

## 하론-1301로부터 CF<sub>3</sub>I와 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I의 합성 Synthesis Study of CF<sub>3</sub>I and C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I from Halon-1301

김재덕<sup>†</sup> · 임종성 · 이윤우 · 이윤용

Jae-Duck Kim<sup>†</sup> · Jong-Sung Lim · Youn-Woo Lee · Youn-Yong Lee

한국과학기술연구원 CFC대체연구센터  
(2002. 8. 5. 접수/2002. 9. 11. 채택)

### 요 약

지구의 오존층 보호를 위해 폐기되는 CF<sub>3</sub>Br 재활용을 위해 CF<sub>3</sub>Br을 원료로 CF<sub>3</sub>I와 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I의 합성연구를 수행하였다. 실험실규모의 CF<sub>3</sub>I와 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I의 합성실험장치에서 CuI, KI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KF 등의 금속염을 활성탄과 알루미늄에 담지시킨 촉매를 사용하여 400~600°C에서 반응을 실시하였다. 반응실험 결과 주생성물은 CF<sub>3</sub>I와 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I이며 미량의 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 등도 생성되었다. CF<sub>3</sub>I합성촉매로는 활성탄에 7.5 wt% KI와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 담지시킨 것이 가장 우수한 성능을 나타내었으며 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I의 합성촉매로는 알루미늄에 7.5 wt% CuI를 담지시킨 것이 가장 우수하였다. 또한 최적 반응온도는 500°C 부근이었다.

### ABSTRACT

The synthesis of CF<sub>3</sub>I and C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I from CF<sub>3</sub>Br was studied for the reuse of CF<sub>3</sub>Br which is abolished to save the ozone layer of the earth. Reaction experiments were carried out in experimental scale synthesis equipment with catalysts, such as CuI, KI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KF metal salt/active carbon and alumina support at 400~600°C. Main products of reaction were CF<sub>3</sub>I and C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I with small amounts of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> by-products. 7.5 wt% KI and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> over activated carbon catalysts show the highest yield of CF<sub>3</sub>I and 7.5 wt% CuI over alumina catalysts show the highest yield of C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I. And optimal reaction temperature was about 500°C.

**Keywords :** Halon-1301, CF<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I, Metal salt, Synthesis, Iodination

### 1. 서 론

하론-1301로 알려진 CF<sub>3</sub>Br은 상온, 상압에서 가스로 존재하는 청정소화약제로 화재진압성능이 우수하고 소화후 잔사가 없으며 다양한 모양의 방호공간에도 사용할 수 있는 소화약제이다. 또한 전기적으로 비전도성이기 때문에 전기화재의 진압에 유리하며 낮은 독성으로 사람이 거주하는 지역에서도 사용할 수 있을 뿐 아니라 질소로 축압하여 사용하면 방호구역이 약제저장고로부터 비교적 멀리 떨어져 있어도 사용할 수 있는 특징이 있다.

이와 같은 장점에 힘입어 하론-1301은 사무실, 상점, 학교, 병원, 창고 등의 대형 건물, 공항, 버스터미널, 쇼

핑몰, 박물관, 미술관 등의 다중이용시설, 전산실, 관제실, 통신기기실, 제어실, 방송실 등의 통신제어시설, 발전기실, 변전실, 변압기실, 케이블실, 발전소 등의 전기 제어시설, 정유/gas plant, 석유화학plant, 반도체plant 등의 산업시설 및 항공기, 선박 등 다양한 곳에서 화재예방의 일익을 담당해 왔다.

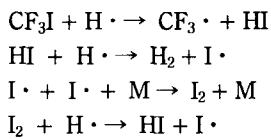
그러나 하론-1301이 지구의 오존층을 파괴하는 물질로 판명되면서 오존층 파괴물질에 관한 몬트리올의정서[1]에 의해 전세계적으로 생산과 사용이 규제되어 미국, 유럽, 일본 등 선진국에서는 1994년부터 생산이 중단되었고 본 의정서에 개발도상국으로 가입한 우리나라는 해마다 산업자원부에서 배정한 한도 내에서 생산하고 있으며 2010년에는 완전히 생산을 중단할 예정으로 있다[2].

