

팔라듐 촉매를 이용한 CFC-114a의 수소화 반응에 관한 연구

김도완 · 임선기 · 박건유* · 이병권*

한국과학기술원 화학공학과

*한국과학기술연구원 환경 CFC부

(1993년 6월 28일 접수, 1993년 9월 6일 채택)

Hydrogenation of CFC-114a over Palladium Catalysts

Do-Woan Kim, Son-Ki Ihm, Kun-You Park* and Byung-Gwon Lee*

Department of Chemical Engineering, KAIST

*Division of Environmental & CFC Technology, KIST

(Received 28 June 1993; accepted 6 September 1993)

요 약

CFC-114a의 수소화 반응에서 담체의 영향과 1B족 금속의 첨가에 따른 영향을 고찰하였다. 여러 담체중 알루미나 담지 팔라듐 촉매가 활성과 HFC-134a에 대한 선택도가 가장 뛰어났으며, 티타니아 담지 촉매가 다음이었다. 알루미나와 티타니아 담지 촉매가 활성탄과 실리카 담지 촉매에 비해 반응활성과 선택도가 뛰어난 이유는 승온탈착실험으로 확인한 결과, 강하게 화학 흡착하는 CFC 반응물의 양이 많기 때문으로 생각된다. 알루미나 담체에 대해 팔라듐과 1B족 금속(Au, Ag)을 함께 담지할 경우 팔라듐만 담지한 경우보다 활성과 선택도가 증가하였다. 이는 알루미나에 팔라듐과 1B족 금속(Au, Ag)을 함께 담지할 경우 활성점으로 작용하는 팔라듐의 분산도가 증가하기 때문임을 수소흡착실험과 EXAFS 실험을 통하여 확인하였다.

Abstract—The effects of supports and 1B group metal addition have been investigated in a hydrogenation of CFC-114a. Among the supports, alumina and titania supported palladium catalysts showed higher activity and selectivity for HFC-134a than those on active carbon and silica supports. The reactivity patterns are in good correlation with the amount of strongly adsorbed CFC reactant, as evidenced by the TPD experiments. Bimetallic catalysts(palladium and 1B metal; Au and Ag) supported on alumina showed some increase in activity and selectivity. It is presumed from hydrogen chemisorption, TPD and EXAFS that the role of 1B metals is to increase the dispersion of palladium crystallites.

1. 서 론

CFC류의 화합물들은 1930년 Midgley에 의해 합성된 이래 안전성 및 안정성 등의 우수한 특성에 의해 냉매, 전자부품의 세정용제, 플라스틱 발포제 및 에어로졸 분사제로 널리 사용되어 왔다. 그러나 이런 물질들은 너무 안정한 성질로 인해 대기중에 배출된 후 성층권까지 올

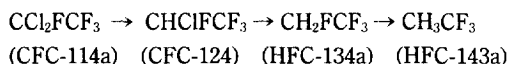
라가서 자외선에 의해 분해된 염소 라디칼이 오존층을 파괴한다고 알려져 있다. 오존층이 파괴됨에 따라 지표에 도달하는 유해한 자외선의 양이 증가하여 인체에 피부암과 백내장 등의 질병을 일으키며, 생태계에도 중대한 영향을 미칠 우려가 있다. 이 때문에 현재 각국에서는 CFC사용량을 규제하고 있으며, 특히 선진 공업국에서는 기존의 CFC중 사용량이 많은 CFC-11, -12, -113에 대

해서 대체품의 개발을 끝내고, 소규모 상업화 공장을 가동중이다. 가장 사용량이 많은 CFC-12의 경우 HFC-134a가 가장 유력한 대체물질이며, ICI와 Du pont에서 현재 상업생산중이나 이 공정은 중간물질인 HCFC-133a가 인체에 유해하며, 역반응이 존재하는 이유로 수율이 최대 30%에 지나지 않는 단점이 있다. 이런 이유로 HFC-134a의 제조를 위해 새로운 경로를 연구중이며, 그 중 많이 연구되고 있는 것이 CFC-114a의 수소화 반응을 통해 HFC-134a를 제조하는 공정이다[1-4]. 본 연구에서는 HFC-134a를 효과적으로 제조하기 위하여 팔라듐계 촉매를 기초로 하여 담체 및 첨가제의 변화가 CFC-114a의 수소화 반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

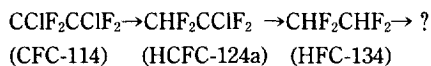
1-1. 반응 메커니즘

본 반응에 쓰이는 반응물은 CFC-114와 114a의 이성질체 혼합물이기 때문에 두 반응물이 모두 수소와의 반응 대상이 될 수 있다. 이제까지 보고된[1, 5] 가능한 반응 순서를 정리하면 다음과 같다.

