

불화된 금속산화물 촉매상에서 Difluoromethane의 합성

의윤우, 임종성, 김재덕, 이윤용
한국과학기술연구원, CFC대체기술센터

Difluoromethane Synthesis over fluorinated Metal Oxides

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

서론

몬트리올의정서에 의하여 오존층을 파괴하는 물질인 CFC의 생산과 사용이 전 세계적으로 제한을 받고 있다. 따라서 이에 대응하기 위하여 환경에 영향을 최소화하면서 CFC를 대체할 수 있는 물질의 개발연구가 경쟁적으로 이루어지고 있다. 그러나 대체물질 중에서 HCFC는 CFC분자에 염소원자가 수소원자로 치환된 것으로 분자구조내에 수소원자 때문에 대기중에서 OH와 쉽게 반응하여 분해가 된다. 에어컨이나 상업용 냉동기의 냉매로 사용하던 Chlorodifluoromethane (HCFC-22; CHClF_2)은 오존파괴지수인 ODP가 0.055이고 지구온난화지수인 GWP가 0.34로서 오존층을 파괴하기 때문에 2030년 까지 전폐할 예정이다[1].

Difluoromethane (HFC-32; CH_2F_2)은 100년 전에 프랑스의 Chabrie에 의하여 최초로 합성된 이후, 1892년에 F. Swarts가 합성실험, 1930년대 초에 CFC-12를 합성한 Midgley와 Henne 등이 합성에 성공하였으나 용도가 개발되지 않다가 오존층문제로 인하여 최근에 새로운 주목을 받기 시작하였다. 이는 HFC-32가 오존층을 파괴하지 않는 할로겐화 탄화수소 화합물 중에서 냉매로서의 물성과 요구조건이 HCFC-22와 가장 비슷한 대체물질이기 때문이다. 그러나 HCFC-22보다 증기압이 높고 가연성 화합물이기 때문에 비점이 이보다 낮으면서 불연성 화합물인 pentafluoroethane (HFC-125) 또는 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) 등과 혼합하여 HCFC-22의 물성과 가장 비슷한 물성을 갖도록 조성을 조절한 혼합냉매의 개발이 진행중에 있다[2].

HFC-32는 CH_2Cl_2 , CCl_2F_2 , CHClF_2 , CH_2Br_2 등의 여러가지 원료로부터 합성할 수 있으며, 반응종류로는 hydrogenation, hydrofluorination 등이 있고 반응은 기상과 액상에서 이루어진다[3]. 이들 중에서 공업적으로 가장 중요한 방법은 dichloromethane를 HF로 hydrofluorination시켜서 합성하는 것과 HCFC-22를 수소화시켜서 합성하는 것으로, du Pont, ICI, Allied Signal, Atochem 등의 CFC제조회사에서 이러한 방법을 가지고 현재 Pilot Plant를 운전하고 있는 중에 있다. 본 연구에서 다루고자 하는 반응은 dichloromethane을 원료로 하는 route로서 반응촉매로는 고체 금속 산화물을 사용하는 기상법으로서 합성반응식은 다음과 같이 표현할 수 있다.



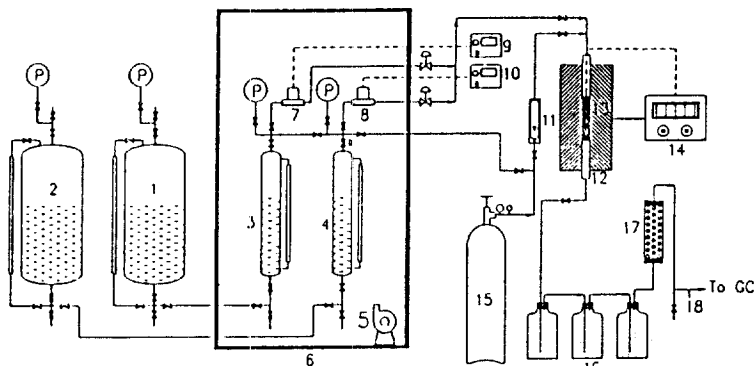
즉 methylechloride (HCC-30)와 HF가 하여 중간생성물인 CH_2ClF (HCFC-31)과 HCl이 생성되고 계속하여 HF와 반응하면 CH_2F_2 (HFC-32)가 생성된다. 이러한 반응에 사용된 촉매

로서는 AlF_3 , Cr_2O_3/NaF (Allied Chemical), $Ni_xAl_2O_3$ (Dow Chemical), AlF_3/CrF_3 (Showa Denko), KF/CaF_2 (Daikin) 등의 촉매가 보고되어 있다. HFC-32의 합성에 사용된 반응온도인 250-450°C의 범위에서 CH_2F_2 의 수율은 10-75%로 낮으며 선택성(HFC-32/HCFC-31)도 낮다[3].

본 연구에서는 여러가지 불화된 산화금속 촉매를 가지고 전환율과 선택성이 높고 비활성화가 낮은 촉매개발에 관한 기초적인 실험을 하였으며 여기서는 촉매 선정 및 최적반응조건에 대한 일부를 관하여 다루었다.

