HWAHAK KONGHAK Vol. 37, No. 5, October, 1999, pp. 646-651
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

CFC-113의 이성화 및 수소화에 의한 HCFC-123의 합성

하백현† · 백성엽 · 박태진* · 박건유*

한양대학교 응용화학공학부
*한국과학기술연구원 환경 · CFC연구부
(1998년 11월 13일 접수, 1999년 5월 27일 채택)

Synthesis of HCFC-123 by Isomerization and Hydrogenation of CFC-113

Baik-Hyon Ha†, Sung-Yup Baik, Tae-Jin Park* and Kun You Park*

School of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
**Division of Environment and CFC Technology, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-ku, Seoul 136-791, Korea*
(Received 13 November 1998; accepted 27 May 1999)

요 약

Mn과 Cr 금속 분말이 첨가된 염화알루미늄 촉매 상에서 CFC-113(CF_2Cl-$CFCl_2$)의 이성화 반응을 수행하고 반응 결과 얻어진 CFC-113a(CF_3-CCl_3)를 활성탄에 담지된 Pt 또는 Pd 촉매 상에서 수소화하여 HCFC-123(CF_3-CCl_2H)을 얻었다. 이성화 반응에 있어서는 Cr 또는 Mn의 첨가에 의하여 염화알루미늄 촉매의 수명이 증가하였으며 두 금속을 동시에 첨가했을 때 더욱 증가하였다. CFC-113a의 수소화 반응에서는 활성이나 수율 면에서 Pd/활성탄 보다 Pt/활성탄 촉매가 우수하여 최대 약 95%의 수율이 얻어졌으며 촉매의 활성이 활성탄 종류의 영향을 받는 것을 관찰하였다. 반응온도가 높아짐에 따라 전환율과 HCFC-123의 수율이 상승하여 120 °C에서 최대 수율에 도달하나 그 이상의 온도에서는 HCFC-133a (CF_3-$CClH_2$)의 생성이 증가하며 수율이 크게 감소하였다.

Abstract – CFC-113(CF_2Cl-$CFCl_2$) was isomerized to CFC-113a(CF_3-CCl_3) over aluminum chloride catalyst with the addition of manganese and chromium metal powder. Then the product CFC-113a was hydrodehalogenated to HCFC-123(CF_3-CCl_2H) over Pt or Pd catalysts supported on activated carbon. The life of aluminum chloride catalyst was extended by the addition of manganese and chromium, and a synergic effect was observed when the two were added simultaneously. The conversion of CFC-113a over Pt/carbon catalyst was higher than that over Pd/carbon and reached up to 95%. The activity of the catalyst was found to be dependent on the property of the active carbon support. The conversion and the yield of CFC-123 increased as the reaction temperature was elevated and reached the maximum at 120 °C. However, the yield of HCFC-123 starts decreasing rapidly at the temperature higher than 120 °C due to the formation of HCFC-133a(CF_3-$CClH_2$).

Key words: CFC-113, CFC-113a, HCFC-123, Isomerization, Hydrogenation

1. 서 론

CFC는 산업적으로 냉매, 분사매체 및 전자산업에서의 용제 등으로 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 CFC를 대기 중에 그대로 방출하면 그의 축적으로 인해서 성층권의 오존층이 파괴된다는 점이 밝혀지면서 국제적으로 그 사용이 제한되기 시작하였다. 특히 CFC-113(1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane, CCl_2F-$CClF_2$)은 전자산업에서 중요한 용제로 사용되어 왔으나 대기 중에서 그의 수명이 117년에 달하는 매우 안정한 물질로 오존층 파괴의 주범으로 지목되고 있다. 그러나 이 물질에서 염소 원자 하나를 수소로 치환하여 HCFC-123(1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane, CF_3CHCl_2)으로 전환시키면 대기 중에서 수명이 2년 정도인 비교적 안정성이 낮은 CFC 대체품으로 사용될 수 있다. 또한 HCFC-123은 trifluoroaectic acid의 중요한 원료도 되기 때문에 최근에 이 물질의 제조에 관하여 많은 연구가 진행되어 왔다[1-7]. 현재 알려진 제조 방법으로는 perchloroethylene(C_2Cl_4)과 HF의 반응에 의한 방법과 산촉매를 사용하여 CFC-113을 CFC-113a(CF_3-CCl_3)로 이성화하고 이를 다시 귀금속 담지 촉매 상에서 수소화 탈염소하여 HCFC-123을 제조하는 방법을 들 수 있다. 후자의 제조 방법에서 첫 번째 반응인 이성화 반응은 $AlCl_3$를 사용하여 쉽게 거의 100% 생성물로 전환이 가능하나[8] 두 번째 반응인 수소화 탈염소반응은 귀금속과 담체의 종류에 따라 활성과 선택성이 크게 변할 수 있다[9]. 그러나 이 반응과 관련된 연구 결과는 대부분 특허로 되어 있으며 체계적인 연구 결과가 논문으로 발표된 예가 거의 없다. 또한 전이금속을 촉매로 사용한 예도 있으나 그 경우 촉매의 활성과 선택성이 귀금속계 촉매에 비하여 상당히 낮은 수준인 것으로 알려져 있다[10-12].

