

## CFC-113로부터 CFC-1113의 합성시 Ni/SiO<sub>2</sub>(또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 촉매상에서 다른 금속의 첨가효과

김진호·박건유\*·하백현†

한양대학교 공과대학 응용화학공학부, \*한국과학기술연구원  
(1998년 8월 31일 접수, 1998년 12월 12일 채택)

### An Influence of Additional Metals over Ni/SiO<sub>2</sub> or Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Formation of CFC-1113 from CFC-113

JinHo Kim, Kun-You Park\*, and Baik-Hyon Ha†

School of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received August 31, 1998; accepted December 12, 1998)

**요약:** 니켈을 알루미늄이나 실리카 담체에 담지 한후 CFC-113 (CF<sub>2</sub>Cl-CFCl<sub>2</sub>)을 수소 기류 중에서 3FCI (CF<sub>2</sub>=CFCl, CFC-1113)로 하는 환원반응을 실시하였다. 실리카나 알루미늄의 경우 모두 활성이 급격히 저하하였으며 니켈의 함량이 증가할수록 저하속도는 현저하였다. 그러나 선택성은 80% 수준을 유지하면서 변하지 않았다. 알루미늄 상에 동과 리튬을 니켈과 동시에 담지 시켰을 시는 활성과 선택성이 크게 개선되었다. 그러나 과량의 리튬의 증가는 활성과 선택성을 모두 저하시켰다. 담체로 실리카를 사용한 경우에는 활성이 급격히 저하되었는데, 이는 반응중 생성된 HF가 Silica와 반응, SiF<sub>4</sub>로 증발됨으로서 표면적이 큰 실리카 담체의 손실 또는 알칼리 금속의 첨가로 인한 활성점의 감소에 의한 것으로 보여 진다.

**Abstract:** Nickel was impregnated on the SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports and applied to the reduction reaction of CFC-113 (CF<sub>2</sub>Cl-CFCl<sub>2</sub>) with hydrogen to 3FCI (CF<sub>2</sub>=CFCl, CFC-1113). The conversion was rapidly declined on the Ni/SiO<sub>2</sub> (or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and the deactivation accelerated as the increase of Ni content. However, the selectivity of 3FCI was maintained at around 80% level. The simultaneous coprecipitation of copper and lithium on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> improved both the conversion and selectivity to 3FCI, but an excessive amount of lithium reduced the conversion as well as the selectivity of 3FCI. However, in the case of Ni/SiO<sub>2</sub>, the conversion was greatly reduced possibly due to a loss of silica support with high surface area by the reaction of SiO<sub>2</sub> with HF. Such a reduction in conversion also can be ascribed to the decrease in active sites, caused by the addition of alkali metal compound, LiOH.

**Key words:** CFC-113, CFC-1113, Ni/SiO<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Reduction

## 1. 서 론

CFC-113의 수소화 반응에 관한 연구는 최근 문제시되는 CFC의 처리문제와 대체 CFC의 개발에 관하여 그 중요성이 대두되고 있다. 또한, IC나 전자제품의 세정제로서 사용량이 많은 CFC-113은 탈염소수소화반응에 의해 3FCI와 3HF가 생성되는데, 3FCI은 필름 또는 반투명한 테프론등의 고분자 화합물의 모노머로서 유용하며, 3FH는 불화비닐과의 공중합으로 압전작용을 나타내는 고분자 화합물이나, HF와의 반응으로 CFC-12의 대체물질로 알려져 있는 HFC-134a를 생산할 수 있는 것으로 알려져 많은 연구가 진행되고 있다[1-6].

기존의 아세트아미드, 2메틸핵산 및 에탄올의 무수용제의 존재하의 아연분말에 의한 CFC-113의 탈염소화로 이루어진 CFC-113의 상업적 공정은 고가의 아연과 무수의 유기용제의 사용으로 인한 가격의 불리한 점으로[7] CFC-113과 수소의 촉매반응에 의한

CFC-113의 제조법인 기상법의 연구가 활발히 진행되고 있다.

