

Difluorochloromethane (CHClF₂, R22)의 열분해 반응에 의한 TFE 제조 및 정제

정정조, 문동주, 이용준*, 홍성길*, 안병성
한국과학기술연구원 환경공정연구부, 대영화학(주)*

Preparation and Purification of Tetrafluoroethylene (TFE) by Pyrolysis of R22

Jung Jo Jung, Dong Ju Moon, Yong Jun Lee*, Sung Gil Hong*,
and Byoung Sung Ahn

Environment & Process Technology Division, KIST, Daeyoung Chem. Co.*

서론

플리, 화학적 특성이 우수한 불소계 수지는 전기, 전자, 기계, 화학공업 등의 산업에 필수 소재로서 사용되고 있으며, 국내 불소수지 소요량은 매년 10%이상 급신장하고 있는 추세이다. 특히 tetrafluoroethylene (C₂F₄, TFE)은 hexafluoropropylene (CF₂=CF₂CF₃, HFP)과 더불어 불소계 수지를 제조하는데 필수적인 단량체 (monomer)로서 다양한 공중합체를 제조하는데 사용되거나 반응의 중간체로 사용되고 있다. 이러한 불소계 수지중에서 생산에 가장 많이 사용되는 TFE는 일반적으로 고온에서 열분해에 의해 제조되고 있다. TFE를 제조하기 위한 원료로는 difluorochloromethane (CHClF₂, R22) [1,2], dichlorodifluoromethane (CCl₂F₂, R12) [3], HF와 dichlorotetrafluoroethane (C₂Cl₂F₄, R114a) [4], methane과 HF등이 경제적으로 타당성이 있는 것으로 알려져 있다. HF를 사용하는 열분해 반응에서 TFE의 수율은 저조하였고, 촉매상에서 R114a나 R12의 열분해 반응을 시도하였으나 수율은 크게 향상되지 않았다. 또한 methane과 HF의 반응에 의한 TFE제조법은 반응물질의 순도에 따라 선택도가 크게 영향을 받았기 때문에 반응 원료물질에 대한 정제공정이 필요하다 [5]. 반응물의 정제공정, 수율 및 선택도등을 고려할 때, 위에 언급한 원료물질중 R22가 TFE를 제조하는데 경제적으로 가장 타당성이 있는 것으로 알려져 있다. R22의 열분해 반응에서는 주 생성물로 TFE가 생성되고, 반응조건에 따라서 50여 종류의 다양한 물질이 생성된다. 생성물은 TFE와 비슷한 물성을 갖은 low boiler와 다양한 비점 분포를 갖는 high boiler물질이므로 TFE를 분리 정제하는 것은 반응단계 못지 않게 매우 중요하다. 본 연구에서는 R22의 열분해 반응을 수행하여 최적의 운전조건을 조사하고, TFE를 분리 정제하기 위한 연구를 수행하였다.

실험

1) 시료

반응원료는 울산화학(주)의 R22 (순도99.5%)를 사용하였으며 flow meter (M605, Materson)를 사용하여 일정량을 반응기에 공급하였다. 중합억제제는 Wako Pure Chemical사의 α -pinene을 사용하였다. 질소와 He가스는 대성가스의 순도 99.999%의 가스를 사용하였다.

2) R22열분해 반응실험 및 분석

건식법에 의한 열분해반응은 한정된 반응기의 표면적하에서 요구되는 반응시간 (0.1초 이하)안에 반응열 (30kcal/R22 mol)의 공급은 한계가 있으므로, 고온의 과열 수증기를 반응열 공급원으로 사용한 습식법 (wet process)을 사용하였으며 미리 예열된 R22와 950°C의 고온 수증기를 혼합하여 열분해 반응실험을 수행하였다. R22의 열분해 반응시스템은 R22의 preheater, steam generator, super heating unit 및 HCl흡수탑으로 구성되어 있다.

R22의 열분해 반응을 시작하기 전에, 질소를 사용하여 반응시스템 내의 산소를 purge시켜 제거하였다. 질소를 일정유량으로 예열기에 공급하면서 200°C로 예열시킨다음 열분해 반응기에 공급하였다. 과열수증기용 물은 O₂ free water tank에서 진공으로 감압하여 공기를 제거한 후, 질소로 가압하여 상압으로 유지시킨 다음 pump를 사용하여 일정량을 steam generator에 공급하였다. steam generator의 출구 온도가 550°C정도 유지되도록 LPG gas의 유량을 조절하였으며, 과열된 수증기는 super heating unit에서 950°C로 가열하여 열분해 반응기에 공급하였다. 반응 시스템이 안정되면 질소가스 대신에 R22를 공급하여 열분해 반응을 시작하였으며, 반응온도 650~1050°C, 접촉시간 0.012~0.1초 그리고 steam/R22의 몰비=5~7의 조건에서 R22의 열분해 반응특성을 조사하였다.