Sequence-I



Sequence-II



위의 반응순서는 반응온도가 상승하여 반응활성이 높을 경우에 최우측까지 진행된다. Sequence-II에서의 최우측에 있는 물음표는 아직까지는 물질의 생성이 보고되어 있지 않은 상태임을 뜻한다. 반응물로는 CFC-114a가 CFC-114보다 더 반응성이 큰 것으로 알려져 있기 때문에 낮은 반응온도(200°C 이하)에서는 CFC-114는 수소화 반응에 거의 참여를 못하는 것으로 알려져 있다[1]. 또한 선택적으로 HFC-134a가 생성될 수 있는 이유는 C-F 결합을 끊는데 필요한 에너지가 C-Cl결합을 끊는데 필요한 에너지 보다 더 크다는 사실이 원인으로 될 수 있다[6]. 그러므로 비교적 낮은 온도에서는 상대적으로 반응성이 큰 CFC-114a에서 HFC-134a로의 전화가 비교적 잘 되고, 높은 온도에서는 CFC-114도 반응성이 커져서 Sequence-II와 같은 형태로 수소화 반응이 진행된다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

팔라듐계 촉매들은 incipient wetness법에 의해 제조하였는데, 이 때 담체는 120-200 메쉬 크기의 활성탄,

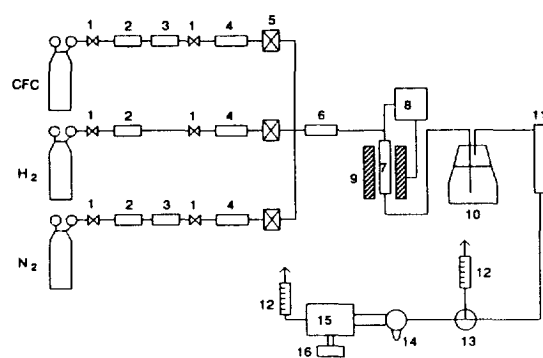


Fig. 1. Schematic diagram of reaction apparatus for hydrogenation of CFC-114a.

- | | |
|---------------------------|---------------------------------------|
| 1. On-off valve | 9. Furnace |
| 2. Molecular sieve | 10. Washer(NaOH 5A trap) |
| 3. Oxytrap | 11. Drier(CaCl ₂ granules) |
| 4. Filter | 12. Bubble flowmeter |
| 5. Mass flow controller | 13. Three-way valve |
| 6. Mixer | 14. 6-Port sampling valve |
| 7. Pyrex reactor | 15. Gas chromatograph |
| 8. Temperature controller | 16. Integrator |

알루미나, 실리카, 티타니아를 이용하여 1중량 %의 팔라듐 촉매를 제조하였다. 팔라듐의 전조체는 PdCl₂를 HCl수용액과 반응시켜 만든 H₂PdCl₄ 수용액을 이용하였으며, 각 촉매는 담지시킨 후 110°C에서 2시간 건조한 다음 3번에 걸쳐서 담지하였다. 이원금속 촉매는 팔라듐과 1B족 금속(Au, Ag)의 원자수의 비율 85:15의 비율로, 총 금속원자수가 1중량 % Pd/Al₂O₃ 촉매의 팔라듐 원자수와 같도록 제조하였다. 제조된 촉매는 500°C에서 5시간 동안 소성시켰다.

2-2. 반응실험

실험에 이용한 반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응물인 CFC-114a와 114의 혼합물은 비점이 4°C이기 때문에 상온, 상압에서 쉽게 기화하였으며, 상온에서 CFC 혼합물의 증기압은 27 psia이었다. 수소는 고순도(99.999%)를 사용하였으며, 수소와 CFC 반응물은 MFC(mass flow controller)를 통과시킨 후 유리섬유가 내장된 튜브를 지나도록 하여 혼합하였다. 이어서 반응 혼합물은 촉매가 내장된 반응기에 원하는 유속으로 공급되도록 하였다. 반응기는 pyrex로 된 U자형 반응기를 사용하였으며, 반응기의 온도는 CA(Chromel Alumel type)로 된 열전대로 측정하고, 승온조절기(한영 P-100)로 조절하였다.

