

Pd/Al₂O₃의 Fluorination에 CFC-113a의 수소화 반응에 미치는 영향

김광수 · 양재춘 · 안병성* · 설용건†

연세대학교 공과대학 화학공학과

*한국과학기술연구원 CFC 대체기술센터

(1995년 3월 24일 접수, 1995년 7월 20일 채택)

Effect of Fluorination over Pd/Al₂O₃ Catalysts on CFC-113a Hydrogenation

Kwang Su Kim, Jae Choon Yang, Byung Sung Ahn* and Yong Gun Shul†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

*CFC Alternative Technology Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received 24 March 1995; accepted 20 July 1995)

요 약

CFC-113a의 수소화 반응에서 Pd/Al₂O₃ 촉매의 불소화가 촉매성능에 미치는 영향을 고찰하였다. 불소화시킨 F-Pd/Al₂O₃ 촉매의 CFC-113a 수소화 반응 전화율이 Pd/Al₂O₃의 전화율보다 높게 나타났다. F-Pd/Al₂O₃가 Pd/Al₂O₃에 비해 반응 전화율이 뛰어난 이유는 XRD와 TEM으로 확인한 결과, 불소화 처리는 반응 중의 팔라듐의 응집을 방지할 수 있었으며, 팔라듐은 불소화에 의해 Pd metal과 Pd-F 결합을 형성하는 것을 XRD와 EXAFS를 통하여 관찰하였다. Pd-F는 담체와의 강한 interaction에 의해 팔라듐의 sintering을 방지하는 것으로 생각된다. 또한 담체로 사용된 γ -Al₂O₃는 불소화 후에 AlF₃로 바뀌고 비표면적이 감소하는 것을 확인하였다.

Abstract—The effect of fluorination over Pd/Al₂O₃ catalyst have been investigated in the hydrogenation of CFC-113a. Fluorinated Pd/Al₂O₃(F-Pd/Al₂O₃) catalysts showed higher conversion of CFC-113a than Pd/Al₂O₃ catalysts. Fluorination treatment, from the characterization of used catalysts by XRD, TEM and EXAFS, prevented sintering of palladium particles during reaction and some parts of palladium formed a metallic state palladium as well as fluorinated Pd(Pd-F) upon fluorination. The Pd-F bonding suggested strong interaction with support which can decrease the sintering of Pd particles during reaction. Simultaneously, it was also confirmed that γ -Al₂O₃ phase changed to AlF₃ and the surface area decreased after fluorination process.

1. 서 론

CFC(Chloro-Fluoro-Carbon)에 의한 성층권에서의 오존 파괴가 보고된 이래로 2000년대까지 이의 사용이 전면금지될 상황이다. 이에 따라 기존의 CFC를 대체하는 물질을 개발하거나 분해하는 방법이 요구되며, 이로서는 열분해법[1], 광화학적 처리[2], 플라즈마 반응법[3], 환원 반응에 의한 분해법[4] 및 촉매 분해법

[5] 등이 있다. 이 방법 가운데에서 촉매 하에 수소화 반응을 통해 기존 CFC의 오존층 파괴 지수를 낮춘 HFC(Hydro-Fluoro-Carbon)의 개발이 진행 중이다[6-8].

CFC-113a의 수소화 반응에서 Pd/C[9] 촉매를 사용하였을 경우 HFC-143a의 선택도는 73% 정도를 얻었고, 여기에 제 2금속으로 Fe나 Ag을 첨가하였을 때 HCFC-123의 선택도를 70%까지 올릴 수 있다고 보고하고 있다[9, 10]. 또한 CFC-113a의 수소화 반응에서 Pt가 포함된

촉매를 사용할 경우 90%의 전화율과 83%의 HCFC-123 선택도를 얻을 수 있었다[9]. 이밖에도 반응 활성은 높지 않지만 Ru과 Ir을 이용하여 HCFC-123의 선택도를 90% 이상 올린 예도 보고되어 있다[9].

Ichikawa[11] 등은 Bi-Pd가 함침된 촉매를 이용하여 CFC-113의 수소화 반응에서 80-100%의 전화율과 HFC-134a의 선택도를 80-90%까지 높였다. Mizuhara[12] 등은 CFC-113의 수소화 반응에서 TiO_2 에 Pd, Ni, Pt 등을 담지시킨 촉매를 사용하여 CF_2HCFH_2 의 선택도가 85% 이상을 얻었음을 보고하고 있다. 또한 Coq[13] 등은 AlF_3 에 Pd를 담지시킨 촉매 존재하에 CFC-12의 수소화 반응을 수행하여 HFC-32의 선택도를 높였다고 보고하고 있다.

이와 같은 CFC 수소화 반응은 촉매 금속의 종류와 담체의 특성에 따라 달라진다. 특히 metal fluorides와 halogen fluorides는 CFC 수소화 반응에서 촉매로 사용되어 왔다[14, 15]. 그러므로 촉매 표면을 modify하는 방법으로서 fluorination을 하여 반응의 활성과 선택도를 높이는 연구가 진행되고 있다. Hess[16] 등은 알루미늄의 표면을 HF로 처리하면 촉매의 활성이 증가한다고 보고하고 있다. 이 경우 알루미늄의 표면은 HF 처리 조건에 따라 $\beta-AlF_3$ 과 $\alpha-AlF_3$ 으로 변하고, halogen exchange reaction에서의 활성이 증가한다고 보고하고 있다. 또한 Y-type 제올라이트나 알루미늄을 $CHClF_2$ 와 같은 HCFC로 처리하였을 경우에도 비슷한 효과가 있는 것으로 알려져 있다. Kodama와 Okazaki는 mordenite 표면을 CFC로 처리하였을 경우 표면의 조성과 성질이 변하고 alkylation 반응에서의 활성이 증가함을 관찰하였다[17]. 이러한 불소화 반응을 통하여 촉매의 산성도와 활성을 변화시킬 수 있으며, 또한 촉매의 deactivation을 감소시킬 수 있다 한다[17].