따라서 이미 생산되어 방호구역에서 화재예방용으로 저장되어 있는 하론-1301은 지구의 오존층보호를 위해

이윤용 박사 정년퇴임 기념논문  
<sup>†</sup>E-mail: jdkim@kist.re.kr

언젠가는 분해하여 폐기해야 한다. 하론-1301을 폐기하는 방법으로 소각법[3], 플라즈마 분해법[4], 초임계수 산화법[3] 등 여러 가지가 있지만 이와 같은 방법들은 모두 하론-1301이 불화무기물과 이산화탄소로 전환되기 때문에 경제성을 기대하기 힘들다. 이에 비해 하론-1301을 원료로 고가의 새로운 물질을 합성하는 것이 위의 방법으로 폐기하는 것보다 경제적이다.

본 연구에서는 앞으로 폐기될 하론-1301을 원료로 유용하게 사용될 수 있는 CF<sub>3</sub>I와 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I를 합성할 수 있는 가능성을 실험을 통해 검토하였다. CF<sub>3</sub>I는 오존 파괴지수(Ozone Depletion Potential)와 지구온난화지수(Global Warming Potential)가 0.008과 1이하로 하론-1301의 14.1과 4,900에 비해 크게 낮아 지구환경에 미치는 악영향이 적고 n-Heptane불꽃의 소화농도가 3.1%로 하론-1301의 2.9~3.9%와 유사할 정도로 소화능력이 우수한 소화약제이다. 이러한 CF<sub>3</sub>I의 우수한 소화능력은 CF<sub>3</sub>I가 불꽃온도를 낮추거나 공기중 산소농도를 감소시켜 불을 진화하는 물리적인 소화성능 뿐만 아니라 보다 주력적으로는 다음과 같은 메카니즘에 의해 화학적 소화성능을 지니고 있기 때문에 나타난다.



여기에서 M은 화제가 발생한 연료에 해당하는 물질이며 H·는 연료에서 발생한 수소radical이다.

C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I는 불꽃소화농도가 2.1%로 CF<sub>3</sub>I보다 우수한 소화능력을 가지고 있으나 자체 증기압이 CF<sub>3</sub>I보다 낮아 지금까지 휴대용 소화기용의 가스계 소화약제로 사용되고 있는 하론-1211을 대체하는 후보물질의 하나이다[5].

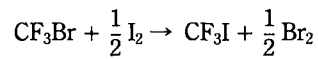
CF<sub>3</sub>I는 미국의 NMERI(New Mexico Engineering Research Institute)에서 개발하여[5] 미국 EPA의 SNAP Program[6]에서 전역방출방식의 소화시스템은 물론 휴대용 소형소화기의 약제로도 인가받았고 현재 Pacific Scientific사와 West Florida Ordnance가 Triodide라는 상품명으로 판매하고 있는 소화약제이다.

이에 따라 미국의 BP Oil, ARCO, Boeing, US Coast Guard, 해군, 공군, CF<sub>3</sub>I제조회사 및 영국의 국방부 등은 소화약제로 CF<sub>3</sub>I와 같은 제2세대 하론대체 소화약제를 이용한 소화시스템 개발연구를 위해 "Next Generation Program"[7]을 형성하여 운영 중에 있으며, 호주 Orion Safety Ind.[8]에서는 이미 CF<sub>3</sub>I 소화시스템 개발을 완료하였다.

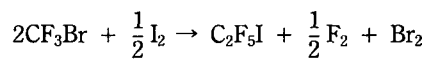
또한 CF<sub>3</sub>I는 프로판과 같이 우수한 냉매이면서도 인

화성이 있어 냉매로서의 사용이 어려웠던 물질과 함께 사용하면 냉동성능을 그대로 유지하면서도 인화성이 없는 냉매가 되는 장점도 밝혀져[9] 그 수요도 크게 커질 것으로 예상되고 있다.

지금까지 CF<sub>3</sub>I의 제조 방법은 I<sub>2</sub>존재하에서 CF<sub>3</sub>COOH의 열분해반응, Cl<sub>4</sub>의 IF<sub>5</sub>와의 반응 등이 있지만[10,11] 이 반응들은 출발물질을 구하기 어렵고 고가이기 때문에 공업적으로 이용은 어렵다. 이에 비해 하론-1301은 구하기 쉬운 뿐만 아니라 언젠가는 폐기해야 할 물질이기 때문에 CF<sub>3</sub>I의 합성원료로 이용하면 보다 경제적이다. 하론-1301로부터 CF<sub>3</sub>I를 얻는 화학반응식은 다음과 같으며 하론-1301의 구성분자 중 브롬원자를 요오드 원자로 대체한 형태이다.



또한 하론-1301로부터 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I를 얻는 화학반응식은 다음과 같다.



