

## 불화된 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상에서 아세틸렌으로부터 1,1-difluoroethane의 합성

이윤우<sup>†</sup> · 이경환 · 임종성 · 김재덕 · 이윤용

한국과학기술연구원 환경복원연구센터  
(1997년 12월 26일 접수, 1998년 7월 6일 채택)

### 1,1-Difluoroethane Synthesis from Acetylene over Fluorinated $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Youn-Woo Lee<sup>†</sup>, Kyong-Hwan Lee, Jong Sung Lim, Jae-Duck Kim, and Youn Yong Lee

Environment Remediation Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791 Korea

(Received December 26, 1997; Accepted July 6, 1998)

**요약:**  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 불화한 촉매상에서 아세틸렌으로부터 1,1-difluoroethane을 합성하는 실험을 반응물질의 몰비와 접촉시간, 그리고 반응온도를 변화하여 실시하였다. 촉매의 불화는 무수 불화수소로 고온에서 행하였다. 제조된 시료는 XRD에 의한 결정성, 질소 흡착에 의한 세공성, 그리고 피리딘-IR과 암모니아-TPD에 의한 산 특성을 측정하였다. 촉매의 활성은  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 불화됨에 따라 향상되었고 반응온도 200 °C 정도에서 원하는 생성물인 1,1-difluoroethane의 분율이 90% 이상이었다. 불화된  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매상에서 얻은 중간생성물인 vinylfluoride에 비해 원하는 물질인 1,1-difluoroethane의 분율은 불화수소/아세틸렌 몰비가 높고 접촉시간이 큰 경우에서 높았고 반응온도 210 °C에서 최대의 값을 얻었다.

**Abstract:** The synthesis of 1,1-difluoroethane from acetylene as a function of HF/acetylene ratio, contact time and reaction temperature was studied on a fluorinated  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The fluorination of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was treated with pure HF gas at high temperature. The crystallinity, the porosity, and the acid properties of the prepared samples were examined using XRD, the nitrogen adsorption, pyridine-IR and ammonia-TPD respectively. The activity was enhanced by further fluorination of alumina. The fraction of 1,1-difluoroethane was obtained above 90% at reaction temperature of about 200 °C. The ratio of 1,1-difluoroethane to vinylfluoride over fluorinated  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst was increased with the mole ratio of HF/acetylene and contact time, and was found to be the highest ratio at reaction temperature of 210 °C.

**Key words:** 1,1-difluoroethane, Fluorinated  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Vinylfluoride, Acetylene

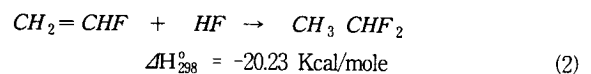
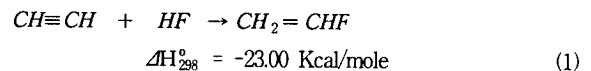
## 1. 서 론

CFC (chlorofluorocarbon) 물질들은 우수한 특성을 가지고 있어 냉매, 세정제, 발포제, 그리고 분사추진제로 산업 전반에 널리 사용되고 있다. 그러나 이들이 대기에 방출되면 안정한 특성으로 인하여 대기권에서 분해되지 않고 지구의 성층권까지 확산하여 강력한 태양광선에 의하여 분해된다. 이 때 발생된 염소원자가 오존과 반응하여 오존층을 고갈시키기 때문에[1] 피부암, 백내장, 대기환경공해 등 인간의 건강폐해, 생태계 파괴, 기후변화, 농수산업 및 공업에서의 경제적 손실 등을 초래한다. 이를 최소화하기 위해 UNEP (United Nations Environment Programme)에 의해 1987년에 몬트리올 의정서가 채택되고 가입국들이 이 시행규정에 따라 오존층을 파괴하는 물질의 생산과 사용을 감축하고 있어 CFC 대체물질의 개발이 필요하다[2].

CFC 대체물질은 용도에 따라 다른 조건이 요구되지만 기존 CFC의 우수한 특성을 가지고 있으면서 환경에 피해를 주지 않아야 한다[3]. CFC 대체물질 중에 1,1-difluoroethane (HFC-152a)은 물질이 기존의 dichlorodifluoromethane (CFC-12)와 아주 유사할 뿐 아니라 염소원자가 화합물에 함유되어 있지 않기 때문에 오존층을 파괴하지 않고 지구온난화의 기여도도 매우 낮기 때문에 냉매, 발

포제, 분사추진제의 유망한 대체물질로 고려되고 있다.

