

## Pd담지촉매와 고체산촉매를 이용한 HCFC-142b의 탈염소반응

한 광 영 · 서 경 원 · 목 영 일 · 박 건 유\* · 안 병 성\*

아주대학교 화학·생물공학부, \*한국과학기술연구원 CFC대체연구센터  
(1997년 12월 22일 접수, 1998년 4월 2일 채택)

### Dechlorination of HCFC-142b over Supported Pd Catalysts and Solid Acid Catalysts

K. Y. Han, K. W. Seo, Y. I. Mok, K. Y. Park\*, and B. S. Ahn\*

School of Chemical Engineering and Biotechnology, Ajou University, Suwon 440-749, Korea

\*CFC Alternatives Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received December 22, 1997, Accepted April 2, 1998)

**요 약 :** Pd를 지지체에 담지시킨 촉매(Pd/AlF<sub>3</sub>, Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 고체산촉매( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>)를 제조한 후 수소분위기에서 HCFC-142b(1-chloro-1,1-difluoroethane)의 탈염소반응을 수행하여 반응온도, 수소/HCFC-142b의 공급비(r) 및 Pd담지량 변화가 HFC-143a(1,1,1-trifluoroethane)와 HFC-152a(1,1-difluoroethane)로의 선택도에 미치는 영향을 조사하였다. 실험결과 Pd/AlF<sub>3</sub>와 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 의한 전환율은 각각 60%와 92%였고, 생성가스 중에서 HFC-143a로의 선택도는 각각 58%와 64%였다. 이때 최적반응조건은 반응온도, 200°C, 공간시간 1.05 s, 수소/HCFC-142b의 공급비가 3이었다. 한편, 동일 조건하에서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 그리고 AlF<sub>3</sub> 촉매에 의한 HCFC-142b의 생성가스로의 전환율은 각각 12%, 8%와 7%였고, 생성가스중 HFC-152a로의 선택도는 각각 94%, 92%와 90%였다.

**Abstract :** Supported Pd(Pd/AlF<sub>3</sub>, Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) catalysts and solid-acid catalysts( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>) were used to perform dechlorination of HCFC-142b(1-chloro-1,1-difluoroethane) in the presence of excess hydrogen. In the reactions the effects of reaction temperature, the mole ratio(r) of H<sub>2</sub> to HCFC-142b and the amount of supported Pd on dechlorination of HCFC-142b into HFC-143a(1,1,1-trifluoroethane) or HFC-152a(1,1-difluoroethane) were investigated. The experimental results showed that the conversion of HCFC-142b to product gases were 60% and 92%, respectively, and the selectivity to HFC-143a in the product gases were 58% and 64% for Pd/AlF<sub>3</sub> and Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, respectively. On these catalysts an optimum reaction condition was found at 200°C with the space time of reactant gases as 1.05 second and the mole ratio of H<sub>2</sub> to HCFC-142b as 3. Solid-acid catalysts were also tested at the same reaction condition. The results showed that the conversions of HCFC-142b to product gases were 12%, 8% and 7%, and the selectivities to HFC-152a were 94%, 92% and 90% for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlF<sub>3</sub> catalysts, respectively.

## 1. 서 론

HCFCs(hydrochlorofluorocarbons)의 분해방법 중에서 수소첨가 촉매분해방법은 아직 개발단계에 있지만 적절한 촉매를 사용할 때 에너지를 절감할 수 있고 다른 연구에 활용될 수 있는 유망한 방법이다[1]. 수소화반응에는 전이금속촉매가 주로 사용되며 그중에서 가장 활성이 큰 물질은 8족 원소로 알려져 있는데 이는 수소가 8족 원소에 가장 적당한 힘으로 흡착되기 때문이다[2]. 또한 매 단계 CFCs(chlorofluorocarbons)와 에탄계 HCFCs의 탈염소수소첨반응에는 8족 원소 중에서 Pd담지촉매가 우수한 활성을 나타내는 것으로 보고되었다[3, 4].

본 연구에서 지지체로 사용된 AlF<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 자체도 촉매 활성이 있는 고체산으로서 넓은 표면적을 이용하여 활성물질을 분산·흡착시킬 수 있을 뿐 아니라 촉매반응에도 참여하고 수소 분위기에서 안정하여 에탄계 HCFCs에 대한 분해반응에 있어서 유용한 지지체이다[5, 6].

