

Fluorinated Pd/Al₂O₃ 촉매를 이용한 CFC-12의 탈염소수소화 반응

전상구 · 설용건* · 이현주 · 안병성†

한국과학기술연구원 CFC대체연구센터

*연세대학교 화학공학과

(1998년 8월 6일 접수, 1998년 11월 10일 채택)

Hydrodechlorination of CFC-12 over Fluorinated Pd/Al₂O₃ Catalyst

Sang Gu Jeon, Yong Gun Shul*, Hyunjoon Lee and Byoung Sung Ahn†

Korea Institute of Science and Technology, CFC Alternative Research Center,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 6 August 1998; accepted 10 November 1998)

요 약

본 연구에서는 HCFC-22(CH₂Cl)로 전처리하여 불화시킨 Pd/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 CFC-12(CF₂Cl₂)의 탈염소수소화 반응을 수행하였다. 수소로 전처리하여 환원시킨 촉매와 반응활성 및 HFC-32(CH₂F₂)로의 선택도를 비교 검토하고, BET, XRD, TEM 등의 분석기기를 사용하여 반응전후 촉매의 특성을 분석하였다. 불화과정을 거친 촉매가 통상적인 환원과정을 거친 촉매보다 활성 및 선택도에서 우수한 성능을 보였으며 비활성화의 원인인 Pd의 소결을 방지하는 효과도 확인하였다. 불화과정에서 Al₂O₃가 AlF₃로 변화하며 Pd-F결합을 형성하여 Pd 촉매의 소결을 방지하는 역할을 하는 것으로 추측되지만 본 연구의 실험조건에서는 Pd-F 결합을 확인하지 못하였다. 또한 불화과정에서 Pd carbide 생성을 확인하였으며 Pd carbide가 CFC-12의 Cl만을 선택적으로 환원시켜 반응의 선택도를 높이는 것으로 판단된다.

Abstract— The hydrodechlorination of CFC-12(CF₂Cl₂) has been studied with Pd/Al₂O₃ catalysts. The catalysts were fluorinated by HCFC-22(CH₂Cl) or reduced by hydrogen before the reaction. And they were characterized by BET, XRD, and TEM before and after the reaction. The activities and selectivities to HFC-32(CH₂F₂) were compared in the fluorinated and the reduced catalysts. The fluorinated catalyst has shown better performance in activity and selectivity rather than the conventional reduced one, as well as in prevention of Pd sintering which causes deactivation of the catalyst. It is presumed that formation of Pd-F bond in the fluorination prevents sintering of Pd while the formation of AlF₃ from Al₂O₃. Also, Pd carbide was observed in the fluorinated catalyst and this carbide is thought to enhance the partial dehalogenation(dechlorination) in CFC-12.

Key words : Fluorination, Hydrodechlorination, Pd Carbide, Pd/Al₂O₃, CFC-12, HCFC-22, HFC-32

1. 서 론

CFC(Chloro Fluoro Carbon:염화불화탄소) 화합물은 일명 후레온으로도 불리며 메탄, 에탄, 프로판 등 포화탄화수소 가운데 수소의 일부 혹은 전부가 불소나 염소로 치환된 물질의 총칭으로서 약 20종 이상이 생산되고 있다. 일반적으로 CFC는 화학적, 열적으로 매우 안정하며, 인체에 무해하고 불연성이며, 부식성이 없는 화합물이므로 오랜 동안 화학공업, 정밀기기, 전자산업, 식품공업, 유통산업, 의약품산업 및 일상생활에서 냉매, 발포제, 세정제 및 분사추진제 등으로 널리 사용되어 왔다[1-4]. 그러나 1974년 Molina와 Rowland 등[5]이 CFC 및 Halon 가스가 성층권의 오존층을 파괴한다는 학설을 발표하고 실측을 통하여 이를 확인함에 따라 범세계적으로 CFC 사

용을 규제하는 Montreal 의정서를 채택하게 되었다. 이후 최근까지 오존층 보호를 위한 국제기구(UNEP)에서는 Montreal 의정서의 내용을 더욱 강화하고 있으며 급세기 안에 CFC 사용을 전면 금지할 것을 선언하였다.