따라서 본 연구에서는 몇 가지 활성탄을 담체로 사용하고 귀금속으

†E-mail : baikhha@email.hanyang.ac.kr

Table 1. Specification of purchased CFC-113

Specification	Value
Purity(%)	more than 99.9
Residue(ppm)	less than 1
Water content(ppm)	less than 10
KOH neutrality(KOH mg/g)	less than 0.003
Cl(ppm)	less than 0.1
Dust(number of particles)	25-100 μ : less than 100 each 100 μ- : less than 10 each

로는 백금과 팔라디움을 담지하여 촉매를 제조하고 반응실험을 수행함으로써 담체와 금속 성분에 따른 반응 특성의 변화를 연구하였다.

2. 실 험

2-1. 재료

반응물질 CFC-113으로는 일본 Daikin사의 Daiflon-S3을 사용하였으며 그의 주요 규격은 Table 1과 같다.

활성탄은 2종을 사용하였는데 일본 Wako사의 활성탄(C_W)은 Lot No. WEH0929, Sigma사의 활성탄(C_S)은 C-28899(Lot No. 115F-0412)를 사용하였다. 백금 및 팔라디움은 Showa Chemical Co.의 염화백금산(H_2PtCl_6-$6H_2O$)과 Aldrich의 1급 시약 염화팔라디움($PdCl_3$)을 사용하였다. 또한 본 연구실에서 제조된 촉매와 비교를 위하여 백금이 1% 담지된 Aldrich 촉매(Pt/C_A, Lot No. 06911W)를 사용하였다.

CFC-113의 이성화 반응에 사용한 무수 염화알루미늄은 일본 Yakuri Chemical사의 1급 시약을 사용하였다. 또한 이 이성화 반응에 조촉매로 사용한 금속 분말은 Mn의 경우 99%의 순도이고 325 mesh의 1급 시약(Aldrich)이었으며, Cr은 Junsei Chemical사의 순도 99%, 200 mesh 분말이었다.

2-2. 수소화 촉매의 제조

활성탄 담체(60-80 mesh)를 수중에 침지하여 세공 내부까지 물이 들어가도록 하고 염산으로 pH를 조정한 후 백금 담지량이 1%가 되도록 염화백금산 용액을 취하여 넣고 80 °C에서 수분을 증발시켰다. 다음 120 °C에서 건조한 후 550 °C의 질소 기류 중에서 4시간 처리하였다. 담지 귀금속의 환원을 위하여 수소 기류 중 300 °C에서 5시간 처리하였다.

2-3. CFC-113으로부터 CFC-113a의 제조방법

교반기와 환류 콘덴서가 붙은 삼구 플라스크에 반응물과 이성화촉매인 무수염화알미늄을 그대로 16 대 1로 넣고 맨틀로 가열 환류시키면서 47-49 °C에서 반응시켰다. 첫 번 뱃치는 촉매를 활성화시키는 단계 즉, 염화알미늄을 분산시켰고 둘째 뱃치에서부터 데이터를 취하였다. 뱃치의 교환은 전 단계 반응기를 2시간 동안 방치하여 촉매가 밑으로 침강하도록 하고 위 상등액으로부터 일정량의 생성물을 사이폰으로 취하였다. 1차 반응이 끝난 반응기에 반응물을 넣고 반응이 진행됨에 따라 온도가 상승하여 비등점에 도달하고 일정하게 유지되도록 하였다. 반응생성물의 분석에 있어 GC로는 CFC-113과 CFC-113a의 분리가 용이하지 않아 적외선 분광기의 특정 피크의 크기 변화로 조성을 분석하고 그 결과로부터 전환율을 계산하였다. 조촉매로 Mn(분말시약)과 Cr(분말시약)을 사용하였을시는 무수염화알미늄에 대하여 중량으로 0.04% 그리고 0.1%를 각각 사용하였다.

2-4. CFC-113a의 수소화장치 및 그의 실험방법

반응기는 소형 상압 연속 흐름 반응기(Pyrex, 10 mmID×30 mmL)를 사용하였다. 수소화 탈염소반응에 의해 생성되는 염화수소(HCl)를 제거하기 위하여 반응기를 나온 가스를 고체 가성소다 층에 통과시켰다. 백금과 팔라디움이 담지된 촉매를 일정량(1 g) 넣고 촉매 중심부에 온도 측정을 위해 열전대를 설치하였다. 질량 유량 조절계를 이용하여 일정속도로 수소를 공급하고 여기에 반응물인 CFC-113a를 시린지 펌프를 사용하여 공급함으로서 혼합 공급되도록 하였다. 반응에 앞서 수소를 흘리면서 전처리온도인 550 °C에서 2시간 처리하였다. 반응실험은 80-180 °C의 온도 범위에서 수행하였다.