이번 연구에서는 CFC-113a의 수소화 반응에서 촉매의 불소화의 영향을 관찰하기 위하여 HCFC-22의 기상 반응을 통하여 Pd/ Al_2O_3 을 fluorination하였으며, CFC-113a의 수소화 반응을 통하여 제조된 촉매의 반응 활성을 고찰하였다. 또한 XRD, BET, EXAFS, TEM 등의 표면 분석 방법을 도입하여 불소화가 Pd/ Al_2O_3 촉매에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

팔라듐의 출발 물질로는 $PdCl_2$ 를 사용하였고, 팔라듐의 loading은 3 wt%로 하였다. 촉매의 담체로는 $\gamma-Al_2O_3$ (Stem. Chem. Inc., Lot. No. 13250-S)을 사용하였다. 촉매의 제조는 $PdCl_2$ 를 염산과 증류수에 녹인 후에 이

용액을 담체에 함침시킨다. 담지된 촉매를 110°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후에 350°C에서 3시간 소성한 촉매를 Pd/ Al_2O_3 로 표기하였다.

촉매의 불소화는 반응기에 350°C로 열처리한 Pd/ Al_2O_3 을 넣고 질소를 흘리면서 10°C/min으로 350°C까지 온도를 올리고 그 이후에 HCFC-22(CCl_2F_2)를 30-40 ml/min 정도의 유속으로 흘려 보낸다. 불소화가 끝난 후에는 다시 질소로 purge시키면서 상온으로 온도를 내렸다. 이 때의 촉매를 F-Pd/ Al_2O_3 로 표기하였다. 불소화의 정도를 달리하기 위하여 불소화 시간을 1시간, 5시간, 10시간 처리한 시료를 채취하였다.

2-2. X-선 회절 측정

제조된 촉매의 X-선 회절은 X-선 회절분석기(D-max 3, Rigaku)를 사용하여 $2\theta=20-70^\circ$ 영역에서 측정하였다. X-선 회절 분석에 있어서 타겟으로는 $CuK\alpha$, 필터로는 Ni를 사용하였다. 또한 팔라듐의 특성 피크를 관찰하기 위하여 회절 속도를 2배 정도 느리게 하여 시료를 측정하였다.

2-3. 비표면적 측정

촉매의 비표면적은 유동형 BET장치에서 시료를 반응기에 0.15-0.2 g 정도 충전시킨 후에 300°C에서 2시간 동안 소성시킨 후에 액체 질소 온도에서 질소를 흡착시켜서 표면적을 측정하였다.

2-4. EXAFS 측정

EXAFS 측정은 Photone Factory(KEK, Tsukuba, Japan)에서 방사광입자가속기를 이용하여 측정하였다. 측정에 필요한 시료는 표면을 균일하게 유지시키고 EXAFS 신호에 있어서 신호대 잡음비를 좋게 하기 위하여 시료의 두께를 조절하였으며 wafer형태로 성형을 하였다. 촉매의 환원 상태를 측정할 때에는 파이렉스로 가공한 *in situ* cell을 사용하여 환원 분위기를 유지시킨 상태에서 시료를 측정하였다. EXAFS 측정에 사용한 beam line은 Photon Factory의 EXAFS line인 BL10B를 이용하였으며 데이터의 분석은 UW package를 이용하여 분석하였다.

2-5. 반응실험

CFC-113a(Aldrich 13040-0, 99%, CF_3CCl_3 , bp 46°C)의 수소화 반응은 flow type의 반응장치를 통하여 행하였다. CFC-113a는 상온에서 액체 상태를 유지하므로 수소와 CFC-113a의 비를 일정하게 유지시키기 위하여 미량 정량 펌프를 통하여 반응기에 정량적으로 도입하였다. CFC-113a의 비점은 318.8 K이기 때문에 CFC-113

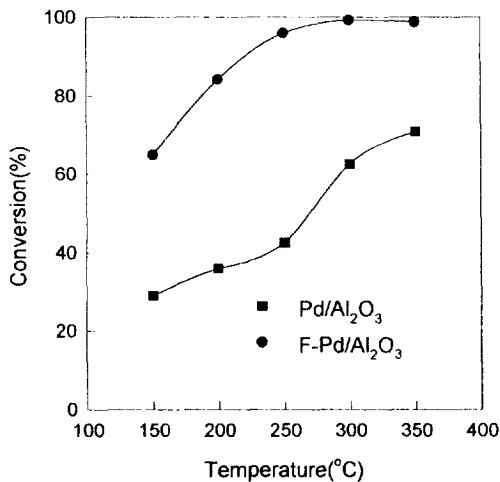


Fig. 1. The effect of temperature on CFC-113a hydrogenation over Pd catalysts (3 wt% Pd, H₂/CFC=2).

a가 지나가는 관은 열선을 감아서 50°C 이상을 유지시켰다. 수소와 CFC-113a는 일정비로 혼합하여 반응기로 도입된다. 반응기의 재질은 HF와 산으로부터의 부식을 방지하기 위하여 재질이 monel인 관을 사용하였다. 반응한 반응물은 알칼리 트랩(3 N NaOH 수용액, 50°C 유지)을 거치고 건조트랩(CaCl₂)을 통과시킨 다음에 6구 주입밸브를 통하여 on-line으로 FID(Flame Ionization Detector) 분석기가 부착된 기체크로마토그래프(Shimadzu, GC-8A)로 분석하였다.