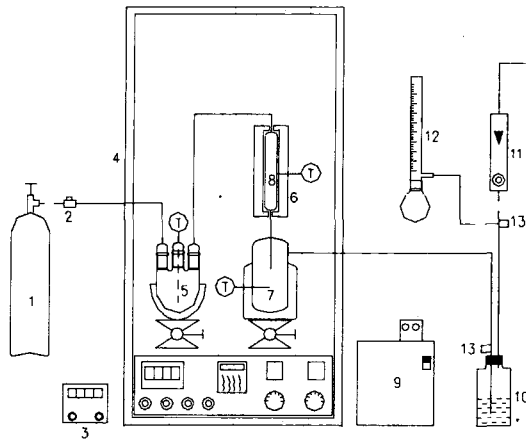
이와 같은 배경 하에 본 연구는 하론-1301을 원료로 차세대 하론 대체소화약제인 CF<sub>3</sub>I와 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I의 합성을 목표로 수행하였으며 기상에서 하론-1301의 요오드화 반응을 실시하여 하론-1301의 전화율과 CF<sub>3</sub>I와 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I의 수율에 미치는 촉매의 종류와 담지량, 담체종류의 영향 및 반응온도의 영향을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

CF<sub>3</sub>Br(Halon-1301)의 요오드화 반응에 의한 반응실험장치의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응장치는 크게 원료주입부분, 요오드 기화기, 반응기, 요오드 포집기, 중화기 및 시료채취구로 나누어진다. 반응원료 물질인 CF<sub>3</sub>Br은 mass flow controller(Matheson model 8175)로 일정량을 주입하게 되어 있고 고체 요오드는 가열 팬들이 설치되어 있는 삼구 플라스크에 넣어 일정온도에서 기화하여 사용하였다.

반응기는 기상에서 운전되는 고정층 연속반응기로 외경이 1인치이며 길이는 약 40 cm인 Inconel 튜브로 제작하였으며 반응기 중간정도에 촉매층이 있고 촉매층 중간에 thermocouple을 설치하였다. 반응기 온도는 외부에 설치한 furnace로 가열하여 원하는 온도로 유지하였다. 반응 후 미반응 요오드는 반응기 밑에 설치



1. CF<sub>3</sub>Br cylinder
2. Mass flow transducer
3. Mass flow controller
4. Air bath
5. Iodine vaporizer
6. Furnace
7. Iodine trap
8. Reactor
9. Oil circulating bath
10. Neutralizer
11. Rotameter
12. Bubble flowmeter
13. Sampling pot

Fig. 1. Schematic diagram for synthesis apparatus of CF<sub>3</sub>I from CF<sub>3</sub>Br.

된 포집기에서 잡았고 포집기 내부의 온도를 읽기 위해 중앙에 thermowell을 설치하였다. 이 포집기는 이중 열교환기 형태로 되어 있으며 외부jacket에 oil circulating bath에서 공급되는 오일로 온도를 조절하였다. 실험 중 요오드가 고화되어 유체의 흐름을 막는 현상을 방지하기 위하여 요오드 기화기, 반응기, 요오드 포집기 및 furnace는 요오드의 응고점이상으로 유지되는 air bath내에 설치하였다. 그리고 반응 생성물은 1N 수산화나트륨 수용액이 들어있는 중화조를 통과하여 브롬, 요오드 등 산성물질을 제거한 후 유량 측정기를 통하여 계외로 배출하였으며 반응기를 통과한 시료를 채취하기 위해 수산화나트륨 용액을 통과하기 바로 전과 후의 두 곳에 시료채취구를 설치하였다.

## 2.2 촉매제조

요오드화 촉매로 사용되는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, KF, CuI 등의 금속염을 총 시료무게에 대해 일정량을 측정하여 120 cc증류수에 충분히 녹인다. 여기에 담체인 활성탄이나 알루미늄 100 g을 300 °C의 건조기에서 하루 동안 건조하여 담체 내부의 이물질과 기공 안의 수분 제거한 다음 금속염 수용액과 저어주면서 혼합한다. 본 연구의 촉매제조에 사용된 담체의 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of catalyst supports

Name	Activated Carbon	Alumina
Model	NORIT RO 3	Engelhard AL-399E 1/8"
Pore volume	1.08 cc/g	0.66 cc/g
Apparent bulk density	390 g/l	650 g/l
BET surface area (benzene)	900 m <sup>2</sup> /g	150 m <sup>2</sup> /g

혼합시료는 120°C 건조기에서 하루동안 건조시키고 500°C에서 질소 분위기로 3시간 소성시켰다. 제조된 촉매는 A wt% B/C로 나타내었으며 A는 금속염의 무게, B는 금속염의 종류, C는 담체의 종류를 의미한다.