Cu, Cr, Ni 등의 전이금속은 약 500 °C 부근의 반응온도에서 3FCI (CFC-1113)을 주로 생성하는 것이 판명되었고[6,8] 귀금속 촉매는 Ohnishi[6] 등의 총설에서 보면 200~300 °C 반응온도에서 Ir과 Re를 촉매로 하면 CFC-113의 염소가 하나의 수소로 옮겨진 CFC-123a를 생성시킨다. 그러나 Ru으로는 3FCI을 Pd, Pt, Rh로는 수소와 불소의 치환반응 및 수소에 의한 다수의 반응을 야기시킨다고 하고 있다.

이들 전이금속 촉매와 귀금속 촉매에 타금속을 첨가하면 활성과 선택성이 향상되고, 목적으로 하는 3FCI과 3FH를 좋은 비율로 합성하는 것이 가능하다. Ohnishi[4]의 연구에 의하면 Pd촉매에 대하여 주기율표에서 Ib-Vb쪽에 속하는 통상 촉매 독이 되는 금속을 첨가하면 CFC-143 등의 생성을 억제하여, 3FCI 혹은 3FH를 각각 선택적으로 생성하는 촉매가 이루어지는 것이 판명되었다.

귀금속을 제외하고, Ni과 같이 비교적 값싼 금속이나 그들의 산화물이 탈 염소 수소화반응을 증진시킬 수 있다고 보고되었다[9]. 그러나 귀금속과는 달리 Ni촉매는 단순 수소화반응과 C-C 결합의 절단만을 일으키며 비교적 높은 온도에서만 촉매활성을 보여 결

† 주 저자 (e-mail: Baikha@email.hanyang.ac.kr)

과적으로 낮은 선택성과 빠른 활성 강하를 가져온다. 이같은 문제로 Ni를 적절한 담체에 담지하거나 다른 조촉매를 이용하여 개선하려는 노력이 이루어지고 있다고 볼 수가 있다[10].

W. Ueda et al.[10]의 보고에 의하면 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매에 의해 초기 활성에서 CFC-113의 100% 전화율에서 3FCI을 96%의 선택성으로 얻을 수 있다고 보고했지만, 역시 활성저하가 문제된다.

따라서 본 연구에서는, Ni 담지촉매를 이용하여 CFC-113의 수소화탈염소반응에 의한 3FCI (CFC-113)을 제조할 시 활성저하에 주목하여 연구를 수행하였다. 즉 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni/SiO<sub>2</sub> 담지촉매에서 다른 물질의 첨가가 활성저하에 어떠한 영향을 주는지를 실험적으로 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 료

CFC-113 : CFC-113의 수소화반응에 사용한 CFC-113시료는 일본 Daikin 공업주식회사의 DAIFLON-S3 (CFC-113)을 사용하였다.

수소 : 고순도 수소 (99.999%)로 서울특수가스사 것을 사용했다.

담체로 사용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 일본 스미모토사의 활성알루미나 (KDT-6)를 사용했다.

담체로 사용한 SiO<sub>2</sub> : 미국 Davison Chemical Company사의 Silica gel을 사용했다. Davison Part Number (12-08-08-237).

### 2.2. 촉매제조

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1 M의 질산니켈 수용액 (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)을 일본 스미모토사의 활성알루미나에 침적하여 니켈과 담체의 중량비가 5~15 wt %가 되도록 함침시킨 후 110 °C 공기 중에서 서서히 건조시켜 수분을 완전히 제거하고, 다시 건조공기 하에서 600 °C까지 서서히 온도를 올린 후에, 3시간 동안 소성하였다.

Ni/SiO<sub>2</sub> : 알루미나에서 사용한 방법으로 미국 Davison사의 실리카겔을 담체로 하는 Ni/SiO<sub>2</sub>를 제조하였다.

Ni(x)Li(y)Cu(z)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 제조된 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 1 M의 질산동수용액과 1 M의 질산 리튬 수용액이 혼합된 용액을 이용하여 Li와 Cu가 각각 0.25~0.75 wt %가 되도록 담지한 후 역시 110 °C 공기 중에서 건조시키고, 다시 건조 공기 하에서 600 °C로 3시간 소성하였다.