Pd담지촉매를 사용하여 수소분위기에서 HCFC-142b를 탈염소반응시키면 HFC-152a, HFC-143a, HFC-134a(1,2,2,2-tetrafluoroethane), HFC-125(pentafluoroethane), 에탄 등이 생성되는데 이들 모두 유용한 대체물질이다. 본 연구에서는 AlF<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 지

지체에 Pd를 담지시킨 촉매와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub> 등의 고체산촉매를 사용하여 HCFC-142b를 HFC-143a와 HFC-152a로 분해하는 실험을 수행하였으며, 이때 Pd의 담지량, 반응온도, 수소/HCFC-142b의 공급비 및 전처리온도의 변화가 HCFC-142b의 탈염소반응에 미치는 영향을 각각 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 촉매제조

본 실험에서는 Pd(PdCl<sub>2</sub>, Aldrich)을 금속촉매로, AlF<sub>3</sub>와  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 지지체로 사용하였으며, HCl(0.2N)분위기에서 담지법으로 Pd/AlF<sub>3</sub>, Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하였다. 이때 Pd의 담지량은 0.35~3.84 wt%로 하였으며, 제조된 촉매는 공기 분위기에서 40°C로 빠르게 교반시키면서 서서히 건조시킨 후 80°C에서 하루 동안 진공 건조기를 이용하여 완전히 건조시켰다. 건조된 촉매는 400°C에서 3시간 동안 소성시킨 후 350°C의 수소분위기에서 5시간 환원시켜 사용하였다. 사용된 촉매의 크기는 35~50  $\mu$ m였고, 비표면적은 AlF<sub>3</sub>가 28.5 m<sup>2</sup>/g,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 200 m<sup>2</sup>/g, 그리고  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 16.3 m<sup>2</sup>/g였다.

Table 1. Reaction Conditions for Dechlorination of HCFC-142b

Reactor	Fixed-bed reactor (inconel pipe, 0.3 m×1/2 in)
Preparation of catalyst	Impregnation
Reduction condition	5h at 350°C
Amount of catalyst used	0.5 g
Volume of catalyst bed	0.37 cm <sup>3</sup>
Mole ratio of H <sub>2</sub> to HCFC-142b	1~5
Reaction temperature	150°C~250°C
Pretreatment temperature	100°C~400°C
Reaction pressure	101.3 kPa
Space time	0.4~1.05 s
Carrier gas	N <sub>2</sub>
GC column	Porapak N(2.5 m×1/4 in)
Product detector	TCD
Pyridine adsorption	1 h at 30°C and 101.3 kPa
Pyridine desorption	30 min at 80°C and -60 kPa

## 2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 적용된 반응조건은 Table 1에 제시하였다. 반응온도와 전처리온도는 온도영향실험을 제외하고는 200°C와 400°C로 유지하였으며, 기체의 공간시간은 1.05 s, 그리고 H<sub>2</sub>와 HCFC-142b의 공급비는 3으로 하였다. 이때 수송기체는 질소를 흘려 보냈으며, 압력은 상압으로 고정시키고 실험을 수행하였다. 촉매층을 통과한 기체 중에는 HF와 수증기가 포함되어 있으므로 이 기체를 중화트랩을 통과시켜 유독성분을 중화시키고, 실리카겔을 통과시켜 기체내 수분을 제거하였다. 이와 같은 과정을 거친 기체를 기체크로마토그래피(HP Co., 5890 Series II plus)에 연결시켜 정량적, 정성적으로 분석하여 자료를 얻었다. 실험자료를 토대로 HCFC-142b의 전환율, 선택도 등을 평가하였다. 또한 H<sub>2</sub>가 HCFC-142b의 탈염소반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 H<sub>2</sub>/HCFC-142b의 공급비를 1~5로 변화시켜 생성물의 변화를 관찰하였다. 이때 HCFC-142b, 수소 및 질소의 유량을 조절하기 위하여 유량조절기(Matheson Mode 82701, Bronkhorst Type E-5533-FA)를 사용하였다. 한편, 기체크로마토그래피와 질량분석기를 사용하여 반응생성물을 분석하였으며, FT-IR을 사용하여 전처리온도에 대한 고체산촉매의 산점변화를 조사하였다. 본 연구에서 사용된 실험장치를 Fig. 1에 도시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. HFC-152a로의 반응

