

## 불화된 금속산화물 촉매상에서 이불화메탄의 합성

이윤우<sup>†</sup> · 이경환 · 임종성 · 김재덕 · 이윤용

한국과학기술연구원 환경복원연구센터  
(1997년 10월 24일 접수, 1998년 6월 8일 채택)

### Difluoromethane Synthesis over Fluorinated Metal Oxide

Youn-Woo Lee<sup>†</sup>, Kyong-Hwan Lee, Jong Sung Lim, Jae-Duck Kim, and Youn Yong Lee

Environment Remediation Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea  
(Received October 24, 1997; Accepted June 8, 1998)

**요약:** 불화된 금속 산화물 촉매상에서 이염화메탄을 불화하여 이불화메탄을 합성하는 연구를 하였다. 실험 변수는 반응온도, HF/DCM (dichloromethane) 몰비, 접촉시간 그리고 촉매의 형태이었다. 촉매의 성능은 불화된 알루미늄보다 크롬이 담지된 불화된 알루미늄이 우수하였으며 크롬을 담지한 촉매에서 전처리 하지 않은 경우가 수소와 공기 분위기로 소성처리한 경우보다 더욱 우수하였다. 최적 반응 조건은 반응온도 340 °C, HF/DCM 몰비 5이상 그리고 접촉시간 20 초 이상이었다. 이들 조건에서 얻은 이불화메탄의 최대 수율은 80% 이상이었다. 특히 반응시간이 8시간까지 촉매의 활성 감소나 이불화메탄의 선택성의 감소가 나타나지 않았다.

**Abstract:** The influences of reaction temperature, HF/DCM mole ratio, contact time and catalyst type on activity and selectivity of difluoromethane synthesis via hydrofluorination of dichloromethane over fluorinated catalyst have been studied. It has been found that fluorinated Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, show better performance compared to pure fluorinated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and then, non-treated catalysts demonstrate better than catalysts pretreated with hydrogen and air. The results show that the optimum reaction conditions are found as follows: reaction temperature at 340 °C, mole ratio of HF/DCM 5 or above and contact time 20 sec. or above. With these conditions the maximum attainable yield of difluoromethane has been found to be greater than 80%. In particular, the activity and the selectivity of difluoromethane do not change with the reaction time on stream up to 8 hours.

**Key words:** Difluoromethane, Fluorinated Metal Oxide, Hydrofluorination, Dichloromethane

#### 1. 서 론

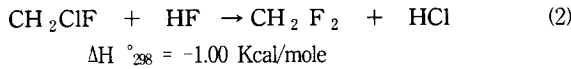
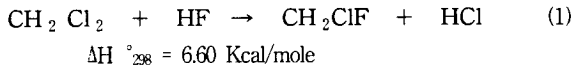
인류의 문명과 산업의 발전에 따라서 대기 중에 대량으로 방출되는 화합물질에 의해 환경문제가 심각하게 국제사회에 영향을 미치고는 있는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. CFC (chlorofluorocarbon)가 오존층을 파괴한다는 과학적인 연구[1]와 관측결과가 계속 발표되면서 한 국가 또는 국지적인 논의 및 규제만으로는 지구 환경문제를 근본적으로는 해결할 수 없다는 인식을 하게 되었다. 따라서 1985년 인류의 건강을 보호하고 환경을 복원하기 위해 오존층에 나쁜 영향을 미치는 활동을 규제하기 위한 비엔나 조약 (Vienna Convention)이 채택되었으며, 1987년 몬트리올 의정서에 의하여 오존층을 파괴하는 물질인 CFC 물질의 생산과 사용이 전 세계적으로 제한을 받고 있다[2]. 몬트리올 의정서는 환경을 보호하기 위하여 짧은 기간 동안에 기존의 관련 산업을 포기하는 강력한 인류의 의지를 표현하고 있다. 또한 계속되는 가입국회의에서 삭감 일정과 규제 내용이 점차로 강화되고 비가입국에 대한 무역 규제 등이 채택되었으며 기술적으로 앞서가는 선진국에서는 환경 보호를 앞세운 기술패권주의 사상이 팽배해져 가고 있는 실정이다. 따라서 각국에서는 자국의 CFC관련 산업의 기술적 우위와 환경의 영향을 최소화하면서 CFC대체물질도 세계 시장을 선점하기 위하여 개발 연구가 경쟁적으로 이루어지고 있다.