CFC-12의 수소화는 CFC-12로부터 CFC 대체물질인 HFC-32를 얻기 위한 방법으로 시도되고 있다. Coq 등[6]은 여러 가지 담체위에 Pd를 담지시킨 촉매하에서 CFC-12를 수소화시켜 HFC-32를 생성하는 반응에 관한 연구를 하였다. 그는 Pd/Al₂O₃의 경우 Pd-Al₂O₃의 interface가 탈염소수소화 반응을 통하여 조성과 성질이 바뀌며 이러한 변화가 선택도를 높이는데 중요한 역할을 한다고 주장하였다. Van de sandt 등[7-8]은 Pd/C 촉매를 이용하여 30%이상의 전화율과 80%이상의 선택도를 얻었으며, 높은 전화율과 선택도의 향상이 반응 중에 생긴 carbon과 Pd이 결합하여 형성된 Pd carbide에 기인된 것으로 보고하고 있다. 또한, Juszczak 등[12]은 전처리 온도를 달리한

†E-mail : abs@kistmail.kist.re.kr

Pd/Al₂O₃의 반응 활성을 비교하여 수소화 반응의 선택도 향상을 규명하는 연구를 진행하고 있다.

이와 같이 CFC와 관련된 수소화 반응은 촉매 금속의 종류와 담체의 특성에 따라 달라지는 경향이 있으며 특히 촉매 표면을 개선하는 방법으로서 여러 가지 연구가 진행되고 있다. Hess 등[9]은 알루미늄의 표면을 HF로 처리하면 조건에 따라 β-AlF₃과 α-AlF₃으로 변하고, 할로젠 교환반응에서 활성이 증가한다고 보고하고 있다. 또한, Y-type 제올라이트나 알루미늄 촉매를 CHF₂Cl과 같은 HCFC로 처리하였을 경우에도 비슷한 효과가 있는 것으로 알려져 있다[10, 11].

CFC-12의 수소화 반응은 CH₄로 변화하는 완전 탈할로겐화(dehalogenation) 경로를 차단하고 Cl만을 선택적으로 제거하는 부분적인 탈할로겐화(partial dehalogenation)를 촉진하여야 한다. 실제로 CFC-12의 수소화 반응에서는 CH₄가 상당량 생성되기 때문에 대부분의 연구들은 촉매를 개선하여 HFC-32로의 선택도를 높이는 방향으로 진행되고 있다. 본 연구에서는 CFC-12의 수소화 반응에 사용되는 Pd/Al₂O₃ 촉매의 불화 전처리 영향을 관찰하기 위하여 HCFC-22를 사용하여 Pd/Al₂O₃를 불화시켰다. 또한 전처리한 촉매를 사용하여 CFC-12의 수소화 반응에서의 활성과 선택성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조 및 특성분석

Pd 촉매의 출발물질로는 PdCl₂를 사용하였으며 담체로는 γ-Al₂O₃를 사용하였다. 촉매 제조는 PdCl₂를 0.1N 농도 염산에 녹인 후, 이 용액에 담체를 함침시켰다. Pd가 담지된 촉매를 100 °C의 건조기에서 overnight시킨 후 400 °C에서 3시간 소성하였다.

촉매의 불화는 Pd 촉매 0.5g을 반응기에 충전하고 질소분위에서 350 °C까지 온도를 올린 후 HCFC-22(CHF₂Cl)를 100 cc/min의 유량으로 흘리면서 촉매를 불화시켰다. 불화시간은 1시간부터 15시간까지 변화시키며 수행하였고, 이러한 전처리 과정을 마친 후 별도의 환원과정을 거치지 않고 질소 분위기에서 반응 온도까지 낮추어 CFC-12의 수소화 반응을 실시하였다.

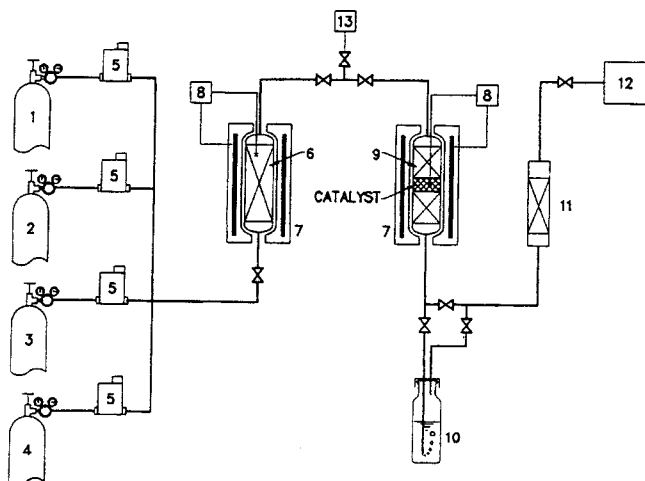


Fig. 1. Schematic diagram of reaction system.