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 AlF<sub>3</sub> 촉매를 사용하여 반응온도를 변화시키면서 수소분위기에서 HCFC-142b에 대한 탈염소수소화반응을 수행하였다. 실험결과 Fig. 2의 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 반응온도 200°C 이하에서는 반응율이 10% 이하로 매우 낮았으며 반응온도가 증가함에 따라  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 및 AlF<sub>3</sub> 촉매보다 생성가스로의 전환율이 다소 높았다. 이때 HFC-152a로의 선택도는 세 촉매 모두 90% 정도였으며 HFC-143a로의 선택도는 세 촉매 모두 10% 정도였으나 상대적으로 다소 전환율이 높은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 온도가 증가함에 따라 HFC-152a로의 선택도는 감소하고 HFC-143a로의 선택도는 증가하였다. 이와 같이 고체산촉매의 경우 HFC-152a로의 선택도가 HFC-143a로의 선택도보다

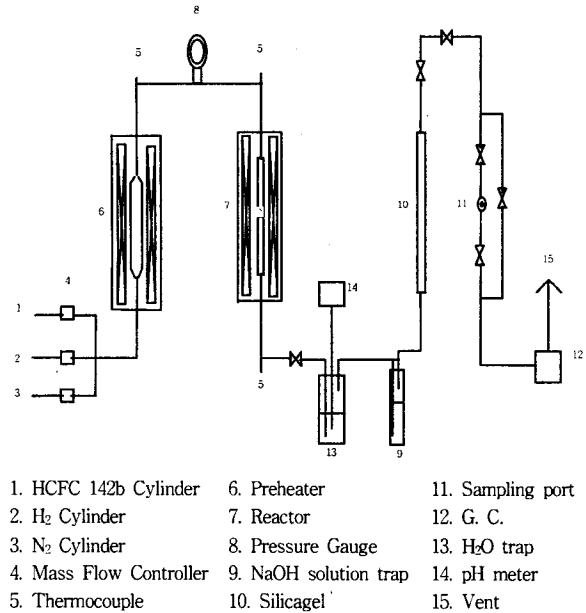
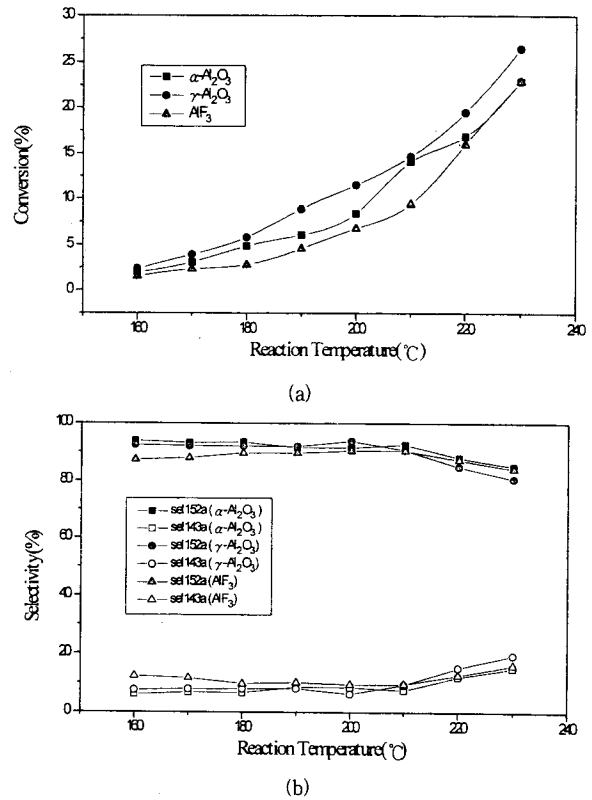


Fig. 1. Schematic diagram of a reaction system.

Fig. 2. The effects of reaction temperature on (a) conversion and (b) selectivity over  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlF<sub>3</sub> catalysts at H<sub>2</sub>/HCFC-142b = 3 and space time = 1.05s.

높았는데 이는 알루미늄표면에서 수소화반응을 촉진할 수 있는 산점의 대부분이 루이스 산점이기 때문으로 추정된다.