반응실험은 제조된 촉매를 반응기에 충전시킨 후 350°C 수소 분위기 하에서 환원시킨 다음 원하는 반응 온도를 유지한 후 반응을 시켰고, 정상상태를 유지시키기 위하여 반응시킨 후 1시간이 지난 다음에 시료를 채취하여 분석을 행하였다. 환원시 수소의 유량을 40 ml/min을 유지하였고 반응기의 전기로 온도의 승온속도는 10°C/min였다. 수소화 반응에 사용한 촉매는 팔라듐의 담지량이 3 wt%인 촉매를 사용하였다.

실험결과는 CFC-113a의 전환율과 생성물의 선택도로 표기해서 나타내었다.

$$\text{전환율(\%)} = \frac{\text{소모된 CFC-113a의 mole}}{\text{반응 초기의 CFC-113a의 mole}} \times 100$$

$$\text{생성물의 선택도(\%)} = \frac{\text{생성된 물질의 mole}}{\text{총 생성물의 mole}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응실험

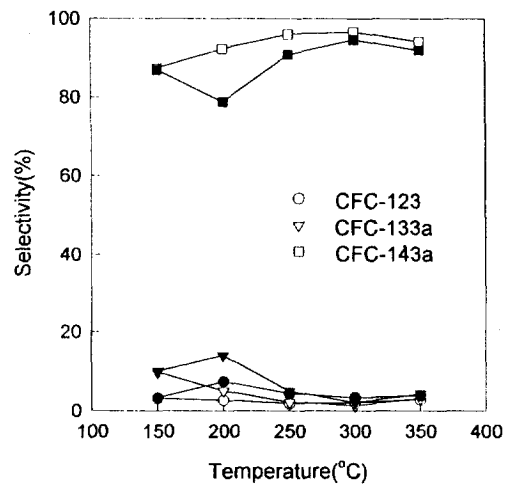


Fig. 2. The effect of temperature on products selectivity over Pd/Al₂O₃ and F-Pd/Al₂O₃ (3 wt% Pd, H₂/CFC=2, blank: Pd/Al₂O₃, Filled: F-Pd/Al₂O₃).

Fig. 1은 Pd/Al₂O₃(3 wt% Pd)과 F-Pd/Al₂O₃(3 wt% Pd)에서 CFC-113a의 수소화 반응 결과이다. 여기서 F-Pd/Al₂O₃으로 표현되는 촉매는 Pd/Al₂O₃을 350°C에서 2시간 열처리한 후 HCFC-22를 흘리면서 불소화시킨 촉매이다. 이렇게 불소화시킨 촉매는 불소화 과정 후 환원 과정을 거치지 않고 곧바로 수소화 반응을 수행하였다. Pd/Al₂O₃과 F-Pd/Al₂O₃의 경우 CFC-113a의 수소화 반응 전환율은 반응 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. Pd/Al₂O₃은 낮은 온도인 150°C에서 30% 정도의 전환율인 반면 F-Pd/Al₂O₃은 65%로 높은 전환율을 보이고 있다. 또한 반응 온도가 250°C일 경우 Pd/Al₂O₃은 42%의 전환율을 보인 반면 F-Pd/Al₂O₃은 93% 이상의 높은 전환율을 나타내고 있다. 이를 통하여 보았을 때 전환율이 F-Pd/Al₂O₃가 Pd/Al₂O₃보다 높게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 CFC-113a의 수소화 반응에서 생성물의 선택도를 나타낸 결과이다. Pd/Al₂O₃(3 wt% Pd)의 경우 HFC-143a의 선택도는 낮은 온도에서 증가하다가 300°C에서 최고를 보인 후 감소하는 경향을 보이고 있다. 반면 HCFC-123a나 HCFC-133a의 선택도는 온도가 증가함에 따라 감소하다가 300°C에서 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 여기서 HFC-143a의 선택도가 전 온도 영역에서 80% 이상으로 나타나고 있는데, 이것은 Pd/C 촉매하의 CFC-113a 수소화 반응(120°C)에서 HFC-143a의 전환율이 약 78%로 보고된 바와 일치하는 결과를 나타내고 있다[9]. F-Pd/Al₂O₃(3 wt% Pd)의 경우 선택도의 경향은 Pd/Al₂O₃에서와 비슷한 결과를

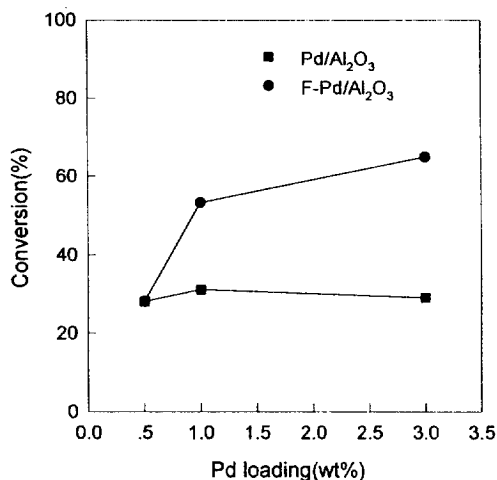


Fig. 3. The effect of Pd loading on CFC-113a hydrogenation at 150°C (H₂/CFC=2).

