

## 알칼리 및 산으로 처리한 활성탄에 담지시킨 팔라듐 촉매상에서 CFC-12( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )의 수소화 분해반응

박영호 · 문동주 · 안병성<sup>†</sup> · 박건유

한국과학기술연구원 CFC대체연구센터  
(2000년 3월 14일 접수, 2000년 6월 12일 채택)

## Catalytic Hydrogenolysis of CFC-12( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) over Pd Catalyst Supported on Activated Carbon Treated with Alkali and Acids

Young-Ho Park, Dong Ju Moon, Byoung Sung Ahn<sup>†</sup> and Kun You Park

Korea Institute of Science and Technology, CFC Alternatives Research Center,  
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea  
(Received 14 March 2000; accepted 12 June 2000)

### 요 약

알칼리 및 산 혹은 두 가지 산으로 연속하여 전처리한 활성탄에 담지시킨 팔라듐 촉매(Pd/C)상에서 CFC-12( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )의 수소화 분해반응을 수행하였다. 제조한 Pd/C촉매의 특성은 원소분석, XRD, TEM, 질소 물리흡착 및 수소 화학흡착 실험을 통하여 조사하였다. 부반응을 촉진시킬 것으로 생각되는 활성탄에 함유된 미량의 금속성분은 NaOH-HCl, HCl-HF, HF-HCl 처리에 의해 상당량 제거되었음을 확인할 수 있었다. 이렇게 전처리한 활성탄을 사용하여 제조한 촉매들은 전처리하지 않은 활성탄을 사용한 촉매에 비해 뛰어난 수소화 분해반응 활성과 HFC-32( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )의 생성반응에 대해 높은 선택도를 보였다. 또한 특성분석결과 Pd의 분산도가 크게 향상되었고, 촉매의 소결(sintering) 현상이 현저히 억제되었음을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – Catalytic hydrogenolysis reaction of CFC-12( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) was investigated over Pd catalysts supported on the activated carbons which were pretreated with alkali-acid and/or acid-acid in series. The Pd/C catalysts were characterized by ICP, XRD, TEM,  $\text{N}_2$  physisorption, and  $\text{H}_2$  chemisorption. Minor metal components known as the side reaction catalyst in CFC-12 catalytic hydrogenolysis in the activated carbon were removed by consecutive treatment with NaOH-HCl and/or HCl-HF, HF-HCl. The pretreated Pd/C catalysts showed higher hydrogenolysis activity and selectivity to HFC-32( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) than the corresponding untreated ones. It was found that the dispersions of the pretreated catalysts were improved and the sintering phenomena were significantly restricted.

Key words: CFC-12, Hydrogenolysis, HFC-32, Pd/C

### 1. 서 론

CFC(염화불화탄소, chlorofluorocarbons)는 매우 안정한 물질로, 그 동안 냉매, 발포제, 세정제 등 여러 가지 용도로 사용되어왔다. 그러나 대기중으로 방출된 CFC는 성층권으로 올라가 광분해되고, 이때 생성된 염소원자는 오존과 반응하여 오존층을 파괴하며, 또한 지구온난화의 주범으로 인식되어 왔다[1, 2]. 이러한 CFC물질을 처리하기 위한 여러 가지 방법 및 기술이 개발되었는데 이러한 기술 중에서 CFC를 대체물질인 HFC(hydrofluorocarbons)로 전환시키는 수소화 분해반응은 유망한 기술로 평가받고 있다[3, 4]. Coq 등[5]은 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), graphite,  $\text{AlF}_3$  담체에 Pd를 담지하여 CFC-12의 수소화 분해반응을 연구하였다. 그들은 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매는 반응 중에 담체가  $\text{AlF}_3$ 로 변화되어 활성이 급격히

감소하며, Pd/ $\text{AlF}_3$  촉매와 Pd/graphite 촉매는 CFC-12에 대해 낮은 활성을 가지고 있는 것을 확인하였다. 또한 여러 연구자들[6-8]이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{AlF}_3$ 를 담체로 사용하여 CFC-12의 수소화 분해반응을 진행하였다. Moon 등[9]은 산화물 담체에 Pd를 담지한 촉매를 이용한 CFC-115( $\text{CClF}_2\text{CF}_3$ ) 탈염수소화반응을 연구하였으며, 산화물 담체가 CFC 수소화 분해반응 중에 염산과 불산의 영향으로 변환하는 것을 확인하였다. Makkee 등[10]은 활성탄 담체에 Pd를 담지시켜 CFC-12의 수소화 분해반응을 연구하였다. 그들은 이 연구에서 활성탄을 알칼리(NaOH)와 산(HCl)으로 전처리하여 불순물을 제거한 후 Pd를 담지시킨 촉매가 CFC-12 수소화 반응에 대해 높은 활성을 지니고 있으며 HFC-32( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )로의 선택도가 높음을 확인하였다.

CFC-12 수소화 분해반응은 CFC-12의 탈할로겐화(dehalogenation) 반응 중에서 탈염소화(dechlorination)만을 선택적으로 촉진시키는 것을 목적으로 하는 반응이다. 그러나 탈할로겐수소화 반응에서 생성되는 염

<sup>†</sup>E-mail: bsahn@kist.re.kr

산(HCl)과 불산(HF)으로 인해 담체가 변화하고 촉매가 소결되며 HFC-32로의 선택도가 크게 변화하는 문제로 상용화가 이루어지지 못하고 있다.