- | | |
|----------------------------|------------------------|
| 1. CFC-12 cylinder | 8. Temp. controller |
| 2. H ₂ cylinder | 9. Reactor |
| 3. N ₂ cylinder | 10. NaOH solution trap |
| 4. HCFC-22 cylinder | 11. Silicagel trap |
| 5. Mass flow controller | 12. On-line G. C |
| 6. Preheater | 13. Pressure gauge |
| 7. Electric furnace | |

환원 촉매의 제조는 불화 과정을 거치지 않은 촉매를 반응기에 충전하고 불화과정과 마찬가지로 온도를 올린 후, 350 °C에서 3시간 30분 동안 수소와 질소를 각각 20 cc/min씩 투입하였다. 그리고 환원과정을 끝마친 후 원하는 반응 온도에서 실험을 수행하였다.

불화 과정과 반응전후의 Pd변화를 관찰하기 위하여 XRD와 TEM을, 그리고 분산도를 구하기 위해 H₂ Chemisorption을 측정하여 불화가 CFC-12의 수소화 반응에 미치는 영향을 살펴보았다.

2-2. 실험장치 및 방법

CFC-12의 수소화 반응장치는 Fig. 1과 같은 전형적인 고정층 연속 반응기로서 외경 1/2 in(내경 9.9 mm), 길이 30 cm의 Inconel-600 재질의 관을 사용하였으며, 생성물 중에 포함된 HF와 HCl은 NaOH trap을 통과시켜 중화시키고 셀리카겔층을 통과시켜 수분을 제거하였다. 이와 같은 과정을 거친 기체를 Gas Chromatography(HP 5890 Series II Plus)에 on-line으로 연결시켜 분석하였으며 성분 분석을 위해서 GC Mass(HP 5890 GC, 5971A MSD)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응 실험결과

HCFC-22로 불화시킨 촉매와 수소로 전처리한 촉매에서 수소화 반응의 활성과 선택도는 Fig. 2와 3과 같다. 환원시킨 촉매는 passivation step에서 급격한 활성의 감소를 보이는 반면 불화촉매는 상대적으로 활성의 감소가 적은 것을 알 수 있다. 또한 환원 촉매는 반응시간에 따라 활성이 감소하는 것에 반비례하여 43%에서 55%까지 선택도가 높아지지만 불화촉매는 활성의 변화와 상관없이 60% 정도의 높은 선택도를 유지하고 있다. 이것은 촉매의 전처리로 인해 담체의 표면구조와 촉매의 특성이 변화하였기 때문인 것으로 판단된다. Che 등[13]과 Juszczak 등[12]이 이미 이같은 사실을 시사한 바 있다. 또한, 담체인 Al₂O₃가 반응과정을 지나면서 AlF_x(x<3)상태로 변화하면서 선택도가 증가함을 확인한 Coq 등[6]의 실험결과와 일치하고 있다.

Fig. 4는 불화 과정을 거친 촉매의 온도에 따른 활성과 선택도를 나타낸 결과이다. 활성은 온도가 180 °C에서 250 °C까지 증가함에 따라 13%에서 23%까지 증가하지만 선택도는 85%에서 60%정도로

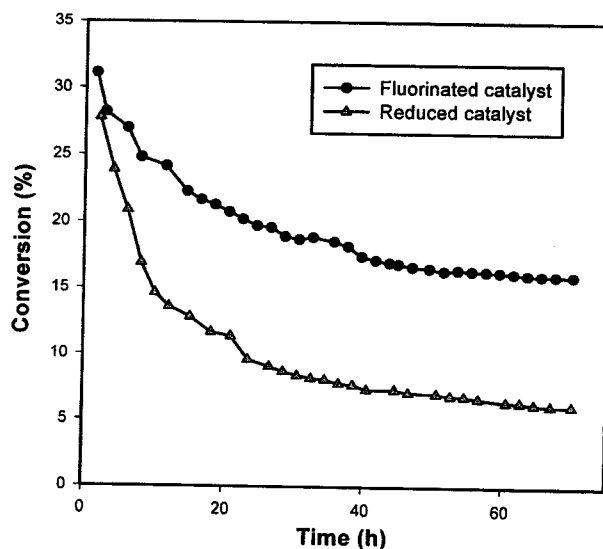


Fig. 2. Catalyst stabilities of fluorinated and reduced Pd(3 wt%)/Al₂O₃ for hydrodechlorination of CFC-12. (T=250 °C, H₂/CFC-12=2.5)