나타내고 있으나, Pd/Al₂O₃의 경우보다 HFC-143a의 선택도가 약간 줄어들고 HCFC-123과 HCFC-133a의 선택도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 이들 주 생성물 이외에 CH₄, C₂H₆, CH₃CHF₂ 등의 유기물질이 생성되는 것을 관찰하였으나 그 양은 전체 생성물의 1% 미만인 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 150°C에서 팔라듐의 loading 변화에 따른 반응전화율을 나타낸 것이다. 팔라듐의 loading을 0.5, 1, 3 wt%로 증가시키면서 Pd/Al₂O₃와 F-Pd/Al₂O₃를 사용하여 수소화 반응을 수행하였다. 팔라듐의 loading이 0.5 wt%일 때 F-Pd/Al₂O₃의 전화율은 27% 정도로 Pd/Al₂O₃와 비슷한 전화율을 나타내고 있다. 반면 팔라듐의 loading이 1.0 wt%일 때 Pd/Al₂O₃의 전화율은 약 30% 정도 이나 F-Pd/Al₂O₃의 전화율은 53%로 Pd/Al₂O₃보다 훨씬 높은 전화율을 보이고 있다. 팔라듐의 loading이 3 wt%로 증가시켰을 때도 F-Pd/Al₂O₃의 전화율이 Pd/Al₂O₃보다 높게 나타나고 있다. Pd/Al₂O₃의 경우 팔라듐의 loading 변화에 따른 전화율의 변화가 거의 없는 반면 F-Pd/Al₂O₃의 경우 팔라듐의 loading을 증가시킬수록 전화율이 증가하는 것으로 나타나고 있다.

Fig. 4는 200°C에서 팔라듐의 loading 변화에 따른 TOF (turn of frequency)를 나타낸 것이다. 여기서 TOF는 TEM 사진에서 팔라듐의 표면적을 계산하여 얻은 결과이다. Pd/Al₂O₃의 경우 loading 변화에 따른 TOF의 변화가 거의 없는 반면, F-Pd/Al₂O₃의 경우 loading 변화에 따라 TOF가 변하고 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 4에서와 같이 loading에 따른 TOF 결과는 F-Pd/Al₂O₃에서의 CFC-113a의 수소화 반응은 촉매의 불소화 처

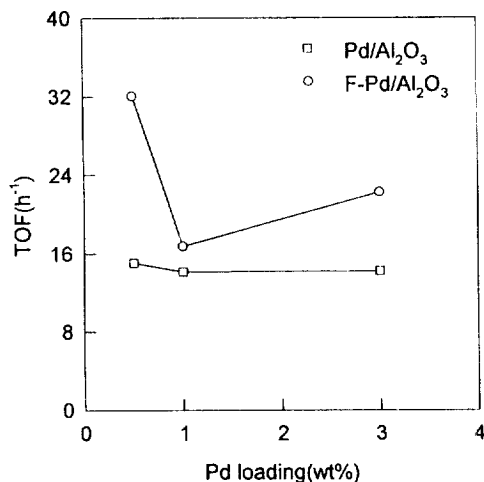


Fig. 4. The effect of Pd loading on the TOF of CFC-113a conversion at 200°C (3 wt% Pd, H₂/CFC=2).

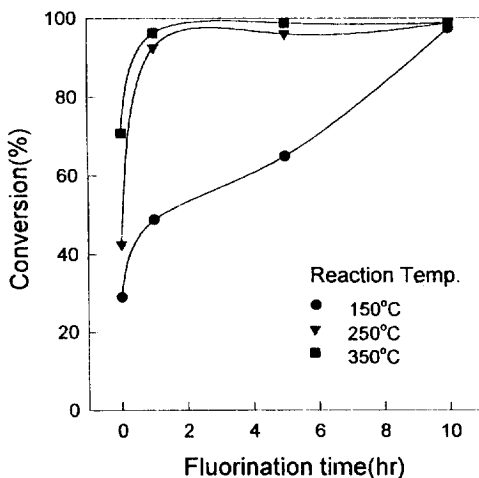


Fig. 5. The effect of fluorination time on CFC-113a hydrogenation at various temperatures (fluorination temperature=350°C, 3 wt% Pd, H₂/CFC=2).

리에 의해 촉매의 표면구조 민감성이 바뀌어짐을 시사하는 것이다. Che[18] 등은 촉매의 전처리 조건에 따라 담지금속 이온과 담체 사이에 작용하는 ISI (ion-support interaction)이 달라지고 이에 따라 구조 민감 반응의 구조 민감성 (structure sensitivity)이 크게 상이할 수 있음을 제시하고 있다. 본 실험의 결과는 이와 비슷하게 불소화 처리로 Pd와 담체사이의 Pd-F 결합을 통한 강한 상호작용으로 인해 반응의 표면구조 민감성이 변화된 것으로 생각된다.

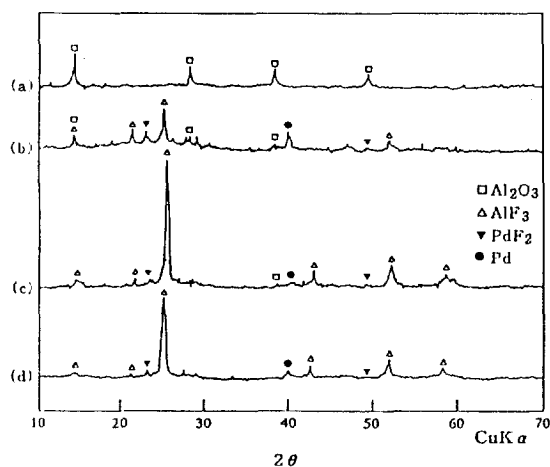


Fig. 6. XRD patterns of Pd/Al₂O₃ and F-Pd/Al₂O₃ catalysts (3 wt% Pd).