활성탄에 존재하는 미량 금속성분은 수소화 분해반응에 참여해 완전 탈탈로겐화 촉매로 작용하여 HFC-32로의 선택도를 저하시키는 요인이 되는 것으로 보고되고 있다[10]. Van de Sandt 등[14]은 활성탄을 알칼리 및 산으로 연속 처리하여 촉매의 성능을 향상시키는 방법을 발표하였다. 그들은 Friedel-Crafts 반응과 F 및 Cl 교환반응의 촉매로 작용하는 Fe, Al 등을 알칼리와 산 전처리로 제거하면, HFC-23(CHF<sub>3</sub>), CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 등의 생성이 억제되어 HFC-32에 대한 선택도가 향상되고, 또한 반응에서 생성되는 HF, HCl이 촉매의 불순물을 제거하여 HFC-32에 대한 선택도가 증가한다고 보고하였다. CFC-114a(CCl<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub>) 수소화 분해반응에서 활성탄을 두 가지 산으로 연속해서 처리하여 제조한 Pd/C 촉매의 성능을 향상시키는 방법은 Rao[13]의 실험결과에서 보고된 바 있다. 그는 실험결과에서 HCl-HF 순으로 활성탄을 전처리하여 담체의 불순물을 제거하여 제조한 촉매가 가장 좋은 활성과 HFC-134a(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F)에 대한 선택도가 향상됨을 발표하였다.

본 실험에서는 CFC-12의 수소화 분해반응에 적합한 촉매담체인 활성탄을 담체로 선정하고 여러 가지 활성탄의 전처리 방법을 사용하여, 활성탄중의 미량의 금속성분(Fe, Ca, Mg, Si 등)의 제거효과를 조사하였다. 특히 활성탄을 알칼리 및 산 혹은 두 가지 산으로 연속하여 전처리하였을 때, 담체 및 촉매의 특성변화를 확인하고 CFC-12 수소화반응에서 활성과 선택도에 미치는 영향을 촉매의 특성분석으로 규명하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 활성탄의 전처리

알칼리 및 산으로 전처리한 활성탄을 사용한 Makkee의 실험결과[10]와 비교하기 위해 동일한 활성탄인 Norit사의 Norit RB-1을 사용하였다. Norit RB-1 활성탄은 지름이 1 mm이고 길이가 3-5 mm사이의 peat extrudate이다. 알칼리와 산으로 활성탄을 연속해서 전처리하기 위해 우선 정량한 Norit RB-1 활성탄을 0.5 mol NaOH 수용액에 넣고 상온에서 교반하였다. 교반 후 침전된 활성탄을 꺼내 증류수로 여러 차례 세척하였다. 세척된 활성탄을 0.5 mol HCl 수용액에 다시 넣고 교반한 후 다시 여러 차례 증류수로 세척하였다. 100 °C에서 건조하여 담체용 활성탄(C-NaOH-HCl로 표기)을 얻었다.

활성탄을 서로 다른 두 가지 산(HCl 및 HF)으로 연속 전처리하기 위하여 위와 동일한 활성탄을 우선 1 mol HCl 수용액에 넣고 상온에서 교반한 후 활성탄을 증류수로 여러 차례 세척하였다. 같은 방법으로 연속하여 1 mol HF수용액에 넣고 상온에서 교반시킨 후 증류수로 여러 차례 세척하였다. 100 °C에서 건조하여 담체용 활성탄(C-HCl-HF로 표기)을 제조하였다. 산 처리 순서를 바꾸어 동일한 방법으로 1 mol HF 수용액과 1 mol HCl 수용액에 연속 처리한 또다른 활성탄(C-HF-HCl로 표기)을 제조하였다.

### 2-2. 촉매의 제조

Pd/C 촉매는 통상적인 함침법을 사용하여 제조하였다. 정량한 PdCl<sub>2</sub>를 0.087 N HCl에 녹여 Pd수용액을 제조한 후, 필요량의 용액을 활성탄에 함침시켰다. 우선 전처리하지 않은 활성탄을 100 °C에서 24시간 동안 건조시킨 다음 350 °C 공기 분위기에서 24시간 소성하여 1 wt% Pd/C(이하 Pd/C로 표기) 촉매를 제조하였다. 또한 전술한 방법에 의해 제조된 C-NaOH-HCl, C-HCl-HF 및 C-HF-HCl 활성탄을 사용하여 동일한 방법으로 1 wt% Pd/C-NaOH-HCl(이하 Pd/C-NaOH-HCl로 표기), 1 wt% Pd/C-HCl-HF(이하 Pd/C-HCl-HF로 표기) 그리고 1 wt% Pd/C-HF-HCl(이하 Pd/C-HF-HCl로 표기) 촉매를 제조하였으며 제조된 촉매는 Table 1에 요약하였다.

Table 1. Catalyst codes used in the experiment

Catalyst code	Description
Pd/C	1 wt% Pd on untreated carbon(Norit-RB-1)
Pd/C-NaOH-HCl	1 wt% Pd on carbon treated with NaOH and HCl solution
Pd/C-HCl-HF	1 wt% Pd on carbon treated with HCl and HF solution
Pd/C-HF-HCl	1 wt% Pd on carbon treated with HF and HCl solution

### 2-3. 촉매의 특성분석

제조한 촉매의 특성은 원소분석(ICP), BET 표면적(Quantachrome Corporation Autosorb-1), XRD(Shimadzu XRD-6000 Lab-X), TEM(CM30, Phillips, US)분석을 실시하여 분석하였다. 또한 H<sub>2</sub> chemisorption에 의한 촉매의 분산도를 측정하기 위해 자체 제작한 다기능 촉매특성 분석장치를 이용하였다. Fig. 1의 다기능 촉매특성 분석장치는 reaction section, volumetric adsorption section, dynamic adsorption section으로 구성되어 있다. 이 장치는 촉매활성 실험, BET 표면적, 화학흡착, gas pulse chemisorption, titration, TPD(temperature programmed desorption), TPR(temperature programmed reduction), TPO(temperature programmed oxidation) 등을 수행할 수 있는 장치이다.