반응의 주요 생성물은 HCFC-123, HCFC-133a(CF_3-$CClH_2$) 및 HFC-143a(CF_3-CH_3) 등이었고 그 외의 성분은 무시할 수 있는 미량이었다.

반응생성물의 분석에는 GC를 사용하였고 분리용 충전물은 Porapak Q를 사용하였다. 촉매의 활성은 전환율(conversion), 특정 생성물의 수율(yield) 그리고 선택성(selectivity)으로 나타냈으며 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\%\text{Conversion} = \frac{\text{반응한 CFC-113a(wt)}}{\text{공급한 CFC-113a(wt)}} \times 100$$

$$\%\text{Yield} = \frac{\text{특정 생성물(wt)}}{\text{공급한 CFC-113a(wt)}} \times 100$$

$$\%\text{Selectivity} = \frac{\text{특정생성물(wt)}}{\text{반응한 CFC-113a(wt)}} \times 100$$

2-5. 활성탄 담지 귀금속 촉매의 비표면적 측정

고체시료의 비표면적은 Micromeritics사의 ASAP 2000을 사용하여 측정하였으며 시료 50 mg정도를 취하여 300 °C에서 진공 탈기하고 액체질소 온도에서 질소 흡착실험을 수행하였다.

2-6. XRD 분석

활성탄 중에 포함된 귀금속의 결정화 여부를 알아보기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. 이때 사용한 장치는 Rigaku Geigerflux M-3A로 2 θ는 20-80° 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 귀금속/활성탄 촉매의 XRD

백금과 팔라디움이 각각 1%씩 담지된 시료의 XRD결과를 Aldrich사의 Pt/C_A와 함께 Fig. 1에 나타내었다. 큰 금속 입자가 존재한다면 백금의 경우는 2 θ=40°에서, 그리고 팔라디움의 경우는 2 θ=39°에서 결정성의 피크를 보여야 하나 세 가지 시료에 대하여 똑 같은 모양의 무정형 활성탄의 넓은 피크만 2 θ가 20-30° 그리고 40-45°에서 나타날 뿐 금속결정의 회절 피크는 보이지 않았다. 다만 Pd/C_W의 경우는 39°에서 약간 크기로 나타나고 있다. 따라서 Pt경우가 Pd의 경우보다 잘 분산되어 있다고 볼 수 있다. 촉매를 반응에 사용한 후에서도 변화는 없는 것으로 보아 금속 입자의 소결 현상은 심하지 않은 것으로 생각된다.

3-2. 귀금속/활성탄의 비표면적

금속 담지 촉매의 특성은 금속의 분산도와 그의 표면적이 중요하나 그의 표면적 측정이 불가능하여 담체의 표면적을 측정함으로서 담지된 백금의 분산에 활성탄의 표면적이 영향을 받는다고 가정하여 결과를 비교하였다. 본 연구에서는 반응 실험에 사용하기 위하여 Aldrich에서 구입한 촉매와 실험실에서 제조한 촉매 등 4개의 시료에 대한 비표면적을 구하여 그 결과를 Table 2에 수록하였다.

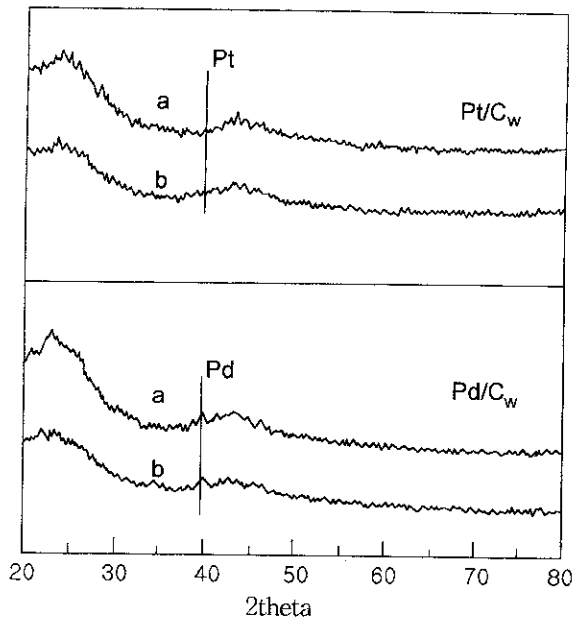

Fig. 1. XRD patterns of Pt/C_W and Pd/C_W: (a) before reaction, (b) after reaction.