HCFC-22 (chlorodifluoromethane; CHClF<sub>2</sub>)는 에어컨이나 상업용 냉동기의 순수한 냉매로만 사용되어왔지만 몬트리올 의정서에 의하여 CFC를 빠른 시간 내에 대체하는 부담과 자국의 산업을 보호하여야 하고 HFC가 제대로 대체되지 않는 상황에서 HCFC-22를 사용하는 혼합냉매가 많이 개발되어 보급되고 있다. HCFC-22를 함유하고 있는 혼합냉매를 예로 들어보면 R-501, R-502, R-509A와 같은 공비혼합물로 부터 R-401A, R-401B, R-401C, R-402A, R-402B, R-403A, R-403B, R-405A, R-406A, R-408A, R-409A, R-411A, R-411B, GHG-HP 등과 같은 비공비 혼합물로 매우 다양하다. 그러나 HCFC-22는 오존파괴지수인 ODP (ozone depletion potential)가 0.05이고 지구온난화지수인 HGWP (halo-carbon global warming potential)가 0.34로서 1995년 비엔나에서 열린 가입국회의에서 2030년까지 전폐할 예정이다[3,4]. 이불화메탄 (HFC-32; CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)은 100년 전에 프랑스의 Chabrie[5]에 의하여 최초로 합성된 이후 1930년대 중반에 Midgley and Henne[6]이 합성에 성공하였으나 용도가 개발되지 않다가 최근에 오존층 문제를 인하여 새롭게 주목을 받기 시작하였다. 이는 HFC-32가 오존층을 파괴하지 않는 할로겐화 탄화수소 화합물이고 냉매로서의 물성과 요구조건이 많이 이용되는 HCFC-22와 가장 비슷한 대체물질이기 때문이다.

HFC-32는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHClF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 등의 반응물질로 기상 또는 액상 상태에서 촉매존재하에 수소화반응 또는 수소화불소첨가 등에 의해 합성되어지며, 이들 중 공업적으로 중요한 방법은

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: ywlee@kistmail.kist.re.kr)

이염화메탄을 불화수소로 수소화불소첨가시켜 합성하는 것과 HCFC-22를 수소화하여 합성하는 방법이 있다[7]. 이러한 합성 공정은 미국의 du Pont, Allied Signal, 영국의 ICI, 그리고 프랑스의 Atochem 등의 CFC 제조회사에서 개발되어 현재 pilot plant를 운전하고 있는 중에 있다. 본 연구에서는 금속 산화물 촉매하에서 고정층 연속 반응기에서 이염화메탄을 상압하에서 기상 반응을 실시하였다. 이 합성반응식은 다음과 같다.



즉 이염화메탄(HCC-30)과 불화수소가 반응하여 중간 생성물인  $\text{CH}_2\text{ClF}$ (HCFC-31)과 염화수소가 생성되고 계속하여 중간 생성물인  $\text{CH}_2\text{ClF}$ 가 불화수소와 반응하면  $\text{CH}_2\text{F}_2$ (HFC-32)가 생성된다. 이 반응에 사용된 촉매는  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NaF}$  (Allied Chemical),  $\text{Ni}_3\text{Al}_2\text{O}_3$  (Dow Chemical),  $\text{AlF}_3/\text{CrF}_3$  (Showa Denko),  $\text{KF}/\text{CaF}_2$  (Daikin) 등의 촉매가 보고되고 있다. HFC-32 합성의 반응온도는 250~450 °C이고 이 경우에서  $\text{CH}_2\text{F}_2$ 의 수율은 10~75%로 낮으며 선택성 (HFC-32/HCFC-31)도 낮다[8].

본 연구는 반응 물질인 이염화메탄으로부터 생성 물질중 이불화메탄을 최대 수율을 갖도록 촉매 및 공정개발을 위한 기초적인 실험을 실시하였다. 여기에 사용된 촉매는 불화된 다양한 금속산화물 촉매이다.

