

여러 가지 산촉매상에서 CFC-113의 산화분해

지영철 · 장원철 · 이태진*

영남대학교 화학공학과
(1995년 6월 20일 접수, 1996년 3월 2일 채택)

Oxidative Decomposition of CFC-113 on Various Acidic Catalysts

Youngchul Ji, Wonchul Chang and Taejin Lee*

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University
(Received 20 June 1995; accepted 2 March 1996)

요 약

CFC-113의 산화분해 반응을 다양한 금속산화물 촉매상에서 대기압, 500°C, 0.5% CFC-113의 물비로 관형 흐름반응기에서 수행하였다. 알루미나, 제올라이트, 티타니아-실리카 등과 같은 산촉매들은 높은 분해활성을 나타내었지만, Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , SiO_2 , CaO 등은 활성이 낮았다. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(\text{Ti/Si}=50/50)$ 촉매는 조사된 산촉매들 중에서 가장 좋은 활성유지도와 CO_2 로의 높은 선택도를 보였다. 그러나, 이 촉매에서도 Si성분이 반응생성물인 무기할로젠과 반응하는데 기인하여 비활성화가 일어났다. 이러한 무기할로젠에 대한 내구성을 높이기 위해서 황산으로 변형시킨 고체 초강산촉매($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-} : \text{Ti/Si}=50/50$)를 제조하였다. DSC로 산점의 분포를 측정하여 반응활성종이 강산점임을 입증하였다. 이러한 초강산촉매는 시험된 모든 촉매들 중에서 가장 높은 활성과 내구성을 보였다.

Abstract—The catalytic oxidative decomposition of CFC-113 was carried out on various metal oxides at atmospheric pressure, 500°C, and CFC-113 feed mole percent of 0.5 using a tubular flow reactor. Acid catalysts such as aluminas, zeolites, and titania-silica exhibited high decomposition activities, whereas the activities of Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , SiO_2 , and CaO were low. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst showed the best performance regarding retention of activity and high selectivity to CO_2 among the acid catalysts investigated. However, it was found that deactivation of catalyst occurred because Si in $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(\text{Ti/Si}=50/50)$ reacted with inorganic halogens (fluorine and chlorine) which were reaction products. Solid superacid catalyst ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-} : \text{Ti/Si}=50/50$) modified with H_2SO_4 was prepared for high durability against inorganic halogens. The acid sites distribution of the catalyst was measured by DSC. The result suggested that strong acid sites were active sites. This superacid catalyst showed the highest activity and durability among the catalysts examined.

Key words : CFC-113, Oxidative Decomposition, Acid Catalysts, Titania-Silica

1. 서 론

염화불화탄화수소(Chlorofluorocarbon: 이하 CFCs 명명)는 독성이 없는 무색무취의 물질로서 열적, 화학적으로 안정하고 부식성이 없기 때문에 냉매, 발포제, 세정제와 분사 추진제 등에 많이 사용되어 왔다. 그러나 CFCs가 성층권으로 확산되어 오존층을 파괴한다는 Molina와 Rowland[1]의 발표가 있는 1974년 이후, 지구 환경에 대한 CFCs의 영향에 관하여 전세계적인 관심이 집중되기 시작했으며, 그 이후 CFCs를 어떻게 처리해야 할 것인가가 긴급히 해결되어야 할 문제로 부각되었다.

이러한 상황에 적절히 대응하기 위해서 장기적으로는 CFCs에 대한 대체물질을 찾고, 단기적으로는 사용된 CFCs 및 HCFCs의 회수 및 분해처리를 위한 실용적이고 안전한 경제적 방법을 개발하는 것이 중요하다. 특히, CFCs를 분해처리하는 기술의 확립은 오존층 파괴에 대한 대책으로서 뿐만 아니라 원료자원이 편중된 곳에서만 생

산되고 있는 불소자원의 효율적 이용측면에서도 대단히 중요하며, 다른 난분해성 물질의 분해처리에도 유용한 정보로 응용될 수 있다. 또한, 우리 나라와 같이 CFCs의 생산과 소비(1990년 1인당 CFC 사용량: 0.9 kg/year)가 많은 나라에서는 CFCs 분해기술의 개발은 필연적이라 할 수 있다. 그리고 최근 반도체 및 전자부품 산업의 발달로 인해 비교적 사용량이 많은 CFC-113에 대해서는 사용 후에 분리회수기술이 다른 기술보다 경제적으로 유용하고 그 중 일부 오염된 CFCs는 지상에서 사전 파괴되어야 하므로 이들을 적절하고 무해한 물질로 완전히 분해하는 기술이 중요한 과제가 되고 있다.