촉매의 분산도를 측정하기 위해 다음과 같이 H<sub>2</sub> pulse chemisorption 법을 사용하였다. 일정량의 촉매를 cell에 충전한 후, 350 °C에서 2시간 동안 수소로 환원시키고 다시 2시간 동안 1×10<sup>-5</sup> torr 이하까지 감압하여 Pd에 가역적으로 흡착되어 있는 수소를 제거하였다. 계속해서 상온에서 100 µl sampling loop가 장착된 6-port sampling valve로 수소를 주입하여 촉매에 비가역적으로 흡착되는 수소량을 측정하여 촉매의 분산도를 계산하였다. 또한 촉매의 분산도를 사용하여 Pd 입자의 크기를 계산하였다[19, 20].

### 2-4. 수소화 분해반응 실험 장치

CFC-12의 수소화 분해반응은 Fig. 2에 도시된 전형적인 상압 고정층 연속형 반응기에서 수행하였다. 반응기는 Inconel-600 재질의 1/2 인치 (내경 9.9 mm, 길이 30 cm) 튜브관을 사용하였다. 반응기에 일정량(0.5 g)의 촉매를 충전한 다음 상온에서 수소를 공급하여 반응온도에 도달할 때까지 촉매를 환원시키고 반응온도에 도달한 후에 CFC-12의 수소화 분해반응을 실시하였다. 반응물인 수소와 CFC-12는 각각 유량조절계(Matheson, Gas products)를 사용하여 반응기에 공급하였으며, 반응생성물 중 HF와 HCl은 water trap을 통과시켜 제거하였고, 생성물에 포함된 수분은 실리카겔 층을 통과시켜 제거하였다. 반응생성물은 Gas chromatography(HP 5890 Series II Plus)에 on-line으로 연결시켜 분석하였으며, 분석용 column은 Poraplot Q capillary column(Plot Fused Silica 25 m × 0.32 mm Coating Poraplot Q)을 사용하였다. 또한 동일한 column이 장착된 GC mass chromatography(HP 5890 GC, 5971A MSD)를 이용하여 생성물의 성분을 확인하였다.

CFC의 탈염소 수소화 반응에서 Pd촉매의 활성과 선택도는 반응초기에 크게 변화를 겪는 것으로 보고되었다[5]. 본 연구에서는 안정화된 촉매의 활성을 비교하기 위하여 동일한 반응조건에서 3시간 동안 반응시켜 안정화(passivation)시킨 다음 촉매의 활성과 선택도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 반응실험

전처리하지 않은 활성탄을 담체로 사용한 촉매와 알칼리 및 산 혹은 두 가지 산으로 전처리한 활성탄으로 제조한 촉매를 사용하여 CFC-12의 수소화 분해실험을 실시한 결과, 반응시간에 따른 반응 전환율은 Fig. 3과 같으며 50시간 반응 후 선택도는 Fig. 4와 같다. 반응 3시간의

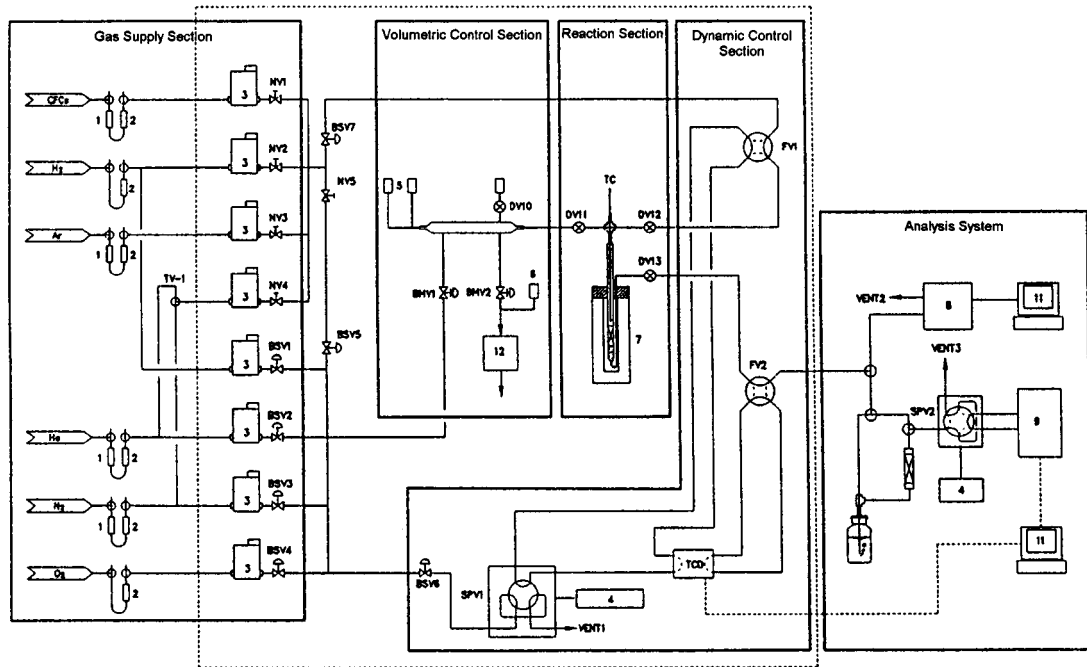


Fig. 1. Schematic diagram of catalyst characterization system.