Table 2. BET surface area of Aldrich catalyst and prepared catalysts

Catalysts	Surface area(m^2/g)
Pt/C_A	860
Pt/C_W	930
Pt/C_S	810
Pd/C_W	1010

C_A, C_W and C_S are Aldrich, Wako and Sigma carbons, respectively.

Table 2에서 보는 바와 같이 Wako사 활성탄, C_W가 약간 큰 비표면적을 가진 것으로 나타났으며 Sigma와 Aldrich의 활성탄과 함께 고려해볼 때 담지된 금속의 분산특성에 담체 표면적이 주는 영향의 차이는 크지 않은 것으로 생각된다. 같은 C_W로 제조한 촉매의 경우에도 Pd/C_W의 표면적이 Pt/C_W 보다 약간 큰 것으로 나타났으나 전체적으로 비표면적의 차이는 거의 무시할 수 있는 정도인 것으로 볼 수 있다. 결과적으로 분산이나 표면적으로부터 오는 활성의 차이는 크지 않을 것으로 판단된다. 그러나 XRD 결과에서 보면 Pt 보다 Pd의 분산이 Wako 활성탄, C_W에서 떨어지는 것을 볼 수가 있다.

3-3. CFC-113의 이성화에 의한 CFC-113a의 제조

본 반응실험은 뱃치반응으로 수행하였으며 특히 첫 번째 뱃치에서는 염화알루미늄 촉매의 활성화가 이루어지므로[9] 두 번째 뱃치부터 전환율 등을 계산하였다. Fig. 2에 1회 반응부터 6회까지의 결과를 도시하였다. 1회 반응에서 약 2시간이 지난 후에는 생성물 중 CFC-113a가 99% 이상이었으며 6시간 반응 후에는 미반응 물질이 IR로 검출되지 않았다. 이 경우 과거 문헌에 발표된 바를 참조하면[9] 미반응물이 수백 ppm정도가 함유되어 있을 것으로 생각된다. 반응이 거듭됨에 따라 촉매가 점차 비활성화되어 6회 뱃치에서는 CFC-113의 전환율이 6시간 반응 후에도 약 75%수준으로 저하됨을 알 수 있다.

이와 같이 촉매 활성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 Cr이나 Mn 금속분말(9)을 조촉매로 사용하고 촉매 활성의 변화를 측정한 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

이 결과에서 보면 염화알루미늄 단독의 경우는 5회 정도 사용하면 이미 활성이 저하되기 시작하지만 Mn이나 Cr이 첨가되면 약 2배정도

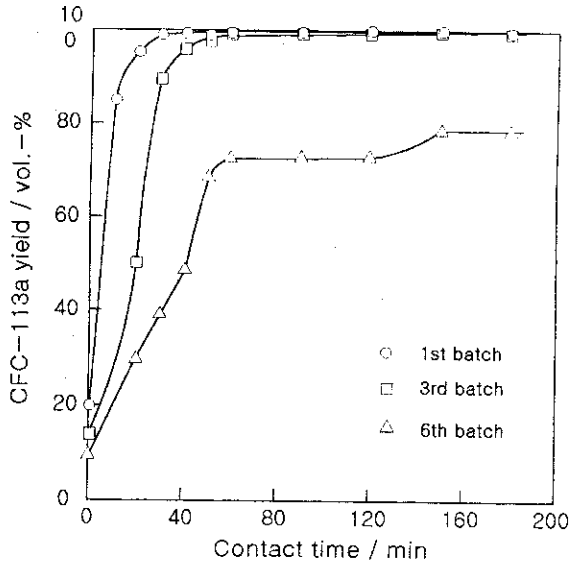

Fig. 2. CFC-113a yield from CFC-113 over aluminum chloride catalyst at boiling state.

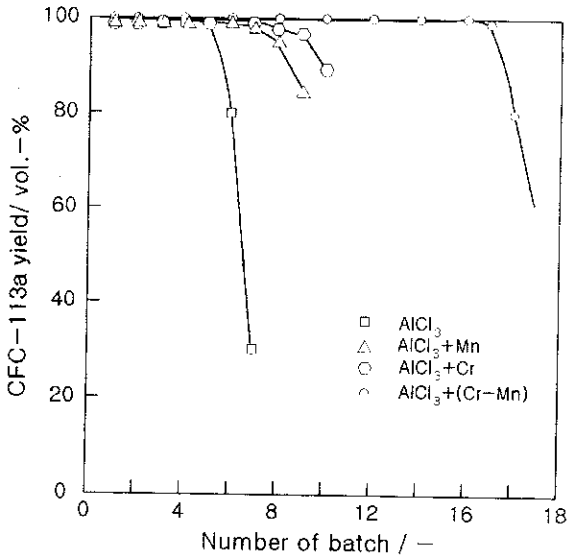

Fig. 3. CFC-113a yield from CFC-113 over aluminum chloride catalyst (with and without additives, Mn, Cr) at boiling state.