## 2. 실험

### 2.1. 반응물 및 촉매제조

반응 원료인 무수불화수소와 DCM은 울산화학과 한국비료의 제품을 사용하였다. 무수불화수소는 끓는점이 19.5 °C이고 순도는 99.5% 이상이었으며 미량의 불순물로  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  0.01%이하,  $\text{SO}_2$  0.01% 이하,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.005% 이하, 그리고  $\text{H}_2\text{O}$  0.05% 이하를 포함하고 있다. DCM은 끓는점이 40.2 °C이고 순도는 99.5% 이상이었으며 물이 최대 200 ppm, 그리고 비휘발성 물질이 최대 10 ppm 정도 포함하고 있다.

촉매의 제조로  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 Engelhard사의 Al-3993 E 1/8" (packed apparent bulk density, 0.65 g/cm<sup>3</sup>; surface area: 150 m<sup>2</sup>/g; pore volume: 0.60 cm<sup>3</sup>/g)을 사용하였다.  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$  촉매는 일정한 농도의  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  수용액에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 담지시킨 후 80 °C, 100 mmHg의 진공 하에서 5시간 증발 건조시켰다.  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$  촉매는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 400 °C, 12시간 정도 건조시키고 일정한 용액농도의  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  수용액을 50 °C에서 담지시킨 후 이를 110 °C에서 5시간 동안 상압하에서 건조시킨다. 이 상태에서 수소를 사용하여 550 °C에서 6시간 처리한 후 550 °C에서 24시간 동안 소성시켰다. 이들 제조된 촉매는 반응기에 넣고 반응기내에서 불화수소기체 (60 ml/min)와 질소기체 (30 ml/min)를 이용하여 350 °C의 온도에서 12시간 동안 불화시켜서 제조하였다.

시료의 XRD 스펙트럼은 Rigaku D/Max-2000로 CuK $\alpha$  표적용 사용하여 scanning speed인 2 deg/min.으로 측정하여 얻었다. 제조된 시료는 2 $\theta$  값이 15, 25, 51의 주 피크 강도에 대해 Figure 1에 나타냈다. 결정성은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에서 미약하지만 불화된  $\text{AlF}_3$ 은 확연히 커짐을 알 수 있다.

시료에 담지된 크롬의 상태를 알아보기 위해  $\text{H}_2$ -TPR분석을 실시하였다. 시료는 0.05 g을 취하여 헬륨 분위기에서 승온속도 10

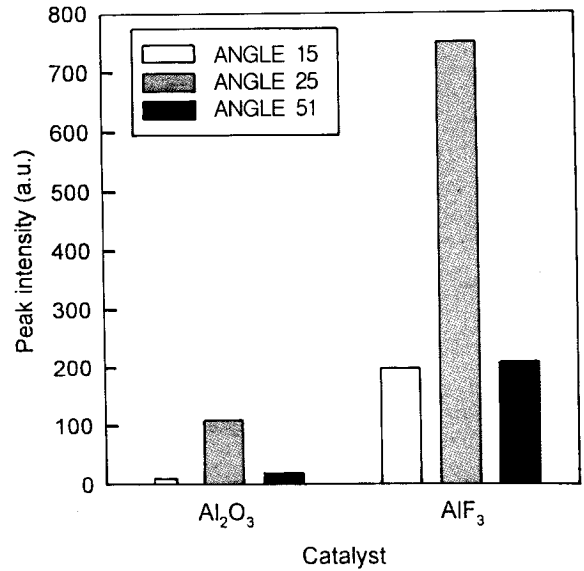


Figure 1. Comparison of XRD characteristic peaks over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{AlF}_3$ .

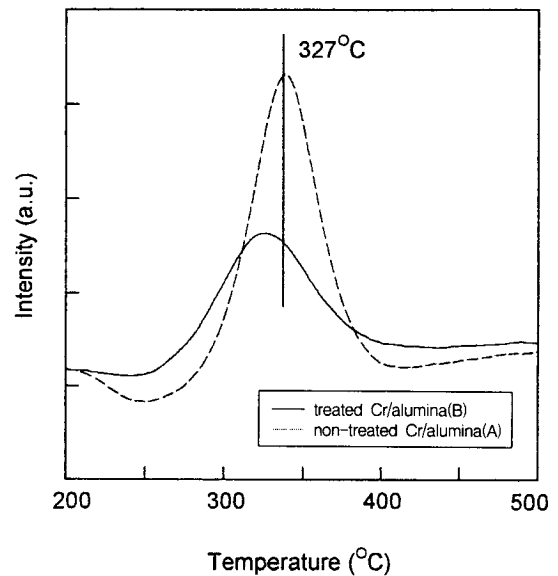


Figure 2.  $\text{H}_2$ -TPR spectra over non-treated  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$  and treated  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ .

°C/min로 200 °C까지 올리고 이 온도에서 2시간 처리한 후 상온으로 냉각시켰다. 전처리된 시료는 아르곤에 10% 수소가 혼합된 가스 분위기에서 상온부터 700 °C까지 승온속도 10 °C/min로 올렸다. 크롬에 흡착되는 수소의 양은 TCD로 감지하였다. 전처리 되지 않은  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$  촉매와 환원 후 소성한  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$  촉매의 수소 TPR 결과는 Figure 2에 나타냈다. 두 촉매에서 최대 수소 소모되는 온도는 327 °C이고 피크의 형태는 같았다. 이는 크롬의 상태가 금속 이온 상태를 알 수 있다. 다만  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$  촉매가  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$  촉매보다 피크 크기가 작은 것으로 이는 일부의 금속

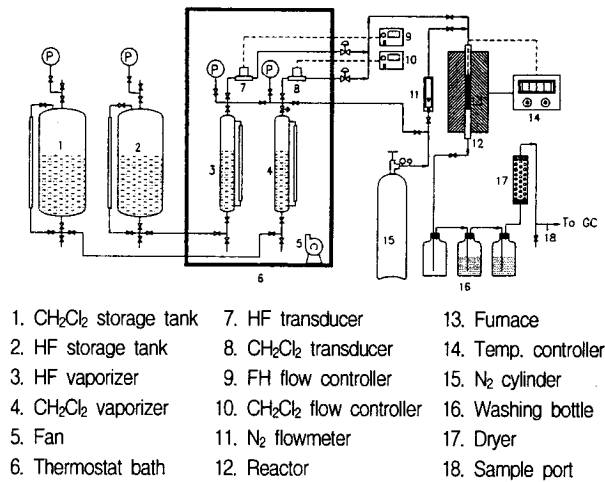


Figure 3. Schematic diagram of reaction apparatus.

이온이 전자를 띄지 않은 금속 상태로 전환된 것으로 판단된다.

2.2. 실험장치

Figure 3은 이염화메탄을 원료로 하여 HFC-32의 합성하는 실험 장치를 나타내었다. 반응장치는 크게 원료저장탱크, 원료주입시스템, 반응기, 생성물의 정제부, 분석시스템과 온도 유량조절 시스템으로 나누어진다. 원료의 공급은 먼저 액상 상태로 각각 저장된 불화수소와 이염화메탄을 기화기로 보내진다. 각각의 기화기는 직경이 1 인치이고 높이가 45 cm인 SUS 316 튜브를 사용하였으며 액체의 수위를 관찰할 수 있도록 1/4 인치의 테프론 튜브로 된 수위계를 설치하였다. 가열기내에 위치한 기화기의 1 인치 SUS관에는 두 원료가 기화할 수 있도록 전기 가열 밴드를 감고 충분한 열이 공급되도록 하였다. 기화기의 출구에는 테프론으로 제작된 압력 조절기를 설치하여 일정하고 정확한 압력 (2 kg/cm<sup>2</sup> G)을 유지하였고 테프론으로 제작된 압력기를 설치하여 직접 압력을 관찰할 수 있도록 하였다. 불화수소와 이염화메탄은 반응시에 접촉시간과 원료간의 몰비를 자유롭게 조절할 수 있도록 질량 흐름 조절기 (Model No. 8270, Matheson)를 사용하여 공급량을 조정하면서 보냈다. 반응기는 내부 직경이 22 mm, 외부 직경이 25.4 mm 그리고 길이가 300 mm인 튜브를 사용하였고 재질은 불화수소산, 염산 등 부식성 기체와 고온 그리고 수분이 공존하는 분위기에서 견딜 수 있도록 니켈을 사용하였다. 반응기 내부에는 촉매층을 만들기 위하여 니켈로 된 망을 사용하여 지지체를 만들었다. 정확한 실제 반응 온도를 측정하기 위하여 온도계를 촉매층에 설치하였다. 반응 온도의 조절을 위하여 촉매층 내부에 온도계를 PID 조절기에 연결하였다. 본 연구에서 사용되는 불화수소는 무수물이지만 반응 전후 수분이 존재하는 경우 반응기 주변 장치에 치명적인 부식과 정교한 밸브를 막히게 하는 원인이 된다. 따라서 반응기를 사용한 후에는 질소를 불어줌으로써 수분을 제거하였다. 반응생성물 중 불화수소와 염산은 20%의 수산화나트륨 용액을 통과하는 도중 중화되어 제거되도록 하였으며 이 과정에서 HFC-32 또는 HCFC-31과 같은 유기 생성물에 포화된 수분은 염화칼슘이 들어 있는 건조 컬럼을 사용하여 제거하였다. 생성물은 가스분석기 (FID, Porapak Q<sup>TM</sup>, 1/8" × 2 mm)로 분석하여 정량하였고 각각 성분은 GC-MASS (Hewlett Packard Mass Selective Detector 5971 series II)를 사용하여 확인하였다.