HFC-152a의 공업적인 제조 방법은 촉매상에서 아세틸렌에 불화수소를 부가시켜 vinylfluoride ( $\text{CH}_2=\text{CHF}$ )를 제조하고 다시 불화수소를 부가하여 HFC-152a를 제조하는 것으로서[4] 다음과 같은 반응식을 갖는다.



액상반응 촉매는  $\text{SnCl}_4$ , Fluorosulfonic acid,  $\text{BF}_3$ /Liquid HF,  $\text{KBF}_4/\text{FSO}_3\text{H}$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{KAsF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{TlF}_6/\text{FSO}_3\text{H}$ , 그리고  $\text{SbCl}_5/\text{FSO}_3\text{H}$  등이 있으며 반응조건은 대기압에서 반응온도 20~70 °C에서 실시한다. 이 때 얻은 수율은 90% 이상이고  $\text{SbCl}_5/\text{FSO}_3\text{H}$  등과 같은 일부 촉매는 HFC-152a의 선택성도 99% 이상으로 우수하지만 타르의 생성으로 인한 비활성화가 문제가 되었다. 기상반응 촉매는 Bi 또는  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}_2$ , 또는  $\text{HgF}_2$ /Activative Carbon,  $\text{Zn-Hg Chromite}$ ,  $\text{CrO}_3$  또는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlF}_3/\text{BiF}_3$  등이 우수한 활성을 가진 것으로 보고되고 있다. 반응조건은 대기압 하에서 반응온도 30~400 °C이고 얻은 수율은 70~80%였다[5].

본 연구는 아세틸렌과 불화수소를 원료로 하여 HFC-152a를 얻기 위한 기초적인 촉매 반응연구로서, 특히 불화된  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 촉

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: ywlee@kistmail.kist.re.kr)

매특성 및 반응조건에 따른 생성물 분포의 변화를 구하여 우수한 촉매와 최적의 반응조건을 얻기 위해 연구하였다.

## 2. 실험

반응물중 하나인 아세틸렌은 경인가스공업(주)에서 구입하였으며 미량의 불순물인 N,N-dimethylformamide (HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)를 제거하기 위해 증류수를 통과시켜 얻은 순도가 99.9% 이상이었다고 무수 불화수소는 울산화학(주)에서 구입한 것으로 순도가 99.5% 이상이었다. 촉매는 Engelhard사의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (model no. : Catalyst Al-3993 E 1/8", packed apparent bulk density : 0.65 g/cm<sup>3</sup>, surface area : 200 m<sup>2</sup>/g, pore volume : 0.60 cm<sup>3</sup>/g)를 사용하였다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 불화한 촉매는 200 °C에서 질소로 희석하여 25 vol. % 불화수소를 포함하는 기체를 40 cc/min.으로 1 시간 처리하여 제조한  $\gamma$ -Al(OH)<sub>2</sub>F, 200 °C에서 순수한 불화수소로 40 cc/min.으로 1 시간 처리하여 제조한  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>(A), 400 °C에서 순수한 불화수소로 40 cc/min.으로 2 시간 처리하여 제조한  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>(B), 그리고  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>(B)를 300 °C 이하 온도에서 반응실험 후의 촉매를  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>(C)로 구분하여 나타냈다.