한편,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 전처리온도에 대한 촉매활성의 변화를 알아보기 위하여 전처리온도를 변화시키면서 탈염소수소화반응을 수행하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 전처리온도가 증가함에 따라

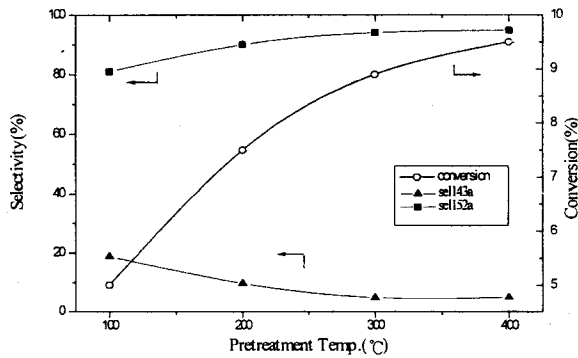


Fig. 3. The effect of pretreatment temperature on product selectivity and conversion over  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst at  $200^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{HCFC-142b} = 3$  and space time = 1.05s.

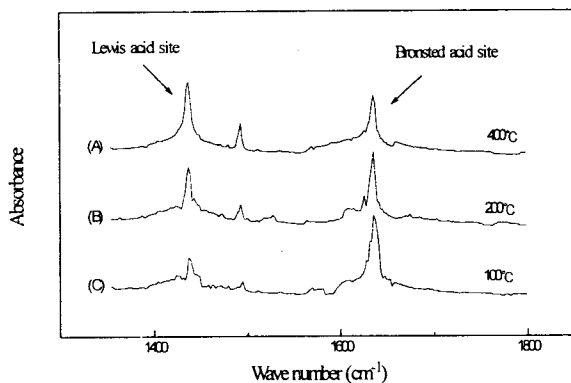
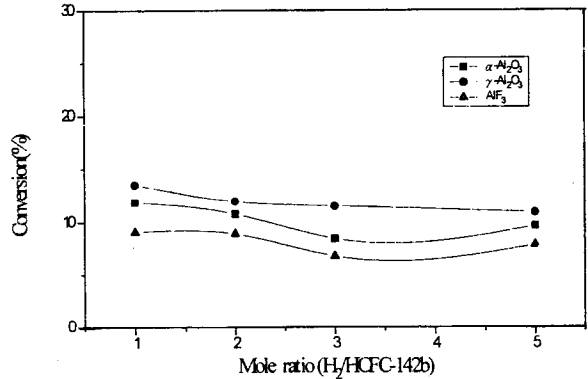


Fig. 4. Infrared spectra of pyridine adsorbed on alumina pretreated at (A)  $400^\circ\text{C}$  (B)  $200^\circ\text{C}$  (C)  $100^\circ\text{C}$ . Pyridine adsorbed sample was evacuated at  $80^\circ\text{C}$ .

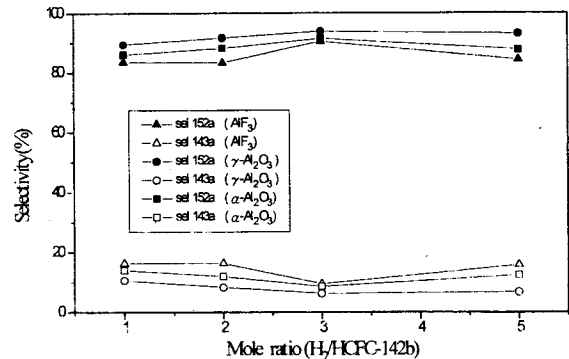
HCFC-142b의 전환율이 5%에서 9.5%로 증가했으며, HFC-152a로의 선택도는 81%에서 95%로 증가했으나 HFC-143a로의 선택도는 19%에서 5%로 감소하였다. 이는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  표면에 산재해 있는 브룬스테드산점이 전처리온도의 증가로 인해 수분이 탈착되고 수분이 탈착된 자리에 루이스산점이 생성되어  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ 이  $\text{CH}_3\text{CF}_2\cdot$ 로 해리·흡착한 후 주변의 Al-O 자리에 흡착되어 있는 H와  $\text{CH}_3\text{CF}_2\cdot$ 이 결합해서 HFC-152a가 생성된 것으로 판단된다[7~9].