제조된 촉매는 Ni(x)Li(y)Cu(z)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (또는 SiO<sub>2</sub>)로 표시하였으며 x, y와 z는 금속의 wt %이다.

상용촉매인 일본 Nissan Chemitron 사의 암모니아 분해촉매는 ADC (Ammonia Dissociation Catalyst)로 표시하고 수첨탈황촉매는 HDS로 표시하였다. 제조한 촉매는 반응실험 직전에 반응온도인 450 °C로 수소분위기에서 1시간 동안 전 처리후 사용하였다.

### 2.3. 장치 및 실험방법

#### 2.3.1. 반응장치

반응장치는 불균일계 고정층 연속흐름 반응장치를 조립하여 사용하였다. Ni과 여러 가지 첨가제들을 담지하여 만든 60~80 mesh의 촉매 1 g를 열전대 온도계가 설치된 1/2 inch 스테인레스 반응기에 넣어 상압하에서 반응실험을 행하였다. 반응물인 CFC-113은 주사기 펌프를 이용하여 유량을 조절하였으며 반응 가스인 H<sub>2</sub>의 유량은 MFC로 조절하였다. H<sub>2</sub>/CFC의 유량비는 3으로 하였으며, 전체 유량은 12 mL/min로 유지하였다. 생성물은 NaOH수용액이 담긴 Trap을 통과시켜 HCl과 HF를 제거한 후 TCD가 부착된 Gas Chromatography를 사용하여 분석하였으며 분리칼럼은 Porapak Q를 사용하였다. 생성물은 SHIMAZU사의 GCMS-QP2000A를 이용

하여 생성물의 성분을 동정하였으며, 주요 생성물은 니켈이 담지된 촉매인 경우 CClF=CF<sub>2</sub>(CFC-113), CCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H(HCFC-133), CCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H(HCFC-123a)였으며, 그 외의 부산물들은 2량체와 몇 가지 미량의 물질이었다. Pyrex반응기를 사용했을 경우 Pyrex가 심하게 부식하는 것으로 보아 HF도 상당량 발생함을 알 수 있었다.

CFC-113의 전화율(%) 및 선택성(%)은 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\% \text{ Conversion} = \frac{\text{소비된 CFC-113 (mol)}}{\text{공급한 CFC-113 (mol)}} \times 100$$

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\text{생성된 특정 생성물 (mol)}}{\text{반응한 CFC-113 (mol)}} \times 100$$

### 2.4. 촉매 특성 측정

#### 2.4.1. X-선 회절 분석

반응전과 활성저하 후의 촉매에서 니켈의 상태변화를 알아보기 위하여 분말 법을 이용, 반응전 촉매와 반응후 촉매에 대하여 x-선회절 분석을 행하였다. 사용한 기기는 Rigaku Geigerflux M-3A이며 CuK $\alpha$ 를 Target으로, Scanning Speed는 4 degree/min로 하여 SC Detector로 측정하였다.

#### 2.4.2. 비표면적 측정

본 실험에 사용된 시료의 비 표면적을 Micromeritics사의 Automatic Surface Area Analyzer인 Accusorb 2100E이며 B.E.T.법에 의하여 표면적을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매와 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 비표면적

첨가제가 포함되지 않은 Ni/SiO<sub>2</sub>와 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비표면적과 XRD를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 실리카가 알루미나 담체보다 약 2배의 비표면적을 가짐을 알 수가 있다.