이러한 CFCs 분해기술에는 sodium naphthalenide 또는 수소를 이용한 환원법[2,3], 플라즈마 반응기를 이용해 10,000 K 정도의 높은 반응온도에서 분해하는 플라즈마 반응법[4], 매탄존재하에서 공기로 연소하는 연소 및 열분해법[5,6], 임계온도(374°C)와 임계압력(218 atm) 위의 초임계수에 의한 초임계 유체법[4,7] 등의 여러 가지 방법이 있다. 그 중에서 가장 유망하고 다른 분야에 활용이 가능한 방법

이 촉매를 이용한 접촉분해법[8]이다. 이 접촉분해법은 연소법이 800°C, 플라즈마법이 10,000 K의 고온에서 분해반응이 일어나는데 비해 상대적으로 반응온도(500°C)와 압력이 낮아 경제적이라는 이점을 지니고 있다. 그리고 이런 접촉분해법에는 CFCs를 부분적으로 분해해서 다른 유용한 화합물로 전환하는 수소화반응[9-13]과 저농도의 CFCs를 완전히 분해하는 가수분해[14, 15] 및 산화반응[16-19]이 연구되고 있지만 그 연구들은 현재 극히 미미하다.

한편, 이 CFCs 산화분해반응은 일반적으로 촉매상에서 손쉽게 CO, CO₂와 무기할로젠들(chlorine, fluorine)로 분해할 수 있지만, 상대적으로 반응생성물인 chlorine과 fluorine들이 촉매와 반응함으로써 촉매를 비활성화(deactivation)시킨다는 것이 적지 않은 문제점으로 부각되고 있다. 이러한 관점으로 본 연구에서는 무기할로젠에 의한 촉매 비활성화(deactivation)를 지연하면서 장기간의 사용에도 우수한 선택성과 활성을 유지할 수 있는 내구성이 강한 촉매개발에 중점을 두고 기본 연구를 수행하였으며 CFCs의 산화분해반응에 대한 적절한 촉매선택에 따라 알맞은 반응조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

2-1. 촉매

본 실험에서 사용한 α -alumina, γ -alumina, Y-zeolite, X-zeolite 그리고 ZSM-5 촉매는 Union Carbide Co.의 제품을 사용하였다. TiO₂-SiO₂(Ti/Si=50/50) 촉매는 Imamura 등[16]이 제안한 방법으로 제조하였다. Titanium(IV) isopropoxide와 ethyl silicate(혼합물이 약 30 g 정도)를 ethanol 80 ml에 녹이고, 이 용액을 80°C에서 30분 동안 환류시킨다. Ethanol 100 ml와 aqueous acetic acid(0.01 N) 200 ml의 혼합물을 그 용액에 한 방울씩 떨어뜨리면 하얀색 침전이 생긴다. 이 침전물을 80°C에서 건조시키고, 550°C에서 3시간 동안 공기로 소성하여 제조하였으며, 반응전후의 촉매의 결정구조를 관찰하기 위해 XRD(RIGAKU, D/Max-2500)로 분석하였다.

또한, TiO₂-SiO₂/SO₄²⁻ (Ti/Si=50/50) 촉매는 Sohn 등[20]이 제안한 초강산 촉매 제조법에 따라 제조하였다. Titanium tetrachloride와 sodium silicate의 혼합수용액에 상온에서 암모니아수를 pH 8이 될 때까지 첨가하면 흰색 침전이 생긴다. 그 침전물을 수세하고, 100°C에서 24시간 동안 건조시켜서 Ti(OH)₄, Si(OH)₄를 만든다. 거름종이 위에 건조된 Ti(OH)₄, Si(OH)₄ 2g을 고르게 얹어 놓고 1 N H₂SO₄ 30 ml을 붓는 방법으로 촉매표면을 sulfate ion으로 처리한다. 이를 건조시킨 후 100 mesh 이하의 가루로 만든다. 이 가루를 pyrex glass tube에 넣고 500°C에서 3시간 동안 소성하여 원하는 TiO₂-SiO₂/SO₄²⁻을 얻었으며, 제조 후에 FT-IR로 초강산촉매임을 확인하였다.