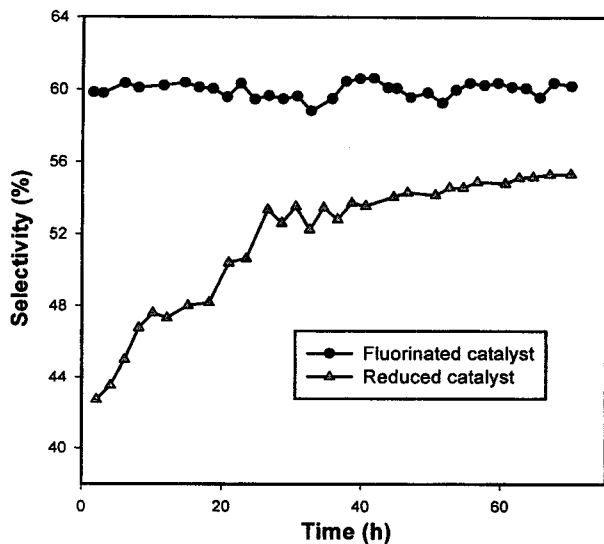


Fig. 3. Catalyst selectivities of fluorinated and reduced Pd(3 wt%)/Al₂O₃ for hydrodechlorination of CFC-12. (T=250 °C, H₂/CFC-12=2.5)

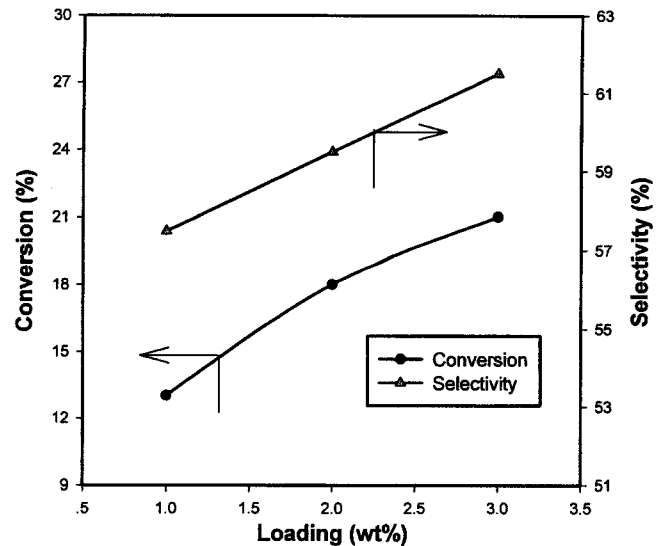


Fig. 5. The effect of Pd loading on hydrodechlorination of CFC-12 over fluorinated Pd/Al₂O₃ catalyst. (T=250 °C, H₂/CFC-12=2.5)

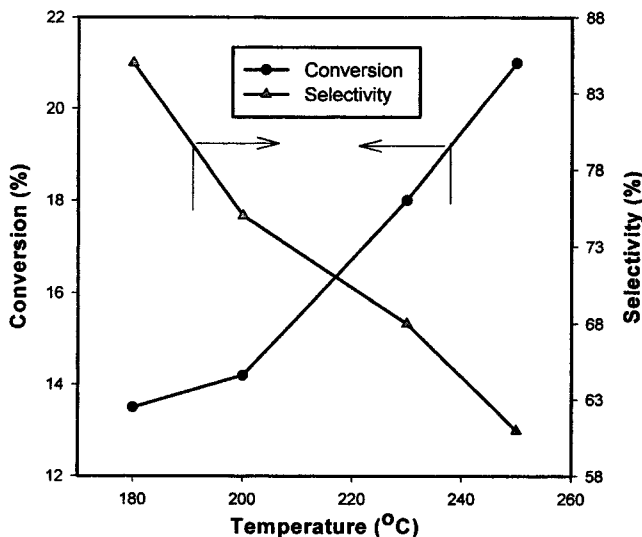


Fig. 4. The effect of temperature on hydrodechlorination of CFC-12 over fluorinated Pd(3 wt%)/Al₂O₃ catalyst. (T=250 °C, H₂/CFC-12=2.5)