반응생성물중에 부식성이 강한 HF와 HCl기체가 부생하므로, 반응기를 나온 생성물을 NaOH 수용액과 CaCl₂ trap을 거치도록 하여서, HF, HCl, H₂O를 제거 하도록 하였다. 정화된 기체는 6-port injection valve에 의해 TCD(thermal conductivity detector) 분석기가 부착된 기체크로마토그래프(Varian 1420)로 분석하였다. 반응실험은 촉매를 반응기에 채운 후 400°C에서 1시간 동안 환원시킨 다음 원하는 반응온도를 유지한 후 즉시 CFC 반응물과 수소를 흘려 보내어 수소화 반응을 행하였다. 이 때 CFC 반응물과 수소의 유속비는 1:3이었다. CFC 반응물의 조성은 CFC-114/114a=50/50이었으며 반응은 150°C에서 300°C 범위에서 행하였다.

2-3. 수소흡착실험

각 제조된 팔라듐의 분산도를 측정하기 위하여 파이렉스로 가공된 BET 흡착장치를 이용하여 수소흡착 실험을 하였다. 먼저 장치의 진공도는 피라니 게이지(Pirani gauge, Edwards, 영국)로 압력이 10⁻³ torr까지 측정하고, 그 이하의 진공은 페닝 게이지(Penning gauge, Edwards CP 25-K, 영국)로 측정하였다. 진공도를 높이기 위하여 로타리 진공펌프와 실리콘유 확산펌프를 연결하여 사용하였고, 작동시 진공도는 10⁻⁶ torr였다. 또한 진공도를 더욱 높이고 오일(oil)의 역류를 방지하기 위해 장치와 펌프 사이에 액체질소에 의한 냉각트랩을 설치하였다. 실험시 반응기의 압력은 MKS Baratron Pressure Gauge(미국)를 사용하여 측정하였다.

수소흡착실험방법은 파이렉스로 가공된 U자형관에 촉매 0.3 g 충전한 후 먼저 고순도 헬륨을 이용하여 반응기의 부피를 측정하였다. 촉매의 환원은 수소를 20 cc/min의 유속으로 흘리고, 승온조절기를 이용하여 8°C/min의 승온속도를 유지하면서 촉매층의 온도를 400°C까지 올린 다음, 1시간 동안 유지하였다. 환원이 끝난 후 표면에 붙어있는 수소를 제거하기 위해서 환원온도에서 1시간 동안 배기한 후 진공상태를 유지하면서 상온까지 냉각시킨 후 다시 5°C/min의 승온속도를 유지하며 100°C까지 올린 후 10⁻⁵ torr의 진공도가 유지되면 수소흡착실험을 실시하였다.

수소흡착량 측정방법은 일정량의 고순도 수소를 촉매가 들어있는 반응기안에 채운 다음(30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 torr), 30분후 흡착이 포화되었을 때의 평형압력을 측정하여 평형압력 결과로부터 흡착 등온선을 그린 후, 선형회귀법을 이용하여 압력이 0인 상태의 흡착량을 역외삽하여 구하였다. 이 결과를 이용하여 분산도와 입자 크기를 계산하였다[7].