2-2. 촉매들의 산점의 분포측정

DSC에 의해 촉매들의 산점의 분포 측정은 Summan 등의 방법[21]으로 조사하였다. 산점의 분포측정에는 트리에틸아민(TEA)을 사용하였다. 소성시킨 촉매들을 많은 양의 TEA에 밤새 담가두었다가, DSC로 측정하기 전에 80°C에서 1시간 건조시켰다. 샘플조(sample cell)의 알루미늄 도가니에는 TEA로 처리된 촉매를 약 10 mg 넣고, 기준조(reference cell)의 알루미늄 도가니에 같은 무게의 처리되지 않은 촉매를 채워서 50°C부터 20°C/min의 승온속도로 600°C의 최종온도까지 조사하였다. 기기는 PL Thermal Sciences사의 DSC-700을 사용하였다.

2-3. 실험장치 및 방법

CFC-113의 산화분해반응을 관측 흐름반응기로 상압에서 수행하였으며, 반응기는 1/2인치 stainless steel tube를 사용하였다. 촉매들

은 1g을 충전하고 촉매층의 중심부에 열전대를 설치하여 처리온도 및 반응온도의 조절을 용이하게 하였다. 반응물인 CFC-113은 헬륨가스(Union Carbide Co., 99.999%)를 carrier gas로 하여 saturator를 이용한 포화증기로 반응기에 유입시켰다. 이때 saturator 온도는 cooling bath를 사용하여 0°C를 유지시켰다. 다른 반응물인 산소가스(Union Carbide Co., 99.999%)는 molecular sieve trap 등의 정제과정을 거쳐 수분 등의 불순물을 제거한 후 반응기로 유입하였다. Saturator 출구에서 반응기 입구까지의 모든 line들은 heating band를 이용해 120°C로 일정하게 유지시켰다. 반응물의 조성은 CFC-113 0.5%; O₂ 20%; He 79.5%였고, 총 유량은 100 ml/min으로 하였다. 반응물 및 반응생성물은 출구에서 G.C.(Simadzu-14B)를 on-line으로 연결하여 분석하였으며, 이때 column 충전물질로서 porapak Q를 사용했다. G.C. 출구가스는 알칼리용액을 통과시켜 오염물질들을 제거시킨 후 후드를 통해 대기 중으로 방출시켰다.

3. 결과 및 검토

3-1. 여러 가지 산촉매의 CFC-113의 산화분해 활성 비교

촉매는 전형적인 연소촉매인 전이금속산화물, CaO와 같은 염기산화물, 유기할로젠 화합물과 CFCs의 산화분해반응에 좋은 활성을 나타낸다고 보고된[16, 22] alumina와 zeolite같은 산촉매를 사용하여 CFC-113의 산화분해반응에 대한 기초 연구를 수행하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 금속산화물 촉매인 Fe₂O₃, TiO₂, 그리고 ZnO는 CFC-113의 산화분해에서는 낮은 활성을 보이거나 비활성이었으며, 중성화합물인 SiO₂와 염기성 산화물인 CaO는 거의 활성을 나타내지 않았다. 산촉매들인 alumina, zeolite와 TiO₂-SiO₂는 모두 반응초기에는 높은 활성과 CO₂ 선택도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 CFCs의 산화분해반응은 촉매의 산점에서 진행된다고 보고한 여러 연구자들의 결과와 잘 일치한다[16, 23, 24]. 그러나 이들 산촉매들도 반응 2시간 후에는 TiO₂-SiO₂를 제외한 나머지 촉매들은 전화율과 CO₂로의 선택도가 급격하게 감소하였다. 이것은 CFC-113이 거의 대부분 CO, CO₂로 완전산화를 하면, H₂의 공급이 없으므로, 무기 chlorine과 fluorine 분자가 얻어지고 이들 무기 할로젠들이 반응 동안에 촉매와 결합함으로써 촉매를 비활성화시키기 때문이라고 여겨진다.