- |                         |                                     |                                   |
|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Moisture trap        | 5. MKS Baratron absolute transducer | 9. Gas chromatograph              |
| 2. Oxygen trap          | 6. Compact full range gauge         | 10. Programmable logic controller |
| 3. Mass flow controller | 7. Electric furnace                 | 11. Personal computer             |
| 4. Electric actuator    | 8. Quadrupole mass spectrometer     | 12. Turbomolecular pump           |

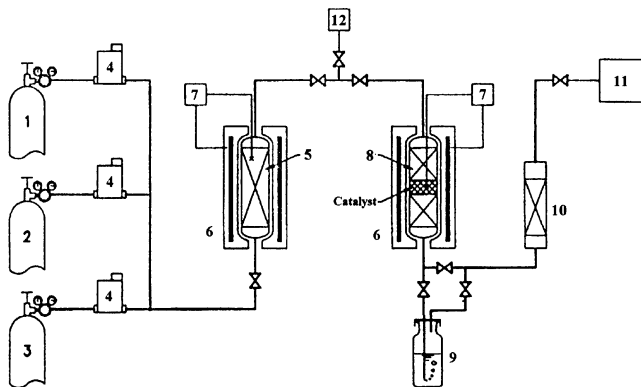


Fig. 2. Schematic diagram of CFC-12 hydrogenolysis reaction system.

- |                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| 1. CFC-12 cylinder       | 7. Temperature controller |
| 2. $\text{H}_2$ cylinder | 8. Reactor                |
| 3. $\text{N}_2$ cylinder | 9. Water trap             |
| 4. Mass flow controller  | 10. Silicagel trap        |
| 5. Preheater             | 11. On-line GC            |
| 6. Electric furnace      | 12. Pressure gauge        |

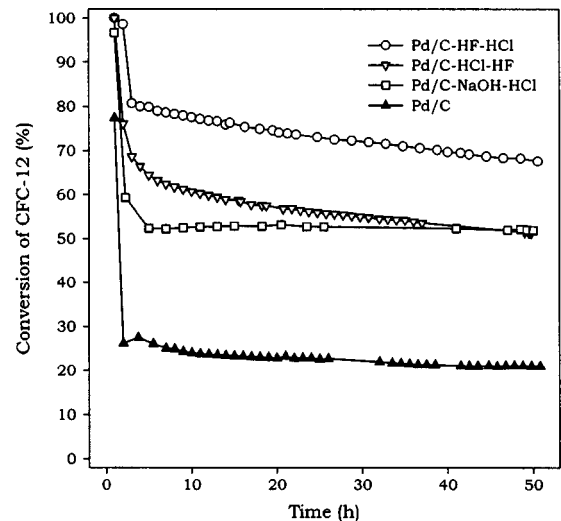


Fig. 3. Conversion of CFC-12 over various catalysts.

( $T=240^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CFC-12}=6$ ,  $\text{WHSV}=1.24\text{ h}^{-1}$ ,  $P=1\text{ atm}$ )

passivation과정을 거친 후 Pd/C 촉매의 전환율은 27%였으나, 전처리한 활성탄을 사용한 촉매의 전환율은 50%에서 80%까지 높게 유지되었다. 특히 가장 높은 반응활성은 Pd/C-HF-HCl 촉매에서 그리고 HFC-32에 대한 가장 높은 선택도는 Pd/C-HCl-HF 촉매에서 얻어졌다. Passivation과정 초기에 생성물의 95%는  $\text{CH}_4$ 와  $\text{C}_2\text{H}_6$ 이며, 이 두 생성물이 감소하면서 HFC-32가 생성되었다. 촉매의 passivation 과정에서는 탈탈로겐화 반응에서 생성된 carbon이 Pd와 결합되어 Pd-carbide가 형성되고, 이 과정에서 생성된 Pd-carbide는 HFC-32에 대한 선택도를 향상시키는 역할을 하는 것으로 보고되어 있다[10, 14, 16]. 전처리한 촉매는 전처

리하지 않은 촉매보다 passivation과정에서 활성감소가 적게 나타나며 CFC-12에 대한 반응 활성이 높게 유지됨을 알 수 있다. Passivation과정을 거친 후 Pd/C-HF-HCl 촉매와 Pd/C-HCl-HF 촉매의 활성은 50시간 반응하는 동안 약 10%의 활성저하를 나타내는 반면에 Pd/C 촉매와 Pd/C-NaOH-HCl 촉매에서는 활성저하가 거의 나타나지 않았다. 50시간 반응 후 Pd/C-HF-HCl 촉매의 전환율은 68%로 가장 높은 활성을 나타낸 반면에, Pd/C-HCl-HF와 Pd/C-NaOH-HCl 촉매는 52% 그리고 Pd/C 촉매는 20%의 전환율을 나타내었다. 또한 HFC-32에 대한 선택도는 반응시간이 증가함에 따라 점차 증가하였으며, 반응 50시

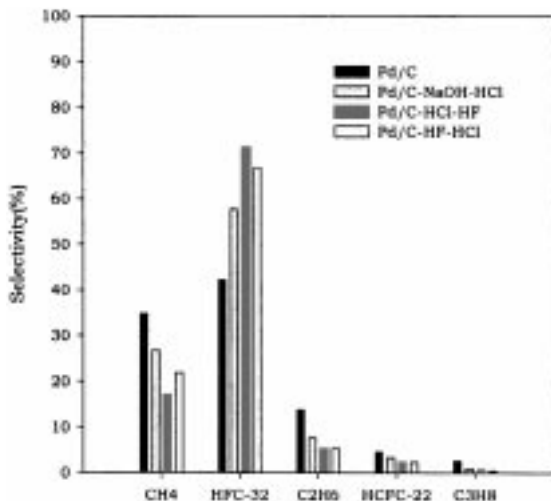


Fig. 4. Selectivity of products over various catalysts after reaction for 50 h. (T=240 °C, H<sub>2</sub>/CFC-12=6, WHSV=1.24 h<sup>-1</sup>, P=1 atm)