Table 1. Specific Surface Area of Ni(5)/SiO<sub>2</sub> and Ni(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

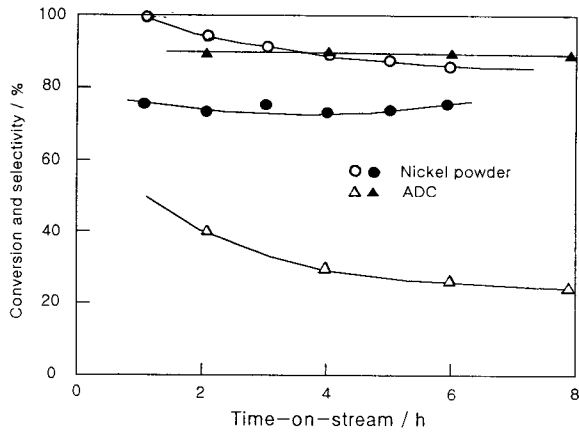
| Catalysts                            | Specific surface area(m <sup>2</sup> /g) |
|--------------------------------------|--|
| Ni(5)/SiO <sub>2</sub>               | 500                                      |
| Ni(5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 225                                      |

### 3.2. Ni/SiO<sub>2</sub>의 Ni의 담지량변화와 활성관계

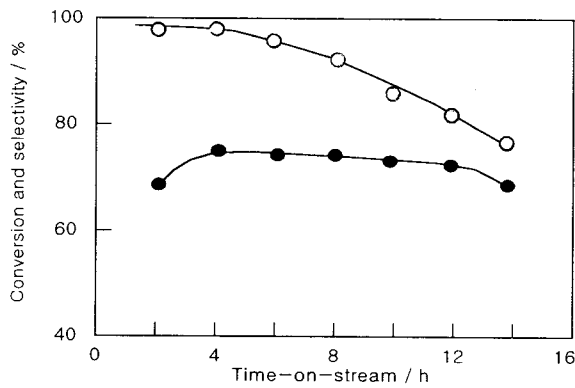
Figure 1에 담체에 대하여 니켈의 중량비를 5 wt %, 10 wt %, 15 wt % 담지한 촉매에서 반응온도 450 °C에서의 전화율을 나타내었다. 초기 활성 및 그 활성의 지속성은 모두 5 wt %의 니켈이 담지된 Ni(5)/SiO<sub>2</sub>에서 가장 우수하게 나타내었다. 활성의 저하는 반응 개시부터 일어나며 반응개시 후 약 4시간 이후에는 모두 20% 미만의 낮은 전화율을 나타내었다. 니켈의 함량이 증가할수록 활성 저하속도는 증가하였다. Figure 2는 Ni(5)/SiO<sub>2</sub>상에서 반응시간에 따른 생성물의 분포를 보여 주고 있다. 3FCI이 전체 생성물 중 약 80%를 이루고 있으며, 그 외에 염소가 하나 더 수소와 치환한 HFC-1123, 그리고 HCFC-133, HCFC-123a 등으로 나타났다. 촉매의 사용한 시간에 따른 생성물의 조성에는 큰 변화가 없었다.

일반적으로 선택성은 전화율이 낮으면 상승하게 되어 있다. 왜냐하면 3FCI이 탈염소화된 반응에서 1단계에서 생성된 화합물이기 때문이다. 그러나 전화율이 떨어지더라도 선택성에 변화가 없는 것





**Figure 4.** Conversions (open key) and selectivities (closed key) of 3FCI on nickel powder and ammonia dissociation catalyst (ADC). Reaction temperature; 450 °C, GHSV; 720 mL/g.h ( $H_2/CFC-113 = 3$ ).



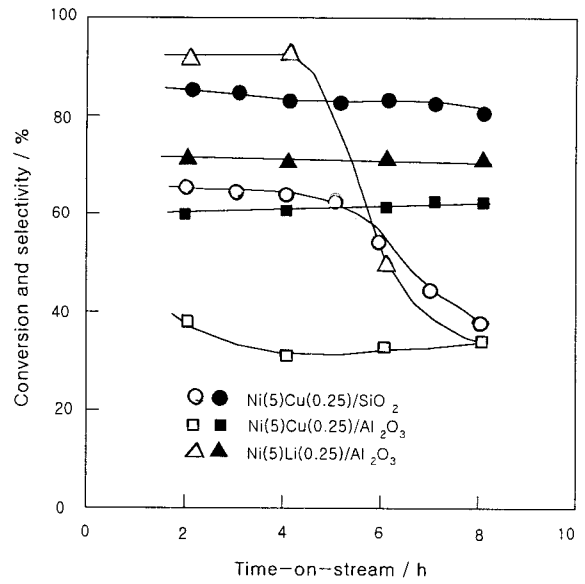
**Figure 5.** Conversion (open key) and selectivity of 3FCI (closed key) on NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (HDS catalyst). Reaction temperature; 450 °C, GHSV; 720 mL/g.h ( $H_2/CFC-113 = 3$ ).