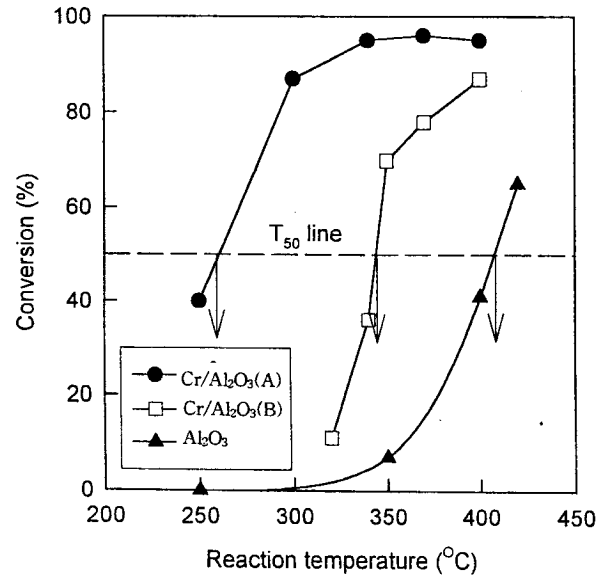


Figure 4. Conversion as a function of reaction temperature over various catalysts. (Contact time = 26 sec., HF/DCM mole ratio = 6)

3. 결과 및 고찰

Figure 4는 접촉시간이 26 초이고 원료 주입 몰비 (HF/DCM)가 6인 반응조건에서 다양한 촉매에 대해 반응온도의 증가에 따른 DCM의 전환율을 나타내고 있다. 반응온도의 증가에 따른 전환율의 증가가 선형적으로 증가하는 형태가 아니라 어느 온도범위에서 갑자기 증가하는 형태를 보였다. 즉 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A) 촉매는 200 °C에서 300 °C이고 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(B) 촉매는 300 °C에서 350 °C, 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매는 350 °C에서 400 °C이다. 촉매상에서 전환율이 50% 될 때의 반응온도를 T<sub>50</sub>으로 표현할 수 있다. Figure 4에서 나타난 것처럼 T<sub>50</sub>의 순서는 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A) < Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(B) < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 나타났으며 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A) 촉매는 50% 전환율을 가질 때의 반응온도가 260 °C 정도로 우수한 촉매였다. 즉 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다는 크롬을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지한 촉매가 우수하였으며 이 경우 전처리하지 않은 촉매가 환원 후 소성한 촉매보다 Figure 2에서 알 수 있듯이 크롬 이온 상태로 있는 양이 커 더욱 우수한 것으로 판단된다.