간 후에 Pd/C 촉매의 HFC-32에 대한 선택도는 42%였으나, 산 및 알칼리 처리한 촉매에서는 58-71%로 선택도가 크게 향상됨을 확인할 수 있었고, Pd/C-HF-HCl 촉매의 선택도가 71%로 가장 높게 얻어졌다. Fig. 4에서 Pd/C 촉매를 사용하는 경우, 특히 CH<sub>4</sub>과 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가 많이 생성되었는데 이는 촉매에 함유된 Fe 등이 Friedel-Crafts반응의 촉매로 작용하여, alkylation이 진행된 것으로 생각된다[15]. 이에 비해 다른 촉매들은 생성물의 90% 이상이 HFC-32와 CH<sub>4</sub>이며 HFC-32의 선택도가 상당히 향상되었음을 확인할 수 있다. 일차적으로 활성탄의 전처리에 의한 미량 금속성분(Fe, Mg, Ca, Si 등) 제거로 완전 탈탈로겐화가 억제된 것으로 판단된다. 본 반응실험결과는 담체로 사용되는 활성탄의 알칼리 및 산 혹은 산 전처리 순서가 촉매의 전환율과 선택도에 크게 영향을 미친다는 것을 보여주고 있다.

### 3-2. 촉매의 특성분석

#### 3-2-1. 원소 분석, BET 표면적과 촉매 분산도

담체에 포함된 미량 금속성분과 Pd 촉매의 분산도가 CFC-12 수소화 분해반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 각 촉매의 미량 금속성분을 분석하고 촉매의 분산도를 측정하였다. 제조한 촉매의 원소분석 결과는 Table 2에 나타내었다. Pd/C-NaOH-HCl 촉매는 두 가지 다른 산으로 연속해서 활성탄을 전처리하여 제조한 촉매에 비하여 미량 금속성분이 비교적 많이 남아있는 것을 확인할 수 있다. 특히 Si는 전처리하지 않은 활성탄으로 제조한 촉매와 큰 차이를 나타내지 않는다. Si는 HF에 잘 용해되는 성분이기 때문에 NaOH와 HCl의 전처리만으로는 충분히 제거되지 못했으리라 생각된다. Pd/C-HCl-HF 촉매와 Pd/C-HF-HCl 촉매의 불순물 양은 큰 차이를 나타내지 않았다.

Pd/C 촉매의 BET 표면적, 분산도 및 Pd 입자의 크기는 Table 3에

Table 2. The results of elemental analysis for the catalysts used in the experiment

Catalyst code	Content of catalysts(wt%)			
	Fe	Mg	Ca	Si
Pd/C	0.094	0.34	0.36	0.35
Pd/C-NaOH-HCl	0.041	0.075	0.055	0.31
Pd/C-HCl-HF	0.022	0.052	0.030	0.18
Pd/C-HF-HCl	0.025	0.045	0.035	0.037

Table 3. Characteristics of the catalysts used in the experiment

Catalyst code	BET surface area(m <sup>2</sup> /g)	Dispersion* (H/Pd) <sub>irr</sub>	Particle size** (nm)
Pd/C	767.8	0.07	16.18
Pd/C-NaOH-HCl	785.0	0.49	2.31
Pd/C-HCl-HF	802.4	0.55	2.06
Pd/C-HF-HCl	883.3	0.72	1.57

\*Dispersion was measured by H<sub>2</sub> pulse chemisorption

\*\*Particle size was calculated for dispersion

나타내었다. 전처리한 활성탄을 사용한 촉매의 BET 표면적은 전처리하지 않은 활성탄을 사용한 Pd/C 촉매보다 높게 측정되었다. 이와 같은 결과는 활성탄종의 저 표면적과 높은 비중을 갖는 미량 금속성분 혹은 불순물들이 알칼리 및 산으로 제거되어 전처리한 촉매의 표면적이 증가된 것으로 보인다. 특히 Pd/C-HF-HCl 촉매는 Pd/C 촉매보다 표면적이 15% 증가되었다. Table 3에 나타난 바와 같이 Pd/C 촉매는 7%의 분산도를 나타내고 있으나, 활성탄을 알칼리 및 산 전처리한 촉매의 분산도는 49%에서 72%까지 크게 향상되었으며 또한 활성탄에 함유된 미량 금속성분이 적을수록 높게 나타났다. 이는 Pd이 활성탄의 미량 금속성분과 상호작용(interaction)하여 결정이 성장됨으로써 분산도를 저하시킨 결과라고 생각된다. Pd/C 촉매의 Pd 입자크기는 16.2nm였으나, 전처리를 한 후 제조한 촉매에서 평균 Pd 입자크기는 2.3(Pd/C-NaOH-HCl)에서 1.6nm(Pd/C-HF-HCl)로 약 1/10정도로 입자 크기가 감소됨을 확인할 수 있었다.

Albers 등[18]은 활성탄을 HCl로 전처리한 Pd/C 촉매의 수소화 분해반응을 발표하였다. 그들은 활성탄을 HCl로 전처리하여 여러 가지 불순물(Si, Cl, Ca, Na, Mg, Al, Fe 등)을 제거하였을 때 Pd/C 촉매의 CO chemisorption, 분산도, Cinnamic 산의 수소화 반응에 대한 촉매의 활성이 크게 증가하는 것을 보고하였다. 특히 그들은 HCl로 활성탄을 전처리하면 활성탄 상의 Pd가 monodisperse하게 분포되며 활성탄의 불순물이 제거되어 Pd 결정 성장이 억제된다고 발표하였다. 이러한 결과로부터 활성탄의 알칼리 및 산 처리는 활성탄의 미량 금속성분 제거, 촉매의 BET 표면적 증가 및 촉매 분산도 향상에 기여하였다. 특히 불산과 염산의 전처리순서가 Table 2에서 보는 바와 같이 미량금속의 제거에는 크게 차이를 보이지 않았으나, Table 3에 나타난 바와 같이 Pd의 분산도는 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 이와같은 결과는 최종적으로 처리한 산이 활성탄에 존재하는 특정한 surface group에 영향을 주어 촉매제조시 Pd의 분산도에 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다. 이를 확인하기 위해서는 염산과 불산의 전처리가 활성탄의 surface group에 미치는 영향을 검토하여야하며 turnover number(TON)와 분산도와 상관관계로부터 structure sensitive 반응인지 여부를 확인하여야 할 것이다.