전화율이 거의 100%을 보이고 있으나 완만하게 활성이 역시 강하고 있다. 선택성은 Ni(5)/SiO<sub>2</sub>와 유사하게 75% 수준을 유지한다. 니켈이 5% 수준인 NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비교해보면 활성저하가 현저히 개선된 것을 알 수가 있다. 즉 텅크스텐이 니켈금속의 성장을 억제하여 분산도가 유지될 수 있도록 도와주는 역할이 있다고 판단된다.

### 3.5. Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 첨가제에 의한 활성변화

#### 3.5.1. 동 또는 리튬의 첨가 효과

반응중 니켈 금속이 성장에 의한 활성저하를 방지 할 목적으로 동을 니켈과 같이 공침시켜 반응 실험을 하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 전화율은 동 0.25% 첨가시킨 Ni(5)Cu(0.25)/SiO<sub>2</sub> 및 Ni(5)Cu(0.25)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 전화율은 Ni(5)/SiO<sub>2</sub>에 비하여 크게 떨어졌고 전화율이 더 낮은 Ni(5)Cu(0.25)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 선택성도 더욱 낮게 나타나고 있다. 순수한 니켈과 동 사이에는 수소의 흡착능력 면에서 보면 동이 흡착력이 적다고 할 수가 있다. 따라서 니켈에 동의 첨가는 소량의 동이 니켈의 표면을 에워싸서 수소의 흡착능력을 저하시킬 수가 있다. 따라서 동의 첨가로 인한 활성의 저하는 일단 동이 니켈 표면을 에워싸서 일어나는 현상으로 보여진다. 그런데 선택성에 있어서는 Ni(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비교하여 큰 차이



**Figure 6.** Conversions (open key) and selectivities of 3FCI (closed key) on Ni(5)Cu(0.25)/SiO<sub>2</sub> (and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and Ni(5)Li(0.25)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reaction temperature; 450 °C, GHSV; 720 mL/g.h ( $H_2/CFC-113 = 3$ ).

가 없는 것으로 보아서 니켈의 특성에 따라 정해지는 반응경로를 그대로 갖는 것으로 생각된다. 담체의 특성에 있어서는 Ni(5)Cu(0.25)/SiO<sub>2</sub> 및 Ni(5)Cu(0.25)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비교에서 보면 실리카 담체의 경우가 활성과 선택성에서 좋음을 알 수가 있다.

W. Ueda 등[10]의 보고에서는 CuO 역시 CFC-113의 분해 능력이 있어서 전체적인 활성점의 증가로 전화율이 높아질 수도 있다고 하고 있다. 또는 Cu가 Ni의 활성을 증진시키는 작용을 한다고 생각할 수 있다. 하지만 활성저하가 4~5시간 동안 일어나지 않은 것으로 보아 활성점의 증가라고 하기보다는, 활성저하가 억제된 결과로 생각된다.

리튬이 첨가된 경우는 초기 전화율이 다소 유지되지만 4시간이 지난 후에는 빠르게 떨어지고 있다. 그러나 선택성은 Ni(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 유사한 경향을 보여 주고 있다.

