입되는 공급유량은 유량조절장치(Mass, flow controller, MFC)를 통해 반응조건에 맞게 반응기로 공급되었다. 수증기는 실린지펌프(Syringe Pump, kdScientific Co.)를 사용하여 반응기에 공급하였고 모든 반응에 있어 반응기로의 전체 가스 공급유량은 50 mL/min으로 고정하였다.

[0065] 반응기는 촉매를 충전할 수 있도록 직경 1/2 인치, 길이 75 cm의 SUS관을 사용하였으며, 내부식성과 고온적용가능성을 고려하여 SUS-316L 재질을 이용하였다. 반응기에 가해지는 열은 외부를 감싸는 전기로 방식의 원형 히터를 사용하였으며, 반응기 온도 측정을 위해 K-type 온도계를 사용하였다. 또한 반응가스와 촉매와의 원활한 접촉을 위해 반응기는 수직으로 배치하고 반응가스가 아래에서 위로 흐르게 하였다.

[0066] 또한 반응기 내부의 촉매가 반응 도중 외부로 이탈되는 것을 방지하기 위해 촉매 위/아래에 유리섬유(Glass wool)를 사용하여 촉매 위치를 고정하였다. 반응 후 배출가스(HFC-134a 또는 생성가스)는 20분 동안 가스포집백(Gas sampling bag)을 이용하여 포집하고, 가스크로마토그래피/질량분석기(GC/MS, 7890A/5975C inert, Agilent Technologies)를 이용하여 분석하였다. 포집시간을 제외한 나머지 공정운영에서 발생하는 배출가스는 산성 중화트랩을 이용하여 산성물질(HF)을 중화시킨 후 Fume Hood를 통해 배출하였다.

[0067] 본 실험에 사용된 GC/MS 장치와 분석 조건은 하기 표 4에 각각 나타내었다. GC/MS 분석 결과 얻어진 크로마토그램상의 각 MS 피크는 NIST 8th library (National Institute of Standards and Technology, USA)상의 질량 스펙트럼과 비교하여 정성 분석을 진행하였고, 각 MS 피크를 적분하여 얻어진 면적을 비교함으로써 각 반응조건에 따른 가스 부산물의 생성량 및 HFC-134a 분해율을 산정하였다.

표 4

[0068]

GC (Agilent 7890A)	
Inlet	250
Column	GS-GASPRO (60 m x 0.32 mm i.d.)
Total flow	Helium 2 mL/min
Oven	50 20 /min 260 (5 min)
Injection amount	100
MS transfer line	280
MS (Agilent 5975C inert)	
Ion source	230
Quadrupole	150
Ionization current	70 eV
Scan range	10~800 amu
Scan speed	3.64 scans/sec

[0069] 실시예 3: 반응을 통한 촉매 성능 평가

[0070] 우수한 촉매를 찾기 위해 대상 촉매 10g $\pm$ 0.02 g를 반응기 내부에 장착시키고, 반응 전 시스템 내에 남아 있는 산소 및 불순물을 제거하기 위해 N₂ (40 mL/min)로 10분간 purging한 후 반응기의 온도를 설정온도까지 예열하였다. 설정온도(300, 400, 500, 600℃)까지 반응기의 온도가 올라가고 안정화가 되면 HFC-134a 가스 주입 밸브를 열어 일정한 부피유량(10 mL/min)으로 반응기에 공급하였다. 반응이 시작하는 동시에 최종 가스 배출부에 가스포집백을 장착하여 20분간 생성가스를 포집하고 GC/MS 분석을 수행하였다. 이를 통해 각 반응조건에 따른 가스부산물의 생성량 및 HFC-134a의 분해율을 산정하였다.

[0071] 도 3은 300~600℃에서 HFC-134a의 열분해 또는 촉매열분해 반응에 따른 HFC-134a의 분해율을 나타낸 것이다. HFC-134a 분해율은 하기 수학적 식 1에 의해서 산정되었다.

[0072] [수학적 식 1]

$$[0073] \text{Decomposition efficiency of HFC-134a(\%)} = \frac{\text{Area}_{IN} - \text{Area}_{OUT}}{\text{Area}_{IN}} \times 100$$

[0074] AreaIN = 반응 전 HFC-134a MS 피크면적

[0075] AreaOUT = 반응 후 HFC-134a MS 피크면적

[0076] 도 3로부터 무촉매의 열분해 결과를 보면 본 발명에서 적용된 300~600℃의 온도범위에서는 HFC-134a가 분해되지 않고 거의 전량 배출되는 것을 확인할 수 있다. 이는 HFC-134a의 높은 열안정도에 기인한 것으로 설명될 수 있다.

[0077] 5가지 촉매(Na₂CO₃, CaO, CaCO₃, g-Al₂O₃-A, g-Al₂O₃-B) 상에서 HFC-134a를 분해할 경우에는 반응 온도 및 적용 촉매에 따라 분해 효율이 상이함을 알 수 있다. 촉매의 기공이 없어 비표면적이 측정되지 않는 Na₂CO₃의 경우에도 HFC-134a는 분해되었고 그 분해 효율은 온도 증가에 따라 증가되기 시작하였지만 600℃에서도 HFC-134a의 분해율은 40.4% 정도에 그쳤다.

[0078] 반면, Na₂CO₃를 제외한 다른 촉매들은 더 높은 분해 효율을 나타내었고 비표면적이 큰 g-Al₂O₃ 촉매들(BET: 154.5~255.0 m²/g)이 상대적으로 비표면적이 작은 CaO (BET: 5.4 m²/g)나 CaCO₃ (BET: 2.6 m²/g)보다 높은 HFC-134a 분해 효율을 나타내었다. 특히, 비표면적이 가장 큰 g-Al₂O₃-B 촉매의 경우 400℃에서도 110%의 HFC-134a가 분해되는 성능을 나타내었다.

[0079] 본 발명의 300℃ 촉매 열분해 결과를 보면 대상 촉매의 비표면적과 기공부피가 크고 기공크기가 작을수록 HFC-134a 분해 효율이 높음을 알 수 있다(표 3). 그러나 400, 500℃에서 비표면적이 높은 CaO가 CaCO₃ 보다 HFC-134a 분해 효율이 낮음을 확인할 수 있다. 이는 해당 반응온도에서 CaO의 상 구조가 변화되어 촉매의 활성이 저하된 것으로 여겨진다.