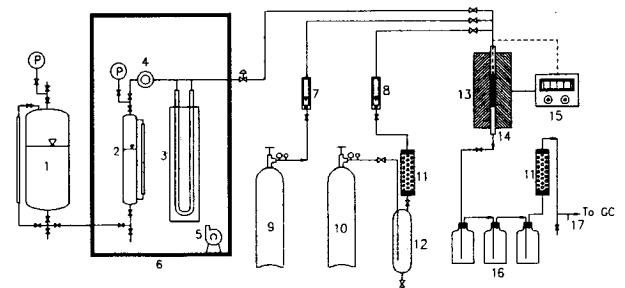
시료의 XRD분석은 Rigaku RIMT/DMAX-2000로 CuK $\alpha$  표적을 사용하여 scanning speed인 4 도/분로 측정하였다. 시료의 결정도는 2 $\theta$  값이 15°, 25°, 51°의 주 피크 강도를 비교하였다. 시료들의 비표면적, 세공 용적, 그리고 평균 세공경은 Micromeritics Instrument 사의 ASAP 2000 V2.02를 이용하여 시료를 300 °C에서 6 시간 동안 진공 처리한 후 정량하여 액체 질소 온도에서 질소의 흡/탈착에 의한 등온선으로부터 구하였다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 불화된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 그리고 반응 후 불화된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산강도와 산량은 암모니아 TPD로 측정하였다. 실험 조건은 상온에서 암모니아를 1 시간 흡착시킨 후 상온에서 1 시간 탈착하고 650 °C까지 승온속도 5 °C/min로 상승시키면서 탈착되는 암모니아를 TCD로 감지하여 상호 비교하였다. 또한 시료의 Brønsted산점과 Lewis산점 등 산 특성은 일정 wafer를 만들어 피리딘을 상온에서 흡착시킨 후 탈착하여 1400 cm<sup>-1</sup>~1700 cm<sup>-1</sup> 범위에서 IR분석을 행하였다.

반응실험 장치의 개략도는 Figure 1에 나타내었다. 장치의 구성은 아세틸렌과 불화수소의 전처리 부분, 아세틸렌과 불화수소의 정량주입 부분, 니켈 반응기 (200 mm(내경)×300 mm(높이)), 생성물의 세척, 중화 그리고 건조부분, 분석기 (G. C.)와 온도조절기 등으로 되어있다. 반응 전에는 질소가스를 이용하여 반응기 전후의 장치와 배관 내에 존재하는 수분을 제거시켰다. 정량한 촉매를 반응기에 충전하고 반응기 온도가 정상상태로 도달하면 원료를 주입하여 일정한 시간 간격마다 시료를 채취하여 G. C. (FID, Porapack Q 1/8" × 2 m)로 분석하였다. 반응시간은 생성물의 조성이 변하지 않을 때까지 계속하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매의 특성

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 불화되어  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>로 변하는 것을 알아보기 위해 각각의 시료들을 XRD분석하여 얻은 2 $\theta$  값이 15, 25, 51에 대해 피크의 감도를 Figure 2에 나타냈다[6].  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 결정성이 미약할 뿐 아니라  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>의 특성 피크에 나타나는  $\theta$  값의 감도가 작은 것을 알 수 있다. 그러나  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 불화하여 일부의 수산기가 불소 이온으로 치환된  $\gamma$ -Al(OH)<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>·YH<sub>2</sub>O 등의 중간체는 모든 2 $\theta$  값 중 15도의 감도가 컸다. 더욱 불화된  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>는 2 $\theta$  값이 15도의 감도가 감소하였지만 25도는 점차 커지는 새로운 결정 구조를 보이고 있다. 특히 반응 후의 시료인  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>(C)는 반응 전의  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>와



1. HF storage tank
2. HF vaporizer
3. Manometer
4. Pressure regulator
5. Fan
6. Thermostat bath
7. N<sub>2</sub> flowmeter
8. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flowmeter
9. N<sub>2</sub> cylinder
10. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> cylinder
11. Dryer
12. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> purification
13. Furnace
14. Reactor
15. Temp. controller
16. NaOH solution
17. Product sample port

Figure 1. Schematic diagram of reaction apparatus.

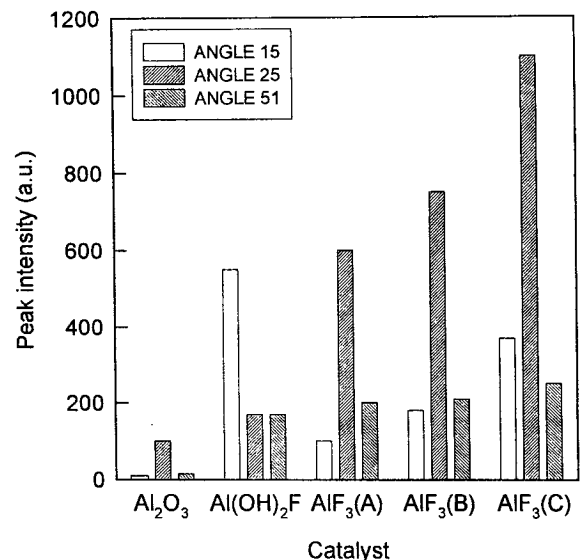
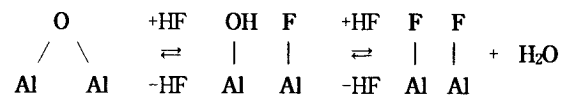


Figure 2. Comparison of XRD characteristic peaks over various catalysts.