루이스산점이 촉매활성점으로 작용했는지를 확인하기 위하여 알루미늄에 피리딘을 흡착시켜 FT-IR로 분석한 결과를 Fig. 4에 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 전처리온도가 증가함에 따라 파동수  $1620\text{ cm}^{-1}$  부근의 브룬스테드산점보다 파동수  $1450\text{ cm}^{-1}$ 의 루이스산점의 양이 증가하였는데 이는 촉매소성온도와 촉매활성화온도에서 알루미늄 원자와 결합하고 있던 수분이 탈착되어 Al<sup>+</sup>를 형성함으로써 루이스산점이 형성되기 때문이다. 즉 고체산촉매의 활성은 루이스산점이 많이 분포되어 있을수록 높은 전환율을 얻을 수 있다. 이 결과로부터 루이스산점이 활성점으로 작용할 때는 HFC-152a로의 반응이 우세하게 진행됨을 알 수 있다.

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{AlF}_3$  촉매에 대하여 수소의 공급비와 촉매활성과의 관계를 알아보기 위하여 수소의 공급비(r)를 변화시키면서 HCFC-142b에 대한 탈염소수소화반응을 수행하였다. 실험결과 Fig. 5의 (a)에서 볼 수 있듯이 세 촉매 모두 수소의 공급비가 증가함에 따라 전환율은 다소 감소하였다. 한편 Fig. 5의 (b)에서 볼 수 있듯이 HFC-152a로의 선택도는 세 촉매 모두 공급비가 증가함에 따라 미약하게 증가하다가 공급비 3을 지나서는 다소 감소



(a)



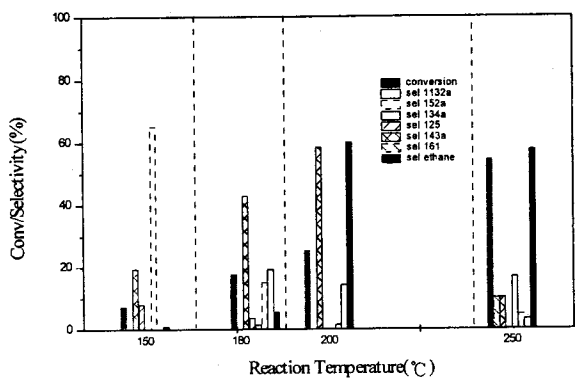
(b)

Fig. 5. Conversions and product selectivities for the decomposition of  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  over  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{AlF}_3$  catalysts at  $200^\circ\text{C}$  and space time = 1.05s.

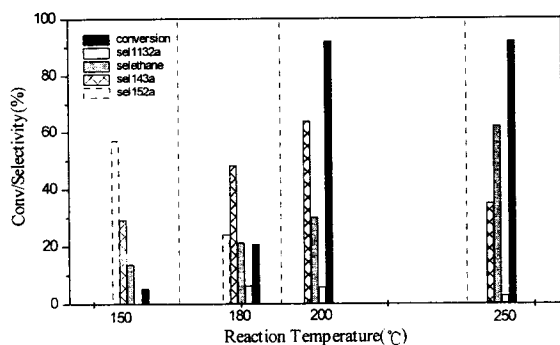
하였다. 이는 수소의 공급비가 증가함에 따라  $\text{Al-OH} + \text{H} + \text{F} \rightarrow \text{Al-F} + \text{H}_2\text{O}$ 의 반응이 진행되어 알루미늄 표면에서의 산성도가 일정 공급비까지 증가했다가 감소하기 때문[10]에 HFC-152a로의 선택도가 공급비 3까지 증가했다가 이후 감소한 것으로 판단된다.

### 3.2. HFC-143a로의 반응

Pd/AlF<sub>3</sub>와 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하여 반응온도를 변화시키면서 수소분위기에서 HCFC-142b에 대한 탈염소반응을 수행하였다. 실험결과 Fig. 6의 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 Pd/AlF<sub>3</sub> 촉매보다 전환율이 약 30% 정도 높았다. 그림 (a)에서 볼 수 있듯이 Pd/AlF<sub>3</sub>를 사용한 경우  $200^\circ\text{C}$ 에서 전환율은 60%였고 HFC-143a로의 선택도는 58%였다. 이는 Pd담지촉매의 경우 Pd표면의 Pd-O는 수소에 의해 Pd<sup>0</sup>로 환원된 후에 반응물인  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ 의 Cl 원자가 먼저 해리되고 수소보다 빨리 금속에 흡착되는 F·가  $\text{CH}_3\text{CF}_2\cdot$ 와 결합함으로써 HFC-143a를 생성하기 때문이다[11]. 한편,  $250^\circ\text{C}$ 에서는 에탄의 선택도가 55%였으며  $150^\circ\text{C}$ 일 때는 매우 낮은 전환율을 보였지만 HFC-152a로의 선택도가 65%였다. 이처럼 반응온도에 따라 주된 생성물이 달라지는 것은 C-F의 해리결합에너지가 C-Cl이나 C-H보다 크기 때문이며[12],  $250^\circ\text{C}$ 에서 에탄의 선택도가 증가한 것은 수소분위기에서  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CF}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CFH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$  반응이  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CF}_3$  반응보다 빠르게 진행됨을 의미한다. 이상으로부터 Pd/AlF<sub>3</sub> 촉매를 사용했을 때  $200^\circ\text{C}$ 에서는 HFC-143a로의 반응이 선택적으로 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 또한 그림 (b)에서 볼 수 있듯이 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용한 경우  $200^\circ\text{C}$ 일 때 전환율이 92%, HFC-143a로의 선택도가 64%였고, 반응온도가  $250^\circ\text{C}$ 로 증가