[0080] 도 4는 각 온도에서 HFC-134a 분해 반응을 수행한 후 얻어진 촉매들의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. CaO의 XRD 양상을 보면 CaO로부터 CaF₂로의 상변화가 400℃에서도 확연하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그러나 CaCO₃의 경우에는 상변화가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. CaO 촉매의 상변화는 HFC-134a의 dehydrofluorination에 의해 형성된 HF와 대상촉매와의 반응에 기인한 것으로 판단된다. 반면 높은 반응온도(500, 600℃)에서 HFC-134a의 분해반응을 진행한 후 얻어진 CaO의 XRD 결과를 보면 400℃와 달리 CaF₂와 함께 CaO의 구조가 함께 존재하는 것을 확인할 수 있다. 높은 온도에서 HFC-134a의 분해 효율이 더 높으나 CaF₂의 형성이 400℃ 반응 후 얻은 촉매보다 적은 것은 CaO 촉매상에서 HFC-134a의 분해 반응 기작이 온도에 따라 서로 다를 수 있음을 의미한다고 할 수 있다.

[0081] 비록 CaO에서 CaF₂로의 촉매 구조 변화는 400℃에서 주로 관찰되고 그 이상의 온도에서는 점차 나타나지 않았지만 CaO의 전반적인 XRD Peak 감도는 온도 증가에 따라 감소하는 것으로 보아 HFC-134a의 분해 반응이 진행되고 고온에서의 그 효율이 증가하면서 점차적인 CaO 촉매의 구조 변화가 나타나는 것을 의미한다고 할 수 있다.

[0082] g-Al₂O₃ (도 4)의 경우 반응 온도가 증가함에 따라 반응 효율이 증가하면서 XRD pattern도 점차적으로 Al₂O₃에서 AlF₃로 변화하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 변화 양상은 g-Al₂O₃-A는 500℃부터, g-Al₂O₃-B 경우 400℃부터

AlF₃으로 상변화가 이루어짐을 확인하였다. 또한 AlF₃로의 상변화가 관찰된 온도는 HFC-134a의 100% 분해 온도구간과 일치됨을 알 수 있다(도 3). 이러한 AlF₃로의 상변화는 HFC-134a와 촉매(g-Al₂O₃)사이의 기체-고체 직접반응에 기인한 것으로 판단된다.

[0083] 본 실험에서 적용된 g-Al₂O₃ 촉매 두 종의 HFC-134a 분해성능과 XRD 양상을 보면 더 넓은 비표면적을 가지고 있는 g-Al₂O₃B가 g-Al₂O₃-A보다 더 좋은 HFC-134a 분해 성능을 보이고 g-Al₂O₃의 구조가 AlF₃의 형태 변화는 비표면적이 더 높은 g-Al₂O₃-B가 덜 진행되는 것으로 보아 g-Al₂O₃ 촉매 성능과 비표면적과의 관계는 기체-고체 반응에서 불소 원자를 받아드릴 수 있는 g-Al₂O₃의 비표면적에 좌우되는 것을 입증하는 것이라고 할 수 있다.

[0084] 본 발명에서 HFC-134a가 분해되면서 가스부산물로 CO₂, trifluoroethylene (C₂HF₃)가 검출되었으며, 각 촉매별, 반응 온도별 화합물의 피크 면적은 도 5에 나타내었다.

[0085] CaO와 CaCO₃의 경우 400℃에서 가장 많은 양의 trifluoroethylene이 형성됨을 확인하였다.

[0086] 반면 g-Al₂O₃-B의 경우 300℃에서 g-Al₂O₃-A의 경우 400℃에서 trifluoroethylene의 생성량이 가장 높았으나, 그 양이 상대적으로 적고 500℃이상의 반응온도에서는 검출되지 않았다. 촉매별 CO₂ 배출량(도 5)은 반응온도와 비례하여 증가하였다. 본 실험에서는 반응 가스 중에 산소를 보조가스로 주입하지 않았기 때문에 본 결과에서 얻어진 CO₂는 g-Al₂O₃가 AlF₃로 전환되는 과정에서 형성되는 것으로 판단될 수 있다.

[0087] 실시예 4: HFC-134a 연속 분해 반응에 따르는 분해 성능 평가

[0088] 상기에서 선정된 g-Al₂O₃-B 촉매를 사용하여 24시간 연속 분해 반응을 수행하였으며, 이를 통해 HFC-134a 분해 반응 최적 조건을 도출하였다. 이를 위해 반응 온도, 반응물(HFC-134a) 농도, 공간속도(촉매량) 변화, 산소 및 수증기 추가 주입에 따른 HFC-134a의 분해반응 및 효과를 비교분석하였다. 이때 적용된 실험 조건은 아래 표 5와 같으며, 각 단계에서 얻어진 최적 조건을 다음 단계에 적용하는 방식으로 최적 조건을 도출하였다. 각 조건에 따른 연속 반응 동안에 발생하는 배출가스는 2시간 간격으로 20분간 가스포집백을 이용하여 포집하고 GC/MS 분석을 통해 HFC-134a 분해 성능 평가를 진행하였다.

표 5

단계	단계별 평가요소	평가 조건
1	온도에 따른 촉매효율 평가	- 400, 500, 600 에 따른 HFC-134a 분해 성능 평가
2	반응물 농도에 따른 성능 평가	- HFC-134a 농도: 5, 10, 20% (유량: 2.5, 5, 10 mL/min)
3	산소 추가 주입에 따른 성능 평가	- HFC-134a의 유량은 10 mL/min으로 고정 - HFC-134a: 질소:산소 부피비 = 20:50:30
4	수증기 추가 주입에 따른 성능 평가	- HFC-134a의 유량은 10 mL/min으로 고정 - 실린지 펌프를 이용하여 0.2 mL/h 주입 - HFC-134a: 질소:수증기 부피비 = 20:50:30
5	공간속도(촉매량) 변화에 따른 성능 평가	- HFC-134a의 유량은 10 mL/min으로 고정 - 촉매량 변화 5, 10, 15 g

[0090] 실시예 5: HFC-134a 분해를 위한 최적 조건 도출

[0091] 5-1: 반응 온도별 HFC-134a 연속촉매열분해 반응 효율 비교

[0092] 도 6은 앞선 실험을 통해 선정된 g-Al₂O₃-B 촉매를 이용하여 반응 온도에 따른 HFC-134a 연속촉매열분해 반응 효율을 측정하여 나타낸 것이다. 촉매열분해 결과 모든 반응온도에서 초기 분해율은 100%로 나타났으나, 반응 시간이 경과함에 따라 HFC-134a의 분해율이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0093] 특히 반응온도가 낮을수록 빠른 시간 안에 HFC-134a의 분해율 감소가 나타나고, 반응 온도가 높을수록 HFC-134a의 분해율이 오랜 시간동안 유지됨을 알 수 있었다. 반응 초반 HFC-134a의 분해율이 급격하게 감소하는 400℃와 점차적으로 감소하는 500℃의 양상과는 달리 600℃ 촉매열분해의 경우에는 6시간까지는 HFC-134a의 분해율이 100%로 유지되다가 그 이후 감소하는 양상을 보였다.