피크 형태는 같지만 피크 크기는 증가하는 것으로 반응 중에서도 불화가 진행되고 결정성이 좋아짐을 알 수 있었다. 따라서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 불화 과정은 다음과 같은 경로로 이루어짐을 알 수 있다[7].



즉,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} \leftrightarrow 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 이다.

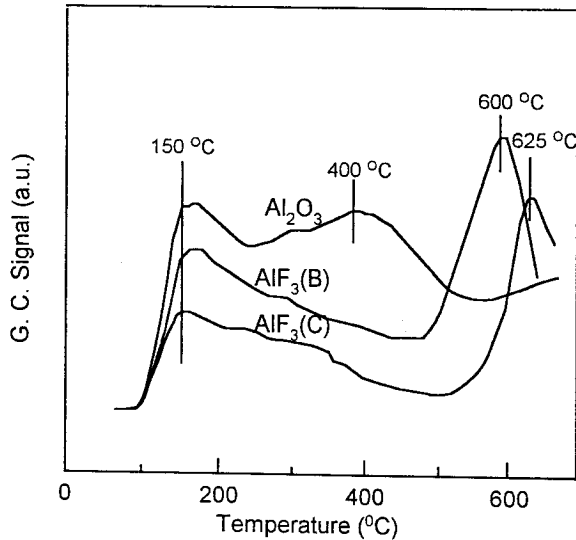
$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 불화된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 세공성은 Table 1에 나타냈다.

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 BET 비표면적은 200 m<sup>2</sup>/g 정도이고 대부분이 중세 공경 이상이기 때문에 외표면적이 거의 대부분이며 평균 세공경은 14.8 nm 정도였다. 이를 불화하여 일부의 수산기가 전기음성도가 큰 불소 이온으로 치환된 Al(OH)<sub>2</sub>F는 BET 비표면적이 10% 정도 증가하였지만 평균 세공경은 약간 감소하였다. 그러나 더욱 불화된 AlF<sub>3</sub>는 평균 세공경은 큰 변화가 없지만 BET 비표면적은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 1/7 정도로 급격히 감소된 28 m<sup>2</sup>/g 정도였다.

Figure 3은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 불화된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대해 암모니아-TPD

**Table 1.** Surface Area and Mean Pore Diameter over Various Catalysts.

Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Micropore area (m <sup>2</sup> /g)	External surface area (m <sup>2</sup> /g)	Mean pore diameter (nm)
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	202	11	191	14.76
$\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$	225	3	222	13.95
$\gamma$ - $\text{AlF}_3(\text{A})$	28	5	23	13.93



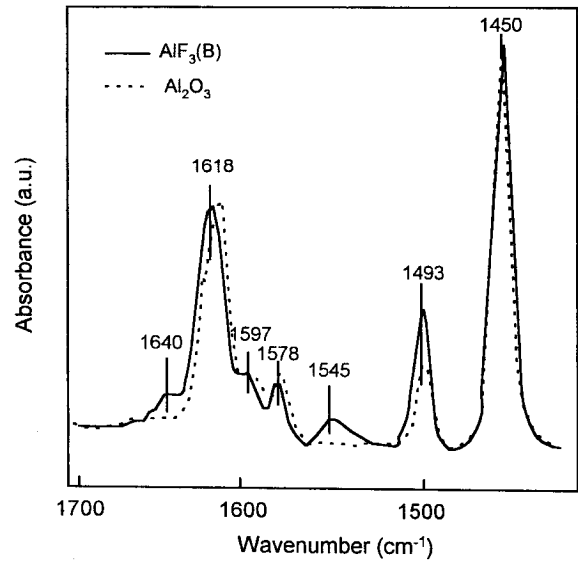
**Figure 3.** Ammonia-TPD spectra over various catalysts.