- (a) Pd/Al₂O₃
- (b) Pd/Al₂O₃ after reaction
- (c) Fluorinated Pd/Al₂O₃
- (d) Fluorinated Pd/Al₂O₃ after reaction

Fig. 5는 불소화 시간에 따른 CFC-113a 수소화 반응 전화율을 나타내는 그림이다. 이 때 불소화 온도를 350℃로 유지하고 불소화의 시간을 0시간, 1시간, 5시간, 10시간으로 증가시키수록 CFC-113a의 전화율이 증가하는 것을 알 수 있다. 반응 온도가 150℃일 때는 불소화의 시간에 따른 반응 전화율이 완만하게 증가한다. 불소화를 10시간 시켰을 때 CFC-113a의 전화율은 반응 온도가 비교적 낮은 150℃에서도 90% 이상인 것을 알 수 있었다. 불소화의 시간이 1시간일 때 250℃, 350℃의 반응 온도에서는 전화율의 증가가 크게 나타나고 그 이후에는 변화가 적게 나타나고 있다. 따라서 CFC-113a의 수소화 반응 전화율은 불소화 정도에 의해 좌우되고 불소화가 진행됨에 따라 일정 수준에서 포화됨을 의미한다.

3-2. 특성분석 실험

불소화가 CFC-113a의 수소화 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 XRD, TEM, BET, NH₃-TPD 등의 특성분석을 수행하였다. 먼저 불소화 과정과 반응 전 후의 Pd 입자의 변화를 관찰하기 위하여 XRD, TEM 실험을 수행하였으며, 불소화에 의한 산점변화를 관찰하기 위해 NH₃-TPD를 수행하였다. Fig. 6은 XRD pattern을 나타낸 것이다. (a)와 (b)는 Pd/Al₂O₃ (3 wt% Pd)의 반응 전·후의 XRD pattern을 나타낸 것이고, (c)와 (d)는 F-Pd/Al₂O₃ (3 wt% Pd)의 반응 전·후의 XRD pattern

이다. (a)에서는 γ -Al₂O₃의 특성 피크를 볼 수 있었고, 팔라듐의 특성 피크는 고른 분산에 의해 관찰할 수가 없었다. 그러나 반응 후 data인 (b)를 보면 γ -Al₂O₃의 특성 피크는 조금 남고 대부분 사라지며 AlF₃의 특성 피크가 새로 생긴 것을 볼 수 있는데, 이것은 반응 중에도 γ -Al₂O₃가 반응물(CFC-113a)과 반응하여 AlF₃로 성장된다고 볼 수 있다. 또한 팔라듐의 특성 피크도 반응 전에 비하여 상당히 커져 있는 것을 볼 수 있다. (c)를 보면 Pd/Al₂O₃을 불소화했을 때 잘 발달된 AlF₃의 특성 피크가 생기고, 팔라듐의 경우 고분산된 metal 상태의 특성 피크($2\theta=40^\circ$)와 PdF₂ 특성 피크($2\theta=49.2^\circ$)가 작게 나타나는 것을 볼 수 있다. (d)의 반응 후의 F-Pd/Al₂O₃의 경우 반응 전과 비교하여 AlF₃의 주 피크가 줄어드는 것 이외에는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 또한 (b)와 (d)에서 반응 후의 팔라듐 특성 peak를 비교해 보면 반응 전과 비교하여 Pd/Al₂O₃ 촉매에서는 반응 후에 Pd metal 피크가 크게 성장하여 팔라듐의 sintering이 많이 일어나는 것을 알 수 있다. 반면, 사전에 불소화 처리된 F-Pd/Al₂O₃ 촉매는 팔라듐의 응집이 미비하고 PdF₂의 성장도 미비함을 확인할 수 있었다.

Fig. 7과 8은 TEM 사진과 이것으로부터 얻은 팔라듐 입자의 particle size distribution을 나타낸 것이다. (a)의 Pd/Al₂O₃ (3 wt% Pd) 촉매에서 반응 전의 팔라듐 입자 크기는 평균 65 Å 정도로 나타나고 있다. 그러나 반응 후를 보면 팔라듐의 평균 입자(190 Å)도 커지며, binodal distribution을 형성하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 특히 200-300 Å의 큰 입자들이 분포하고 있는 것으로 보아 Pd/Al₂O₃의 경우 반응 중에 sintering이 크게 일어나는 것을 알 수 있다. 반면 (b)의 F-Pd/Al₂O₃ (3 wt% Pd)의 경우 반응 전 팔라듐의 평균 입자는 60 Å 정도로 불소화 후에도 입자의 크기가 별로 커지지 않았다. 또한 반응 후의 입자 분포에서도 평균 입자 크기가 110 Å로 반응 전에 비하면 약간 커지기는 했지만 Pd/Al₂O₃에서 반응 후의 입자 크기에 비하여 작게 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 XRD data에서 팔라듐 particle size의 변화와 정성적으로 일치한다.

Fig. 9는 NH₃ TPD spectra를 나타낸 것이다. Pd/Al₂O₃ (3 wt% Pd)은 200℃, 300℃, 400℃ 근처에서 암모니아 탈착이 일어나고 600℃에서 대부분이 탈착되는 것을 볼 수 있다. F-Pd/Al₂O₃ (3 wt% Pd)의 경우 200℃에서의 암모니아의 탈착량에 비해 비교적 높은 온도인 300℃, 400℃에서의 탈착량이 현저히 줄어드는 것을 볼 수 있다. Horie[19] 등에 의하면 mordenite를 불소화하였을 경우 표면의 산점이 줄어든다고 하며, 특히 강산점이 줄어든다고 보고하고 있다. 또한 Kodama[17] 등은 촉매의 표면에 pyridine을 흡착한 IR 실험을 통하여 Brønsted