- [0094] 이러한 반응시간에 따른 분해율 감소는 반응물인 HFC-134a와 촉매와의 기체-고체 반응에 의해 g-Al₂O₃가 AlF₃로 전환되어 촉매의 비활성화가 진행되었기 때문이다.
- [0095] 비록 모든 온도의 실험에서 HFC-134a의 분해율이 계속적으로 감소하기는 하지만 일정 시간 이후에 그 감소폭은 점점 작아지고 24시간 이후에도 일정 분해율 (600℃는 약 30%, 400℃는 약 5%)이 유지되는 양상을 보였다. 이는 반응이 점점 진행되어 촉매의 비활성화가 어느 정도 진행된다고 하더라도 일정량 이상의 HFC-134a를 분해할 수 있다는 것으로 해석될 수 있다.
- [0096] 도 7은 반응 온도에 따른 HFC-134a 연속촉매열분해 반응에서 반응 시간이 경과함에 따라 형성되는 trifluoroethylene 및 CO₂의 변화 양상을 나타낸 것이다. Trifluoroethylene의 경우 반응 시간이 경과됨에 따라 서서히 증가하였으며, 6시간을 기준으로 생성량이 감소하는 것을 확인하였다. 반응 온도가 가장 낮은 400℃의 경우 500, 600℃와 달리 반응 초반부부터 trifluoroethylene이 검출되었으며, 모든 반응 시간에서 가장 많은 양의 trifluoroethylene이 형성되었다. 400℃에서 전체 반응 시간에 걸쳐 검출되지 않았던 CO₂는 500℃와 600℃의 경우 반응 시작부터 검출하였고, 반응이 진행됨에 따라 점차 그 생성량이 줄어 500℃의 경우 8시간 후, 600℃의 경우 10시간 후부터 CO₂가 검출되지 않는 양상을 나타내었다. 이는 HFC-134a의 촉매 열분해 반응기작이 반응 온도 및 반응 시간에 따라 점차 변화한다는 것으로 해석될 수 있다.
- [0097] 본 발명의 실험결과를 통해 HFC-134a 촉매열분해는 반응온도 조건 및 반응시간에 따라 서로 다른 2가지 경로를 지니리라 판단된다. 첫 번째반응 경로는 HFC-134a와 g-Al₂O₃의 기체-고체 직접반응에 의한 HFC-134a가 분해되는 것으로 하기 반응식 1로 표현될 수 있으며, 두 번째 경로는 HFC-134a의 dehydrofluorination에 의해 형성된 HF와 g-Al₂O₃의 반응으로 하기 반응식 2와 같이 표현될 수 있다.
- [0098] 각 식을 보면 기체-고체 직접반응의 경우 CO₂와 AlF₃를 형성하는 반면, dehydrofluorination 반응의 경우 trifluoroethylene과 AlF₃가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 각 분해온도에 따른 생성물 변화양상은 서로 다른 분해경로에 기인한 것으로 생각된다.
- [0099] [반응식 1]
- [0100]
$$3C_2H_2F_4 + 2Al_2O_3 (\gamma \text{ phase}) \rightarrow 4AlF_3 + 3H_2O + 1.5CO_2 + 4.5C$$
- [0101] [반응식 2]
- $$C_2H_2F_4 \rightarrow HF + C_2HF_3 (\text{Trifluoroethylene})$$
- [0102]
$$Al_2O_3 (\gamma \text{ phase}) + 6HF \rightarrow AlF_3 + 3H_2O$$
- [0103] 400℃ 촉매열분해의 경우 전체 반응 시간동안 CO₂ 배출이 없었으며 trifluoroethylene 생성량이 많은 반응물 특성을 보면, 400℃에서 HFC-134a의 촉매열분해 반응은 주로 반응식 2와 같은 경로를 통해 HFC-134a 분해 반응이 진행된다는 것을 의미한다. 또한 반응이 진행됨에 따라 HFC-134a의 분해 효율이 감소하는 것은 촉매의 구조변화 및 표면의 coke 형성에 의한 것으로 촉매의 비활성화가 점점 진행됨에 따라 HFC-134a와 g-Al₂O₃사이의 반응율이 낮아지게 되고 이는 생성물 중 trifluoroethylene 생성량 감소의 결과로도 나타나게 되는 것이다. 반면, 반응 온도가 증가함에 따라 HFC-134a로부터 HF가 연속적으로 분해되는 촉매-반응가스의 직접반응(반응식 1)에 의한 dehydrofluorination 반응이 주반응 경로로 작용되는 것으로 해석될 수 있고 연속 반응에서 반응 초기 CO₂ 배출량이 높고 trifluoroethylene의 생성물이 반응 온도가 증가할수록 더 작은 것은 이를 반증하는 것이라 할 수 있다.
- [0104] 도 8은 24시간 반응 후 촉매의 XRD 분석결과로, 모든 온도에서 HFC-134a와의 반응으로 AlF₃로 모두 전환되었으며, 반응온도가 증가함에 따라 AlF₃의 intensity가 증가함을 확인하였다. 이는 HFC-134a의 분해가 진행됨에 따라 Al₂O₃에서 AlF₃상으로 변화되는 것이 주요한 촉매 성능 감소의 요인이라는 것을 의미하는 것이다.
- [0105] 각 반응시간에 따른 trifluoroethylene 생성은 점차 감소(400, 500℃)하지만 전 구간에 걸쳐서 형성되고 최종 반응 시간에서 일정한 수준을 유지하는 것은 촉매의 구조가 Al₂O₃에서 AlF₃상으로 변화되어도 어느 정도 이상의

HFC-134a의 분해가 진행되는 것을 의미하며 이는 Al_2O_3 보다는 약하지만 AlF_3 도 HFC-134a의 분해효과를 가지는 것으로도 해석될 수 있다.

[0106] **5-2: HFC-134a 농도에 따른 분해 성능 평가**

[0107] HFC-134a 연속 촉매열분해 반응에서 그 반응물인 HFC-134a의 주입농도 변화에 따른 분해 반응특성을 확인하였다. 이를 위해 전 실험에서 가장 높은 성능을 보인 반응온도(600°C)에서 실험을 진행하였으며 HFC-134a 5~20%(v/v)로, 바탕가스인 N_2 는 95~80%(v/v)로 설정하여 HFC-134a의 농도를 제외한 나머지 조건은 동일하게 설정하였다. 공간속도(WHSV)는 전체유량 50 mL/min 흐름에서 10 g의 촉매를 충전하여 $300 \text{ mL/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ 로 24시간동안 운전하였다.

[0108] HFC-134a 주입 농도에 따른 분해율은 도 9에 나타난 바와 같다. HFC-134a 투입 농도가 증가할수록 100% 분해 지속시간은 감소되는 양상을 보였다. 농도 별로 100 % 분해지속시간을 비교해보면, HFC-134a의 주입 농도가 5%의 경우 16시간, 10%의 경우 8시간, 20% 6시간으로 나타났으며 이는 투입 농도가 증가됨에 따라 HFC-134a 분해효율이 빠른 시간 안에 감소됨을 의미한다.