2-4. 승온탈착실험

촉매에 대한 CFC 반응혼합물 기체의 흡착 특성을 보기 위하여 승온탈착(temperature-programmed desorption)실험을 하였다. 흡착가스는 CFC-114/114a 이성질 가스였으며, 승온속도는 10°C/min으로 고정하였다. 승온탈착실험방법은 고순도 수소(Matheson UHP grade)를 40 cc/min의 유속으로 흘리면서 반응기내의 온도를 승온조절기를 이용하여 8°C/min의 속도로 400°C까지 올린 후, 400°C에서 한시간 동안 유지하여 환원을 시킨 다음, 헬륨으로 바꾸어 400°C에서 30분간 흘려서 깨끗한 표면을 만든 후, 상온으로 냉각시켰다. 곧이어 상온에서 유지되는 촉매에 CFC 이성질 기체를 10 cc/min의 유속으로 20분간 통과시켜서, 촉매층 위에 CFC 혼합물이 포화 흡착되게 하였다. 다음에 물리흡착한 CFC를 제거하기 위하여 헬륨을 40 cc/min의 유속으로 흘리면서 1시간 동안 탈착시켰으며 곧 TPD실험을 수행하였다. TPD실험은 승온조절기를 이용하여 승온속도를 10°C/min으로 고정시키고, 상온에서 500°C와 800°C까지 승온시켜서 이 때 탈착된 CFC를 기체크로마토그래프(TCD)에 통과시켰다. 온도 변화에 따라 달라지는 CFC의 농도변화는 기체크로마토그래프에 on-line으로 연결되어 있는 integrator에 입력시켜, CFC의 탈착 곡선을 기록하였다.

2-5. EXAFS 실험

Incipient wetness법으로 제조된 Pd/Al₂O₃, Pd-Au/Al₂O₃ 촉매의 팔라듐크리스터를 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)로 측정하였다. EXAFS 실험을 위해서 0.3 g의 촉매를 직경 10 mm, 두께 3 mm의 원판으로 만든 후, pyrex U자 반응기와 연결된 Kapton window(Du pont)가 붙여져 있는 EXAFS cell 안에서 수소 분위기하 400°C에서 1시간 환원시킨 후 상온으로 온도를 떨어뜨리고 수소 분위기에서 cell을 봉합하였다.

EXAFS 실험은 일본 쓰쿠바의 Photon factory(KEC-PE, National Laboratory for higher energy physics)에서 행하였는데, 이 때 싱크로트론 에너지는 2.5 GeV였고, ring전류는 200-300 mA였다. 결과분석은 미국 와싱턴 대학에서 개발한 소프트웨어를 이용하였으며, 팔라듐의 reference로는 0.0125 mm의 Pd foil을 이용하였는데, 이 때 팔라듐 reference의 Pd의 coordination number(CN)는 12였고, Pd-Pd 결합거리(r)는 2.75 Å이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 반응실험

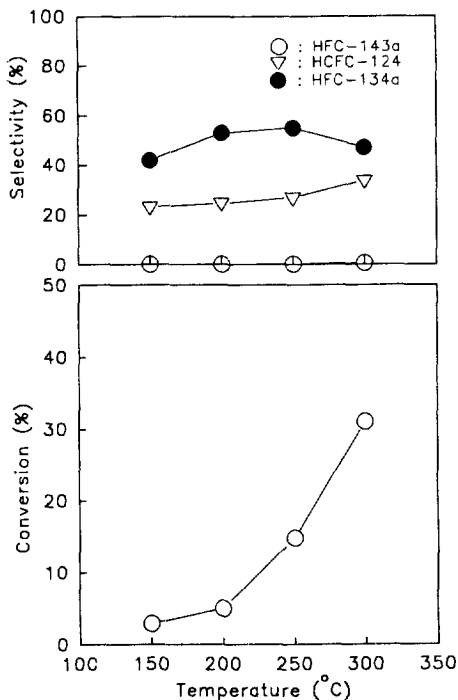
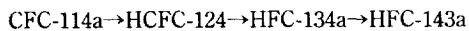


Fig. 2. Effect of temperature on the CFC-114a hydrogenation over 1 wt% Pd/C catalyst.

3-1-1. 담체에 따른 영향 비교

1 중량 % Pd/C 촉매의 반응온도에 따른 전환율과 각 생성물의 선택도를 Fig. 2에 나타내었다. 1 중량 % Pd/C의 경우 반응활성은 반응온도에 따라 급속히 증가하는 경향을 보였다. 선택도를 살펴보면 목적 생성물인 HFC-134a의 경우 낮은 온도에서 증가하다가, 250°C에서 최고를 보인 후 감소하는 경향을 보였다. 그리고 CFC반응물이 먼저 전이되는 HCFC-124는 단순증가하는 경향을 보이며, HFC-143a는 반응온도에서 온도증가에 따라 아주 서서히 증가했다. 문헌에 보고된 바와 같이 CFC-114a의 수소화 반응은 다음과 같이 수소화된다고 알려져 있다[1, 5].