#### 3-2-2. XRD 분석결과

활성탄에 담지한 Pd/C 촉매의 결정형성을 알아보기 위해서 제조한 촉매의 반응전후를 XRD로 확인하였다. 각 촉매의 XRD 결과는 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 (a)에서 Pd/C는 Pd peak를 확인할 수 있는데, 전처리하지 않은 활성탄에 함침된 Pd의 결정이 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 이 촉매의 반응전·후 XRD 결과에서 확인할 수 있는 것과 같이 Pd peak는 반응후에 이동되었는데, 이는 반응 전 Pd이 CFC-12 수소화 분해반응후에 Pd-carbide로 전환된 것으로 판단된다. CFC-12의 수소화 분해반응후 Pd-carbide 형성은 다른 실험결과에서도 확인된 바 있다[10-12]. Makkee 등[10]은 실험에서 Pd-carbide가 HFC-32의 선택도 향상에 기여한다고 설명하였고, Ahn 등[12]의 실험에서도 CFC-12의 수소화 분해반응후 Pd-carbide가 형성됨을 확인하였다. 전처리한 활성탄을 사용하여 제조한 촉매는 모두 같은 XRD pattern을 보

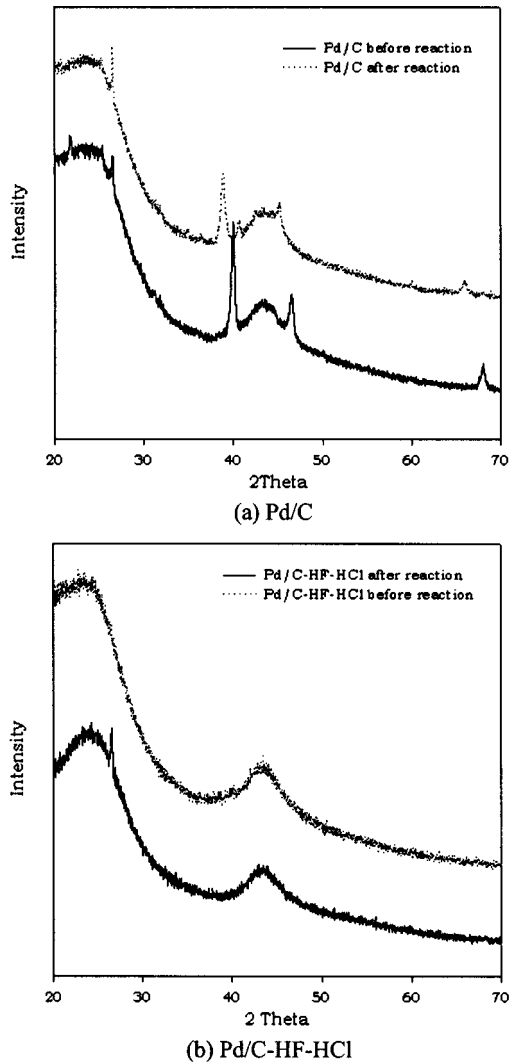


Fig. 5. XRD results of catalysts.

이고 있으며 Pd/C-HF-HCl 촉매의 XRD pattern은 Fig. 5(b)와 같다. 이 촉매의 XRD pattern에서는 Pd peak를 확인할 수 없었다. 반응 후 XRD pattern도 반응전의 결과와 동일하게 Pd와 Pd-carbide peak를 확인할 수 없었으며 전처리한 다른 두 촉매의 경우에도 동일한 XRD pattern을 나타내었다. 이러한 결과는 활성탄에 형성된 Pd결정 크기와 관련있는 것으로 Pope 등[17]은 Pd/C 촉매의 특성분석을 통해서 Pd결정 크기가 50 Å이하일 때 XRD로 Pd peak를 검출할 수 없다는 것을 확인하였으며 이렇게 분산도가 좋은 Pd의 상태를 'XRD amorphous'라고 설명하였다. 또한 그는 Pd/C 촉매의 제조과정에서 Pd의 함량이 담체에 비하여 적고 활성탄 표면에 고르게 분포하면 반응후에 촉매의 소결이 억제된다고 보고하였다. 반응후 촉매의 XRD pattern에도 Pd peak가 검출되지 않았는데 이것은 Pope 등이 제안한 바와 같이 제조한 촉매의 Pd 함량이 적고 활성탄 표면에 고르게 분포되었기 때문에 반응후 Pd의 소결이 현저히 억제되어 이때의 Pd 결정도 XRD amorphous 상태임을 나타낸다. XRD 분석결과는 활성탄을 알칼리 및 산 혹은 두 가지 산으로 연속해서 전처리하여 촉매를 제조했을 때, 활성탄에 담지된 Pd 결정을 XRD로 확인할 수 없는 XRD amorphous 상태임을 나타내고 있다. 이것은 활성탄을 알칼리 혹은 산으로 전처리하였을 때 Pd 결정의 크기가 50 Å이하로 고르게 분포하는 것을 나타내며 동일한 특성을 TEM으로도 확인할 수 있었다.