[0109] 그러나 각 농도별로 HFC-134a로 100%되는 시점까지의 처리용량을 비교해보면 HFC-134a의 농도가 5, 10%의 경우 40 mL로 동일하였으며, 20%의 경우 60 mL로 나타났다. 이는 본 실험에서 적용된 주입농도범위(5~20%)에서는 HFC-134a의 분해 효율에 있어 주입 농도가 큰 작용이 하지 않는 것을 의미한다. 따라서 이후 공정 조건에서는 시간당 처리용량이 가장 큰 HFC-134a 20%를 주입 농도로 적용하였다.

[0110] **5-3: 산소 추가 주입에 따른 분해 성능 평가**

[0111] 산소 추가 주입에 따른 HFC-134a의 분해성능을 평가하기 위해, 유입가스 50 mL/min 중 가스별 조성은 HFC-134a 20%(v/v), O_2 50%(v/v), 바탕가스인 N_2 는 30%(v/v)로 고정하였다. 반응온도와 공간속도는 각각 600°C , $300 \text{ mL/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ 로 24시간 동안 실험을 수행하였다.

[0112] 반응 결과, 산소 첨가 시 반응가스의 유량이 일정하게 유지되지 않았으며, 반응 후 sampling bag에 20분간 포집된 가스의 양 또한 촉매열분해 조건과 비교하여 현저히 감소하는 양상을 나타내었으며 특히, 반응기 내부의 부식으로 인해 상당히 많은 양의 고체 부산물이 형성되어 계속적인 실험을 진행하기에는 무리가 있었다.

[0113] 도 10은 주입가스의 조성에 따른 반응기의 부식상태를 보여주고 있다. 물론 질소만 HFC-134a와 혼합하여 주입하는 경우에도 반응기 내부의 부식으로 추정되는 색깔 변화 등이 발견되기는 하였으나 반응기 내부 표면이 부식되어 반응기 두께가 감소되는 현상은 수개월에 걸친 실험에서도 확인할 수는 없었다. 그러나 산소를 혼합 주입한 경우에는 도 10의 하단부처럼 반응기 내부 부면이 반응물과의 상호 작용으로 부식되면서 부풀어 오르는 현상을 확인할 수 있었으며 반응 후 반응기의 두께가 장치 운영의 안정성을 보장할 수 없을 정도로 많이 감소됨을 확인할 수 있었다.

[0114] 이에 본 발명에서는 반응기 내부로의 산소주입으로 인한 HFC-134a 분해율 향상에 대한 부분은 실험의 안정성 및 추후 상업화 공정으로의 도입 가능성 등을 고려하여 추가적으로는 진행하지는 못하였다.

[0115] **5-4: 수증기 추가 주입에 따른 성능 평가**

[0116] HFC-134a 촉매열분해 특성과 수증기 추가 주입(이하, 가수분해)에 따른 분해 특성을 비교하기 위해, 촉매열분해와 동일한 온도에서 반응물을 HFC-134a : H_2O = 20 : 30의 부피비(%(v/v))로 공급하였다.

[0117] 도 11은 가수분해 반응 시간에 따른 HFC-134a의 분해율을 나타낸 것으로, 반응시간 경과에 따라 분해율 감소가 관찰되는 촉매열분해와 달리 500°C 와 600°C 가수분해의 경우에도 HFC-134a가 안정적이고 높은 효율로 분해되었다. 이는 투입된 H_2O 가 촉매 표면에 잔류하는 불소를 제거하여 나타난 현상으로, 촉매의 비활성도를 낮추기 위해 H_2O 를 주입하는 것이 바람직함을 보여주었다.

[0118] 가수분해의 경우 trifluoroethylene, CO_2 와 더불어 propane이 추가로 생성됨을 확인하였다. 이는 분해가스 간 recombination reaction에 의해 나타난 것으로 보인다.

[0119] 도 12는 24시간 가수분해반응 후 회수한 촉매의 XRD 분석결과로, 촉매열분해 결과와 동일하게 모든 $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ 의 상구조가 AlF_3 로 변화됨을 알 수 있으며, 반응온도가 증가함에 따라 AlF_3 의 intensity가 증가함을 확인하였다. 또

한 촉매열분해의 AlF_3 intensity(도 8)보다 가수분해 후 얻은 촉매가 모든 온도에서 높은 intensity를 가졌다. 이는 $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ 상에서 HFC-134a의 가수분해가 촉매열분해와 비교하여 높은 분해율과 HFC-134a의 fluorine 고정율을 나타내기 때문이다.

[0120] **5-5: 공간속도 변화에 따른 가수분해 성능 평가**

[0121] 도 13은 $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ 상에서 촉매 단위 질량당 공간속도(WHSV)에 의한 HFC-134a 분해율 변화를 나타낸 것이다. 본 발명에서 WHSV의 변화를 위해 반응기 내부의 촉매량을 5, 10, 15 g로 달리하였으며, 600°C 에서 WHSV에 따른 HFC-134a의 가수분해 효율을 비교하였다. 이때, 반응기 내부 주입가스는 전 실험의 조건과 동일하게 HFC-134a 20%(v/v), H_2O 30%(v/v), N_2 50%(v/v) 구성하였으며 총 유량은 50 mL/min으로 설정하였다. 반응 조건에서 촉매량의 변화에 따라 산정된 공간속도는 200~600 mL/g_{cat} · h 이었으며 실제 반응은 이전과 동일하게 24시간 동안 연속적으로 수행하였다. 도 13은 공간속도 변화에 따른 HFC-134a의 분해율을 나타낸 것으로, 공간속도가 작을수록 HFC-134a의 분해효율이 향상됨을 보여준다. 이는 촉매 충전량이 높아짐에 따라 100% 분해율 지속시간이 비례적으로 증가함을 의미하는 것이다. 이는 향후 HFC-134a 분해를 위한 장비의 scale up에 있어 반응기 크기 증가에 비례하여 촉매의 충전량을 늘릴 경우 HFC-134a 분해율은 거의 비슷한 수준을 유지될 것이며 촉매량 증가에 따라 더 높은 반응 효율이 달성될 수도 있음을 시사하는 것이라 할 수 있다.