Figure 5는 가장 우수한 성능을 보이는 불화된 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A) 촉매상에서 반응온도가 340 °C이고 접촉시간이 26 초, 그리고 HF/DCM의 주입 몰비가 6인 경우에 대해 반응시간이 경과됨에 따른 생성물의 조성비의 변화를 나타내고 있다. 반응초기에 원료인 DCM의 분율이 급격히 감소하여 1 시간 이후부터는 생성물인 HFC-32와 HCFC-31의 조성이 정상상태에 도달하였다. 정상상태에 도달한 이후부터 8 시간까지 반응시간 증가에 따라서 원하는 HFC-32의 조성 감소가 없었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 불화는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 수산기가 불소로 치환되어 산량은 감소되지만 산 세기가 증가되고 특히 새로운 Brønsted 산점이 형성되어 반응에 영향을 준다[9]. 본 연구에서 반응 초기에 급격한 HFC-32 조성증가는 반응 전 시료를 불화시켰지만 수산기 일부만 불소로 치환된 상태이고 반응시 불화수소를 주입함으로써 알루미늄의 수산기가 더욱 불소로 치환되어 산 강도가 증가되고 새로운 Brønsted 산점이 생성되어 급격히 증가하는 것으로 생각된다. 이 반응 분위기에서 촉매가 안정한 상태가 되는 시간이 반응 시간이 1 시간 경과 후로 판단된다. 반응 진행 중 불화되어 안정한 상태로 유지된 촉매는 HFC-32 선택성의 감소를 보이지 않았다. 이 경우에 얻은 생성물 중 원하는 물질인

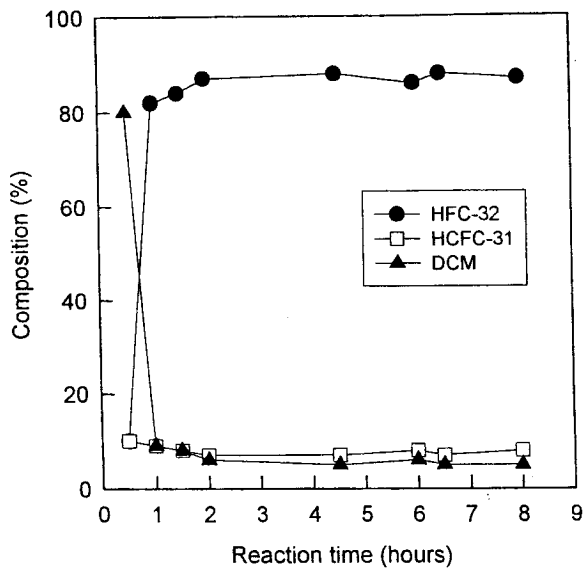


Figure 5. Products composition as a function of reaction time over non-treated Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A). (Reaction temperature = 340 °C, contact time = 26 sec., HF/DCM mole ratio = 6)

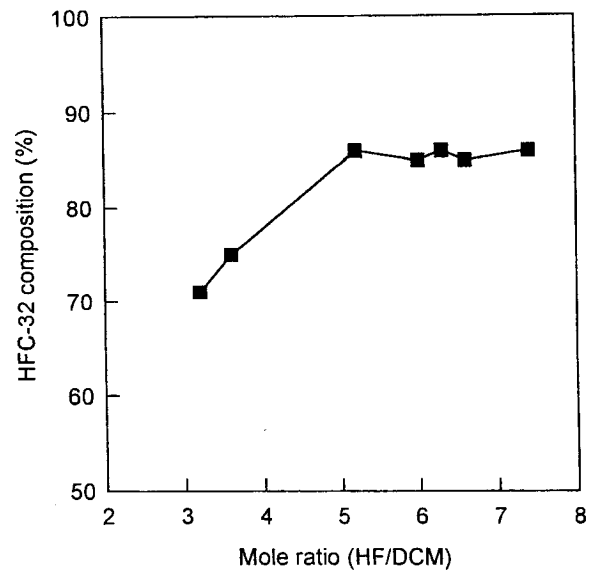


Figure 7. HFC-32 composition as a function of HF/DCM mole ratio over non-treated Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A). (Reaction temperature = 340 °C, contact time = 26 sec.)