에 의한 산 특성을 나타내고 있다.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 암모니아 탈착곡선은 150 °C의 약산점과 400 °C에서 강산점인 두 피크로 나타났다.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 수산기가 전이 음성도가 큰 불소로 치환된 불화  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 400 °C의 강산점이 600 °C의 더욱 강한 산점으로 이동되어 400 °C 강산점의 산량은 감소하고 600 °C에 새로운 강산점이 생성되었다. 특히 불화  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 반응에 사용하여 더욱 불화된  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 150 °C의 약산점의 산량은 감소하고 600 °C의 강산점은 625 °C로 이동된 것으로 산강도가 더욱 증가하였다.

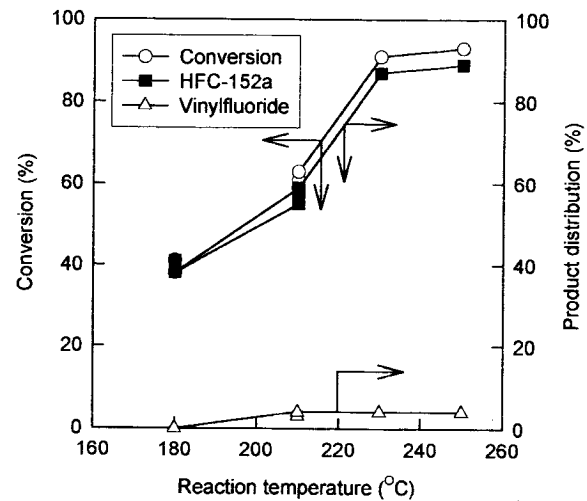
Figure 4는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 과 불화된  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ - $\text{AlF}_3(\text{B})$ )에 대해 Lewis 산점과 Brønsted산점의 산량을 알아보기 위해 피리딘을 상온에서 흡착한 후 100 °C에서 진공처리하여 IR분석을 실시하였다. 두 종류 촉매는 공통적으로 1450.6  $\text{cm}^{-1}$ , 1493  $\text{cm}^{-1}$ , 1577.9  $\text{cm}^{-1}$ , 1618.4  $\text{cm}^{-1}$ 에 강한 흡수 밴드가 나타나고 있으며 1493  $\text{cm}^{-1}$ 의 밴드를 제외하고는 거의 그 감도가 같게 나타났고, 모두 Lewis산점이었다. 그러나 불화된  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 1639.6  $\text{cm}^{-1}$ 와 1545.1  $\text{cm}^{-1}$  밴드에 새로운 피크가 나타났으며 이는 Brønsted산점이었다[7].

### 3.2. 합성반응

Figure 5는  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$  촉매상에서 반응주입물인 불화수소/아세틸렌의 몰비가 1.8에 대해 얻은 전화율과 생성물인 HFC-152a과 vinylfluoride의 분포를 반응온도의 함수로 나타내었다. 반응온도의 영향으로 반응온도가 증가함에 따라 전화율은 증가하였고 원하는 생성물인 HFC-152a의 조성도 증가하였다. 중간 생성물인 vinylfluoride는 반응온도의 증가에 따라 미량 생성되었으며 큰 변화가 없었다. 이와 같은 경향은 210 °C로부터 230 °C 사이에서 급격한



**Figure 4.** IR spectra of pyridine adsorbed into various catalysts.



**Figure 5.** Effect of reaction temperature on conversion and product distribution over  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$  (Cat. amount: 35 g., HF: 36 cc/min.,  $\text{C}_2\text{H}_2$  : 20 cc/min.).

변화가 나타났고 230 °C 이상의 반응온도에서는 HFC-152a의 분율이 90% 정도로 높은 선택성을 보이고 있다. 이는 서론의 두 반응식 (1)과 반응식 (2)의 반응열이 발열 반응이기 때문에 반응온도가 증가함에 따라 평형 상수 값이 작아져 230 °C 이상의 반응온도에서 HFC-152a의 조성이 90% 정도에서 큰 변화가 없는 것으로 평형에 도달되어짐을 알 수 있었다. 그리고 반응식 (1)과 (2)식에서 중간 생성물인 vinylfluoride과 최종 생성물인 HFC-152a를 얻은 반응은 2몰의 반응물에 대해 1몰의 생성물을 얻는 반응이기 때문에 반응온도가 낮은 범위에서는 평형 상수가 커 정반응이 월등히 우세한 반응으로 중간 생성물의 조성보다는 원하는 최종 생성물인 HFC-152a의 조성이 큼을 알 수 있다.

