

**불화  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에서 아세틸렌으로 부터 1,1-difluoroethane의 합성**

이윤우, 임종성, 김재덕, 이윤용  
한국과학기술연구원, CFC대체기술센터

**1,1-Difluoroethane Synthesis from Acetylene over fluorinated  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Youn-Woo Lee, Jong Sung Lim, Jae-Duck Kim, Youn Yong Lee  
CFC Alternatives Technology Center, Korea Institute of Science and Technology

**서론**

CFC (Chlorofluorocarbon)는 우수한 특성에 의하여 냉매, 세정제, 발포제, 분사추진제로서 산업 전반에 걸쳐 널리 사용되어온 물질이다. 그러나 CFC는 안정한 특성으로 인하여 대기권에서 분해되지 않기 때문에 지구의 성층권까지 확산하여 거기서 강력한 태양광선에 의하여 분해되며 이 때 생성된 Cl원자가 연속적으로 오존과 반응하여 결국에는 오존층이 고갈하게 된다[1]. 따라서 오존층이 고갈되어 오는 피부암, 백내장, 대기환경공해 등 인간의 건강폐해, 생태계 파괴, 기후변화, 농수산업 및 공업에서의 경제적 손실 등을 최소화하기 위하여 UNEP가 주동이 되어 1987년에 몬트리올의정서가 채택되고 가입국들이 그 시행규정에 따라 오존층을 파괴하는 물질의 생산과 사용을 감축하고 있다[2].

CFC대체물질은 용도별로 각기 다른 조건이 요구되지만 기존 CFC의 우수한 특성을 그대로 가지고 있으면서 환경에 피해를 주지 않는 것이라야 한다[3]. 1,1-difluoroethane은 그의 물성이 기존의 CFC-12 (dichlorodifluoromethane)와 아주 유사할 뿐 아니라 염소원자가 화합물에 함유되어 있기 않기 때문에 오존층을 파괴하지 않고 지구온난화 기여도도 매우 낮기 때문에 냉매, 발포제, 분사추진제의 유망한 대체물질로서 고려되고 있다.

HFC-152a의 제조하는 공업적인 방법으로는 액상 촉매를 이용하여 Acetylene에 HF를 부가시켜 vinylfluoride (CH<sub>2</sub>=CHF)를 제조하고 이에 다시 HF를 부가하여 HFC-152a를 제조하는 것으로서[4] 다음과 같은 반응식을 갖는다.



액상반응 촉매로는 SnCl<sub>4</sub>, Fluorosulfonic acid, BF<sub>3</sub>/Liquid HF, KBF<sub>4</sub>/FSO<sub>3</sub>H, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, KAsF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>/FSO<sub>3</sub>H, SbCl<sub>4</sub>/FSO<sub>3</sub>H 등이 있으며 대기압에 약 20~70℃에서 진행되며 수율은 90%이상, 선택성도 99%이상으로 우수하다. 이 때 사용하는 기상반응 촉매로서는 Bi 또는 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HgO, HgCl<sub>2</sub> 또는 HgF<sub>2</sub>/Activative Carbon, Zn-Hg Chromite, CrO<sub>3</sub> 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>/BiF<sub>3</sub> 등이 있다. 반응조건은 온도는 30-400℃, 압력은 대기압이며, 70-80%의 수율을 갖는 것으로 보고되어 있다[5].

본 연구에서는 촉매반응에 대한 기초적인 연구로서 촉매특성 및 최적반응조건 등에 관하여 다루었다.

**실험**

본 연구에서는 Engelhard사의  $\gamma$ -Alumina Catalyst Al-3993 E 1/8" (Packed Apparent Bulk Density, 0.65 g/cm<sup>3</sup>; Surface Area: 150 m<sup>2</sup>/g; Pore Volume: 0.60 cm<sup>3</sup>/g)을 사용하였다. 불화  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매는 구입한 촉매를 그대로 반응기에 장착하고 250-400℃에서 HF기체를 이용하여 in situ fluorination시켜서 제조하였다. 따라서 불화반응이 충분히 진행되는 경우에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 AlF<sub>3</sub>로 가지만 그렇지 못한 경우에는 Al(OH)<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> · YH<sub>2</sub>O 등의 중간 단계에 머무르게 된다. 완전히 불화되지 못한 것과 완전히 불화된 것의 XRD 분석결과와  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>1.35</sub>F<sub>1.65</sub> · 0.375H<sub>2</sub>O 등의 표준시료의 XRD자료를 비교하여 볼 때  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 다음과 같은 경로로 거쳐서 불화가 되는 것으로 보여진다.

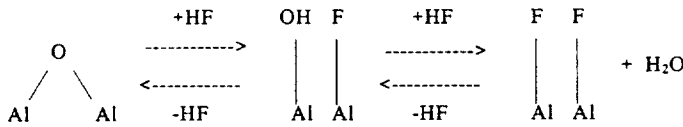


Fig. 1에는 불화시킨  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 전형적인 XRD를 나타내었다.