연쇄반응이므로 온도가 증가하면 CFC-114a→HCFC-124로의 반응이 빨라지며 HCFC-124→HFC-134a의 반응속도 역시 증가한다. 그러나 CFC-114a에서 HCFC-124로의 전환속도가 HCFC-124에서 HFC-134a로의 전환속도보다 빠르기 때문에 HCFC-124의 선택도가 온도에 따라 증가하는 것으로 생각된다.

담체에 따른 반응활성 및 선택도 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전환율과 HFC-134a의 선택도 모두 Pd/Al₂O₃

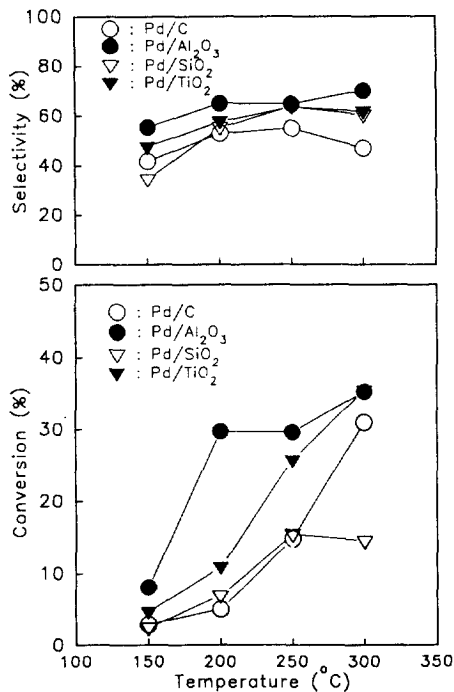


Fig. 3. Comparison of conversion and HFC-134a selectivity on the CFC-114a hydrogenation over Palladium catalysts of different supports at various temperature (CFC-114/114a = 50/50).

촉매가 다른 담체의 촉매에 비해 뛰어났다. 그리고 Pd/TiO₂ 촉매도 지금까지 알려진 Pd/C촉매 보다 우수하였다.

3-1-2. 알루미늄에 담지된 이원금속 촉매계

팔라듐과 1B족 금속인 Au, Ag의 알루미늄 담지 이원금속 촉매의 반응온도에 따른 활성과 선택도 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 1B족 금속이 첨가될 경우 첨가되지 않은 경우보다 반응활성과 선택도가 증가함을 알 수 있었다. 촉매 그램당 담지된 팔라듐 원자수는 이원금속 촉매가 더 적음에도 불구하고 반응활성이 더 뛰어난 이유로는 팔라듐의 분산도가 증가하였기 때문으로 생각된다. 팔라듐에 1B족 금속을 첨가할 경우 1B족 금속이 팔라듐의 분산도를 도와 1B족 금속이 첨가되지 않은 경우에 비하여 팔라듐의 분산도가 증가한다고 알려져 있다[2, 4]. 1B족 금속의 특징은 부식에 잘 견디며, 촉매독을 형성하지 않는 장점이 있는데 이원금속 촉매로 Pd-1B족 금속 촉매를 만들 경우 1B족 금속이 팔라듐의 격자상수를 증가시켜 팔라듐의 분산도를 증가시키며, 이러한 사실은 수소 흡착실험과 EXAFS 실험을 통해 확인하였다.

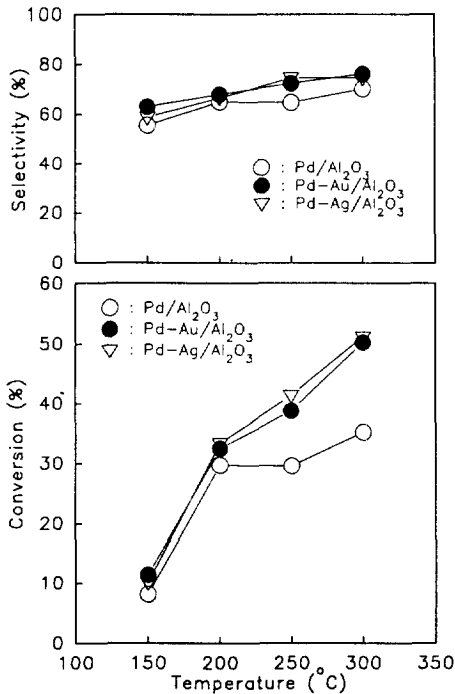


Fig. 4. Comparison of conversion and HFC-134a selectivity on the CFC-114a hydrogenation over palladium-1B group bimetallic catalysts at various temperature (CFC-114/114a = 50/50).