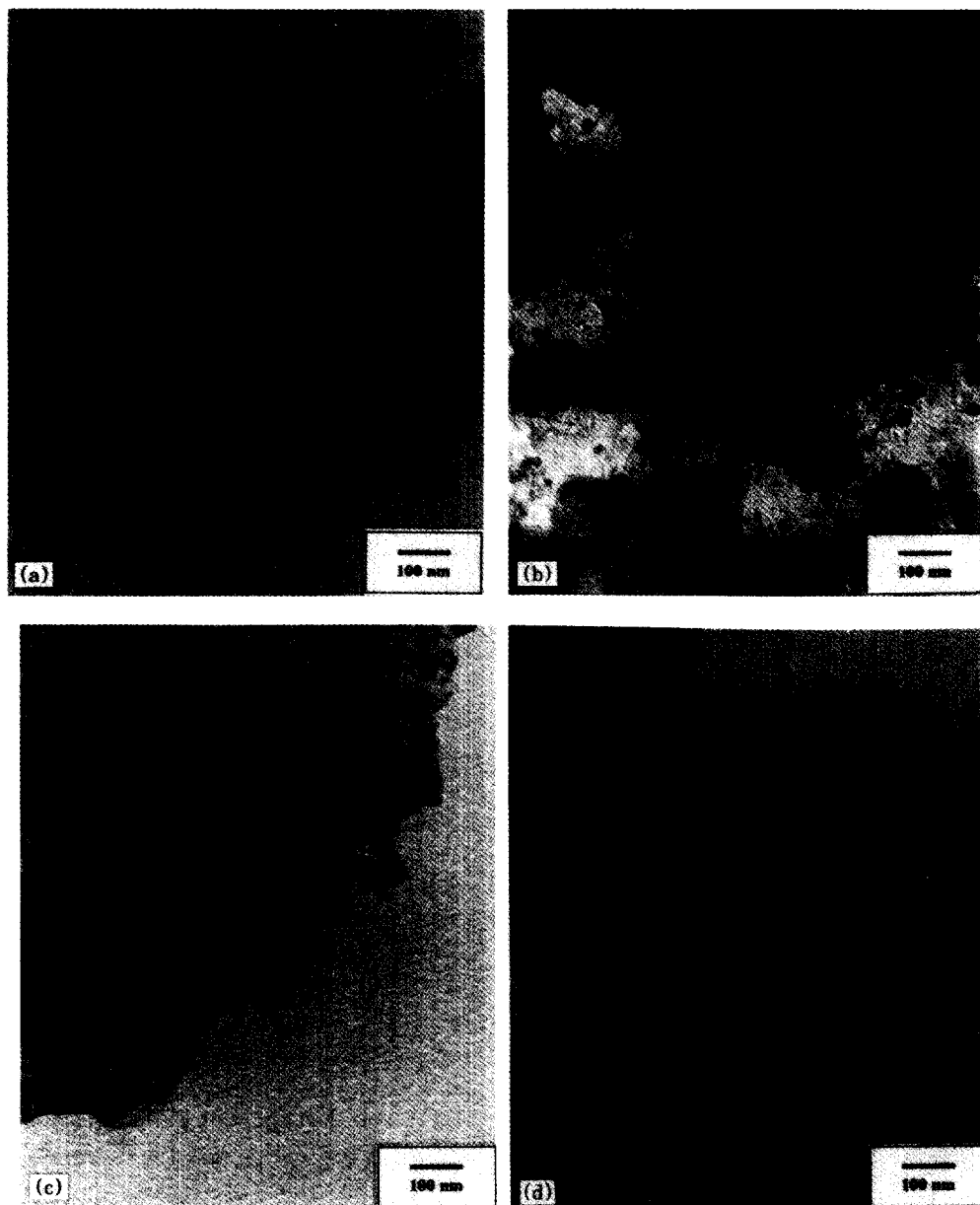


Fig. 7. Transmission electron micrographs(TEM) of Pd/Al₂O₃ and F-Pd/Al₂O₃ catalysts(3 wt% Pd).

- (a) Pd/Al₂O₃
- (b) Pd/Al₂O₃ after reaction
- (c) Fluorinated Pd/Al₂O₃
- (d) Fluorinated Pd/Al₂O₃ after reaction

Acidity와 Lewis Acidity를 측정하였다. 이 때 Brönsted Acidity가 CFC 처리를 한 후에 급격히 감소하였다고 한다. 이와 같이 NH₃의 탈착량이 줄어드는 것은 불소화에 의해 촉매의 산점이 변형되어 산량과 세기가 줄

어드는 것을 알 수 있었다.

불소화 후에 생기는 Pd metal과 Pd-F 결합을 확인하기 위해 EXAFS 실험을 수행하였다. Fig. 10은 350°C에서 소성한 Pd/Al₂O₃(3 wt% Pd)와 불소화 과정을 거친

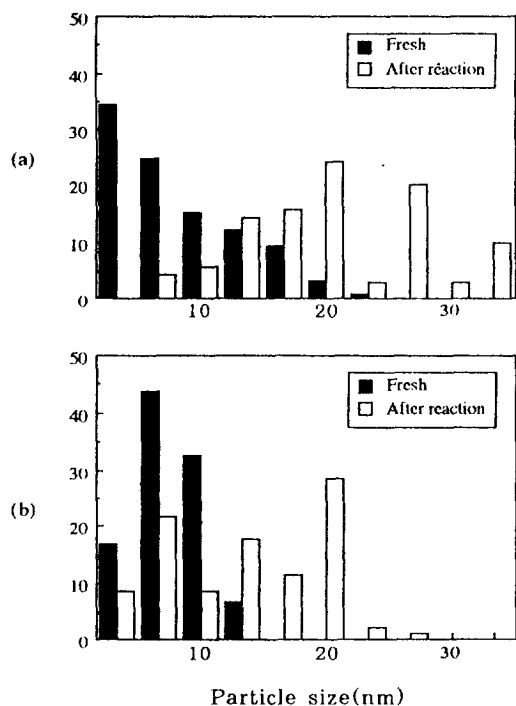


Fig. 8. Pd particle size distribution of Pd/Al₂O₃ and F-Pd/Al₂O₃.
(a) Pd/Al₂O₃, (b) Fluorinated Pd/Al₂O₃