#### 3.5.2. 동 및 리튬의 동시첨가의 영향

위의 결과 즉 동과 리튬의 영향이 있다고 판단되어 Ni(5)/SiO<sub>2</sub>와 Ni(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 동과 및 수산화 리튬 등을 동시에 첨가하여 제조한 촉매로 Ni(5)Cu(0.25)Li(0.25)/SiO<sub>2</sub>와 Ni(5)Cu(0.25)Li(0.25)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에서 전화율과 선택성을 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 담체가 규조토의 경우는 활성이 급격히 감소 하지만 알루미늄의 경우는 약 7시간 동안 유지된다. 즉 동과 리튬이 동시에 첨가 될 때는 활성에서 크게 개선되는 것을 알 수가 있다. 그러나 실리카의 경우 활성이 빠르게 떨어지는 이유는 알칼리 첨가로 인한 활성점의 감소 또는 부산물 HF에 의한 실리카 담체의 파괴에 기인한 것으로 생각된다.

따라서 알루미늄의 경우만 3성분에 대하여 함량을 달리 하며 활성과 선택성을 측정하여 Figure 8에 나타내었다. 리튬이 0.75%로 증가한 경우는 현저히 활성이 떨어져 있다. 동이 0.75% 함유된 것은 큰 영향을 받지 않고 활성과 선택성에서 모두 좋은 결과를 보이고 있다.

니켈이 담체에 대해 15% 함유된 경우는 약 40%의 전화율을 보였으며 선택성도 70~80%를 나타냈지만 반응시간인 8시간 동안

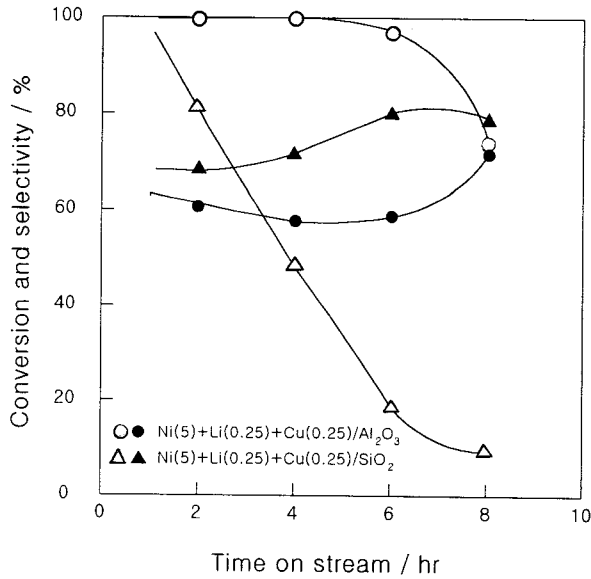


Figure 7. Effect of substrate on conversions (open key) and selectivities of 3FCI (closed key) Ni(5)Li(0.25)Cu(0.25)/SiO<sub>2</sub> (and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Reaction temperature: 450 °C, GHSV; 720 mL/g.h (H<sub>2</sub>/CFC-113 = 3).

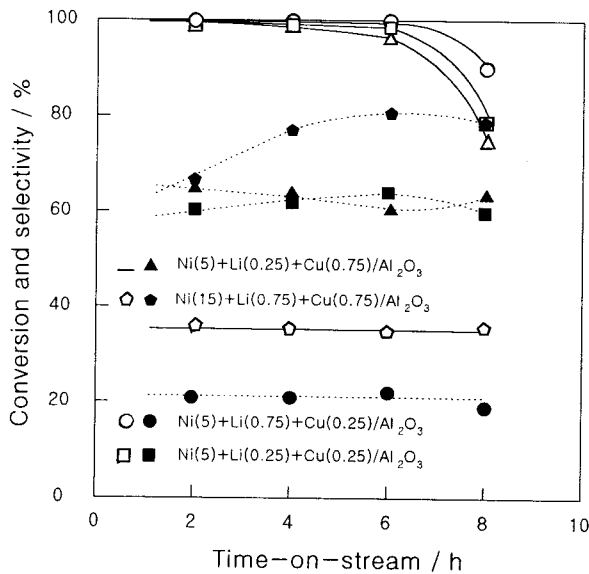


Figure 8. Influences of copper and lithium content on the conversion and selectivity of 3FCI on Ni(x)Li(y)Cu(z)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reaction temperature: 450 °C, GHSV; 720 mL/g.h (H<sub>2</sub>/CFC-113 = 3).