TiO₂와 SiO₂는 단독으로 사용하였을 경우에는 거의 비활성이었으나, 이들을 적절하게 혼합한 혼합산화물인 TiO₂-SiO₂는 2시간 동안 CFC-113을 완전하게 분해하였고 다만 CO₂의 선택도가 100%에서

Table 1. Decomposition of CFC-113 at 500°C^a

Catalyst	30 min ^b		60 min		120 min	
	Conv. ^c %	CO ₂ ^d select. %	Conv. %	CO ₂ select. %	Conv. %	CO ₂ select. %
α -Alumina	82.93	92.96	81.56	81.56	49.17	10.30
γ -Alumina	96.16	96.49	100	97.08	89.77	45.99
X-Zeolite	100	100	100	100	56.33	100
Y-Zeolite	100	100	90.79	100	27.54	76.62
ZSM-5	100	100	98.66	87.53	92.82	65.93
TiO ₂ -SiO ₂	100	100	100	93.17	100	81.08
Fe ₂ O ₃	30.63	77.77	25.40	76.06	21.96	72.87
ZnO	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	7.85	100	-	-	-	-
SiO ₂	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-

^a[CFC-113]=0.50% with O₂+He; catalyst, 1 g, ^bReaction time, ^cCFC-113 decomposed, ^dSelectivity of CO₂.

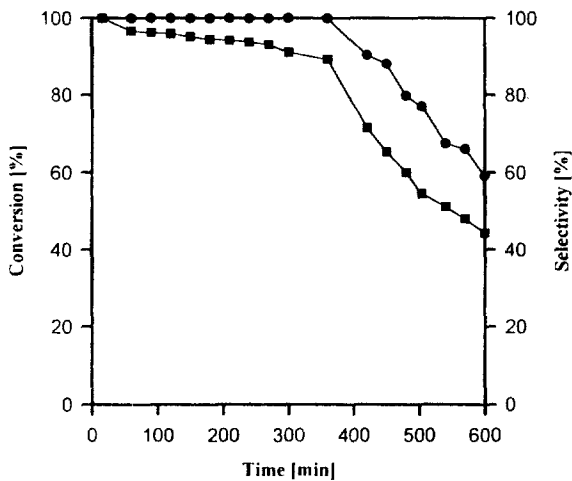
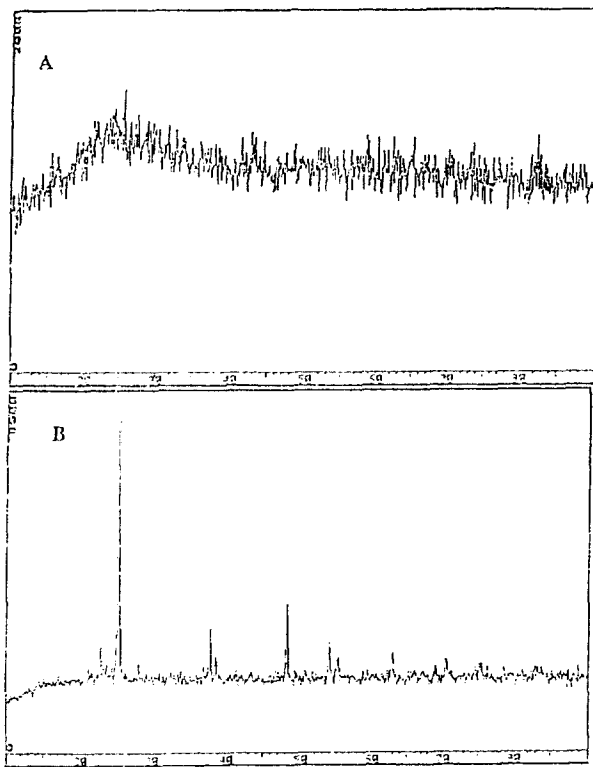


Fig. 1. Decomposition of CFC-113 over the TiO₂-SiO₂; conversion (●), selectivity to CO₂ (■).