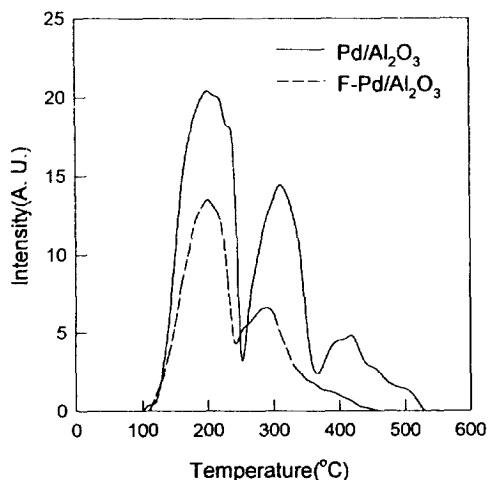


Fig. 9. NH₃ TPD spectra of Pd/Al₂O₃(3 wt%) and F-Pd/Al₂O₃(3 wt% Pd).

F-Pd/Al₂O₃(3 wt% Pd)의 EXAFS data를 Fourier transform한 radial structure function이다. Pd/Al₂O₃의 EXAFS 결과에서는 1.9 Å 근처에서 Pd-O에 해당하는

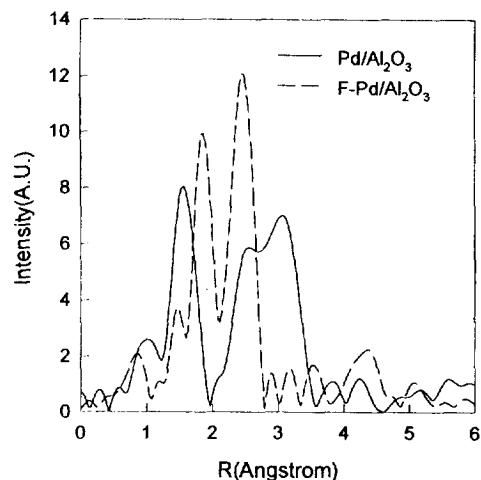


Fig. 10. Fourier transform of EXAFS spectra of Pd catalysts at Pd k-edge(3 wt% Pd).

피크와 3 Å 근처에서 PdO에 해당하는 피크를 볼 수 있는 반면에, F-Pd/Al₂O₃의 EXAFS 결과에서는 2.2 Å 근처에서 Pd-F[20]에 의한 상호작용과 2.75 Å에서의 Pd-Pd[21]에 의한 피크를 볼 수 있다. 이 EXAFS 결과를 통해 불소화에 의해 Pd-F 결합이 생성되며, 금속 상태의 Pd도 혼재하는 것을 확인하였다. 또한 2nd shell의 피크는 금속 Pd에 의한 효과 이외에도 PdF₂에 의한 상호작용의 영향을 배제할 수 없지만 EXAFS fitting 결과 bond length 등을 고려할 때 금속 Pd의 영향보다는 상대적으로 적다고 사료된다.

본 실험에서 제조된 F-Pd/Al₂O₃는 불소화에 의해 Pd/Al₂O₃의 표면 특성을 변화시키에 따라 CFC-113a 수소화 반응에 효과적이라 생각된다. 그 효과로는 첫째 Pd이 불소화를 통하여 Pd metal과 Pd-F 결합을 형성하는 것을 XRD와 EXAFS를 통하여 확인할 수 있었다. 팔라듐은 불소화만으로도 환원된 금속으로 되기 때문에 환원 과정을 수행하지 않고도 반응을 할 수 있었다. Pd-F 결합의 형성은 불소화 중에 떨어진 F가 bulk 팔라듐 사이에 확산되어 들어가 Pd-F 결합을 형성하며 Pd-F는 담체와 강한 결합을 형성하고 있다. 이와 같은 metal fluorides는 CFC 수소화 반응에 효과적인 것으로 보고하고 있다[17, 18].

둘째로는 불소화를 거친 촉매(F-Pd/Al₂O₃)의 경우 XRD(Fig. 5)와 TEM(Fig. 6, 7)의 결과에서 볼 수 있듯이 반응 중에 팔라듐의 응집을 방지할 수 있는 반면, Pd/Al₂O₃의 경우 반응 후에 팔라듐의 particle size가 커져 CFC-113a의 수소화 반응 활성 저하의 원인이 된다. 그러나, F-Pd/Al₂O₃의 경우 반응 전후에 팔라듐 particle

size의 변화가 크게 없는 것으로 보아 불소화 처리는 응집 방지에 효과적이며, 팔라듐과 담체(AlF_3) 간에 강한 화학적 interaction을 형성하여 반응조건에서 응집을 방지하는데 효과적이라고 사료된다. 또한 volatile PdF_2 의 redispersion의 경우는 그 가능성을 배제할 수는 없지만, 일반적으로 알려진 $\text{Pt/Cl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 경우[22]와 비교하면 그 처리조건(H_2/O_2) 및 반응조건(500°C - 700°C)이 상이하고 특히 본 실험은 저온(350°C fluorination)이므로 이 영향이 적으리라 예상된다. 다만 본 논문의 결과로 만든 위의 결과를 증명할 수 없으므로 추후 별도의 연구가 필요할 것이다. 아울러 불소화 촉매 반응의 TOF data는 활성금속의 전자적 변화를 시사하고 있으므로 간접적으로 팔라듐과 담체간의 강한 화학적 상호작용을 형성하고 있다는 것을 시사하고 있다.