[0122] **5-6: HFC 촉매 열분해에 있어서 물 사용이 촉매 및 HFC-134a 분해 반응에 미치는 영향**

[0123] 촉매열분해 및 가수분해 반응 전 · 후의 비표면 및 구조변화를 관찰하기 위해 SEM 및 BET를 측정을 수행하였다. SEM 이미지(도 14)에서도 XRD 분석결과(도 8 및 도 12)와 같이, 물 사용에 따라 다소 다른 양상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 물을 사용하여 반응 효율이 높아진 경우 AlF_3 로의 촉매 구조 변화가 더욱 더 많이 진행됨을 의미하는 것이다. SEM 이미지를 보면, 촉매열분해, 가수분해 반응 모두 반응온도가 증가함에 따라 $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ 의 구조가 줄어들고 육면체 구조인 AlF_3 가 보다 명확하게 관찰되었고 XRD 분석 결과도 물을 사용하지 않은 경우와 사용한 경우 모두 AlF_3 의 패턴이 명확하게 나타나는 것을 알 수 있다. <표 14>에 나타난 각 반응온도별 촉매의 비표면적의 변화를 보면 물을 함께 주입하여 반응한 경우가 더 작은 비표면적을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 물을 사용한 경우에 AlF_3 로의 전환이 더 많고 전환된 AlF_3 는 $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ 보다 크고 밀도가 높은 육면체 구조를 지니 비표면적이 낮아진다고 판단된다.

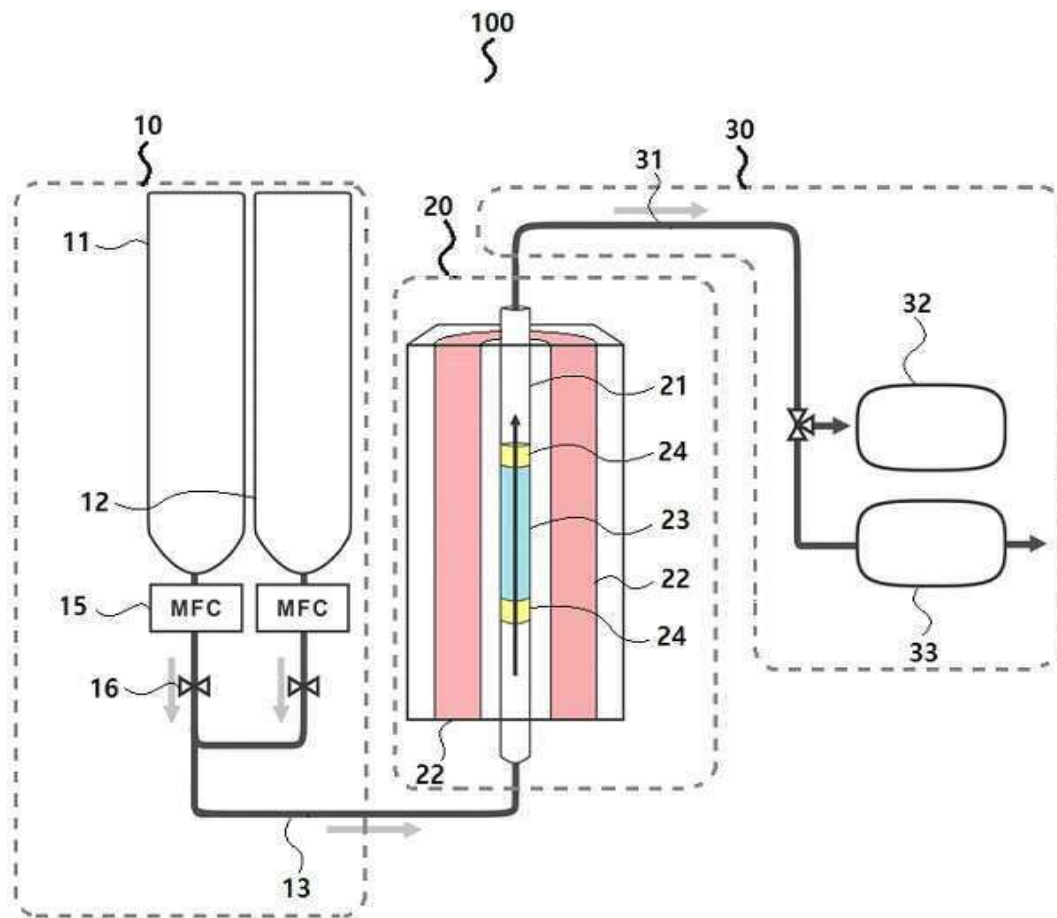
[0124] 불소계 온실가스에서 물을 함께 주입하여 불소의 제거율을 높인 사전 연구 결과들을 보면, 대부분 탈불소반응에 의해 형성된 AlF_3 가 추가적으로 가해지는 물에 의해 다시 Al_2O_3 의 형태로 전환되어 전체 반응 효율을 증가시키는 것이라고 기술되어 있다. 그러나 본 발명에서의 결과를 보면 물을 사용한 경우에도 AlF_3 의 형성량이 더 많은 것으로 판단됨으로 Al_2O_3 의 AlF_3 의 전환은 가역반응의 형태로 빠른 시간안에 전개되기 때문에 반응 전체에 걸쳐서는 AlF_3 의 형성량이 증가하지만 연속반응에서 물의 주입에 따라 Al_2O_3 의 형성도 함께 진행되어 전체 HFC-134a 분해 반응의 지속성을 향상시키는 것으로 해석될 수 있을 것으로 판단된다.