(a)



(b)

Fig. 6. The effects of reaction temperature on conversion and selectivity over (a) Pd/AlF<sub>3</sub> and (b) Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at H<sub>2</sub>/HCFC-142b = 3 and space time = 1.05s.

하였을 때 200°C에서와 비슷한 전환율을 보였으나 생성가스 중 에탄의 양이 증가하였다. 한편, 250°C에서는 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 Pd/AlF<sub>3</sub> 촉매보다 HFC-143a가 상대적으로 많이 생성되었다. 이상으로부터 Pd/AlF<sub>3</sub>와 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하여 수소분위기에서 HCFC-142b에 대한 탈염소반응을 수행하였을 때 HFC-152a보다 HFC-143a가 더 많이 생성됨을 알 수 있다. 이는 반응온도 200°C에서 HCFC-142b가 Cl의 탈착으로 인하여 HFC-152a와 HFC-143a, 그리고 HFC-1132a로의 반응경로를 가지며 특히 HFC-152a로의 반응이 느리게 진행함으로써 상대적으로 낮은 선택도를 보이는 것으로 추정된다. 또한 반응물은 CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>· → CH<sub>3</sub>CF· → CH<sub>3</sub>CHF· → CH<sub>3</sub>CH· → CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>의 과정이 빠르게 진행하여 2개의 F가 탈착되고 CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>· → CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>· → CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>의 과정이 빠르게 진행하여 F가 흡착함으로써 2개의 HFC-143a를 생성하는 것으로 추정된다.

Pd/AlF<sub>3</sub>와 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대하여 Pd의 담지량을 변화시키면서 수소분위기에서 HCFC-142b에 대한 탈염소반응을 수행한 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응온도 200°C에서 Pd의 담지량이 증가함에 따라 HFC-143a로의 선택도가 더 이상 증가하지 않았는데 이는 Pd의 담지량이 일정량에 도달하면 그 후로 담지량에 관계없이 활성점에서 일어나는 HFC-143a와 HFC-152a의 생성속도가 일정하기 때문으로 추측되며, CFC-12의 분해반응에 관한 Wiersma[13]등의 연구와 동일한 결과로서 담지량의 증가에 관계없이 HFC-32의 선택도가 거의 일정한 결과와 유사하다. 한편 Pd담지량이 0.35 wt%에서 Pd/AlF<sub>3</sub>가 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 HFC-152a로의 선택도가 월등히 높은 것은 Pd담지촉매에서 나타나는 수소이동[14]이 Pd/AlF<sub>3</sub>가 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 더 빠르기 때문이며, Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Pd/AlF<sub>3</sub>보다 HFC-143a로의 선택도가 더 높