20

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (A) TiO₂-SiO₂ before the reaction, (B) TiO₂-SiO₂ after the reaction for 10h (anatase-type TiO₂).

81.08%로 줄어들었다. 따라서 TiO₂-SiO₂ 촉매에 대해서 비활성화의 정도를 관찰하기 위해 10시간 동안 계속해서 반응을 수행하여 보았으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 반응 6시간 이후부터 분해활성은 서서히 감소하여 반응 10시간 이후에는 약 60% 이하로 감소하였다. 이러한 촉매의 비활성화 현상을 규명하기 위해서 반응전후의 촉매를 XRD로 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응전의 XRD pattern은 약한 결정성을 보여주고 있지만, 반응 10시간 후의

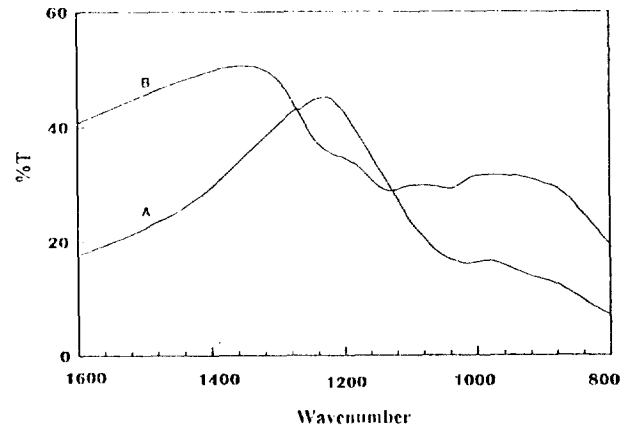


Fig. 3. Infrared spectra of TiO₂-SiO₂(A), TiO₂-SiO₂/SO₄²⁻(B), calcined at 500°C for 3 hr.

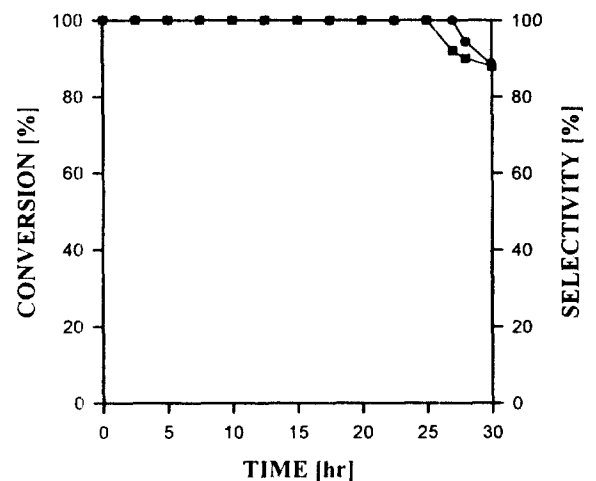


Fig. 4. Decomposition of CFC-113 over TiO₂-SiO₂/SO₄²⁻, conversion (●); selectivity to CO₂ (■).

XRD pattern은 anatase 형태의 TiO₂의 pattern을 뚜렷이 나타내고 있다. 이런 결과로 미루어 볼 때 TiO₂-SiO₂ 촉매 중에서 Si가 반응생성물인 F와 반응해서 없어지므로 반응활성이 떨어지고, CFCs에 대한 촉매의 분해활성은 촉매상에서 Ti와 Si가 적절하게 결합하고 있을 때 높게 나타나는 것으로 판단된다. 그리고 이런 사실은 본 실험수행 후 반응기 출구부분에 하얀색 침전이 생기는 현상을 볼 수 있었는데, 이 침전물을 ESCA로 분석하여 Si와 F의 화합물인 것으로 보고한 Imamura 등[16]의 결과가 위의 내용을 뒷받침한다.