## 2.3 실험방법

본 연구에서 사용한 CF<sub>3</sub>I합성 실험원료는 한주케미칼(주)에서 제조한 순도 99.9% 이상인 CF<sub>3</sub>Br과 Yakuri사의 순도 99.5%이상의 요오드를 사용하였다. 실험조건은 반응기에 CF<sub>3</sub>Br공급유량을 24 cc/min., 촉매량을 10 g, 요오드/CF<sub>3</sub>Br주입몰비 1, 압력은 대기압으로 일정하게 유지한 후 촉매의 종류와 반응기 온도를 400, 500, 600°C로 변경시키면서 실험을 실시하였다. 실험순서는 먼저 촉매를 반응기에 넣고 연결 부분을 연결한 후 반응기 온도를 500°C까지 올린다. 다음에 반응물질인 고체 요오드를 액화시키기 위해 요오드기화기를 원하는 온도까지 올리고 동시에 air bath의 온도를 요오드의 액화 온도와 동일하게 올린다. 반응장치의 온도가 모두 정상상태에 도달하였을 때 CF<sub>3</sub>Br을 공급하기 시작하며 이 때를 실험시간의 출발점으로 간주하였다. 요오드 기화기에 있는 액체상태의 요오드는 CF<sub>3</sub>Br이 bubbling할 때 기화기의 온도에 따라 주입비가 결정되어 CF<sub>3</sub>Br stream을 따라 반응기에 같이 주입된다. 이 반응원료는 촉매가 충전된 반응기에 통과하면서 반응이 진행되어 CF<sub>3</sub>I와 다른 부산물을 생성하며 미반응 요오드는 반응기 밑에 부착되어 있는 포집기에서 포집

Table 2. Analysis condition of gas chromatography

Model	Hewlett Packard HP-5890
Detector	FID
Column	Porapak Q, 3 m×1/8"
Carrier Gas	Nitrogen
Column Temperature	150°C

된다. 생성된 가스중 브롬과 잔류 요오드 등 산성물질 들은 1N 수산화나트륨 수용액이 충전된 증화조에서 제거되며 나머지 배출가스는 gas chromatography로 정량 분석하였다. 분석에 사용된 gas chromatography의 제품명 및 분석 조건을 Table 2에 나타내었으며 각 반응생성물의 조성은 gas chromatogram의 피크면적을 순수물질로 보정하여 구하였다.

본 연구에서 사용한 용어 중 요오드 주입비(iodine feed ratio), 전화율(conversion) 및 수율(yield)의 정의는 다음과 같다.

$$\text{Iodine feed ratio} = \frac{\text{mole of I}_2 \text{ fed}}{\text{mole of CF}_3\text{Br fed}}$$

$$\text{Conversion of CF}_3\text{Br} = \frac{\text{mole of CF}_3\text{Br reacted}}{\text{mole of CF}_3\text{Br fed}}$$

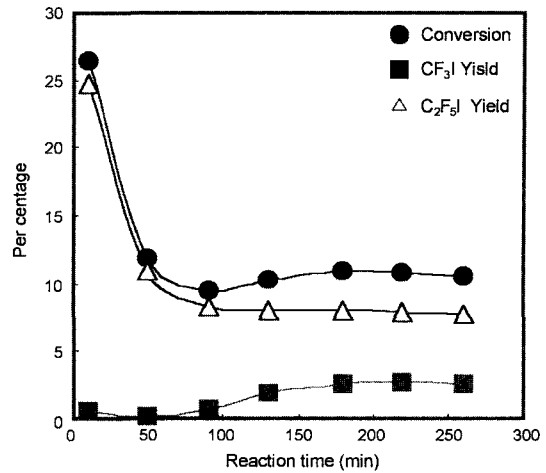
$$\text{Yield} = \frac{\text{mole of Chemical produced}}{\text{mole of CF}_3\text{Br fed}}$$

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1 반응생성물

본 실험장치에서 반응원료인 하론1301과 요오드를 반응온도 500°C, CF<sub>3</sub>Br유량 24 cc/min, 촉매 7.5 wt% KI/활성탄, 요오드 주입비(Iodine feed ratio) 1의 조건에서 반응시킬 때 반응기를 통과한 생성물의 조성을 보면 미반응 CF<sub>3</sub>Br과 목표생성물인 CF<sub>3</sub>I외에도 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I가 상당량 생성되었고 미량의 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 등이 부산물로 발견되었다. 이 미량 생성물의 종류는 순수한 CF<sub>3</sub>Br의 열분해시 형성된 분해생성물의 종류와 유사한 결과이며[12] CF<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I 등 요오드화합물은 고온에서 CF<sub>3</sub>Br의 분해시 형성된 CF<sub>3</sub> radical, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> radical 등이 요오드 radical과 결합하여 생성되는 것으로 쉽게 예측할 수 있다.