부호의 설명

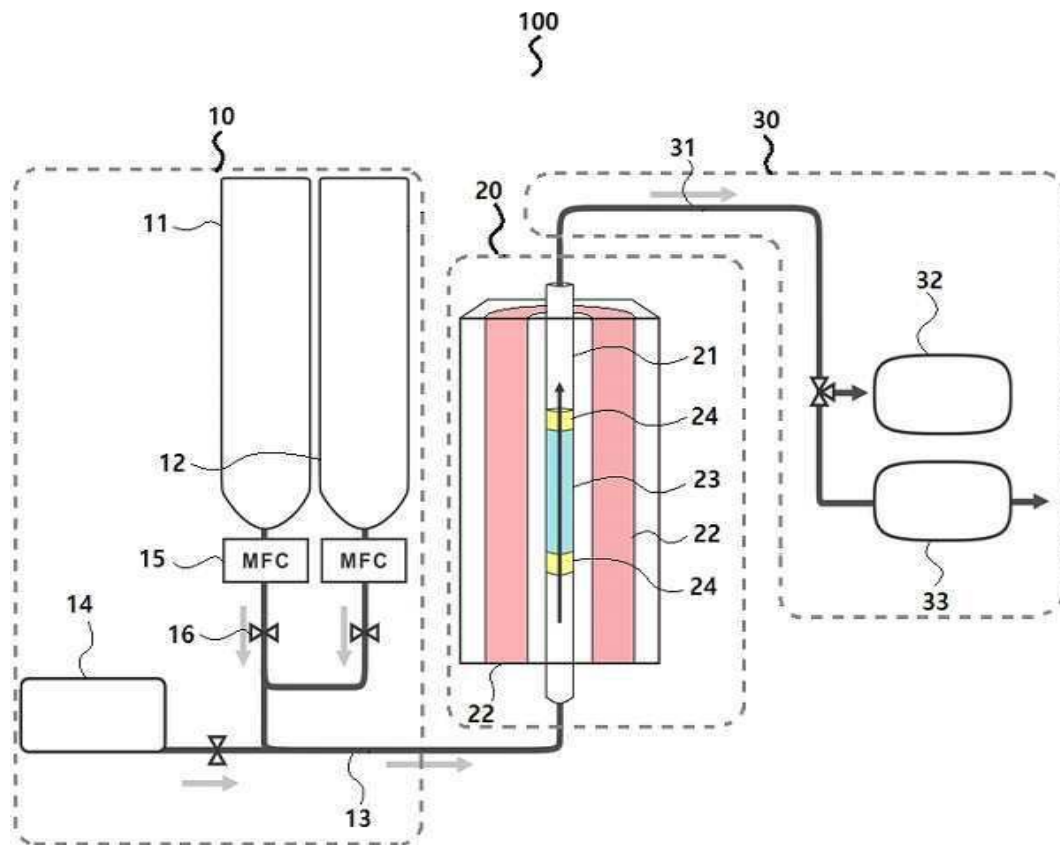
- [0125] 10: 반응가스 공급부 11: HFCs 공급부
12: 불활성 가스 공급부 13: 반응가스 주입관
14: 수증기 공급부 15: 유량조절장치
20: 반응부 21: 촉매충진컬럼
22: 히터 23: 분해촉매
24: 글래스 울 30: 분해가스 배출부
31: 분해가스 배출관 32: 분해가스 포집부
33: 분해가스 중화부 100: HFCs 분해 처리 장치