활성저하는 관찰할 수 없었다.

Figure 9는 Ni(5)Li(0.25)Cu(0.25)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 반응 전후의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Ni/SiO<sub>2</sub>와는 달리 AlF<sub>3</sub>결정이 생성했음을 알 수 있다. 하지만 같은 시간동안 반응한 실리카 담체 촉매에 비하면 금속 니켈의 Peak가 매우 작음을 알 수 있다. 활성이 100%인 촉매의 XRD b로부터 AlF<sub>3</sub>의 존재를 확인하였으며, 이 AlF<sub>3</sub>는 반응이 시작되면서 즉시 생성됨을 알 수가 있다. AlF<sub>3</sub>의 결정의 존재가 촉매의 사용시 길어지면서 증가하는 것으로 보아 활성저하의 원인을 제공하는 것으로 생각된다.

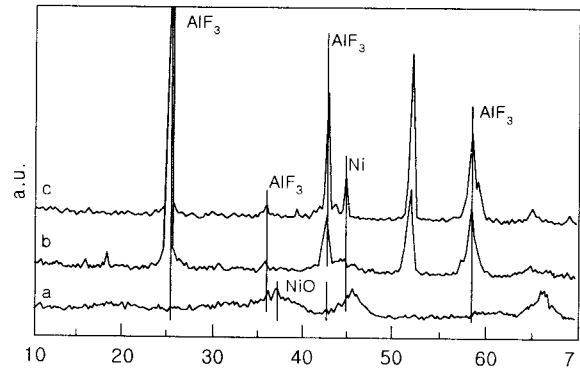


Figure 9. XRD patterns of fresh (a) and used catalysts during 1 h (b) and 8 hs.

#### 4. 결 론

CFC-113의 수소화 탈염소반응에 의하여 3FCI(CFC-1113)을 합성하는 촉매로 Ni를 중심으로 여러 가지 첨가제와 담체의 효과를 알아본 본 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

Ni이 산화물상태로 실리카에 담지될 경우 활성은 그의 함량이 증가할수록 급격히 사용시간에 따라 감소하였으며 즉시 환원되어 니켈로 되어 성장하였다. 생성물은 3FCI(CF<sub>2</sub>=CFCl)의 선택성이 70~80% 수준을 유지하였다. 니켈이 담지된 알루미늄과 실리카에 동과 리튬을 동시에 가하면 활성이 크게 개선되었으나 실리카의 경우는 활성이 급격히 감소하였다. 그 이유는 실리카가 알칼리에 의한 부식이 알루미늄보다 심하기 때문으로 생각된다.

#### 감 사

이 연구는 한국과학기술연구원 CFC대체 연구센터의 재정지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사합니다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Takita, H. Yamada, T. Ishihara, and Y. Mizuhara, 日本化学會誌, 9(1992).
2. S. Okazaki and H. Habutsu, *J. of Fluorine Chemistry*, 57, 191(1992).
3. W. Ueda, S. Tomioka, Y. Morikawa, M. Sudo, and T. Ikawa, *Chemistry Letter*, 897(1990).
4. R. Ohnishi, I. Suzuki, and M. Ichikawa, *Chemistry Letter*, 841(1991).
5. T. Morikawa, *Jpn. Patent*, 3-173840(1991), 60-185734(1985), 3-17035, 1-258630.
6. R. Ohnishi, 觸媒, 34, 470(1992).
7. L. G. Anero, *Jpn. Patent*, 47-26484(1972).
8. Y. Takita, H. Yamada, M. Hashida, and T. Ishihara, *Chemistry Letter*, 818(1990).
9. Y. Takita, 觸媒, 34, 475(1992).
10. W. Ueda, S. Tomioka, Y. Morikawa, M. Sudo, and T. Ikawa, *Chemistry Letter*, 879(1990).
11. S. Okasaki and A. Kurosaki, *Chemistry Letter*, 1901(1989).