3-2. 초강산촉매의 제조확인 및 분해 활성

본 연구에서는 이런 결과와 결부시켜 fluorine에 대한 TiO₂-SiO₂ 촉매의 내구성을 높이고 산도를 증가시키기 위해 강산인 황산을 처리하여 고체 초강산 촉매를 제조하였다. 그리고 이 촉매를 FT-IR로 분석하여 초강산촉매임을 확인하였는데 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (A)는 TiO₂-SiO₂ 촉매의 spectra로 SiO₂ 피크만을 관찰할 수 있지만, (B)는 산 처리한 TiO₂-SiO₂ 촉매의 spectra로 황산이온에 의한 3개의 흡수 band가 1220-1210, 1134-1130, 그리고 1060-1050 cm⁻¹에서 나타났다. 이 band는 500°C에서 3시간 동안 소성된 후에도 강한 흡수 band가 남아 있음으로 미루어 SO₄²⁻와 TiO₂-SiO₂ 사이에 강한 인력이 작용하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3의 band는 ν₁과 ν₂ 범위(900-1400 cm⁻¹)에서 4개의 SO 흡수 band가 나타나야

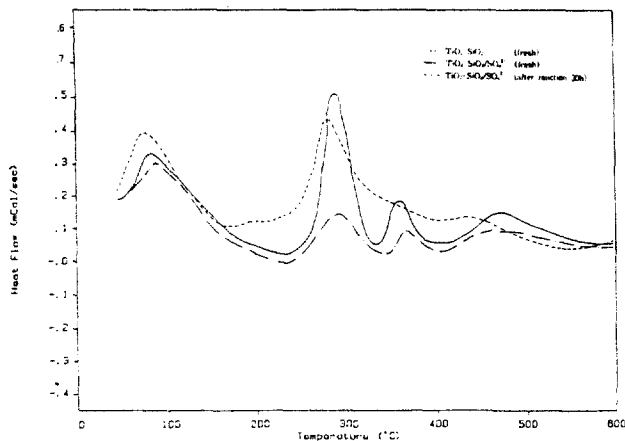


Fig. 5. DSC thermograms for TEA desorption from the acid sites of the catalysts.

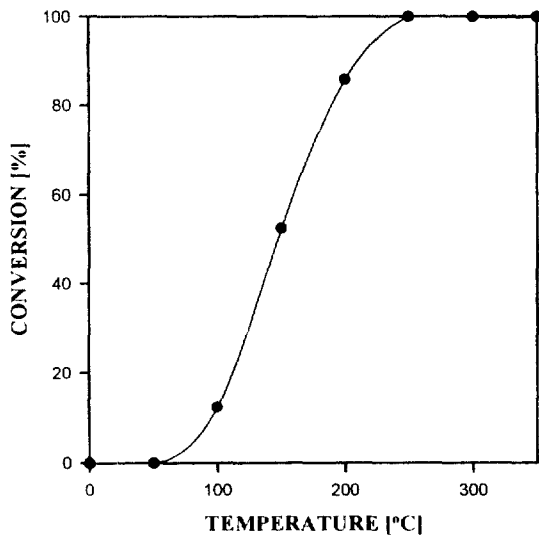
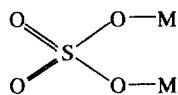


Fig. 6. Effect of temperature on the decomposition of CFC-113 over $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ catalyst 1g (Composition of reactant gas, 0.5 % CFC-113+20% O_2 +79.5% He).

하지만, SiO_2 와 황산이온의 흡수 band가 겹치기 때문에 3개의 band 만이 관찰되었다[20]. 이들 band가 존재하는 것은 흡착된 황산이온 이 두 개의 산소를 통하여 아래와 같이 금속에 두 자리 ligand로 결합하여 C_2 대칭을 하고 있음을 말하여 준다[25].



이들 3개의 band는 ν_1 과 3중으로 중첩된 ν_3 진동의 splitting에 기인한 것으로 추측된다. 따라서 초강산촉매인 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다. 이 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매의 산화분해반응을 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 와 같은 조건에서 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 Fig. 1과 비교해 볼 때 훨씬 더 오랫동안 활성을 유지하였으며, CO_2 로의 선택도도 거의 20시간 동안 100%를 나타내었다.