Fig. 2는 이 실험에서 반응시간의 경과에 따른 전화율, CF<sub>3</sub>I와 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I의 수율을 나타낸 것으로 반응시작 초기에는 CF<sub>3</sub>Br 전화율이 높다가 급격히 낮아지지만 반응시간이 1시간 경과 후부터는 10%정도의 전화율로 일정한 값을 나타내고 있었다. 반응시간의 경과에 따른 전화율과 각각 성분의 생성물 분포를 보면 전화율은 CF<sub>3</sub>I와 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I 수율의 합과 거의 유사하다. 반응시간의 경과에 따른 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I의 수율 변화는 전화율의 변화와 같은 경향을 보이고 있으나 CF<sub>3</sub>I의 분율 변화와는 역관계를 가졌다. 이는 원료인 CF<sub>3</sub>Br이 분해하여 생성



Catalyst : 7.5 wt% KI/Activated Carbon, 10 g  
 Temperature : 500°C  
 Iodine Feed Ratio : 1.0  
 CF<sub>3</sub>Br Feed Flow Rate : 24 cc/min

Fig. 2. Conversion and yield of reaction obtained from iodination CF<sub>3</sub>Br.

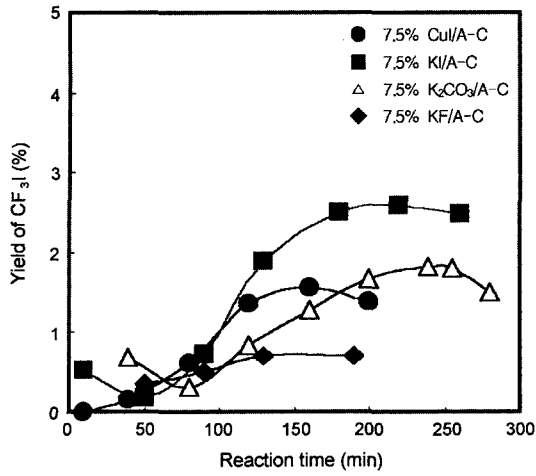
된 CF<sub>3</sub>·가 본 실험조건에서는 요오드와 반응하여 CF<sub>3</sub>I를 생성하고, 생성된 CF<sub>3</sub>I는 다시 CF<sub>3</sub>Br이나 다른 CF<sub>3</sub>I와 반응하여 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I를 생성하는 것으로 판단되며 이것은 CF<sub>3</sub>I가 telomerization반응에 의해 C<sub>n</sub>F<sub>n+2</sub>을 얻는 매체로 사용되는 반응메카니즘과 유사하였다[13].

실제공정에서는 CF<sub>3</sub>Br를 원료로 CF<sub>3</sub>I나 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I제조할 경우 미반응 CF<sub>3</sub>Br이나 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 등의 by-product들은 증류에 의해 분리되어 CF<sub>3</sub>Br는 다시 합성원료로 재순환되고 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 등은 공정외부로 배출한다.

#### 3.2 촉매종류의 영향

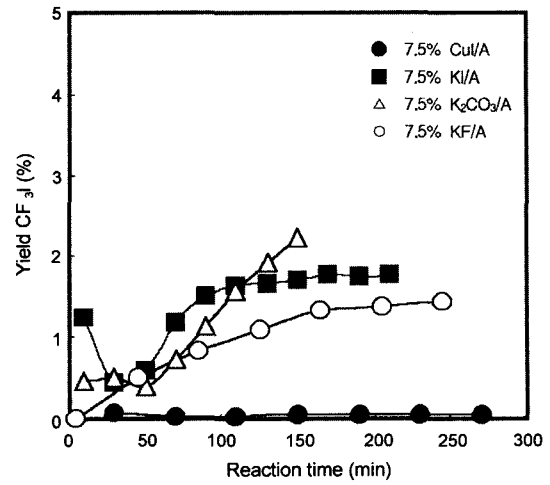
Fig. 3은 활성탄에 7.5 wt% 금속염을 담지한 촉매에 대해 담지된 금속염의 종류를 CuI, KI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KF 등으로 달리한 촉매상에서 얻은 CF<sub>3</sub>I의 분율 변화를 나타내고 있다. 모든 촉매에서 초기의 CF<sub>3</sub>I의 분율은 낮고 반응 시간이 2~3시간 경과 후에 정상상태에 도달됨을 알 수 있다. 이는 반응초기에 촉매의 활성이 높아 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I의 분율이 높아지기 때문에 상대적으로 CF<sub>3</sub>I의 분율이 낮은 것으로 판단된다. 이들 촉매상에서 얻은 CF<sub>3</sub>I 수율은 활성탄에 담지된 금속염의 종류가 KI의 경우에서 2.5%정도이고 나머지 두 금속염에서는 1%에서 2%사이로 낮은 값을 나타내고 있다.