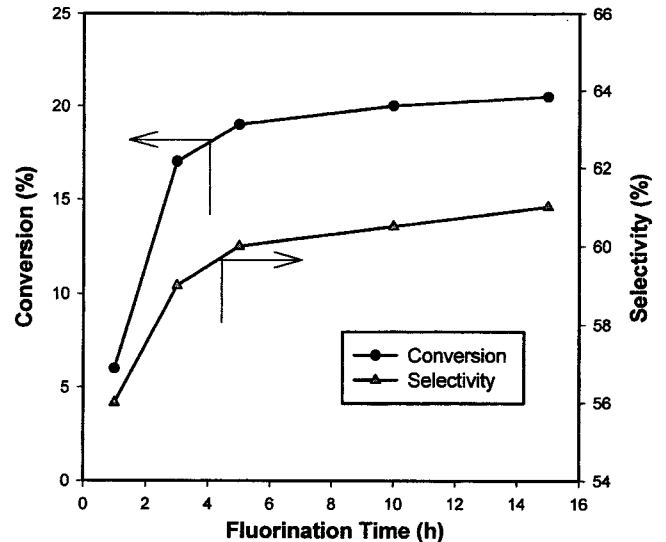


Fig. 6. The effect of fluorination time over Pd(3 wt%)/Al₂O₃ catalyst on hydrodechlorination of CFC-12. (T=250 °C, H₂/CFC-12=2.5)

감소하였다. 250 °C 이상의 반응온도에서는 촉매의 비활성화가 진행되어 촉매의 정확한 활성과 선택도를 표시할 수 없었다. 수율은 250 °C 이내에서는 온도가 높을수록 증가하나 촉매의 비활성화가 촉진되므로 최적 반응조건은 반응 전환율과 선택도 및 촉매 비활성화를 고려하여 결정하여야 한다.

Fig. 5는 250 °C에서 Pd의 loading 변화에 따른 반응 전환율과 선택도를 나타낸 것이다. Pd의 loading량이 1, 2, 3 wt%로 증가함에 따라 활성과 선택률이 모두 증가하였다. 실험결과에서 보는 바와 같이 반응활성은 Pd 담지량에 의해, 그리고 선택도는 담체의 구조와 담지된 Pd의 상태에 의해 상당한 영향을 받는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 불화시키는 과정에서 불화시간을 15시간까지 변화시킨 촉매를 사용하였을 때 반응 전환율과 선택률 변화이다. 불화시간이 3시간 이내에서는 반응의 전환율과 선택률이 다같이 크게 증가하다가 5시간 이후부터는 그 변화가 감소하고 있다. CFC-12의 수소화 반응에서

전환율과 선택도는 초기 불화에 크게 좌우되고 불화가 진행됨에 따라 일정수준에서 포화되어 가는 것으로 추정할 수 있다. 불화에 따른 촉매의 표면구조는 초기에 상당한 영향을 받으며 이러한 표면특성의 변화가 Pd metal과 담체간의 상호 작용을 야기시킬 수 있다고 추측된다.

3-2. 특성 분석

Table 1. Surface area and dispersion of Pd(3 wt%)/Al₂O₃ catalysts

Catalyst	Surface area(m ² /g)	(H/Pd) _{irr}
Fresh catalyst	100.3289	-
Reduced catalyst	94.0816	0.2679
Fluorinated catalyst	49.5793	0.1915
Reduced catalyst after reaction	33.6437	-
Fluorinated catalyst after reaction	36.3144	-

Table 1에서 보는 바와 같이 전처리하지 않은 fresh 촉매와 환원촉매는 반응전에 표면적의 변화가 거의 없지만 불화촉매는 비표면적의 급격한 감소가 관찰되었다. 그러나 두 촉매 모두 반응이 진행된 후 비슷한 표면적을 나타내는 것으로 보아 환원촉매의 경우 반응이 일어나는 동안 불화촉매보다 더 심한 표면적의 변화를 겪는 것으로 생각할 수 있다. 수소 흡착에 의한 환원촉매와 불화촉매의 분산도 $[(H/Pd)_m]$ 도 함께 나타내었는데 각각 0.2679와 0.1915로 계산되었다. 분산도 결과가 촉매 반응전화율과 일치하지 않고 있다.

전처리 전후의 촉매들과 수소화 반응후의 촉매들의 조성 및 구조 변화를 알아보기 위하여 XRD를 이용하여 촉매를 분석하였으며 결과는 Fig. 7과 8에 나타내었다. Fresh한 촉매의 경우 Al_2O_3 의 특성피크 이외에 Pd의 특성피크가 보이지 않지만 환원촉매의 경우 잘 발달