3-3. 촉매들의 산점의 분포 측정

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매가 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매보다 우수한 성능과 내구성

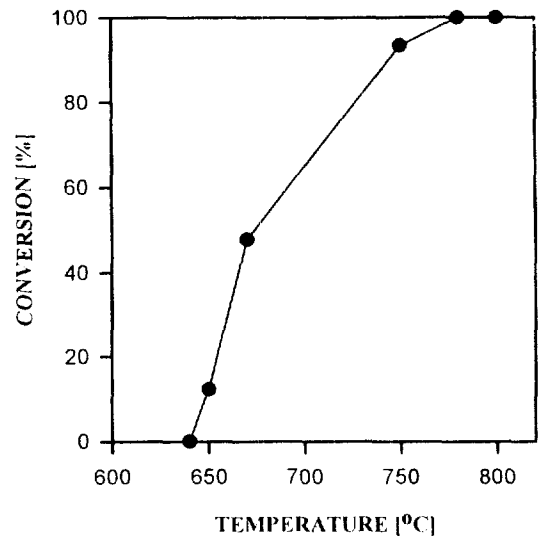


Fig. 7. Thermal decomposition profile of CFC-113.

을 보이는 것은 황산이온의 영향으로 산점이 향상되었기 때문이라고 여겨진다. 따라서 이들 촉매들의 산점의 분포를 DSC로 측정하였다. 촉매들의 산점의 분포에 사용된 DSC 방법은 통상의 TPD 방법과 유사하지만 TPD 방법에 비하여 여러 가지 장점을 가진다고 밝혀져 있다[21]. Fig. 5는 DSC에서 TEA의 탈착 변화곡선을 나타내고 있다. 탈착곡선으로부터 모든 촉매들은 강도가 다른 세 가지 이상의 산점들을 가짐을 알 수 있었다.

촉매들의 산강도는 일반적으로 TEA의 흡착강도와 연관되어질 수 있다. 따라서 DSC 피크의 가장 높은 온도는 촉매들의 산강도를 비교하는 좋은 척도가 될 수 있다. Fig. 5로부터 분명히 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매가 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매보다 훨씬 강한 산점을 가짐(최대 온도 485 °C)을 알 수 있다. 비활성화가 진행된 반응 후의 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매는 강한 산점의 피크가 많이 감소하는 것으로 보아 CFC-113의 산화분해반응은 강한 산점에서 진행된다는 결과[16, 24]와 잘 일치하고 있다. 또한 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매는 황산이온의 영향으로 fluorine의 촉매에 대한 강한 흡착력이 저하됨으로서 촉매피독을 지연하는 것으로 판단되고, 황산이온으로 인해 Ti와 Si의 결합이 적절하게 유지되는 것으로 여겨진다.

3-4. CFC-113의 분해에 대한 온도의 영향

Fig. 6은 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매의 최적온도를 찾기 위해 온도를 변화시키면서 실험을 수행한 결과이다. 촉매층의 온도를 낮은 온도에서 높은 온도로 증가시키면서 실험을 수행하였을 경우 낮은 온도에서는 촉매표면에 탄소화합물의 누적으로 인하여 완전한 분해가 일어나지 않았다. 따라서 본 연구에서는 정해진 온도에서 실험을 1시간 동안 수행하고 He흐름 하에 500°C에서 1시간 동안 정화시킨 후 다른 온도에서 실험을 수행하였으며, 온도설정은 350, 250, 400, 200, 300, 150, 450, 그리고 100°C의 순서로 높은 온도, 낮은 온도를 반복적으로 수행하였다. 250°C 이상의 온도에서 100%의 전환율을 나타내었다. 산점의 강화로 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매의 최적온도(500°C)[16]보다 훨씬 낮은 온도에서도 완전한 분해가 진행됨을 알 수 있다. 또한, 열분해반응을 조사하기 위하여 반응기내에 촉매를 충전하지 않고 500°C의 반응온도에서 실험을 수행하였으나, 어떠한 반응도 일어나지 않았다. CFC-113의 열분해는 780°C 이상에서 일어난다고 보고하고 있다[26]. 반응온도를 올리면서 CFC-113의 무촉매반응을 실시하여 보았으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 나타

낸 바와 같이 640°C에서 연소가 일어나기 시작하였고 780°C 부근에서 완전분해가 일어났다. 그러나 고온에서의 무촉매 연소는 CO₂로 선택도에서 촉매를 사용한 산화분해에 비해 훨씬 낮았다.

4. 결 론

여러 가지 산촉매상에서 CFC-113의 산화분해를 수행하여 다음의 결론을 얻었다.