Fig. 4는 Fig. 3과 같은 촉매상에서 반응시간의 경과



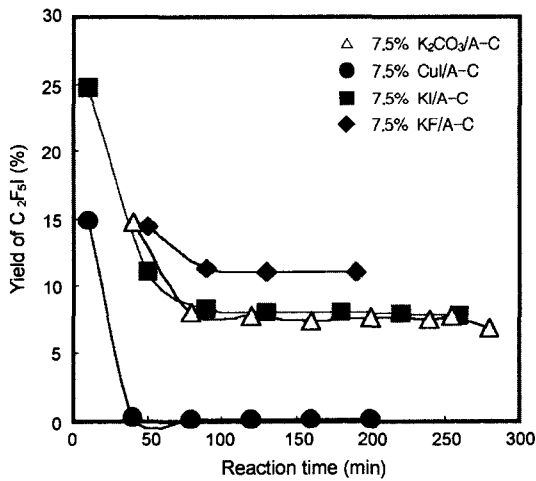
Catalyst : 7.5 wt%/Activated Carbon, 10 g  
 Temperature : 500°C  
 Iodine Feed Ratio : 1.0  
 CF<sub>3</sub>Br Feed Flow Rate : 24 cc/min

Fig. 3. Effect of catalyst types supported with activated carbon on the yield of CF<sub>3</sub>I from iodination of CF<sub>3</sub>Br.



Catalyst : 7.5%/Alumina, 10 g  
 Temperature : 500°C  
 Iodine Feed Ratio : 1.0  
 CF<sub>3</sub>Br Feed Flow Rate : 24 cc/min

Fig. 5. Effect of catalyst types supported with alumina on the yield of CF<sub>3</sub>I from iodination of CF<sub>3</sub>Br.



Catalyst : 7.5%/Activated Carbon, 10 g  
 Temperature : 500°C  
 Iodine Feed Ratio : 1.0  
 CF<sub>3</sub>Br Feed Flow Rate : 24 cc/min

Fig. 4. Effect of catalyst types supported with activated carbon on the yield of C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I from iodination of CF<sub>3</sub>Br.

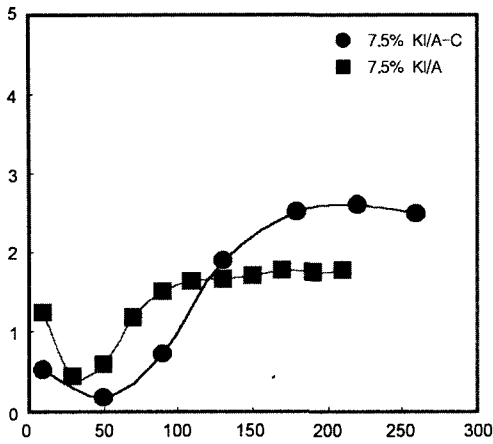
에 따라 생성물인 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I의 수율 변화를 나타내고 있다. 반응 결과를 보면 Fig. 3에서의 반응시간 경과에

따른 CF<sub>3</sub>I의 수율 변화와 역관계이고 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I가 CF<sub>3</sub>I보다 많이 생성되었다. 그런데 활성탄에 담지된 금속염 중 CuI를 담지한 경우에는 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I가 거의 생성되지 않지만 KI 또는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 담지한 경우에는 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I의 수율이 8% 정도로 크고 반응시간이 1시간 이후부터는 활성의 감소가 나타나지 않은 것으로 우수한 촉매의 성능을 보였다.