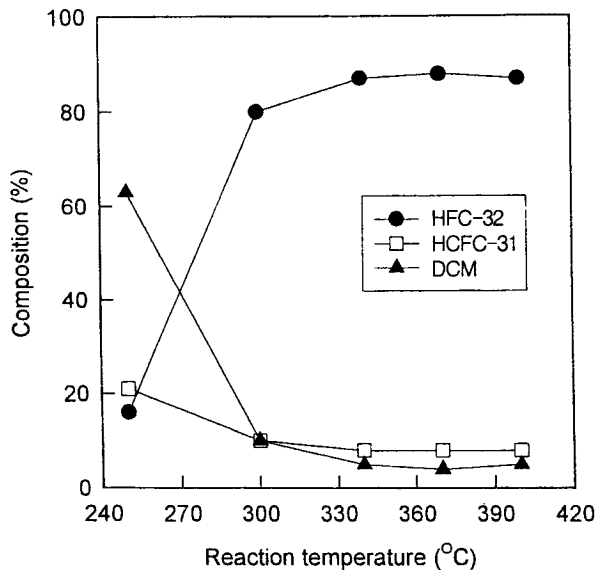


Figure 6. Products composition as a function of reaction temperature over non-treated Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A). (Contact time = 26 sec., HF/DCM mole ratio = 6, reaction time = 2 hours)

HFC-32의 선택성은 80% 이상으로 아주 높았다. 이는 반응 생성물에 대한 분리공정에서 상대적으로 높은 순도의 생성물과 비용절감 효과가 있으며 전환율이 낮아도 높은 HFC-32의 수율을 얻을 수 있다.

Figure 6은 본 연구에서 가장 우수한 성능을 보이고 있는 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A) 촉매상에서 반응 2시간 후 반응온도의 변화에 따른 생성물의 조성비의 변화를 나타내고 있다. 낮은 반응온도인 250 °C에서는 전환율이 낮아 원하는 생성물인 HFC-32가 20% 정도였으나 반응온도가 300 °C 이상에서는 80% 정도로 급격히 증가하였으며 이 이상의 반응온도에서는 큰 변화가 없었다. 따라서 최적의 반

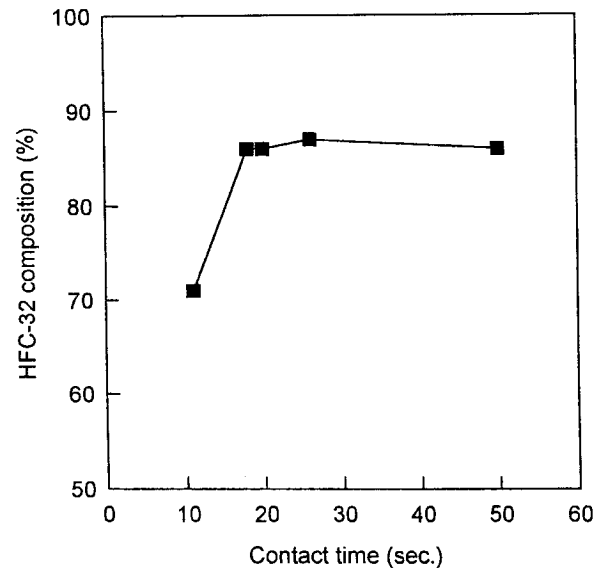


Figure 8. HFC-32 composition as a function of contact time of reactant over non-treated Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A). (Reaction temperature = 340 °C, HF/DCM mole ratio = 6)

응 온도 조건으로 340 °C 정도임을 알 수 있다. 이는 서론의 반응 메커니즘에서 알 수 있듯이 300 °C 이하의 낮은 반응 온도에서는 중간 생성물인 HCFC-31의 생성열이 흡열이기 때문에 반응온도의 증가에 따라 평형 상수 값이 커져 반응물질의 감소가 크지만 두 번째 반응인 HFC-32의 생성열은 발열 반응이기 때문에 중간 생성물의 감소가 상대적으로 작았다. 반응온도가 300 °C 이상의 높은 경우를 보면 반응온도가 증가함에 따라 중간 생성물의 흡열 반응에 의해 평형 상수가 커져 중간 생성물의 조성이 반응물질의 조성보다 높았고 반응물질의 조성 감소가 나타났지만 최종 생성물인 HFC-32의 생성열은 발열이기 때문에 반응온도의 증가에 따라 중

간 생성물의 조성 변화는 거의 없었고 최종 생성물의 조성은 80% 정도로 반응의 한계를 나타내고 있다.