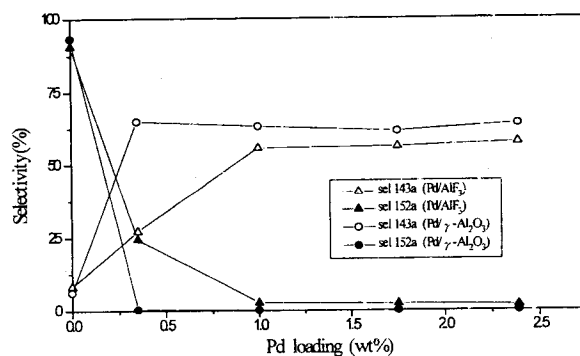
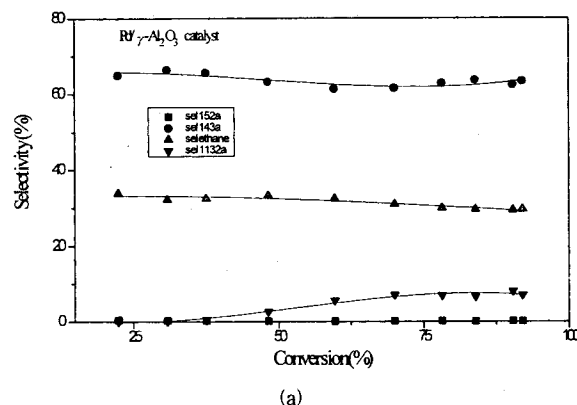
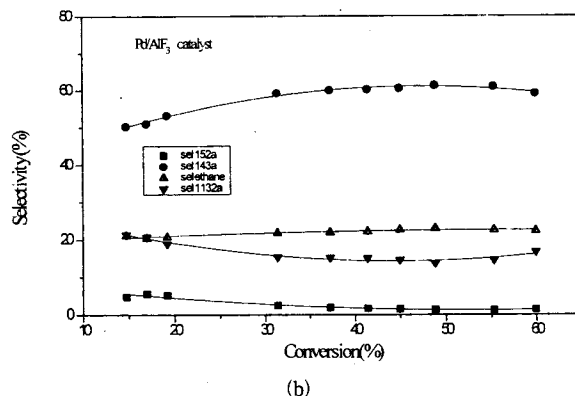


Fig. 7. The effect of Pd loading on product selectivity over AlF<sub>3</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 200°C, H<sub>2</sub>/HCFC-142b = 3 and space time = 1.05s.



(a)



(b)

Fig. 8. Product selectivities for the conversion of CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl over (a) Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) Pd/AlF<sub>3</sub> at 200°C, H<sub>2</sub>/HCFC-142b = 3.

은 것은 수소이동속도가 느린 대신 F의 흡·탈착이 상대적으로 더 빨리 이루어진 것으로 판단된다.

Pd/AlF<sub>3</sub>와 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하여 HCFC-142b에 대한 탈염소불소화반응을 수행했을 때 전환율의 변화에 대한 생성물의 선택도를 Fig. 8에 보였다. Fig. 8의 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 전환율이 증가함에 따라 HFC-143a로의 선택도는 60%이상으로 두 촉매 모두 높았으나 HFC-152a로의 선택도는 아주 낮았다. 그림에서 볼 수 있듯이 전환율이 증가함에 따라 HFC-143a/HFC-152a의 생성비가 증가했는데 이는 활성점에서 일어나는 F의 흡·탈착 속도가 H보다 빠르기 때문[11]에 선택적으로 HFC-143a를 더 생성

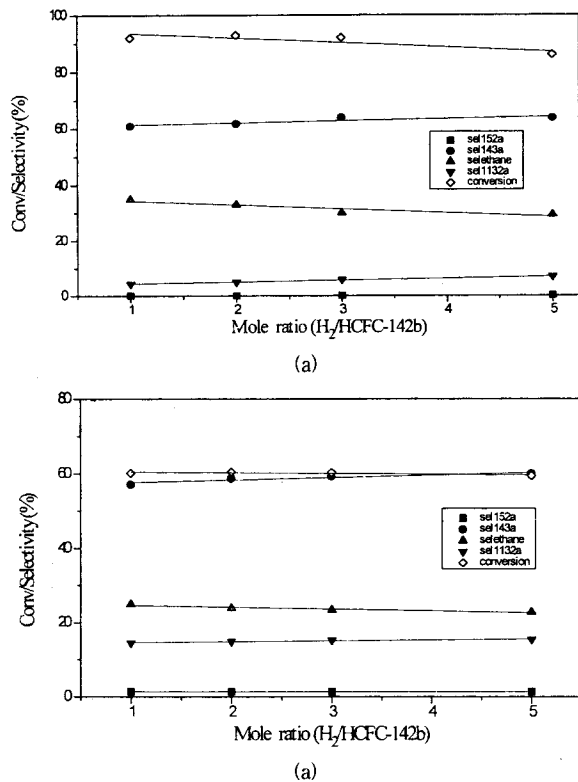


Fig. 9. Conversions and product selectivities for the decomposition of  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  over (a)  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{Pd}/\text{AlF}_3$  at  $200^\circ\text{C}$  and space time = 1.05s.