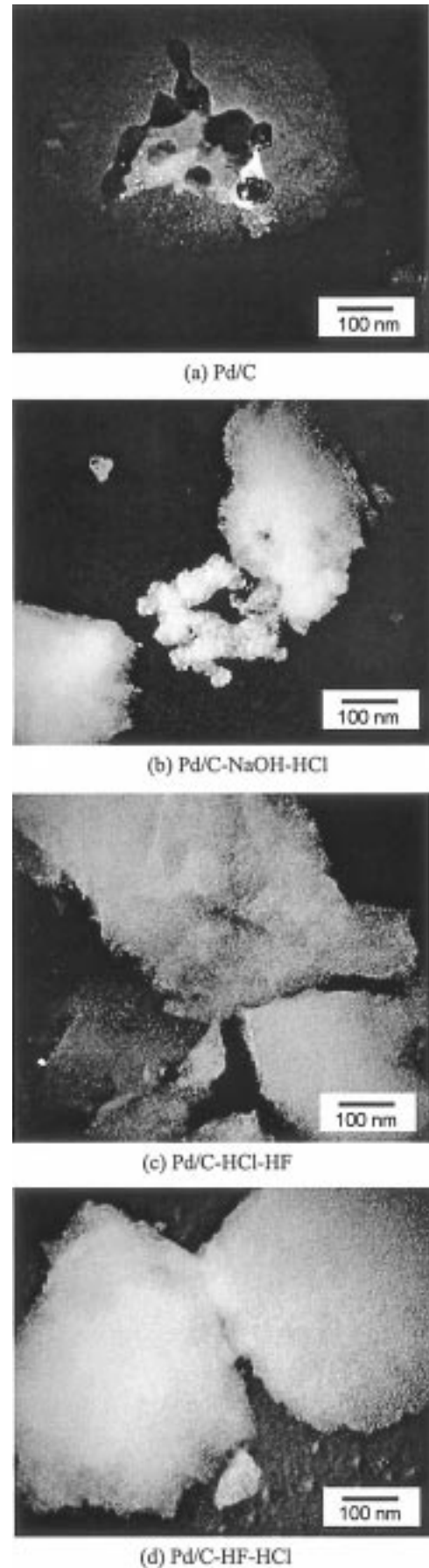


Fig. 6. Transmission electron microscopes(TEM) of various Pd/C catalysts.

### 3-2-3. TEM 분석결과

Fig. 6은 각 촉매의 TEM 사진을 나타냈다. Fig. 6(a)는 Pd/C 촉매의 TEM 사진이다. Pd/C 촉매 상의 Pd는 뭉쳐져 30 nm 이상 결정이 여러 개 존재함을 확인할 수 있다. 이것은 Albers 등[18]이 보고한 활성탄에 존재하는 미량 금속성분의 영향으로 Pd 결정이 응결되어 결정이 성장한 것으로 추측된다. Fig. 6(b)의 Pd/C-NaOH-HCl 촉매에서 Pd 결정은 부분적으로 5 nm 크기의 결정이 형성되어 있고 이런 부분적인 결정을 제외하고는 5 nm 이하의 결정으로 고르게 분포하고 있음을 알 수 있다. Fig. 6(c), (d)는 (a), (b)의 TEM 사진과 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 또한 (c)와 (d)는 (a)와 (b)에서 확인할 수 있는 Pd 결정의 크기보다 작은 결정이 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. (c)의 Pd/C-HCl-HF 촉매보다 (d)의 Pd/C-HF-HCl 촉매의 Pd 결정이 더욱 작고 고르게 분포를 나타내는 것을 확인할 수 있다. (c)의 Pd 결정 크기는 3-5 nm이며 (d)의 Pd 결정 크기는 3 nm 이하이다. Pd는 면심입방격자(facecentered cubic lattice)의 결정구조로 격자상수가 3.89 Å이다. 이는 (b), (c), (d) 촉매 상의 대부분 Pd 결정은 Pd 단위결정 6-14개가 결정을 형성하고 있는 상태로 대부분 XRD로 Pd peak를 확인할 수 없는 XRD amorphous를 형성하고 있다는 것을 의미하며 동일한 결과를 TEM의 결과를 통해 확인할 수 있다[17].

TEM과 XRD, H<sub>2</sub> chemisorption의 결과를 종합하면 알칼리 및 산 혹은 두 가지 산으로 전처리한 촉매들은 Pd 결정이 활성탄 표면에 작고 고르게 분포를 나타내어 Pd의 분산도가 크게 향상됨을 알 수 있다. 이런 향상은 활성탄을 알칼리 및 산 혹은 두 가지 산으로 연속해서 전처리하여 활성탄에 존재하는 미량 금속성분을 제거하여 촉매를 제조하였을 때 얻어진 결과이다. 즉 활성탄에 미량 금속성분이 많으면 Pd 결정이 성장하여 분산도가 나빠져 CFC-12의 수소화 분해반응에 대한 활성이 감소하며 탈할로겐화 반응이 촉진되어 HFC-32에 대한 선택도가 감소하고 CH<sub>4</sub>에 대한 선택도가 증가한다. 그러나 알칼리 및 산으로 활성탄을 전처리하면 미량 금속성분이 제거되어 Pd를 함침시켰을 때 촉매의 분산도가 향상되어 CFC-12의 수소화 분해반응에 대한 활성이 증가되며 HFC-32에 대한 선택도는 증가하는 반면 완전 탈할로겐수소화 생성물인 CH<sub>4</sub>에 대한 선택도는 감소됨을 확인할 수 있었다. Makkee 등[10]이 제시한 NaOH-HCl 순서로 활성탄을 전처리하는 것보다는 HF-HCl 순서로 활성탄을 전처리하는 것이 활성탄의 미량 금속성분을 효과적으로 제거할 수 있으며 촉매의 분산도를 더욱 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