실험

HFC-32의 합성실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 원료의 공급시스템은 액체 상태로 저장된 HF와 dichloromethane를 기화할 수 있도록 직경이 1 inch이고 높이가 45 cm인 SUS 316 tube에 heating band를 감아서 충분히 증발하도록 열을 공급하였다. 각각의 기화기에는 액체의 수위를 관찰할 수 있도록 1/4 inch의 테프론튜브로 된 수위계를 설치하였다. 원료들은 반응시에 접촉시간, 원료간의 몰비를 자유로이 조절할 수 있도록 mass flow controller (Model # 8270, Matheson)를 통과하며 이 유량계의 직전에 pressure regulator를 설치하여 일정한 압력(2 kg/cm² G)을 유지하였다. 반응기는 내부직경이 22mm 그리고 길이가 300mm인 nickel tube를 사용하였으며 nickel로 된 knit mesh support가 장착되어 있다. 반응온도의 조절을 위하여 sensing element로 촉매층 내부에 thermocouple를 두었으며 PID controller를 사용하였다. 반응기에서 생성된 생성물 중 HF와 HCl등 산분을 제거하기 위하여 20%의 NaOH 용액을 통과하여 중화시켰으며 이 과정에서 포화된 수분은 $CaCl_2$ 가 들어 있는 dryer column을 사용하여 제거하였다. 생성물은 gas chromatography (FID, PORAPAK Q™, 1/8" x 2m)와 GC-Mass (Hewlett Packard Mass Selective Detector 5971 series, GC 5890 series II)를 사용하여 분석하였다.



- | | | | |
|--|---|------------------------------|--------------------|
| 1. In Storage Tank | 6. Thermostat Bath | 11. N ₂ Flowmeter | 16. Washing Bottle |
| 2. CH ₂ Cl ₂ Storage Tank | 7. HF Transducer | 12. Reactor | 17. Dryer |
| 3. HF Vaporizer | 8. CH ₂ Cl ₂ Transducer | 13. Furnace | 18. Sample |
| 4. CH ₂ Cl ₂ Vaporizer Fun | 9. HF Flow Controller | 14. Temp Controller | |
| | 10. CH ₂ Cl ₂ Flow Controller | 15. Nitrogen Cylinder | |

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

HFC-32의 합성 실험에 사용된 원료인 Anhydrous hydrofluoric acid는 울산화학, 그리고 Dichloromethane은 한국비료의 제품을 사용하였으며 촉매의 제조방법은 다음과 같다. γ -Alumina는 Engelhard사의 Al-3993 E 1/8" (Packed Apparent Bulk Density, 0.65 g/cm³; Surface Area: 150 m²/g; Pore Volume: 0.60 cm³/g)을 사용하였다. Cr/Al₂O₃촉매는 여러가지 농도의 Cr(NO₃)₂ · 9H₂O 수용액에 Al₂O₃를 담가놓은 다음 80 °C, 100 mmHg의 진공하에서 5시간 증발 건조시켰다. Cr₂O₃촉매는 다음과 같이 제조하였다. 증류수 600 ml와 CrO₃ 48g을 flask에 넣고 3시간 동안 교반한 후 삼각 flask에 환류냉각기를 부착하고 격렬하게 교반하면서 가열을 시작한다. 5분 간격으로 ethanol 5ml를 차례로 6차례 떨어뜨리고 80-90 °C에서 16시간 동안 가열과 교반을 실시한다. 슬러리가 형성된 후 여과하여 케익을 60-70 °C에서 24시간 건조한 후 다시 100 °C 진공하에서 건조시킨 후 케익은 3-5 mm의 입자로 만든다. Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매의 제조과정은 다음과 같다. γ -Al₂O₃를 400 °C, 12 시간 동안 건조시키고 여러가지의 용액농도의 Cr(NO₃)₂ · 9H₂O 수용액을 50°C에서 dry impregnation시킨 후 이를 110°C에서 5시간 동안 상압하에서 건조시킨다. 이 상태에서 H₂를 사용하여 550°C에서 6시간 처리한 후 550°C에서 24시간 동안 calcination시킨다. 촉매중에서 Cr₂O₃의 비율은 약 2-20% 정도로 변화시켰다. 이상과 같이 제조된 촉매는 반응기에 넣고 반응기내에서 HF기체 (60 ml/min)와 질소기체 (30 ml/min)를 이용하여 350°C의 온도에서 12시간 동안 in situ fluorination시켜서 제조하였다. 불화시킨 촉매의 XRD 자료를 살펴보면 결정성이 떨어지는 γ -Al₂O₃에서 점차로 결정성이 발달하는 γ -AlF₃로 변하고 있는 것이 확인되었다.

결과 및 토론

Fig. 2에는 Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매를 가지고 반응온도가 400°C인 실험결과를 나타내었다. 기타 반응조건은 접촉시간이 26초이고 HF/HCC-30의 주입물비가 6이었다. 이 그림에서 나타났듯이 반응초기 약 1시간 이내에 HFC-32의 수율이 급격히 상승하였으며 2시간 이후에는 생성물의 조성이 정상상태에 도달하고 있음을 알 수 있다. 따라서 이후에 토의되는 dichloromethane의 전환율, 수율 그리고 생성물 중에서 HFC-32/HCFE-31의 비로 나타내지는 선택성 등은 각각의 반응이 정상상태에 도달한 다음에 얻어진 조성으로 부터 구하였다.