마지막으로 촉매의 담체로 사용된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 구조가 불소화를 통하여 AlF_3 으로 변하는 것을 알 수 있다. 이는 XRD를 통하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 특성 피크가 사라지고 AlF_3 의 특성 피크가 생성되는 것으로 보아 알 수 있었고, BET 측정에 의해 불소화 후에 비표면적이 감소되어 AlF_3 의 비표면적과 비슷해지는 것을 알 수 있었다. Coq[16] 등은 CFC-12의 수소화 반응에서 Al_2O_3 대신 AlF_3 을 담체로 사용하였을 때 반응 활성이 증가한다고 보고하고 있다. 따라서 AlF_3 도 반응활성 증가에 기여하였다고 볼 수 있다. 특히 여기서 중요한 것은 반응 중 불소화에 의한 Al_2O_3 로부터 AlF_3 생성 중에 표면적이 급격히 $197\text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 로 저하되며 이 때 동시에 팔라듐의 응집을 유발할 수 있다는 사실이다.

이처럼 불소화를 통하여 팔라듐과 알루미늄이 변성되어 반응 중에 팔라듐의 응집을 방지할 수 있었다. 이들은 CFC-113a 수소화 반응 전하율을 높이는데 효과적인 것으로 나타나고 있으나, 아직까지는 어느 인자가 가장 주요한 것인지 또는 복합적인 작용에 의한 상승 효과인지는 확인할 수 없었다. 따라서 앞으로 좀더 구체적인 연구가 필요할 것이다.

4. 결 론

팔라듐을 불소화하여 만든 $\text{F-Pd/Al}_2\text{O}_3$ 과 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 을 이용하여 CFC-113a의 수소화 반응을 수행하였으며, 이의 특성분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 불소화를 통하여 만든 $\text{F-Pd/Al}_2\text{O}_3$ 은 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 보다 CFC-113a의 수소화 반응에 효과적인 것을 확인할 수 있었다.

(2) 불소화를 통하여 팔라듐은 Pd-F , Pd metal 이 형성되는 것을 관찰하였으며 반응 중에 응집이 덜 일어나는 것을 확인하였다.

(3) 불소화를 통하여 담체로 사용된 Al_2O_3 은 AlF_3 로 바뀌며, 동시에 급격한 비표면적 감소가 관찰되었다.

감 사

본 연구는 촉매기술연구센터의 연구비 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부이며, EXAFS를 측정하는데 지원해 주신 KEK(Japan)와 PLS(Korea)에 감사드립니다.

사용기호

CFC : chlorofluorocarbon
 HCFC : hydrochlorofluorocarbon
 HFC : hydrofluorocarbon
 CFC-12 : dichlorodifluoromethane
 HCFC-22 : chlorodifluoromethane
 CFC-113a : 1,1,1-trichloro-2,2,2-trifluoroethane
 HCFC-123 : 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane
 HCFC-133a : 1-chloro-2,2,2-trifluoroethane
 HFC-143a : 1,1,1-trifluoroethane
 TOF : turn of frequency

참고문헌

- Imamura, S.: *Catalysis Society of Japan*, **34**(7), 464 (1992).
- Weigold, T.: "Halocarbon Treatment Technology", Presented at The Global Business Outlook for CFC Alternative(Boston), June, 15(1993).
- Ministry of International Trade and Industry of Japanese Government, "Destruction Technologies of CFC's(Interim Report)", (1989).
- Oku, A., Kimura, K. and Sato, M.: *Chem. Lett.*, 1789 (1988).
- Donovan, B. A. and Strand, S. E.: *Chemosphere*, **24**(9), 935(1992).
- Ueda, W., Tomioka, S., Morikawa, Y., Sudo, M. and Ikawa, T.: *Chem. Lett.*, 879(1990).
- Takita, Y., Yamada, H., Yoshida, K. and Mizuhara, Y.: *Nippon Kagaku Kaishi*, 9(1992).
- Takita, Y., Yamada, H., Hashida, M. and Ishihara, T.: *Chem. Lett.*, 715(1990).
- Nakamura, S.: *Japanese R & D Trend Analysis*, 143(1993).
- Takada, N. and Oshio, H.: Reprints of Symposium on 1st Freon Related Catalysts, Tsukuba(1992).
- Ohnishi, R., Suzuki, I. and Ichikawa, M.: *Chem. Lett.*, 841(1991).

12. Takita, Y., Yamada, H., Ishihara, T. and Mizuhara, Y.: *Nippon Kagaku Kaishi*, 584(1991).
13. Coq, B., Cognion, J. M. and Figueras, F.: *J. Catal.*, **141**, 21(1993).
14. Fisker, T. R., Baugh, D. W.: US patent, # 4147733 (1979).
15. Manzer, L. E., Maliikarjuna, V. N.: US patent, # 4766260(1988).
16. Hess, A., Kemnitz, E., Unger, W. E. S. and Menz, D. H.: *J. Catal.*, **148**, 270(1994).
17. Kodama H. and Okazaki, S.: *J. Catal.*, **132**, 512 (1991).
18. Che, M. and Bennet, C.: *Adv. Catal.*, **36**, 55(1989).
19. Kodama, H., Okazaki, S. and Horie, O.: *Nippon Kagaku Kaishi*, 498(1989).
20. Lonsdale, K.: "International Table for X-ray Crystallograph", Vol. III, D. Reidel Pub. Co., Boston (1983).
21. Davis, R. J., Landary, S. M., Horsley, J. A. and Boudart, M.: *Phys. Rev. B*, **39**, 10580(1989).
22. Lieske, H., Lietz, G., Spindler, H. and Völter, J.: *J. Catal.*, **81**, 8(1983).