Figure 6은 Figure 5와 같은 반응조건이고 촉매만  $\gamma$ - $\text{AlF}_3(\text{B})$  촉매상에서 얻은 전화율과 생성물인 HFC-152a와 vinylfluoride의 분포를 반응온도의 함수로 나타내었다. 반응온도의 증가에 따른 생성물의 조성비의 변화는 Figure 5와 유사한 경향을 보였으나 HFC-152a

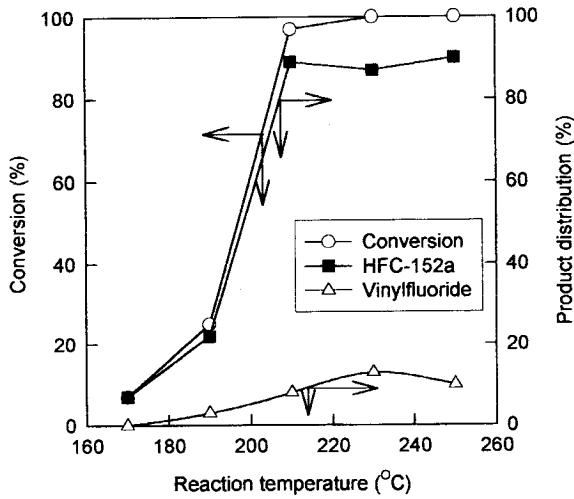


Figure 6. Effect of reaction temperature on conversion and product distribution over AlF<sub>3</sub>(B) (Cat. amount: 35 g, HF: 36 cc/min., C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : 20 cc/min.).

의 조성이 급격히 증가하는 반응온도가 190 °C에서 210 °C 사이로 Figure 5의 230 °C 정도보다는 낮은 반응온도에서 일어났다. 이는 Figure 5의 촉매인  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>F 촉매보다는 Figure 6의 촉매인  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>가 우수한 성능을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 암모니아-TPD에서 알 수 있듯이  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub> 촉매가  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>F 촉매보다 작은 비표면적을 가지고 있지만 높은 산강도를 가지고 있기 때문에 판단된다. 즉 촉매가 불화됨으로써 촉매 표면의 수산기가 전기음성도가 큰 불소로 치환됨에 따라 촉매 표면이 극성을 갖게 하여 산강도를 증가시키는 것으로써 전자를 받는 성질을 향상시킨다[8]. 아세틸렌의 기상 불화 반응은 우선적으로 산점에 불화수소가 흡착되어 중간 복합물이 형성되고 여기에 아세틸렌 또는 중간 생성물인 vinylfluoride가 반응하는 과정에 의해 생성물이 얻어진다[9]. 부분 반응물인 vinylfluoride의 조성은 반응온도가 300 °C 이하에서 반응온도의 증가에 따라 소폭 증가하였다. 이는 Pazderskii 등[10]의 연구에서 알 수 있듯이 서론의 반응식 (1)의 평형상수가 반응식 (2)의 평형 상수보다 크기 때문에 중간생성물인 vinylfluoride의 조성은 소폭 증가한 것으로 판단된다. 이와 같은 경향은 Figure 7에서 뚜렷이 나타나고 있다.

Figure 7은 Figure 6과 같은 촉매이고 다른 점은 HF/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 주입 몰비가 큰 3에서 실시하였다. 여기에서 보듯이 전환율이 급격히 증가하는 온도는 Figure 6과 마찬가지로 190 °C에서 210 °C 사이이고 HF/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 주입 몰비가 1.8인 Figure 6보다는 높은 불화수소의 분위기로 HF/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 주입 몰비가 3인 Figure 7에서 원하는 생성물인 HFC-152a의 조성이 높았으며 중간생성물인 vinylfluoride의 조성은 낮은 좋은 반응 조건을 보였다. 반응온도의 증가에 따른 생성물의 조성 변화는 높은 반응온도 범위에서 원하는 생성물인 HFC-152a의 조성은 소폭 감소하고 상대적으로 중간 생성물인 vinylfluoride의 조성은 소폭 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 서론의 반응식 (1)의 평형상수가 반응식 (2)의 평형 상수보다 커 중간생성물인 vinylfluoride의 조성이 증가한 것으로 판단된다[10]. 이와 같은 경향은 HFC-152a/vinylfluoride 비로 나타난 Figure 8에서 더욱 뚜렷이 보이고 있다.