Figure 7은 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A) 촉매상에서 반응온도 340 °C이고 접촉 시간은 20초일 때 HF/DCM의 몰비의 변화에 따른 HFC-32의 조성 변화를 나타내고 있다. HF/DCM 몰비가 3-4에서는 HFC-32 조성은 70% 정도이고 HF/DCM 몰비가 증가하여 5 정도에서는 85%로 큰 폭으로 증가하였지만 5이상에서는 HFC-32의 조성이 85%로 유지되는 것을 보였다. 서론에 나타난 반응 메카니즘에서 1몰의 DCM이 1몰의 HFC-32를 생성하기 위해서는 이론적으로 2몰의 불화수소가 필요하지만 실제 실험에서는 HF/DCM 몰비가 3이상으로 과량의 불화수소를 주입하였기 때문에 HFC-32의 조성 변화에 큰 영향을 주지 않았다. 이는 Figure 6과 Figure 8에서 얻은 HFC-32 조성비에 대해 반응온도와 접촉시간의 영향보다 HF/DCM 몰비의 영향이 작았다. HFC-32의 수율을 최대도 얻기 위한 최적의 HF/DCM 몰비가 5 정도였다.

Figure 8은 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A) 촉매상에서 반응온도 340 °C이고 HF/DCM의 몰비 6에서 접촉시간의 증가에 따른 HFC-32의 조성 변화를 나타내고 있다. 접촉시간이 10 초 정도에서는 HFC-32의 조성비가 70% 정도이지만 접촉 시간이 점차 증가하여 20 초에서는 85% 정도였고 이 이상의 접촉시간에서는 85% 정도로 변화가 거의 없었다. 접촉시간이 20 초 이상에서 HFC-32 조성비의 변화가 없는 것은 이염화메탄을 불화하여 이불화메탄을 생산하는 촉매 반응의 한계를 나타내는 것으로 생각된다. 여기에서 발열 반응인 반응식 (2)가 흡열 반응인 반응식 (1)보다 온도의 증가에 따라 평형 상수 값이 작기 때문에 반응식 (2)에 의해 얻어지는 HFC-32의 생성이 제한됨을 알 수 있다. 최적의 반응 조건은 HFC-32의 조성이 높은 범위에서 반응 물질의 주입 유량이 최대 경우인 접촉 시간이 20초에서 실시하는 것이 적합하였다.

#### 4. 결 론

불화된 산화물 촉매상에서 반응 물질인 이염화메탄 (DCM)으로부터 이불화메탄 (HFC-32)의 합성을 위해 성능이 우수한 촉매 개발과 최적의 반응 조건을 얻기 위해 실험을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

촉매는 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 크롬을 담지한 촉매가 우수하였고 크롬을 담지한 경우에서 전처리하지 않은 경우(Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A))가 수소처리 후 공기로 소성 처리한 경우(Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(B))보다 더욱 우수한 성능을 보였다. 가장 우수한 성능을 보이는 Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A) 촉매상에서 HFC-32의 최대 수율을 얻기 위한 최적의 반응 조건은 반응온도 340 °C 정도이고 접촉시간은 20초 그리고 HF/DCM 몰비는 5정도에서였다. 이 조건에서 얻을 수 있는 HFC-32의 수율은 80% 정도로 상당히 우수하였다. 특히 반응 시간이 8 시간까지 촉매의 활성 저하와 HFC-32의 선택성의 감소가 없었다.

#### 감 사

본 연구는 국책 과제로서 과기처와 통상산업부의 연구비 지원으로 수행한 연구결과의 일부로 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. M. J. Molina, and F. S. Rowland, "Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom Catalyzed Destruction of Ozone", *Nature*, **249**, 810(1974).
2. UNEP, "Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer", Final Act, (1987).
3. 이윤우, "CFC대체냉매에 대한 최신 동향", CFC 정보, **18**, 2 (1996).
4. 이윤우, "HCFC계 냉매규제에 따른 대체냉매개발", 냉동공조기술, **13**(1), 47(1996).
5. C. Chabrie, *Compt. rend.*, **110**, 280(1890).
6. T. Midgley, and A. L. Henne, *U. S. Patent*, 2,013,062(1935).
7. 이윤우, "HFC-32의 합성반응연구" KIST 보고서 BSE1135-4767-6(1993).
8. 이윤용, 이윤우, "국내의 CFC대체냉매물질 개발", 공기조화 냉동공학, **21**, 174(1992).
9. A. K. Ghosh, and R. A. Kydd, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **27**, 539(1985).