그의 사용 횟수를 연장할 수가 있음을 알 수 있다. 특히 Cr과 Mn을 동시에 사용할 경우는 약 15회까지 촉매의 활성 저하 현상이 나타나지 않는 것으로 보아 상승 효과가 있는 것으로 생각할 수 있다. 염화알루미늄의 촉매 작용은 그에 포함된 염소원자가 반응물의 염소를 활성화시키는 것으로 보이나 이 반응은 강력한 발열 반응으로 CF_3-의 안정성으로의 이행 반응으로 생각할 수 있다[12]. 촉매의 활성이 저하되는 이유는 본 연구에서 확실히 판명되지 않았으나 원료의 계속적인 투입으로 활성이 저하되는 것으로 보아 원료 중 포함된 미량의 수분에 의하여 염화알루미늄의 표면이 피독되기 때문인 것으로 생각된다[9]. 그러나 Cr이나 Mn이 첨가되면 수명이 증가하는 이유에 대하여서는 본 연구에서 규명하지 못하였고 앞으로 추가 연구가 필요하다고 생각한다.

3-4. CFC-113a로부터 HCFC-123의 제조

3-4-1. 활성의 경시 변화

본 반응의 반응물질인 CFC-113a는 앞에서 기술한 바와 같이 실험실에서 CFC-113으로부터 이성화 반응에 의하여 제조한 것이므로 완전히 정제된 것은 아니며 수백 ppm정도[9]의 미반응물인 CFC-113이 포함되어 있을 것으로 추정되나 더 이상의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

Fig. 4에 시간에 따른 Pt/C_W 촉매의 활성 변화를 전화율로 나타내었다. 100 °C와 120 °C의 두 반응온도에 대하여 약 9시간에 걸쳐 반응실험을 계속하였으나 100 °C에서는 촉매활성의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 120 °C에서의 반응에서는 시간에 따라 촉매 활성이 약간 감소하는 경향을 보이고 있어 대부분의 실험 데이터는 5시간 내에서 취하였다.

3-4-2. 접촉시간의 영향

CFC-113a로부터 HCFC-123으로의 전환 반응은 염소를 수소로 치환하는 반응이므로 접촉시간이 길어지면 염소 원자가 한 개 이상 수소로 치환되어 HCFC-133a(CF_3-$CClH_2$) 및 HFC-143a(CF_3-CH_3)가 생성될 수 있다. 따라서 접촉 시간이 길어지면 전환율은 증가하나 부생물

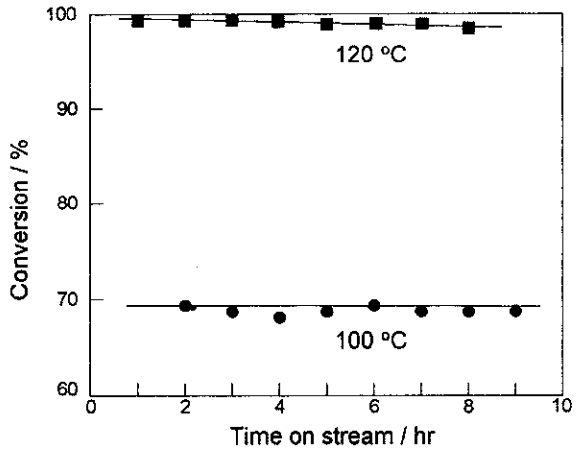

Fig. 4. Deactivation test for Pt/C_W catalyst at reaction temperatures of 100 °C and 120 °C, respectively.

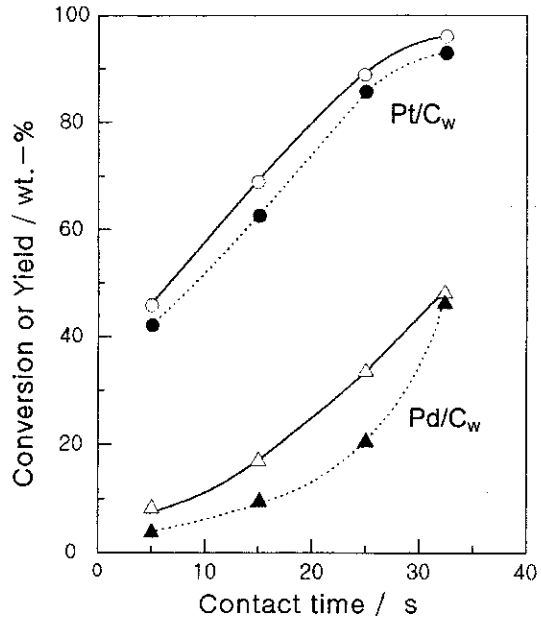

Fig. 5. Conversions(solid line) and yields(dotted line) of CFC-123 with the variation of contact time over Pt/C_W(open symbols) and Pd/C_W(closed symbols).