Figure 8은  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub> 촉매상에서 불화수소/아세틸렌의 몰비와 접촉 시간을 변화시켜 얻은 결과를 반응온도의 증가에 따른 HFC-152a/vinylfluoride 비의 변화를 나타내고 있다. HFC-152a/ vinylfluoride

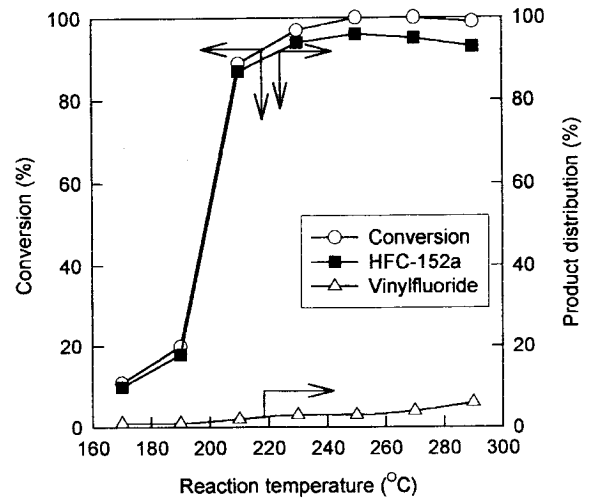


Figure 7. Effect of reaction temperature on conversion and product distribution over AlF<sub>3</sub>(B) (Cat. amount: 35 g, HF: 42 cc/min., C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : 14 cc/min.).

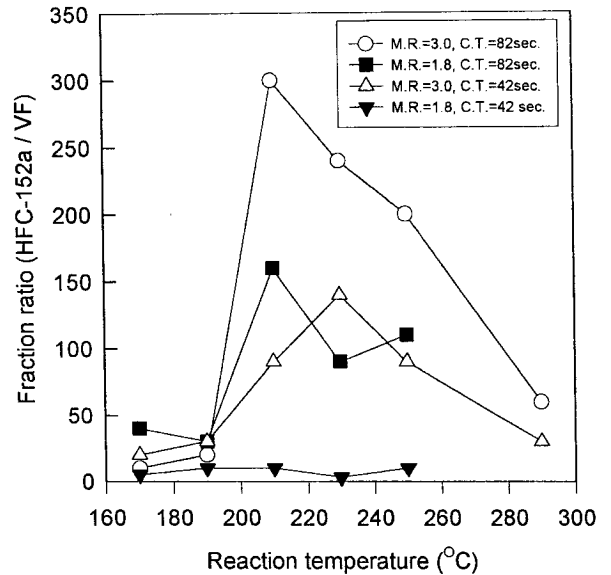


Figure 8. Effect of reaction temperature on fraction ratio of HFC-152a to vinylfluoride over AlF<sub>3</sub>(B).

비가 최대인 경우는 반응온도가 210 °C이고 이 이상의 반응온도는 오히려 감소하고 있다. 210 °C 이상의 반응온도에서는 Pazderskii 등[10]의 연구에서 알 수 있듯이 서론의 반응식 (1)의 평형 상수보다는 반응식 (2)의 평형 상수가 작아 Figure 6에 나타난 것처럼 중간 생성물인 vinylfluoride의 조성이 상대적으로 커져 HFC-152a/vinylfluoride비가 감소하는 것으로 생각된다. 불화수소/아세틸렌의 몰비와 접촉시간이 증가하는 반응조건에서 원하는 생성물인 HFC-152a의 분율이 높았다. 서론의 반응식에서 아세틸렌 1몰이 불화수소 2몰과 반응하여 1몰의 HFC-152a이 생성하는 반응이기 때문에 불화수소/아세틸렌의 몰비는 2 이상에서 실시해야 하고 몰비가 증가할수록 아세틸렌의 불화가 용이해진다. 그리고 과량의 불화수소 분위기에서는 촉매인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 불화가 되어 촉매의 산 강도가 증가함으로써 촉매 활성이 향상되는 경향도 있다. 반응식 (1)과 (2)의