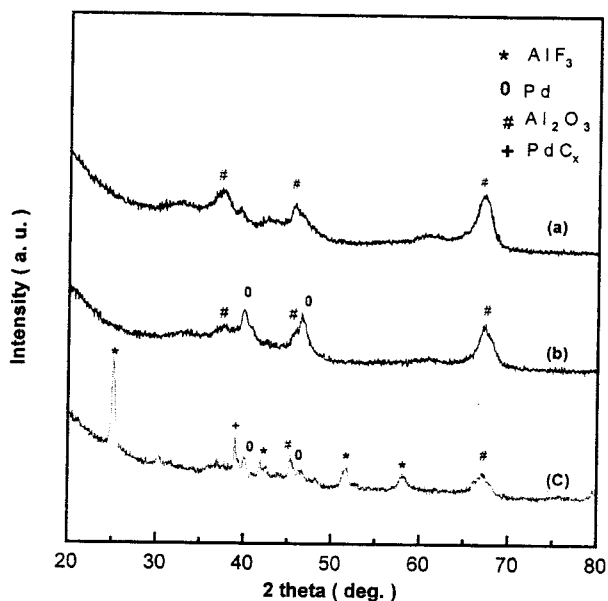


Fig. 7. XRD patterns of Pd(3 wt%)/ Al_2O_3 catalysts before reaction. (a) Fresh Pd/ Al_2O_3 , (b) Reduced Pd/ Al_2O_3 , (c) Fluorinated Pd/ Al_2O_3

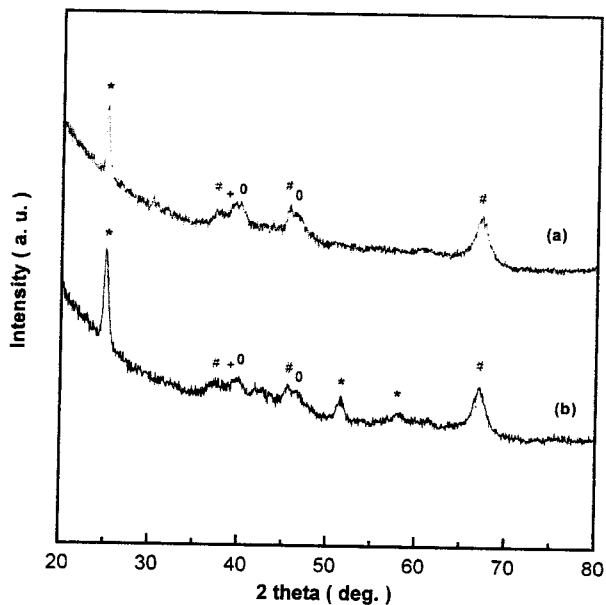


Fig. 8. XRD patterns of Pd(3 wt%)/ Al_2O_3 catalysts after reaction. (a) Reduced Pd/ Al_2O_3 , (b) Fluorinated Pd/ Al_2O_3

된 Pd의 특성피크가 나타나는 것으로 보아 환원과정을 거치면서 초기 Pd(II)가 전부 Pd metal 상태로 환원된 것을 알 수 있다. 불화과정을 거친 촉매의 경우, 우선 담체인 Al_2O_3 가 부분적으로 AlF_3 로 변환되어 두 상이 공존하는 것을 볼 수 있으며 또한, Pd의 특성피크가 Pd metal과 Pd carbide로 나타나는 것으로 미루어 carbon의 침적이 일어나고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 즉 불화과정에 의해서도 Pd의 일부가 환원된다는 것을 알 수 있다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 Pd carbide의 특성피크는 반응후의 불화와 환원처리를 한 촉매 모두에서 발견되었다. 이러한 Pd carbide의 존재는 다음과 같은 여러 문헌에서 보고된 바 있다. Van de sandt 등[7,8]은 Pd/C를 사용한 CFC-12의 수소화 분해반응에서 Pd carbide의 존재를 XRD 분석으로 확인하였으며, Pd/ Al_2O_3 를 사용한 Juszczak[12]의 논문에서도 이와 동일한 결과들을 제시하였다. 반응후 X선 회절 분석을 살펴보면 환원 촉매의 반응후에도 비교적 잘 발달된 AlF_3 의 특성피크를 관찰할 수 있었으며 이로 미루어 반응이 일어나는 동안에도 불화가 계속 진행되고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 불화촉매의 경우에도 반응 중에 지속적으로 불화가 진행되고 있지만 Al_2O_3 의 특성피크가 계속 발견되는 것으로 보아 본 연구의 반응조건만으로는 불화가 완전히 이루어지는 않는 것으로 생각된다. 그러나, PdF_2 결정은 확인하지