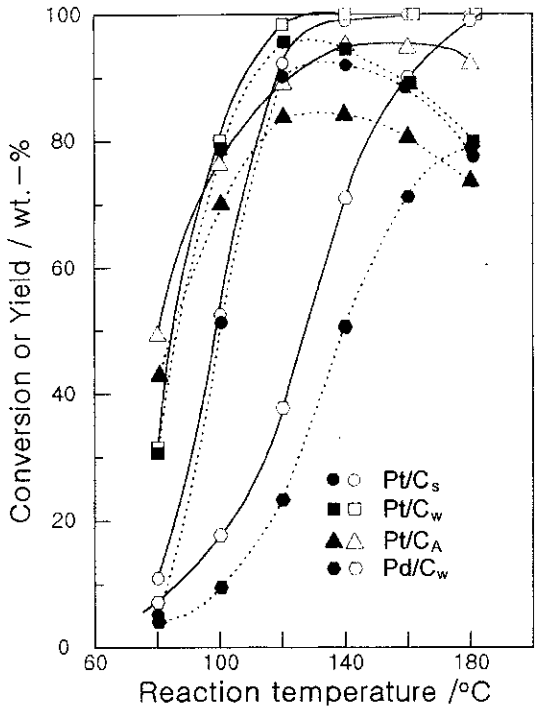

Fig. 6. Conversions(solid line) and yields(dotted line) of HCFC-123 with reaction temperature over different catalysts.

의 생성에 따라 수율은 오히려 감소할 가능성이 있다. Fig. 5에 Pt/C_W와 Pd/C_W의 두 가지 촉매에 대하여 접촉시간에 따른 전환율과 HCFC-123 수율의 변화를 나타내었다. 두 경우 모두 사용한 실험 범위내에서는 접촉시간이 증가함에 따라 전환율과 수율이 동시에 증가하고 있으며 접촉 시간이 30 초 정도이면 Pt/C_W의 경우 전환율이 90%를 상회하고 수율도 비례적으로 증가하고 있다. Pd/C_W촉매의 경우가 Pt/C_W에 비하여 촉매의 활성이 매우 낮은 것으로 나타나 있다.

3-4-3. 여러 촉매의 활성의 비교

Table 2에 본 실험에 사용한 3종의 활성탄에 백금을 담지한 Pt/C_W, Pt/C_S 및 Pt/C_A와 C_W에 팔라디움을 담지하여 만든 Pd/C_W 촉매를 사용하여 반응실험을 수행하고 CFC-113a의 전환율과 HCFC-123의 수율을 Fig. 6에 나타내었다. Pt/C_W를 사용한 경우는 120 °C 정도에서 거의 100%의 전환율을 나타내며 Pt/C_S는 약간 낮은 전환율을 보이나 160 °C의 높은 반응온도에서는 역시 전환율이 100%에 도달한다. 그러나 Aldrich 촉매 Pt/C_A는 140 °C에서 최대 수율 96%를 나타내고 그 이상의 온도에서는 전환율이 약간 저하되는 것으로 나타났다. 반면 팔라디움을 담지한 Pd/C_W의 경우는 전환율이 백금 담지 촉매에 비하여 매우 낮다. 그러나 이 촉매의 경우에도 반응온도 180 °C에서는 거의 100% 전환율을 보인다. 또한 HCFC-123의 수율 면에서 보아도 Pd/C_W의 경우는 Pt/C_W보다 매우 낮다. Pd/C_W에서 낮은 이유는 XRD 결과에서 본 바와 같이 Pd의 특성이 Pt와 다른데 주원인이 있겠지만 활성탄상에 분산이 Pt 보다 못한 것도 한 원인인 것 같다. 백금 담지 촉매인 Pt/C_W, Pt/C_S 및 Pt/C_A를 비교해 볼 때 활성탄, C_W 담체에 백금의 담지가 가장 좋은 활성을 보이고 있다. 즉, C_W 담지 촉매의 수율이 가장 좋아 최고 96%를 나타내고 있는데 반해 C_A 담지 촉매는 84%의 낮은 촉매를 보이고 있다. 이러한 현상은 활성탄 담체가 백금의 특성에 영향을 끼치던가 백금의 분산이 C_W에서 가장 잘 이루어지던가가 원인이겠으나 앞으로 연구가 더 이루어져야 하겠으며 여기서는 단순히 촉매 제조시 Wako사 활성탄이 좋다는 것을 말하고 싶다.