3-2. 승온탈착실험

흡착된 물질을 승온으로 탈착시켜 온도의 변화에 따른 탈착속도의 변화를 측정하는 승온탈착법은 촉매 표면의 상태를 측정하기 위해 유용한 기술로 알려져 있다. 담체가 각각 다른 촉매의 TPD 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

활성탄 담지 촉매와 실리카 담지 촉매의 경우는 다른 담체의 촉매와 달리 120°C 에서 하나의 최고점만을 보이는데 반해, 티타니아 담지 촉매는 130°C 와 310°C 에서 두 개의 최고점을 보이며, 알루미늄 담지 촉매의 경우는 100°C, 220°C, 590°C 의 세 개의 최고점을 보였다. 이 때 150°C 이하에서 탈착하는 양은 물리흡착이나 약하게 화학흡착하는 것으로 생각된다. 알루미늄 담지 촉매와 티타니아 담지 촉매가 높은 활성을 보이는 이유는 승온탈착실험을 통하여 약한 화학흡착보다는 강하게 화학흡착하는 CFC 반응물의 양이 많기 때문으로 생각된다.

Pd-1B족 이원금속 촉매의 승온탈착실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 담체가 같기 때문에 이원금속 촉매의 승온탈착실험결과가 Pd/Al₂O₃ 촉매와 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 하지만 승온탈착곡선의

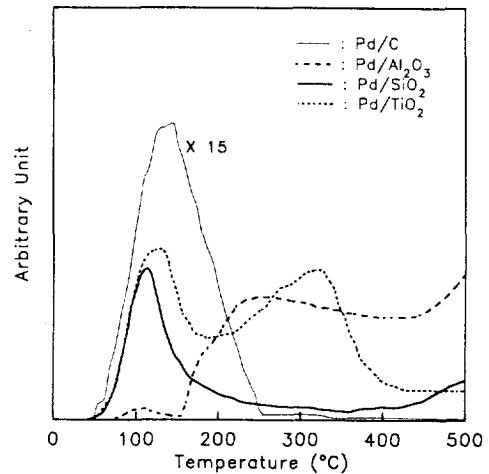


Fig. 5. CFC TPD spectra of palladium catalysts of different supports (Heating rate = 10°C/min, CFC-114/114a = 50/50).

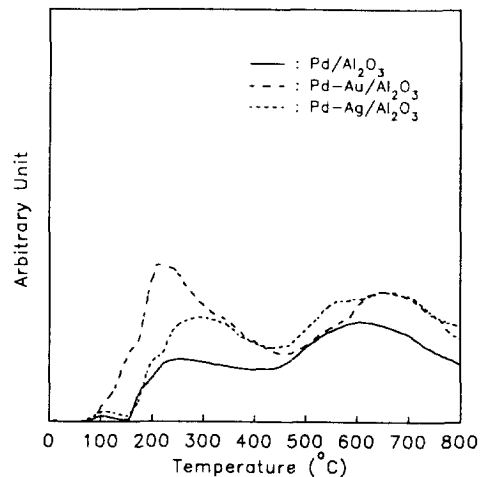


Fig. 6. CFC TPD spectra of palladium-1B group bimetallic catalysts (Heating rate = 10°C/min, CFC-114/114a = 50/50).

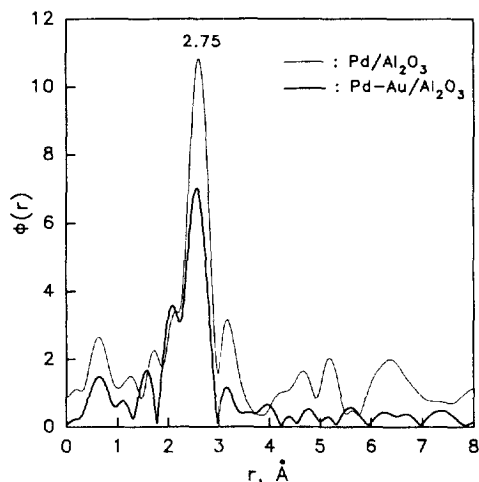
면적은 Pd-Au, Pd-Ag 이원금속 촉매가 Pd/Al₂O₃ 보다 큼을 알 수 있다. 이렇게 탈착량이 상대적으로 큰 이유는 팔라듐이 잘 분산됨으로서 흡착되는 CFC 반응물의 양이 상대적으로 증가하는 것으로 생각된다.