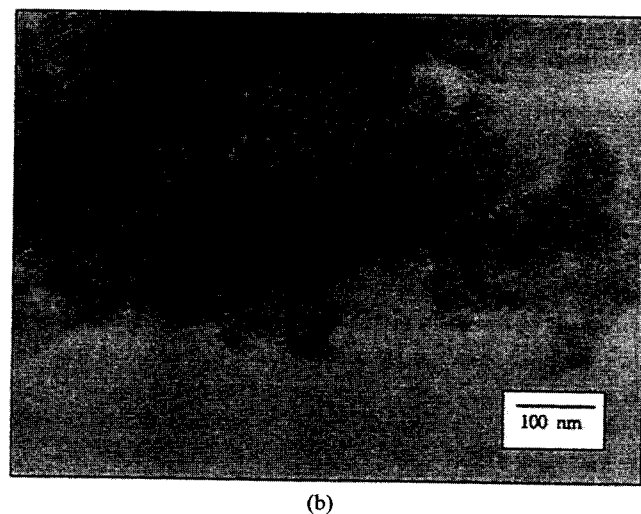
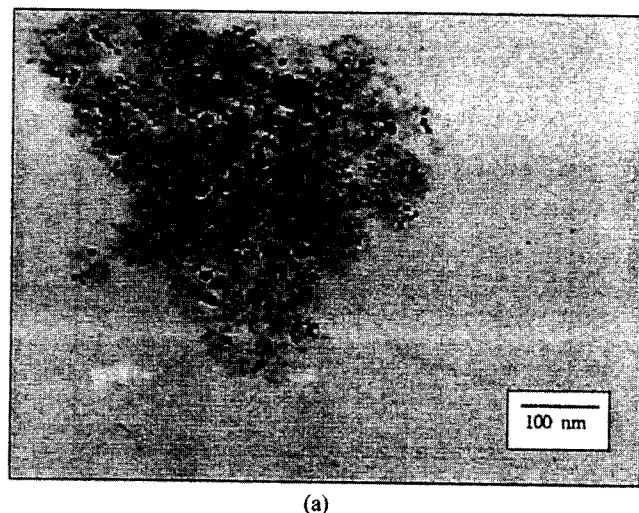


Fig. 9. Transmission electron microscope(TEM) of Pd/ Al_2O_3 catalysts after reaction.

(a) Reduced Pd/ Al_2O_3 , (b) Fluorinated Pd/ Al_2O_3

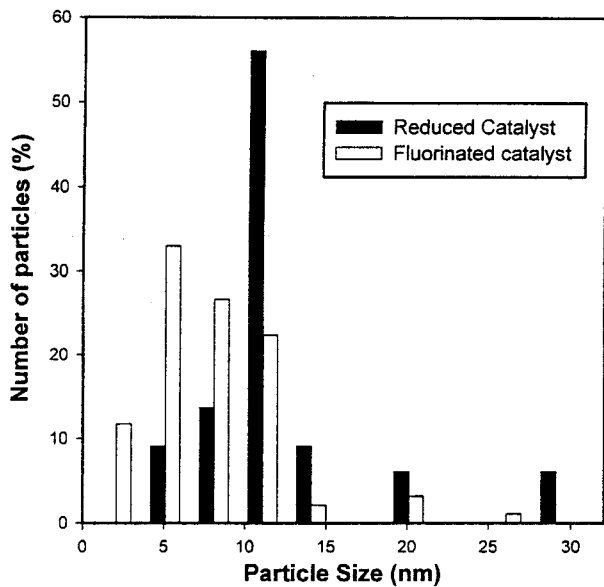


Fig. 10. Pd particle size distribution of Pd(3 wt%)/Al₂O₃ catalysts after reaction.

못하였다.

Fig. 9와 10은 불화촉매와 환원촉매를 사용하여 반응실험을 마친 후 촉매의 TEM사진과 이것으로부터 얻은 Pd입자의 입자크기분포를 나타낸 것이다. 환원촉매에서 반응 후 Pd입자의 크기는 불화촉매의 반응후보다 상대적으로 크게 나타나고 있으며 이것은 sintering이 진행된 결과라고 추측할 수 있다. 특히 반응후 환원촉매의 Pd 평균입자는 약 14nm인데 비해 반응후 불화촉매의 Pd 평균입자가 9nm 정도인 것으로 보아 촉매를 불화시킬 경우 sintering을 방지하는 효과가 있는 것으로 판단된다.