Fig. 5는 촉매담체로 알루미나에 금속염의 종류를 CuI, KI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KF 등으로 달리하여 7.5 wt% 담지한 촉매에 대해 얻은 CF<sub>3</sub>I의 수율 변화를 나타낸 것이다. CF<sub>3</sub>I의 수율은 알루미나에 KI 또는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 담지한 경우가 우수하였으며 CuI를 담지한 경우는 CF<sub>3</sub>I가 거의 생성되지 않아 활성탄 담체인 경우보다 더 낮은 활성을 나타내었다.

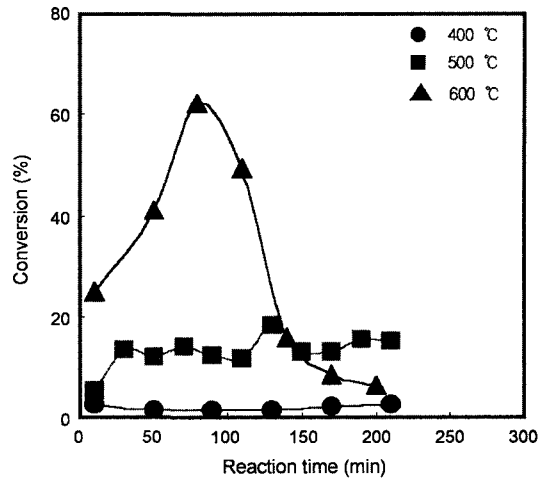
### 3.3 촉매담체의 영향

Fig. 6은 촉매담체로 7.5%의 KI금속염을 담체로 활성탄과 알루미나에 담지시켜 CF<sub>3</sub>I를 합성할 때 수율 변화를 나타낸 것이다. 반응초기에 CF<sub>3</sub>I의 수율은 알루미나 담체인 경우가 높았지만 시간이 흐를수록 활성탄 담체를 사용한 경우에 더 높았다. 이 현상은 알루미나 담체의 경우 촉매의 비활성화가 보다 빨리 진행되어 시간이 지날수록 원료인 CF<sub>3</sub>Br이 촉매와 접촉하는 기회가 줄어들기 때문으로 판단된다.



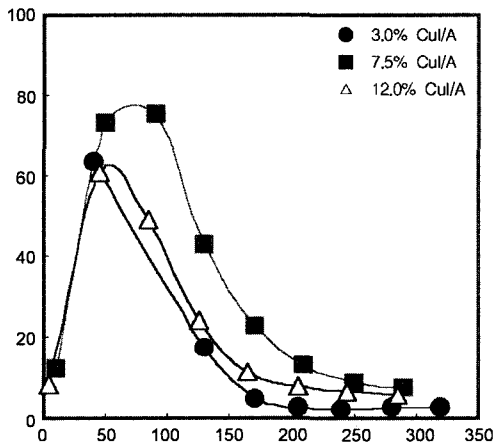
Catalyst : 7.5% KI, 10 g  
 Temperature : 500°C  
 Iodine Feed Ratio : 1.0  
 CF<sub>3</sub>Br Feed Flow Rate : 24 cc/min

Fig. 6. Effect of catalyst support on the yield of CF<sub>3</sub>I from iodination of CF<sub>3</sub>Br.



Catalyst : 7.5% KI/Alumina, 10 g  
 Temperature : 400~600°C  
 Iodine Feed Ratio : 1.0  
 CF<sub>3</sub>Br Feed Flow Rate : 24 cc/min

Fig. 8. Effect of temperature on the conversion of CF<sub>3</sub>Br from iodination of CF<sub>3</sub>Br.



Catalyst : CuI/Alumina, 10 g  
 Temperature : 500°C  
 Iodine Feed Ratio : 1.0  
 CF<sub>3</sub>Br Feed Flow Rate : 24 cc/min

Fig. 7. Effect of impregnated CuI amounts on the conversion of CF<sub>3</sub>Br obtained from iodination of CF<sub>3</sub>Br.

3.4 촉매담지량의 영향

Fig. 7은 담지된 금속염의 함량을 3.0%, 7.5%, 12%로 달리하여 제조한 CuI/알루미나 촉매상에서 반응시간 경과에 따른 전환율 변화를 나타내고 있다. 모든 촉매에 반응시간의 경과에 따른 전환율의 변화는 유사한

경향을 보였고 일정한 시간 경과 후 활성 감소가 급격히 나타나고 있다. 이들 중 우수한 활성을 보인 촉매는 7.5% CuI의 함량이 담지한 촉매로 최대전환율이 약 70%이었고 이중 약 87%가 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I였고 CF<sub>3</sub>I는 거의 생성되지 않았으며 나머지는 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 등 by-product였다.