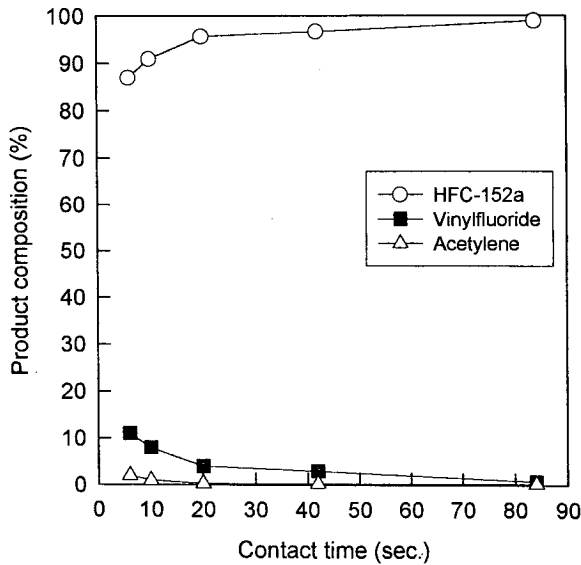


Figure 9. Effect of contact time on product composition over  $\text{AlF}_3(\text{B})$  (Reaction temperature: 250 °C, mole ratio: 2.2).

평형상수 값이 10의 n승으로 역반응보다는 정반응이 유리하기 때문에 접촉 시간이 증가함에 따라 HFC-152a/vinylfluoride비가 커진다 [10]. 이는 Figure 9에 나타난 생성물의 분포와 일치하고 있다. 즉 반응온도 250 °C이고 불화수소/아세틸렌의 몰비 2.2로  $\gamma$ - $\text{AlF}_3$  촉매상에서 얻은 생성물의 분포는 접촉시간이 증가함에 따라 반응물 질인 아세틸렌과 중간 생성물인 vinylfluoride의 비율이 감소하고 원하는 생성물인 HFC-152a의 비율은 증가함을 보이고 있다.

#### 4. 결 론

불화된  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매상에서 반응물 질인 아세틸렌을 불화하여 1,1-difluoroethane (HFC-152a)의 합성을 위해 우수한 성능의 촉매 개발과 최적의 반응 조건을 얻기 위해 실험을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

촉매의 활성은  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$  촉매보다 더욱 불화된  $\gamma$ - $\text{AlF}_3$  촉매가 비표면적은 감소하지만 높은 산강도를 가져 우수하였다. 평형온도는  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$  촉매에서 230°C 정도,  $\gamma$ - $\text{AlF}_3$  촉매는 210 °C 정도이고 이들 온도에서 얻은 HFC-152a의 비율은 90% 정도였다. 우수한 성능을 가진  $\gamma$ - $\text{AlF}_3$  촉매상에서 얻은 vinylfluoride에 대한 HFC-152a의 비율비는 불화수소/아세틸렌의 몰비가 높고 접촉시간이 큰 경우가 높았고 생성물에서 HFC-152a/vinylfluoride의 최대 비율비는 반응 온도 210 °C에서 얻었다.

#### 감 사

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

#### 참 고 문 헌

1. R. T. Molina, and F. S. Roland, *Nature*, **249**, 810(1974).
2. UNEP, "Montreal Protocol on Substance that Deplete the Ozone Layer", Final act (1987).
3. 이윤우, 이윤용, *공기조화, 냉동공학*, **108**, 11(1992).
4. 이윤용, 이윤우, "HFC-152a 제조공정개발", KIST연구보고서 BSN888(3)-4687-6, (1992).
5. L. E. Manzer, and V. N. M. Rao, *Advances in Catalysis*, **39**, 329(1993).
6. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, number 29-63 (18-24 and 20-6), (1979).
7. A. K. Ghosh, and R. A. Kydd, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **27**, 539 (1985).
8. F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, J. A. Navio, and M. Macias, *J. of Catal.*, **145**, 107(1994).
9. A. Farrokhnia, B. Sakakini, and K. C. Waugh, *J. of Catal.*, **174**, 219(1998).
10. Yu. A. Pazderskii, I. I. Agroskon, and R. M. Flid, *Kinet. zKatal.*, **10**, 415(1969).