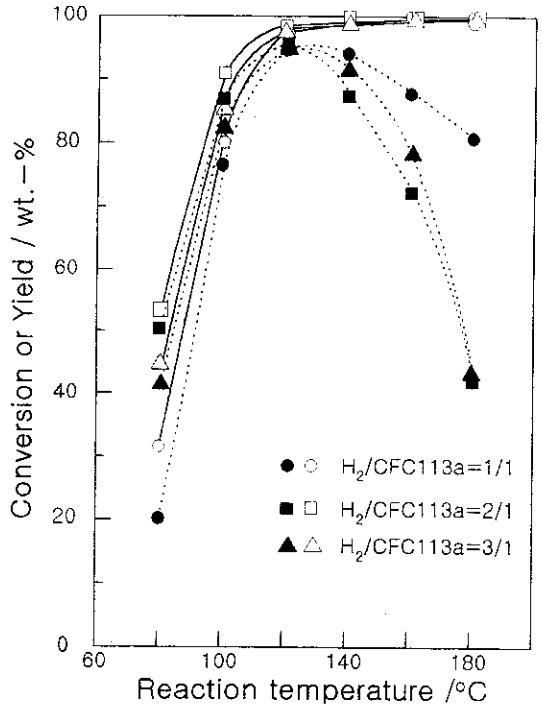

Fig. 7. Conversions(solid line) and yields(dotted line) of CFC-123 over Pt/C_W with the variation of H_2/CFC-113a ratio.

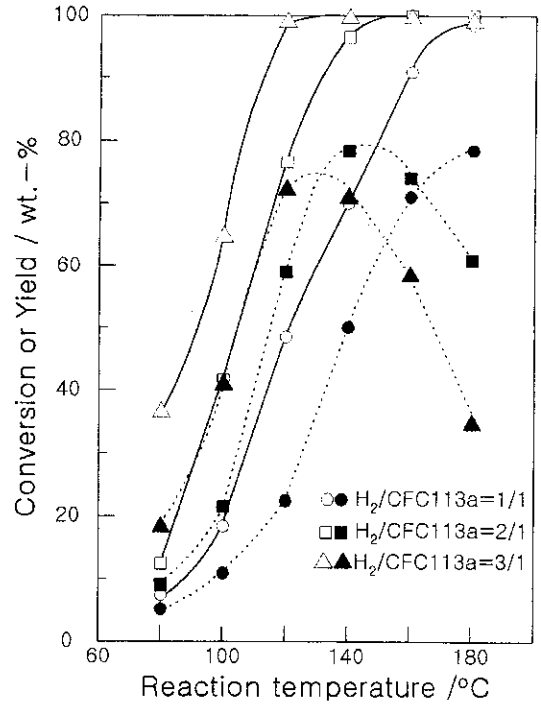

Fig. 8. Conversions(solid line) and yields(dotted line) of CFC-123 over Pd/C_W with the variation of H_2/CFC-113a ratio.

3-4-4. 수소/CFC-113a비의 영향

수소와 113a의 비를 달리하여 얻어지는 전환율과 HCFC-123의 수율을 구하였다. 먼저 Pt/C_W를 촉매로 사용하고 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 120 °C 이하에서 H_2/CFC-113a의 비에 따라 차이를 보이고 있는데 이 비가 증가할수록 전환율이 높다. HCFC-123의 수율에 있어서도 H_2/CFC-113a의 비가 증가함에 따라 증가하며 최대 수율에 있어서는 H_2/CFC-113a에 관계없이 약 95%의 수율을 나타내고 있다. 120 °C 이상의 반응온도에서는 이 비가 적을수록 즉 1/1에서 수율이 가장 크며 수소량이 상대적으로 증가하면 수율이 급격히 감소하고 있다.

문헌에 보고된 바에 따르면 백금/C 촉매를 사용하였을 때 최고 수율이 82%에 도달하기 어려운 것으로 되어 있다[13]. 그러나 본 연구에서 Wako활설탄 C_W를 담체로 사용하여 Aldrich 촉매를 사용한 경우보다 높은 수율의 HCFC-123을 얻을 수가 있었다.

Fig. 8에서 보면 Pd/C_W의 경우에 있어서도 상대적으로 수소가 많을수록 전환율이 증가하며 백금 촉매를 사용한 경우보다 H_2/CFC-113a의 비에 훨씬 큰 영향을 받고 있다는 점을 알 수 있다. 또한 최대 수율은 78%의 낮은 수준을 유지한다. 그러나 이 값도 문헌에 발표된 결과[13]인 전화율 35%에서 선택성이 72% 수준과 비교해보면 상당히 높은 값이다. 수율이 높은 온도 범위 즉 120 °C 이상에서 수소량의 상대적인 증가는 수율을 급격히 저하시킨다.

3-4-5. 부생물의 선택성

백금과 팔라디움의 경우 모두 HCFC-123 외의 성분은 HCFC-133a와 HFC-143a이다. 그 이외의 물질은 극미량이 생성되므로 고려의 대상에서 제외하였다. 즉, 불소가 수소로 치환되어 생성되는 화합물은 거의 검출되지 않았다. 활성이 낮은 Pd/C_W의 경우 반응온도에 따라 생성되는 이 두 성분의 생성량을 Fig. 9에 나타내었다. HFC-143a는 120-140 °C에서 최소량을 나타내고 반응온도가 이보다 높거나 낮을 경우 생성량이 증가한다.