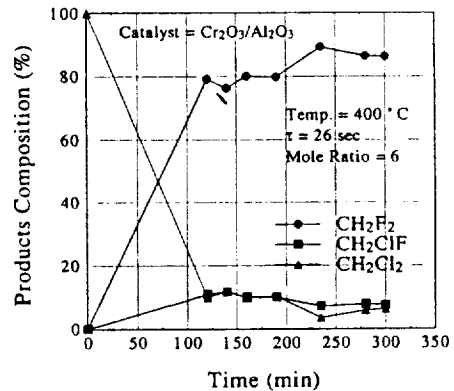


Fig. 2 Composition vs Time on Stream

Fig. 3에는 접촉시간이 26초, 그리고 원료주입 물비가 HF/dichloromethane이 6인 조건에서 여러가지 촉매를 가지고 반응온도를 변화시키면서 원료인 dichloromethane의 전환율을 나타내었다. 이 그림에서 분명히 나타났듯이 대부분의 촉매는 전환율이 온도에 따라서 선형적으로 증가하는 형태가 아니라 어느 임계온도 (critical temperature)에서 갑자기 증가하는 형태를 보였다. 즉 Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매는 임계온도가 340°C로서 Al₂O₃촉매의 400°C 보다는 훨씬 낮기 때문에 에너

지를 작게 쓰는 장점이 있다고 할 수 있다. 전환율을 높이기 위하여 반응온도를 계속해서 상승시키는 경우에는 경제적이지 못할 뿐 아니라 Coke 등과 같은 부생성물의 증가를 초래하게 되어 촉매의 활성이 빠르게 떨어지게 된다. 실제로 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 사용하는 경우 고온으로 가면서 미량의 부생성물이 생겨나는 경향을 보이고 있어서 이를 이용하는 경우에는 적절한 반응온도를 선정하여야 한다. 이러한 관점에서 보면 $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매가 가장 유리한 촉매임을 알 수 있다.

Fig. 4에는 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 그리고 $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 대하여 원료인 dichloromethane의 전환율 (conversion)과 HFC-32/HCFC-31의 몰비를 나타내는 선택성 (selectivity)를 나타내었다. 반응조건은 동일한 비교를 위하여 원료의 몰비를 6, 접촉시간을 26sec, 그리고 반응온도를 400°C 로 고정시켰으나 이러한 조건은 촉매를 선정하는 과정에서 사용하였을 뿐 반응에 최적조건 (optimum condition)은 아니다. 이 그림에서 알 수 있듯이 Al_2O_3 촉매가 전환율과 선택성에서 낮은 것을 알 수 있으며 Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 그리고 $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서는 전환율과 선택성이 좋아지고 있는 것을 알 수 있어 HFC-32 합성 반응에는 Cr이 함유된 촉매가 적절하다는 결과를 보여준다. 특히 Cr_2O_3 가 단독으로 있는 촉매보다는 Al_2O_3 촉매가 담체로 쓰이고 Cr이 첨가된 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매가 우수한 것으로 나타났다.

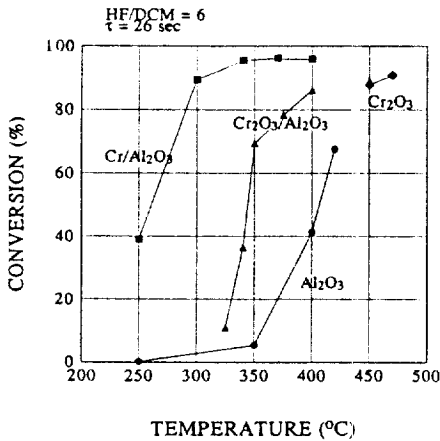


Fig. 3 Effect of Temperature on Conversion

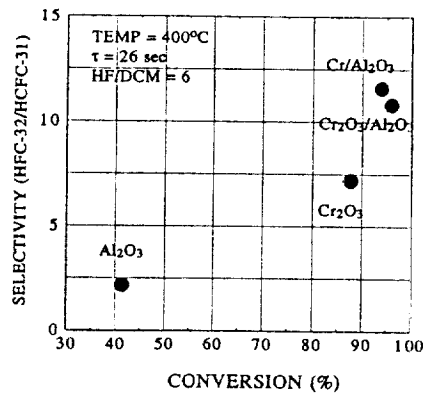


Fig. 4 Conversion vs Selectivity

감사

본 연구는 국책과제로서 과기처와 상공부의 연구비 지원으로 수행한 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 이윤우, 이윤용: "오존층보호와 CFC대체기술", 출간예정 (1995)
2. UNEP Technical Options Committee: "Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps", (1991)
3. 이윤우 외: "HFC-32의 합성반응연구" KIST보고서 BSE1135-4767-6 (1993)