도면

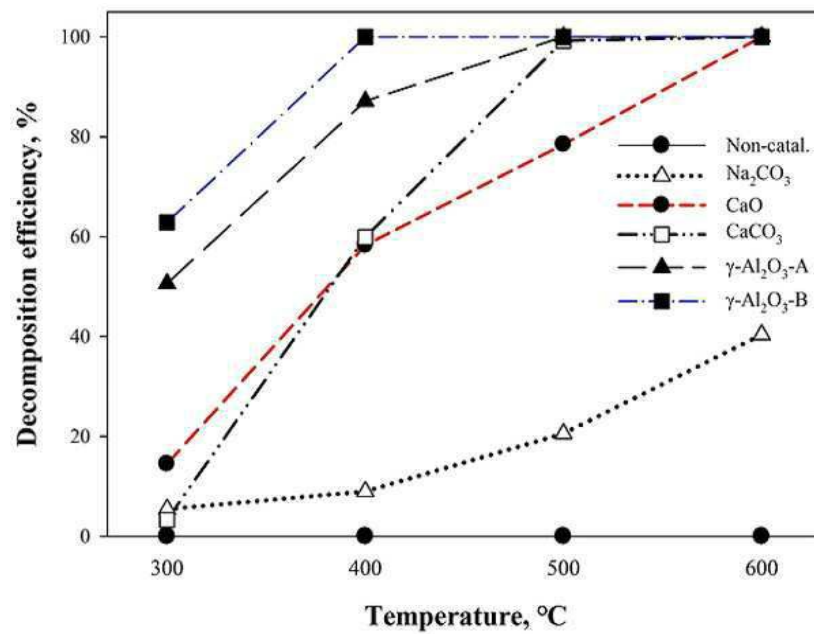
도면1



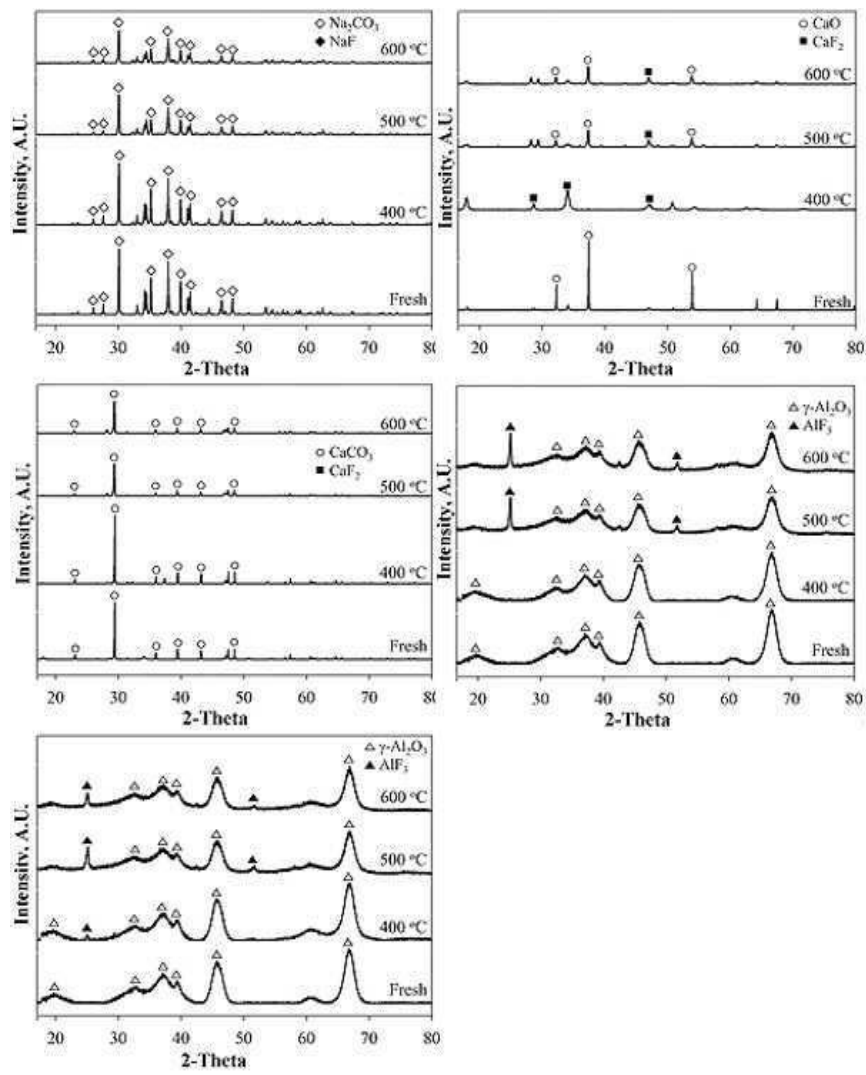
도면2



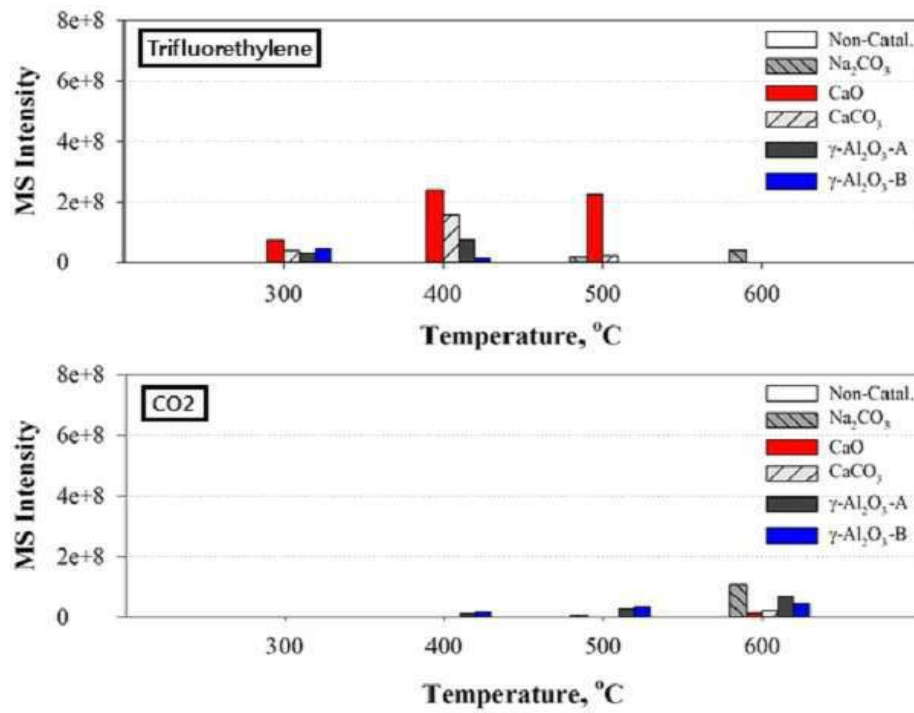
도면3



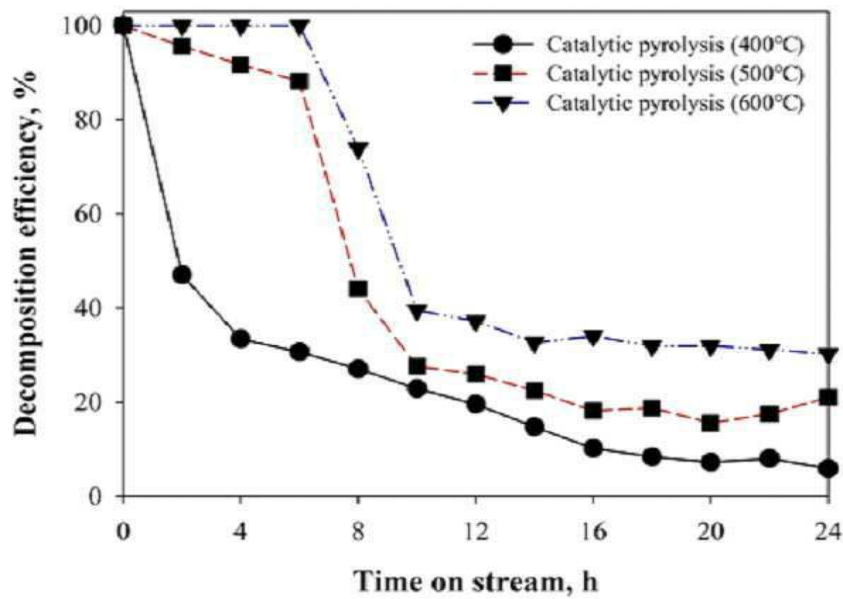
도면4



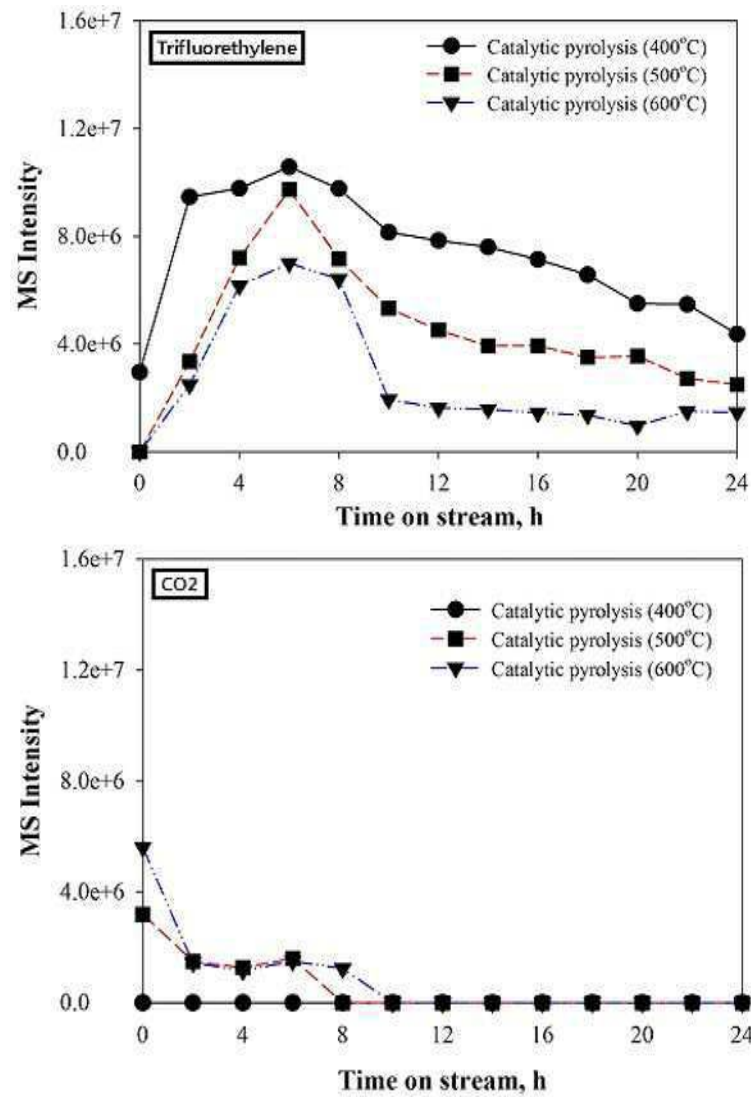
도면5



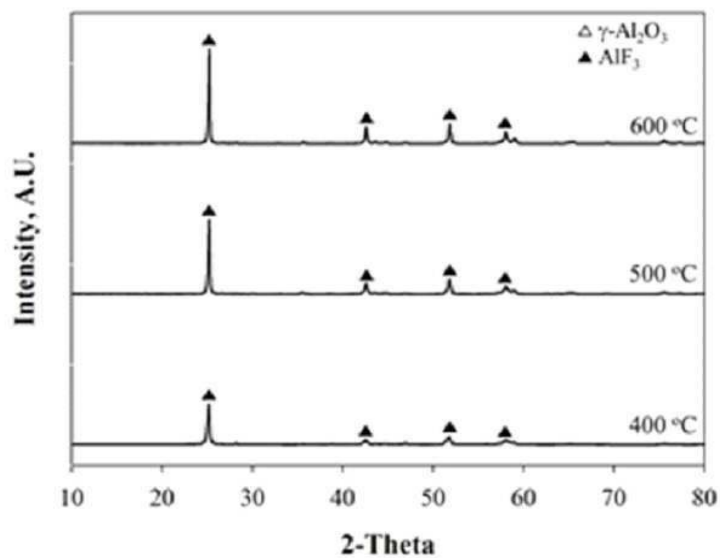
도면6