3-3. 수소흡착실험

각 제조된 촉매의 팔라듐 분산도를 측정하기 위하여 행한 수소흡착실험의 결과를 Table 1에 나타내었다. 수소흡착실험에 의하여 구한 팔라듐의 분산도는

Table 1. Chemisorption data of palladium catalysts

Catalysts	Dispersion	d(nm)
1 wt% Pd/C	0.20	5.6
1 wt% Pd/TiO ₂	0.12	9.3
1 wt% Pd/SiO ₂	0.10	11.1
1 wt% Pd/Al ₂ O ₃	0.14	7.9
1 wt% Pd-Au/Al ₂ O ₃	0.58	1.9
1 wt% Pd-Ag/Al ₂ O ₃	0.38	2.9

Fig. 7. k^3 -Weighted Fourier transforms of EXAFS function of Pd/Al₂O₃, Pd-Au/Al₂O₃ catalysts.

담체의 종류에 따라 활성탄, 알루미늄, 티타니아, 실리카 담지 촉매의 순으로 감소하였다. 이원금속 촉매는 알루미늄 담지 팔라듐 촉매에 비해 분산도가 월등히 높았다. 이와 같은 현상은 1B족 금속이 팔라듐과 함께 담지될 경우 팔라듐의 격자상수를 증가시켜 팔라듐의 분산도를 증가시키기 때문이라고 알려져 있다[2]. 반응실험결과 이원금속 촉매의 경우 반응활성과 HFC-134a의 선택도가 증가하였는데, 그 이유는 반응활성점으로 작용하는 팔라듐의 분산도가 증가하기 때문으로 생각된다. 전하율이 증가함에 따라 선택도가 증가하는 이유는 앞에서 기술하였듯이 C-Cl 결합에너지와 C-F 결합에너지의 차이에 의해서 CFC-114a가 반응에 참여하면 거의 HFC-134a에서 반응이 끝나고, 더 반응이 진행되어야 생성되는 HFC-143a는 C-F 결합을 끊기가 어렵기 때문에 잘 생성되지 않는 것으로 생각됨에 따라 전하율이 증가하면 HFC-134a의 선택도가 증가한다고 생각된다.

3-4. EXAFS 실험

Fig. 7에 EXAFS 실험의 raw data를 Fourier trans-

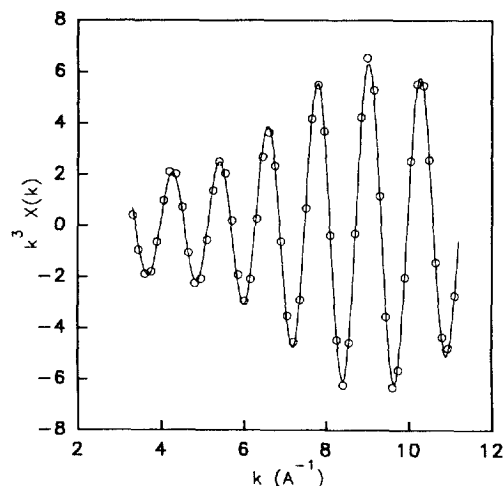
Fig. 8. Inverse Fourier-filtered transforms of the range of 2.0 to 3.0 Å for each corresponding radial distribution function in Pd/Al₂O₃ catalyst, and their curve fittings.

Table 2. Summary of EXAFS studies for monometallic and bimetallic Pd catalysts

	Pd-Pd distance(Å)	CN for Pd-Pd	$\Delta\delta^2(\text{\AA}^2)$
Pd foil	2.75	12.0	—
Pd/Al ₂ O ₃	2.81	10.2	0.0045
Pd-Au/Al ₂ O ₃	2.80	7.8	0.0053

form한 결과를 나타내었다. 팔라듐의 main peak는 absorber atom의 거리(r)가 2.75 Å에서 피는 것으로 알려져 있다[8-10]. 그림에서 알 수 있듯이 Pd/Al₂O₃ 촉매와 Pd-Au/Al₂O₃ 촉매 모두 2.75 Å에서 피는 peak가 하나의 최고점을 보이는 peak로 나타나는 것으로 보아 Pd-Au/Al₂O₃ 촉매에서 팔라듐과 Au가 bimetal cluster를 이루지 않음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 7에서 보듯이 2.75 Å에서 보이는 peak의 intensity가 팔라듐에 Au를 첨가할 경우 첨가하지 않은 경우보다 훨씬 작음을 확인할 수 있다. 이로부터 팔라듐에 Au를 첨가하면 팔라듐의 분산도가 증가함을 알 수 있다.