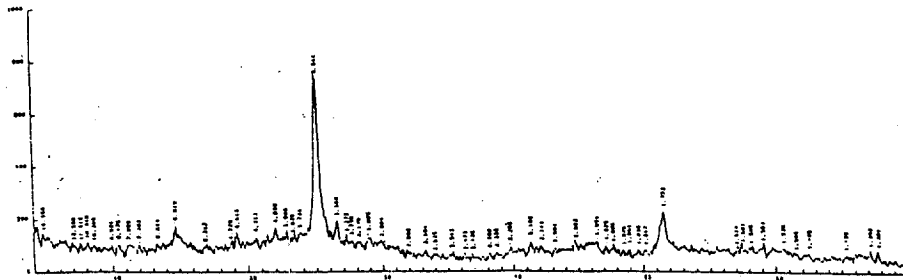


Fig. 1 Typical XRD data of fluorinated  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

촉매의 표면적과 pore volume을 알아보기 위하여 Micromeritics Instrument Corporation사의 ASAP 2000 V2.02를 이용하고 질소를 사용하여 BET 표면적, 미세공 부피, 미세공 표면적, 외부 표면적, 평균 세공경 등을 측정하였다. 반응후 불화  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매는 검은 색으로 변하여 코크가 생성되었음을 알 수 있었으며 이를 공기로 연소하면 촉매는 다시 하얀 색으로 되돌아 왔다. 알루미늄을 불화시켰을 경우에는 비표면적이 약간 늘어났다. 일반적으로 문헌을 보면 불화를 시키는 경우에는 비표면적이 감소하는 것으로 알려져 있으나 여기에서 사용된 시료는 충분히 불화가 되지 않는 것일 것으로 생각된다. 그러나 합성반응 후에 알루미늄촉매는 비표면적이 224.76에서 28.08 m<sup>2</sup>/g으로 약 10배 가량 줄어 들었으며 이를 다시 재생하면 28.08에서 36.20 m<sup>2</sup>/g 비표면적이 약 30% 증가함을 알 수 있으며 이러한 증가는 세공경에 있는 코크가 제거되면서 증가되었을 것으로 생각된다.

촉매의 산강도와 산점을 알아보기 위하여 알루미늄, 불화알루미늄, 반응후 불화알루미늄에 암모니아를 흡착시킨 후 650℃까지 5℃/min의 속도로 온도를 상승시키면서 TPD (Temperature Programmed Desorption) 실험을 행하였

다. 불화시키지 않은  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 탈착곡선에서는 350-400 $^\circ\text{C}$  근처에서 화학 흡착되어 있던  $\text{NH}_3$ 가 탈착되어 나오며, 불화  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 측매는 흡착된  $\text{NH}_3$ 가 600 $^\circ\text{C}$  근처에서 탈착되어 나오고 있다. 따라서  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 불화시키므로서 강산점이 형성되고 있는 것을 알 수 있었다.

본 연구에 사용된  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 불화  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 투명한 wafer로 만들어서 pyridine을 흡착시킨 후 IR분석을 행하였다. 두 가지 측매의 경우에 공통으로 1450.6  $\text{cm}^{-1}$ , 1493  $\text{cm}^{-1}$ , 1577.9  $\text{cm}^{-1}$ , 1618.4  $\text{cm}^{-1}$ 에 강한 흡수밴드가 나타나고 있으며 1493  $\text{cm}^{-1}$ 의 밴드를 제외하고는 거의 그 강도가 같게 나타나고 있다. 이들의 밴드에 나타나는 산은 모두 lewis산으로 알려져 있다. 불화된 알루미늄의 경우에 1639.6  $\text{cm}^{-1}$ 와 1545.1  $\text{cm}^{-1}$  밴드에 새롭게 나타난 것이 Bronsted산이며 이를 미루어 보아 이 새롭게 생성된 Bronsted산이 합성반응의 활성에 많은 영향을 미쳤으리라 생각된다.

본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 Fig. 2에 도시하였다. 이 장치는 Acetylene의 전처리 부분, HF의 정량주입 부분, Nickel로 된 반응기 (20mm I.D. x 300 mm H), 생성물의 세척, 중화, 건조부분, 분석시스템 (GC)과 온도조절시스템 (PID Controller) 등으로 구성되어있다. 반응을 하기 전에는 질소기체를 이용하여 반응기전후의 장치와 배관 내에 존재하는 수분을 purge시켜서 날려보냈다. 실험하고자하는 측매를 정확하게 무게를 재고 반응기내에 충전하고 반응기온도가 정상상태로 도달하면 원료를 주입하여 반응시간을 읽기 시작하며 일정한 시간간격마다 시료를 채취하고 이를 GC (FID, Porapac Q 1/8" x 2m) 분석하였으며, 생성물의 조성이 변하지 않을 때 까지 계속운전을 하였다.