3.5 반응온도의 영향

Fig. 8은 7.5% KI/알루미나 촉매상에서 반응온도에 따른 CF<sub>3</sub>Br의 전환율을 나타낸 것이다. 400°C에서 CF<sub>3</sub>Br의 전환율은 2~3%부근으로 낮다가 500°C에는 15~18%로 증가하며 600°C에서는 60%부근까지 올라간다. 반응원료인 CF<sub>3</sub>Br이 반응에 참여하기 위해서는 자체적으로 분해되어야 하며 높은 온도에서 CF<sub>3</sub>Br의 분해율이 더욱 높아진다[10]. CF<sub>3</sub>I의 생성수율을 높이기 위해서는 CF<sub>3</sub>Br이 분해되어 생성된 radical중 CF<sub>3</sub> radical 비율을 높게 해주고 CF<sub>3</sub> radical이 요오드 radical과의 접촉기회를 높여주는 것이 바람직하다. 따라서 반응온도가 높으면 CF<sub>3</sub>Br의 분해율이 높아져 전환율은 당연히 높아지지만 반면에 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 등과 같은 부산물의 비율도 높아지기 때문에 최적온도를 찾아주는 것이 필요하다.

600°C에서 시간이 경과함에 따라 전환율이 급격하게 감소하는 것은 촉매 단위무게당 처리할 수 있는 CF<sub>3</sub>

radical의 양이 많았기 때문에 촉매의 비활성화 속도가 더 빨리 진행된 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

기상의 관형반응기에서 CF<sub>3</sub>Br공급유량을 24 cc/min., 촉매량을 10 g, 요오드/CF<sub>3</sub>Br주입몰비 1, 압력은 대기압으로 일정하게 유지한 후 촉매의 종류와 반응기 온도를 변화시키면서 하론-1301의 요오드화 반응실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 반응실험 결과 주생성물은 CF<sub>3</sub>I와 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I이며 미량의 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 등도 생성되었다.
- CF<sub>3</sub>I합성수율이나 촉매의 비활성화 정도에서 금속염으로 KI와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 CuI나 KF보다 상대적으로 우수한 성능을 보였다.
- CF<sub>3</sub>I수율은 반응촉매 담체로 알루미늄보다 활성탄을 사용할 때 상대적으로 더 높았다.
- C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I수율은 반응촉매 담체로 활성탄보다 알루미늄이 더 높았고, 특히 7.5% CuI/Alumina 촉매를 사용할 때 가장 높았다.
- 생성물중 CF<sub>3</sub>Br 전화율은 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I수율과 비례 관계이나 CF<sub>3</sub>I수율과는 반비례로 나타났다.
- 활성탄에 담지된 금속염의 담지량 최적조건이 있으며 본 실험범위에서의 최적담지량은 7.5%부근이었다.
- 최적 반응온도는 500°C부근이었다.

#### 참고문헌

1. UNEP, "Montreal Protocol on Substance that

- Deplete the Ozone Layer", Final act(1987).
2. 김재덕, "가스계 소화약제의 사용실태 및 향후대책", 오존층 파괴물질 사용합리화 대책기술 세미나, 한국정밀화학공업진흥회, pp95-126(2002).
3. Surprenant, N., Nunno, T., Kravett, K. and Brenton, M., "Halogenated Organic Containing Waste Treatment Technology", Noyes Data Corp. NJ pp200-300(1988).
4. Hawkes, R. and Frost, G., ODS Disposal Subcommittee Workshop, Montreal pp178-201 (1995).
5. Nimitz, J., Proc. of Halon Options Technical Working Conference, pp283, May 3-5(1994).
6. US EPA, "Significant New Alternatives Program", June, 8 (1999), <http://www.epa.gov/ozone/title6/snap/snap.html>.
7. Gann, R. G., Proc. of Halon Options Technical Working Conference, pp186, May 6-8(1997).
8. David Meyer, Proc. of Halon Options Technical Working Conference, pp211, April 27-29(1999).
9. Nimitz, J., US Pat. 5,444,102(1995).
10. Goy, C. A., Lord, A. and Pritchard, H. O., *J. Phys. Chem.*, 71, pp1086(1967).
11. Sceaux, M. T. and Wakselman, C., United States Patent 4,794,200, Dec. 27(1988).
12. Li, K., Kennedy, E. M. and Dlugogorski, B. Z., *Chem. Eng. Sci.*, 55, pp4067(2000)
13. Banks, R. E., Smart, B. E. and Tatlow, J. C., "Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Application", 188pp, Plenum Press, New York(1994).