Pd/Al₂O₃ 촉매의 EXAFS spectrum을 Fourier-filtered transform한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 점으로 표시된 data는 EXAFS 실험결과이며, 선으로 표시된 data는 computer package의 결과를 fitting한 것이다. 그림에서 보듯이 아주 fitting이 잘 되었음을 알 수 있다. 이런 fitting결과로 아주 중요한 정보를 얻을 수 있는데 그 결과를 정리하여 Table 2에 나타내었다.

Pd/Al₂O₃와 Pd-Au/Al₂O₃ 촉매에서 Pd-Pd의 거리는 거의 차이가 없었다. Pd foil보다 Pd-Pd 거리가 증가한

이유는 수소가 bulk 팔라듐 크러스트에 흡수됨으로서 거리가 증가하는 것으로 알려져 있다[10]. CN는 Pd/Al₂O₃ 촉매의 경우 10.2였으며, Pd-Au/Al₂O₃ 촉매는 이보다 훨씬 작은 7.8이었다. 이로부터 수소흡착실험결과와 같은 팔라듐에 1B족 금속인 Au를 첨가할 경우 분산도가 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

팔라듐을 활성탄, 알루미늄, 실리카 및 티타니아에 담지하여 제조한 촉매중 알루미늄 담지 팔라듐 촉매가 활성과 선택도가 가장 높았으며, 티타니아 담지 촉매가 그 다음이었다. 이는 활성탄과 실리카 담지 촉매에 비해 알루미늄과 티타니아 담지 촉매가 CFC 반응물이 강하게 화학흡착하는 양이 상대적으로 많기 때문임을 승온탈착실험결과로부터 확인할 수 있었다.

가장 반응활성이 뛰어난 담체인 알루미늄에 대해 팔라듐과 1B족 금속(Au, Ag)을 함께 담지한 이원금속 촉매가 팔라듐만 담지한 경우보다 활성과 선택도가 증가하였다. 이는 수소흡착실험, 승온탈착실험 및 EXAFS 실험결과로부터 팔라듐에 1B족 금속인 Au, Ag를 첨가할 경우 활성점으로 작용하는 팔라듐의 분산도가 증가하기 때문으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 과기처의 특정연구과제 연구비의 지원으로 이루어졌으며, EXAFS 측정에 도움을 주신 한국과학기술원 유 룡 교수께 감사드립니다.

사용기호

CFC : chlorofluorocarbon

HCFC : hydrochlorofluorocarbon

HFC : hydrofluorocarbon

CFC-114 : 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane

CFC-114a : 1,1-dichloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane

HCFC-124 : 1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane

HCFC-124a : 1-chloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane

HFC-134 : 1,1,2,2-tetrafluoroethane

HFC-134a : 1,2,2,2-tetrafluoroethane

HFC-143 : 1,2,2-trifluoroethane

HFC-143a : 1,1,1-trifluoroethane

CN : coordination number

참고문헌

1. Gervasutti, C., Maragoni, L. and Marra, W.: *J. Fluorine Chem.*, **19**, 1(1981).
2. ASAHI GLASS KK(ASAG), Japan Patent #021 29130 A(1990).
3. Imperial Chemical Industry(ICI), Canadian Patent #1117144(1982).
4. ASAHI GLASS, European Patent #0347830 A2 (1989).
5. Ballard, D. G. H.: U.S. Patent #4745237(1988).
6. Bankes, R. E.: Society of Chemical Industry, London, p22,(1979).
7. Suh, D. J.: Ph D Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1991).
8. Moller, K. and Bein, T.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 845 (1990).
9. Kim, J. K.: Ph D Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1992).
10. Davis, R. J., Landry, S. M., Horsley, J. A. and Boudart, M.: *Phys. Rev. B*, **39**, 10580(1989).