본 실험에서 제조된 불화촉매는 촉매의 표면특성을 변화시키기에 따라 기존의 환원촉매가 가지고 있는 몇 가지 단점을 극복할 수 있다는 점에서 CFC-12의 수소화 반응에 효과적이라고 생각된다. 환원촉매가 가지고 있던 단점으로 촉매의 비활성을 들 수 있는데, TEM의 결과에서 볼 수 있듯이 불화촉매는 활성저하의 원인이라고 할 수 있는 sintering이 환원촉매에 비하여 상당히 덜 진행된 것으로 보인다. 이는 불화 전처리 중에 억제할 수 있었다. 이는 불화 중에 떨어진 F가 bulk한 Pd 사이로 확산되어 형성된 Pd-F 결합에 의하여 Pd와 담체간에 강한 결합을 형성하였기 때문인 것으로 판단된다. 그러나, 여러 분석방법을 시도하였지만 Pd-F의 결합을 규명하지는 못하였다.

여러 문헌[14,15]에 의하면 이러한 Pd carbide의 형성은 CFC 분자들에 대한 결속력을 부분적으로 약화시켜 부분적인 탈할로젠화(partial dehalogenation)를 유발한다고 보고하고 있다. 본 연구의 가장 큰 목적은 CH₄로의 반응을 억제하여 HFC-32로의 선택성을 좋게 하는 것인데 불화촉매는 환원촉매에 비해서 이러한 부분적인 탈할로젠화반응에 적합한 것으로 사려된다.

4. 결 론

Pd를 담지한 Al₂O₃ 촉매를 HCFC-22를 이용하여 표면특성을 변화시켜 CFC-12의 탈염소소화 반응을 수행하였으며, 반응전후 촉매의 특성분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 불화과정을 거친 촉매가 기존의 환원과정을 거친 촉매보다 활성과 선택도에서 우수한 성능을 나타내었다.

(2) 수소에 의한 환원과정을 거친 촉매에서는 급격한 비활성화가 관찰되었으며, 그 원인으로 반응 중의 촉매소결을 확인하였다.

(3) 불화과정에 의하여 담체로 사용된 Al₂O₃가 AlF₃로 변화하는 것을 관찰하였으며 동시에 비표면적도 감소하였다. 그러나 환원과정을 거친 촉매에 비해 촉매의 소결현상은 현저히 억제되었다. 또한 불화과정에서 Pd carbide의 생성을 확인하였으며 CFC-12의 부분 탈할로젠화(탈염소화)반응에 의해 촉매의 선택도를 향상시키는 것으로 판단된다.

(4) 불화시킨 Pd/Al₂O₃ 촉매에서 수소흡착으로 측정된 Pd의 분산도는 반응전환율 및 TEM 분석결과와 일치하지 않는다. 이것은 불화과정에서 촉매가 Pd carbide 형태로 존재하여 수소의 흡착을 감소시키기 때문인 것으로 추정된다. 따라서 불화된 Pd/Al₂O₃ 촉매에서 Pd의 분산도는 TEM 분석으로 확인되어야 한다.

참고문헌

1. Ahn, B. S., Lee, S. C. and Park, K. Y.: *Chemical Industry & Technology*, **12**, 53(1994).
2. Webb, G. and Winfield, J.: *J. Chem. Britain*, **28**, 996(1992).
3. Manzer, L. E.: *Catalyst Today*, **13**, 13(1992).
4. Coulson, D. R., Wijnen, P. W. J. G., Lerou, J. J. and Manzer, L. E.: *J. Catal.*, **140**, 103(1993).
5. Molina, M. J. and Rowland, F. S.: *Nature*, **249**, 810(1974).
6. Coq, B., Cognion, J. M. and Figueras, F.: *J. Catal.*, **141**, 21(1993).
7. van de sandt, E. J. A. X., Wiersma, A., Makkee, M., van Bekkum, H. and Moulijn, J. A.: *Catal. Today*, **35**, 163(1997).
8. Wiersma, A., van de sandt, E. J. A. X., Makkee, M., van Bekkum, H. and Moulijn, J. A.: *Catal. Today*, **27**, 257(1997).
9. Hess, A., Kemnitz, E., Unger, W. E. S. and Menz, D. H.: *J. Catal.*, **148**, 270(1994).
10. Kodama, H. and Okazaki, S.: *J. Catal.*, **132**, 512(1991).
11. Kim, K. S., Yang, J. C., Ahn, B. S. and Shul, Y. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 747(1995).
12. Juszczuk, W., Malinowski, A. and Karpinski, Z.: *Appl. Catal. A: General*, **155**, 55(1997).
13. Che, M. and Bennet, C.: *Adv. in Catal.*, **39**, 55(1993).
14. Stachurski, J. and Frackiewicz, A.: *J. Less-Common Met.*, **108**, 241(1985).
15. Feeley, J. S., Stakheev, A. Yu., Cavalcanti, F. A. P. and Sachtler, W. M. H.: *J. Catal.*, **136**, 182(1992).