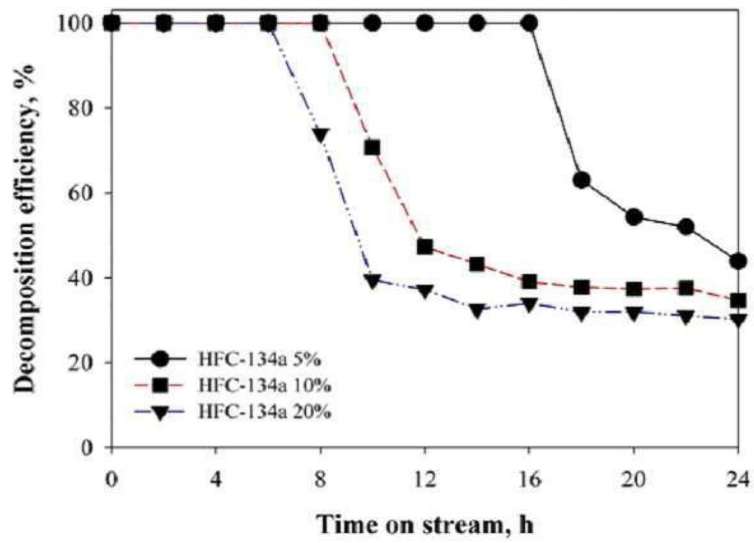
도면7



도면8



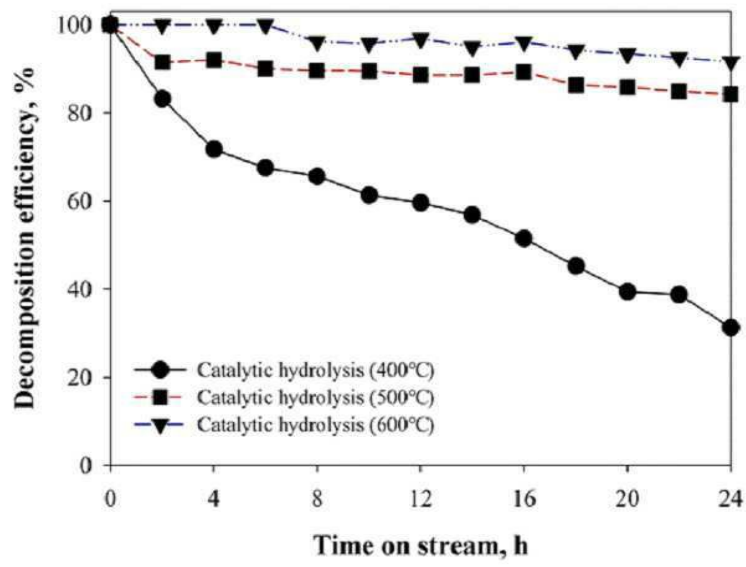
도면9



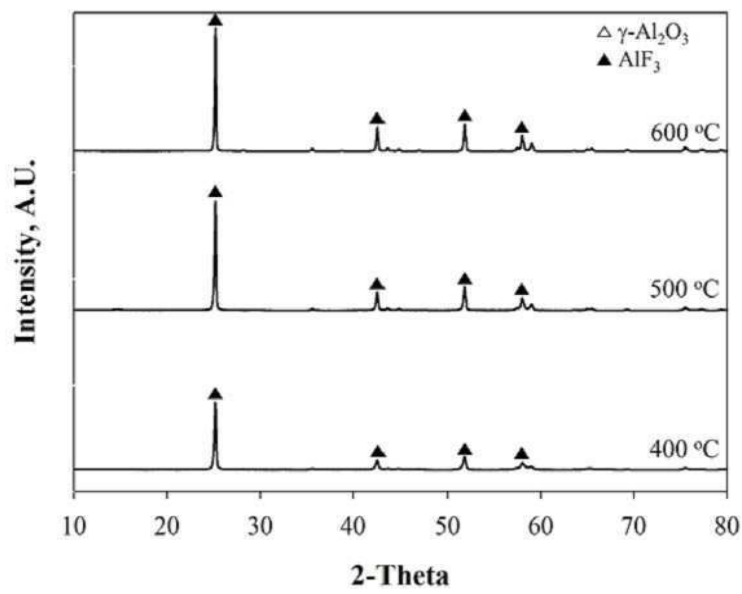
도면10

반응물 조성	반응 전	HFC-134 : N ₂ 20 : 80	HFC-134a : N ₂ : O ₂ 20 : 50 : 30
반응기 내부			
부식 생성물	-	-	

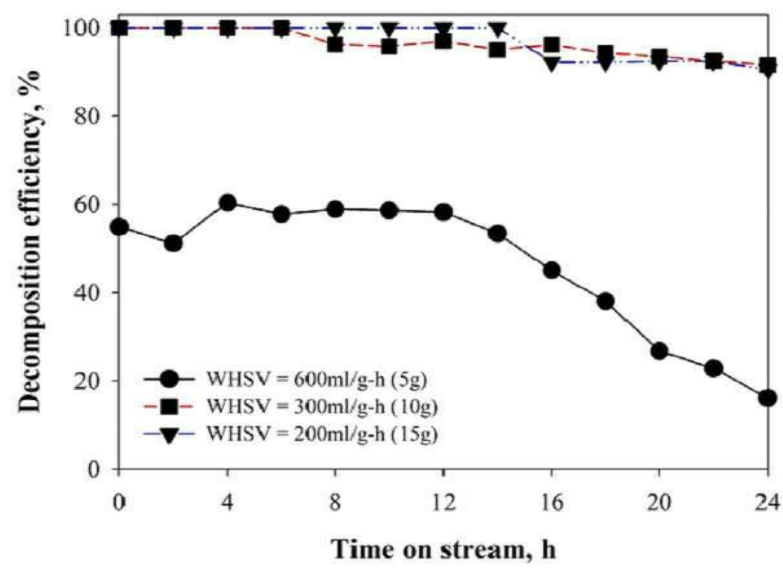
도면11



도면12



도면13



도면14