알칼리 및 산 혹은 두 가지 산으로 연속해서 전처리한 활성탄과 전처리하지 않은 활성탄에 Pd를 함침시켜 제조한 촉매상에서 CFC-12의 수소화 분해반응을 실시하였으며, 활성탄의 전처리에 따른 촉매의 반응 활성을 비교하고 특성분석을 수행하였다. 반응실험 및 촉매의 특성분석 결과로서 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 활성탄을 알칼리(NaOH) 및 산(HCl)과 두 가지 산(HF, HCl)으로 연속해서 전처리하여 제조한 촉매의 반응성은 전처리하지 않은 활성탄으로 제조한 촉매에 비하여 크게 향상되었다. CFC-12 수소화 분해반응에 대한 전환율은 두 가지 산으로 연속해서 활성탄을 전처리한 촉매가 좋은 결과를 나타내었으며, 두 촉매 중 Pd/C-HF-HCl 촉매가 Pd/C-HCl-HF 촉매보다 더 좋은 결과를 나타내었다. HFC-32에 대한 선택도 역시 두 가지 산으로 연속해서 전처리한 촉매가 다른 두 촉매보다 좋은 결과를 나타내었으며 Pd/C-HCl-HF 촉매가 더욱 좋은 결과를 나타내었다.

(2) 활성탄을 NaOH 및 HCl 혹은 두 가지 산(HCl, HF)으로 연속해서 전처리하였을 때 활성탄에 존재하는 미량 금속성분이 제거되었으며 HF-HCl 순서로 전처리하였을 때 미량 금속성분이 충분히 제거되었다.

이 활성탄을 사용하여 촉매를 제조하였을 때 전처리하지 않은 촉매보다 촉매의 비표면적이 15% 증가하였으며 각 촉매의 분산도를 H<sub>2</sub> chemisorption을 이용하여 측정된 결과 알칼리 및 산 혹은 두 가지 산으로 전처리한 활성탄으로 제조한 촉매의 분산도가 10배 이상 향상되었다. 또한 TEM과 XRD 분석결과로부터 동일한 결론을 얻을 수 있었다.

(3) Pd/C 촉매는 CFC-12 수소화 분해반응에서 Pd-carbide 형성하나 알칼리 및 산 혹은 두 가지 산으로 연속해서 전처리한 활성탄을 사용하여 제조한 촉매에서는 Pd와 Pd-carbide가 XRD amorphous 상태가 되어 XRD로는 peak를 확인할 수 없었다. 이러한 현상은 NaOH-HCl, HCl-HF, HF-HCl로 활성탄을 전처리한 경우 활성탄의 미량 금속성분이 제거되어 Pd 결정성장이 억제되고 Pd는 30 Å 이하로 고르게 분포하기 때문인 것으로 판단되었다. 이러한 촉매를 사용한 CFC-12의 수소화 분해반응에서는 HFC-32의 선택도가 증가될 뿐만 아니라 분산도가 향상되어 촉매의 활성이 증가되고 소결도 방지되는 효과를 얻을 수 있었다.

## 참고문헌

1. Molina, M. J. and Rowland, F. S.: *Nature*, **249**, 810(1974).
2. Prather M. J. and Watson R. T.: *Nature*, **344**, 729(1990).
3. Ching, F. N., Shaochun, S. and Suk, Y. L.: *Appl. Catal. B: Environmental*, **16**, 209(1998).
4. Xianzhi, F., Walter, A. Z., Qing, Y. and Anderson, M.: *J. Catal.*, **168**, 482(1997).
5. Coq, B., Cognion, J. M., Figueras, F. and Tournigant, D.: *J. Catal.*, **141**, 21(1993).
6. Juszczak, W., Malinowski, A., Karpinski, Z.: *Appl. Catal. A: General*, **166**, 311(1998).
7. Joen, S. G., Shul, Y. G., Lee, H. and Ahn, B. S.: *HWAHAK KONG-HAK*, **37**, 103(1999).
8. Deshmukj, S. and Julie, L. d'Itri.: *Catalysis Today*, **40**, 377(1998).
9. Moon, D. J., Chung, M. J., Park, K. Y. and Hong, S. I.: *Appl. Catal. A: General*, **168**, 159(1998).
10. Makee, M., van de Sandt, E. J. A. X., Wiersma, A. and Moulijn, J. A.: *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **134**, 191(1998).
11. van de Sandt, E. J. A. X., Wiersma, A., Makkee, M., van Bekkum, H. and Moulijn, J. A.: *Appl. Catal. A: General*, **173**, 161(1998).
12. Ahn, B. S., Jeon, S. G., Lee, H. J. and Park, K. Y.: *J. Mol. Catal. A: Chemical* in press.
13. Rao, V. N. M.: U.S. Patent 5,136,113.
14. van de Sandt, E. J. A. X., Wiersma, A., Makkee, M., van Bekkum, H. and Moulijn, J. A.: *Catal. Today*, **35**, 163(1997).
15. Thomson, J., Webb, G., Winfield, J., Bonniface, D., Shortman, C. and Winterton, N.: *Appl. Catal. A: General*, **97**, 67(1993).
16. Krishnakutty, N., Li, J. and Alvert Vannice, M.: *Appl. Catal. A: General*, **173**, 137(1998).
17. Pope, D., Smith, L., Eastlake, M. J. and Moss, R. L.: *J. Catal.*, **22**, 72(1971).
18. Albers, P., Burmeister, R., Seibold, K., Prescher, G., Parker, S. F. and Ross, D. K.: *J. Catal.*, **181**, 145(1999).
19. Moon, D. J.: Ph. D. Thesis. Korea University, Department of Chemical Engineering, Chapter 4. 1998.
20. Moon, D. J., Chung, M. J., Ahn, B. S. and Park, K. Y.: Korean Patent 242790(1999).
21. Jeon, S. G., Shul, Y. G., Lee, H. J. and Ahn, B. S.: *HWAHAK KONG-HAK*, **37**, 103(1999).