(1) TiO₂-SiO₂(Ti/Si=50/50) 촉매가 조사된 산촉매들 중에서 가장 좋은 활성유지도와 CO₂로의 높은 선택도를 나타내었다.

(2) 촉매의 산점이 산화분해에 중요한 역할을 하며, DSC로 산점의 분포를 측정하여 분해반응이 강산점에서 진행되는 것으로 여겨진다.

(3) TiO₂-SiO₂ 촉매에서도 Si 성분이 불소와 반응하는데 기인된 비활성화가 관찰되었다.

(4) 황산으로 변형시킨 초강산촉매인 TiO₂-SiO₂/SO₄²⁻ (Ti/Si=50/50)의 경우에 산점의 강화로 분해활성과 CO₂ 선택도의 유지가 현저하게 증가하였다.

(5) 무촉매 연소는 780°C 이상의 고온에서만 일어나는데 반하여, 가장 우수한 성능을 나타내는 초강산 촉매에서는 250°C에서도 높은 활성을 나타내었다.

감 사

본 연구는 1995년도 영남대학교 학술연구조성비에 의하여 수행된 것입니다. 본 연구를 후원한 영남대학교에 감사드립니다.

참고문헌

1. Molina, M. J. and Rowland, F. S.: *Nature*, **249**, 810(1974).
2. Oku, A., Kimura, K. and Sato, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1055(1989).
3. Witt, S. D., Wu, E. C., Loh, K. L. and Tang, Y. N.: *J. Catal.*, **71**, 270(1981).
4. Ministre of International Trade and Industry of Japanese Government, "Destruction Technologies of CFC's(Interim Report)", (1989).
5. Kondo, S. and Kazuaki, K.: *化學工業*, 6월호, 48(1991).
6. Imamura, S.: *Catalysis Society of Japan*, **34**(7), 464(1992).
7. Sugeta, T.: *化學工業*, 6월호, 54(1991).
8. 안병성, 이상철, 박진유: *화학공학과 기술*, **12**(3), 53(1994).
9. 김도완, 임선기, 박진유, 이병권: *화학공학*, **31**(6), 831(1993).
10. Coq, B., Cognion, J. M., Figueras, F. and Tournigant, D.: *J. of Catalysis*, **141**, 21(1993).
11. Ohnishi, R.: *Catalysis Society of Japan*, **34**(7), 470(1992).
12. Ueda, W., Tomioka, S. and Morikawa, Y.: *Chemistry Letters*, 879(1990).
13. Takita, Y., Yamada, H., Hashida, M. and Ishihara.: *Chemistry Letters*, 715(1990).
14. Aida, T., Higuchi, R. and Niyama, H.: *Chemistry Letters*, 2247(1990).
15. Aida, T., Higuchi, R. and Niyama, H.: *화학공학논문집*, **17**(5), 943(1991).
16. Imamura, S., Shiomi, T., Ishida, S. and Utani, K.: *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1758(1990).
17. Imamura, S., ImaKubo, K., Furuyoshi, S. and Jindai, H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2355(1991).
18. Imamura, S.: *Catalysis Today*, **11**, 547(1992).
19. Karmaker, S. and Greene, H. L.: *J. Catal.*, **138**, 364(1992).
20. Sohn, J. R. and Jang, H. J.: *J. Catal.*, **132**, 563(1991).
21. Aboul-gheit, A. K. and Summan, A. M.: "Hydrotreating Catalysts"(Occelli, M. L. and Anthony, R. G., ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 181-186(1989).
22. Imamura, S., Tarumoto, H. and Ishida, S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1449(1989).
23. Mizuno, K., Fujii, Y., Tajima, M., Kinuma, R., Aizawa, Kushi-yama, S., Kobayashi, S. and Ohuchi, H.: *Proc. Fukuoka Int. Symp. '90, Fukuoka*, 1990.
24. Nagata, H.: *Applied Catalysis B: Environmental*, **5**, 23(1994).
25. Nakamoto, K.: "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd Ed., p.241, John Wiley & Sons, New York(1978).
26. John L. G., Douglas L. H. and Barry, D.: *Environ. Sci. Technol.*, **20**(7), 703(1986).