한 것으로 판단된다. 또한 에탄에 대한 선택도는  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매가  $\text{Pd}/\text{AlF}_3$  촉매보다 10%정도 높았다. 한편, 전환율이 증가함에 따라 HFC-1132a로의 선택도는  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매의 경우 증가하였으나  $\text{Pd}/\text{AlF}_3$  촉매의 경우 감소하였다.

$\text{Pd}/\text{AlF}_3$ 와  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매를 사용하여 수소의 공급비와 촉매 활성과의 관계를 알아보기 위하여 수소의 공급비(r)를 변화시키면서 HCFC-142b에 대한 탈염소불소화반응을 수행하였다. 실험결과 Fig. 9의 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 공급비가 증가함에 따라  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매가  $\text{Pd}/\text{AlF}_3$  촉매보다 생성가스로의 전환율이 더 높았다. 한편 수소의 공급비가 증가함에 따라 두 촉매 모두 HFC-143a로의 선택도가 에탄으로의 선택도보다 높았다. 이는 정상상태에서 수소의 공급비가 증가하여도 활성점에서 일어나는 F의 흡·탈착속도가 H보다 빨라서 F·이  $\text{CH}_3\text{CF}_2\cdot$ 와 반응하여 HFC-143a로의 반응이 쉽게 일어난 것으로 판단된다.

4. 결 론

$\text{Pd}$ 담지촉매와 고체산촉매를 사용하여 여러 가지 반응변수가 수

소분위기에서 HCFC-142b의 탈염소반응에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) HCFC-142b의 탈염소반응에 있어서 HFC-143a를 얻기 위해서는  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Pd}/\text{AlF}_3$  촉매가 효과적이었으며, HFC-152a를 얻기 위해서는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{AlF}_3$  촉매가 효과적이었다.

2) HCFC-142b의 탈염소반응에 있어서 반응온도,  $200^\circ\text{C}$ , 공간시간, 1.05s, 수소 대 HCFC-142b의 공급비가 3일 때 최대 전환율을 보였다. 이 조건에서  $\text{Pd}/\text{AlF}_3$ 와  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매에 의한 HCFC-142b의 전환율은 각각 60%와 92%였고, 생성가스 중 HFC-143a로의 선택도는 각각 58%와 64%였다. 또한  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{AlF}_3$  촉매에 의한 HCFC-142b의 전환율은 각각 12%, 8% 및 7%였고, 생성가스 중 HFC-152a로의 선택도는 각각 94%, 92% 및 90%였다.

3)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매의 경우 전처리 온도가 증가함에 따라 알루미나 표면의 브룬스테드산점에서 루이스산점으로의 산점 전이가 이루어졌으며 루이스산점이 활성점으로 작용했음을 FT-IR로 확인하였다.

감 사

본 연구는 제2단계 CFC 대체물질 개발사업(96-NC0101A03)의 일환으로 한국과학기술연구원의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 안병성, 이상철, 박건유, 화학공업과 기술, 12, 53(1994).
2. 전학제, "촉매개론", 한림원, 281(1988).
3. Bernard COQ, "Conversion under Hydrogen of CFC-12 over Supported Palladium Catalysts", *J. Catal.*, 141, 21(1993).
4. Ryuichiro OHNISHI et al., *Applied Catalysis : General*, 113, 29(1994).
5. Sinfelt, J. H.: *Adv. Catal.*, 23, 91(1973).
6. 김도완, 임선기, 박건유, 이병권, 화학공학, 31, 831(1993).
7. Corna, A. and Fomes, A., *Applied Catal.*, 61, 175(1990).
8. L. Cerveny(Editor), "Catalytic Hydrogenation", Elsevier Science Publishers B. V., *Amsterdam*, 27, 56(1986).
9. Charles N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill, Inc., New York, 151(1980).
10. 이태형, 백성현, 이화영, 화학공학, 35, 451(1997).
11. March, J., "Advanced organic chemistry", Wiley, New York, 3rd ed., 561(1985).
12. Dean, J. A., "Large's Handbook of Chemistry", McGraw-Hill, Inc., New York, 13th ed., 3(1985).
13. A. Wiersma et al., *Catalysis Today*, 27, 257(1996).
14. P. A. Sermon and G. C. Bond., *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, 72, 745(1976).