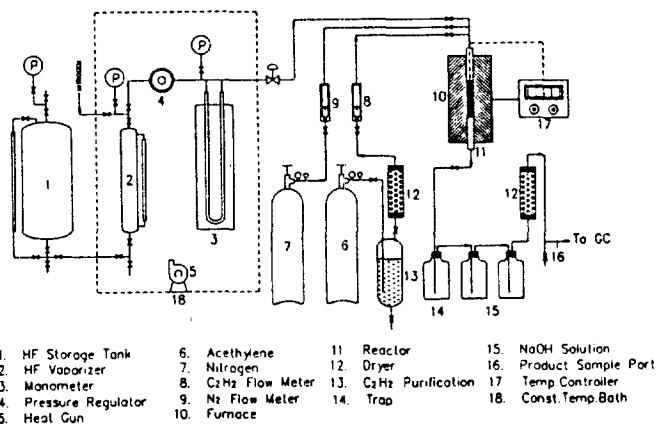


Fig. 2 Schematic diagram of reaction apparatus

### 결과 및 토론

Fig. 3에는 접촉시간이 42초이고, HF/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 몰비가 3일 경우에 생성물인 HFC-152a와 vinylfluoride, 그리고 미반응 acetylene의 분포를 온도의 함수로 나타내었다. 반응온도가 상승하면서 200 $^\circ\text{C}$ 에서 HFC-152a의 조성이 급격히 증가하여 acetylene의 전환율을 올리는 critical temperature로 보여진다. 반응온도가 250 $^\circ\text{C}$  이상에서는 HFC-152a의 조성은 감소하고 대신에 vinylfluoride의 조성이 증가하는 것으로 보아 역반응인 HFC-152a의 dehydrofluorination의 속도

가 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 4에는 여러가지 반응조건에서 HFC-152a와 vinylfluoride의 중량비를 선택성으로 정의하고 이를 온도의 함수로 나타낸 그림이다. 반응온도가 210-230°C에서 선택성이 최대점을 보이고 있으며 온도가 상승함에 따라 역반응인 HFC-152a의 dehydrofluorination의 속도가 증가에 의하여 선택성이 감소하는 것을 알 수 있다.

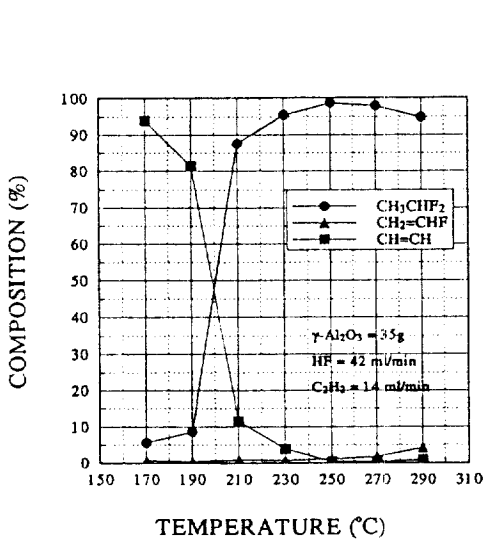


Fig. 3 Effect of temperature on product composition

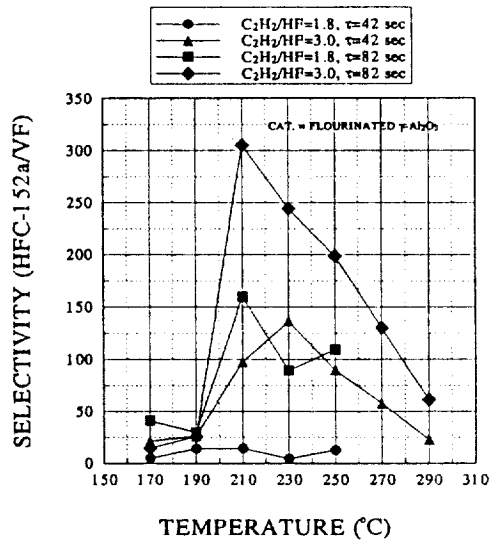


Fig. 4 Selectivity of HFC-152a over vinylfluoride

### 감사

본 연구는 국책과제로서 과기처, 상공부, 한국신화(주)의 연구비 지원으로 수행한 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Molina, R.T. and Roland, F.S.: Nature, **249**, 810(1974)
2. UNEP: "Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer", Final Act (1987)
3. 이윤우, 이윤용: 공기조화, 냉동공학, **108**, 11(1992)
4. 이윤용, 이윤우 외: "HFC-152a제조공정개발", KIST연구보고서 BSN888(3)-4687-6, 과학기술처 (1992)
5. Manzer, L.E. and Rao, V.N.M.: Advances in Catalysis, **39**, 329(1993)