특이한 사항은 HFC-133a가 120 °C에서 생성되며 반응온도에 따라 그 생성량이 크게 증가하고 있다. 따라서 앞서 결과의 120 °C이상에서 123의 수율의 감소는 주로 HFC-133a의 생성으로 인한 것임을 알 수 있다.

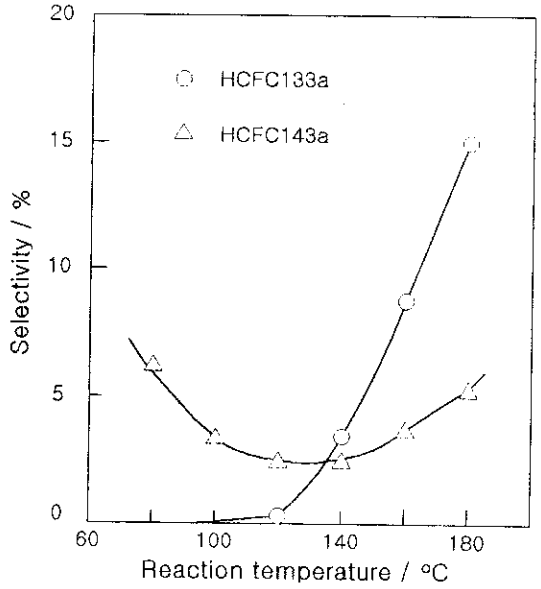

Fig. 9. Formation of by-products, HCFC-133a and HFC-143a at different reaction temperature.

이상과 같은 실험결과들로부터 다음과 같은 반응 기구를 생각할 수 있다. CFC-113a는 쉽게 HCFC-123으로 전환되나 생성된 HCFC-123

$$\underset{(CFC-113a)}{CF_3-CCl_3} \xrightarrow[-HCl]{½H_2} \underset{(HCFC-123)}{CF_3CCl_2H} \xrightarrow[-2HCl]{H_2} \underset{(HCFC-143a)}{CF_3-CH_3}$$

$$\underset{(HCFC-123)}{CF_3CCl_2H} \xrightarrow[-HCl]{½H_2(>120\ ^\circ C)} \underset{(HCFC-133a)}{CF_3-CClH_2}$$

이 다시 HFC-143a로 직접 전환되며[14] HCFC-133a는 온도가 상승함에 따라 HCFC-123으로부터 생성된다고 볼 수 있다.

4. 결 론

염화알미늄 촉매 상에서 CFC-113을 이성화하여 CFC-113a를 제조하고 이를 활성탄에 담지된 백금 및 팔라디움 촉매 상에서 수소화하여 HCFC-123을 제조하는 반응에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

CFC-113은 염화알루미늄 촉매에 의하여 이성화 반응으로 쉽게 CFC-113a로 전환되며 여기에 첨가물로 Mn과 Cr이 각각 가해지면 염화알루미늄 촉매의 수명이 연장되었다. 특히 두 금속이 동시에 첨가되면 수명은 약 2배 이상 증가하였다.

CFC-113a의 수소화 탈염소 반응에서 활성탄 담지 백금 촉매가 팔라디움 촉매보다 높은 활성을 보였으며 반응온도 120 ℃에서 HCFC-123의 최대수율 96%가 얻어졌다.

반응온도가 120 ℃ 이상으로 높아지면 HCFC-133a의 생성이 급격히 증가하였으며 HFC-143a의 생성량은 120 ℃에서 최소가 되며 본 연구의 반응온도 범위에서 5% 이하의 소량이 생성되었다.

감 사

이 연구는 과학기술부의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Shim, G. I., Yoon, K. J., Kim, H. S. and Park, K. Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 494(1995).
2. Suh, D. J., Park, T. J., Lee, B. G. and Park, K. Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 75(1996).
3. Kim, D. W., Ihm, S. K., Park, K. Y. and Lee, B. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 831(1993).
4. J. P., 1-156934(1989).
5. J. P., 1-258631(1989).
6. J. P., 1-319440(1989).
7. J. P., 3-223220(1991).
8. Miller, W. T., Fager, E. W. and Griswalt, P. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**(2), 705(1950).
9. U. S. P., 4,925,993(1990).
10. J. P., 2-1414(1990).
11. J. P., 58-222038(1983).
12. Tomioka, S., Mori, T., Morikawa, Y., Sudo, M. I. and Kawa, T.: *Chem. Letter*, 1892(1991).
13. Ohnish, R.: *Shokubai*(*Catalysts*), **34**(7), 470(1992).