3) R22의 열분해 생성물의 분리 및 정제

열분해 반응기에서 배출되는 기체는 HCl 흡수탑에서 HCl을 제거한 후 Porapak Q column (1/8 inch×3m, SUS)이 부착된 GC (Gow-mac Co, 550P, TCD)를 사용하여 60°C의 등온조건에서 분석하였다. 또한 반응생성물은 Poraplot Q capillary column (0.325mm×25m)이 부착된 GC/MS (Hewlett Packard Co, HP5890/5891)를 사용하여 승온조건에서 확인하였다. 불순물의 효율적인 분리 및 정제를 위하여 열분해 반응기의 출구가스는 냉각과정에서 higher boiler의 생성을 억제하기 위하여 quenching unit에서 HCl 용액과 접촉시켜 급냉시킨다음, 부생된 HCl은 흡수탑에서 제거하였다. Carbon냉각기는 외부에서 냉각수를 순환시켜 흡수열 및 현열을 제거토록 하였다. HCl 흡수탑에서 산이 제거된 유기 생성물은 다시 NaOH column에서 중화시켜 미량의 HCl을 제거하고, 반응 시스템 내의 질소를 제거하기 위하여 반응 후 30분 동안은 duct로 배기시켰다. GC 분석결과 유기 생성물의 농도가 50%이상이면 vent용 밸브를 잠그고 생성물을 가스 포집기로 수집하였다. 일정량의 생성물이 포집되면 molecular sieve로 채워진 dryer를 통과시켜 수분을 제거하고 전기 구동 격막식 압축기 (diaphragm compressor)를 사용하여 500g의 중합억제제 (α -pinene)가 들어있는 crude TFE tank로 압송시켰다. Crude TFE tank로 이송된 반응 생성물은 다시 공기 구동 피스톤 가스 압축기 (air driven gas compressor)를 사용하여 미리 10kg의 R22를 채워둔 TFE column의 reboiler로 압송하여 반응 생성물을 저장하였다. TFE column의 탑 상부는 저비물이 농축되기 때문에 TFE 및 O₂의 농도가 증가되어 상온 중합이 일어날 가능성이 있으므로 TFE의 안정화를 목적으로 중합 억제제인 α -pinene을 0.005ml/min 공급하였다. TFE column의 탑상 압력이 15 kg/cm² 이상이 되면, 냉동기를 가동하고 1-2 l/min의 유량으로 TFE column의 탑상 vent를 시키면서 증류탑을 운전하였다.

결과 및 토론

과열스팀 존재하에서 R22의 열분해 반응은 주 생성물인 TFE를 비롯하여 많은 부생성물이 발생하였고, 이러한 부생물의 종류와 양은 반응조건에 따라 차이가 있었으며 특히 반응온도에 따라 커다란 영향을 받고 있음을 확인할 수 있었다. GC/MS분석결과 1050°C에서는 50여 종류의 반응생성물이 얻어졌으며 반응온도가 880°C로 낮아짐에 따라 반응생성물의 수는 20여종으로 줄어들었다. 반응생성물중의 HCl을 흡수탑에서 제거한 다음 유기 생성물을 GC로 분석하였으며, R22의 공급량과 반응한 양의 차이로부터 전환율을 계산하였다. Table 1은 반응온도, 접촉시간 그리고 steam/R22 몰비에 따른 R22 열분해 실험결과를 나타내었다. R22의 열분해 반응은 흡열반응이며, 반응에 의해 몰수가 증가하는 반응으로 열역학적으로 온도가 증가하면 평형전환율은 증가하고, 일정온도에서 반응물의 농도가 증가하면 평형전환율은 감소한다. 따라서 반응물에 스팀의 양을 증가시키면 반응의 전환율은 증가할 것으로 예측된다. 최적 반응조건에서 주 생성물인 TFE 이외에 10여종의 부산물이 얻어졌고, R22의 전환율은 70%였으며, TFE의 선택도는 90% 이상이 얻어졌

다 [6].

반응후 얻어진 많은 생성물로부터 TFE를 분리 정제하기 위하여 비점차를 이용한 증류법을 사용하였으며, 고순도의 TFE를 정제하기 위해 5단으로 구성된 증류탑을 설계하여 설치하였다. TFE를 정제하기 위해 설계한 증류탑의 직경과 각 단의 높이는 각각 2 inch 와 1m로 탑상부에는 cooler, 그리고 탑하부에는 reboiler로 구성하였다. 반응생성물 중에는 TFE와 비슷한 물성의 low boiler와 다양한 비점 분포를 갖는 high boiler등의 부산물이 생성된다. 열분해 반응 후 이들 생성물로부터 고순도의 TFE를 분리정제하는 것은 반응단계 못지않게 매우 중요하다. 특히 고분자 중합용 TFE는 미량의 불순물이 중합반응 및 최종 생성물의 물성에 크게 영향을 미칠 수 있으므로, 불순물의 함량은 1ppm이하의 고순도로 정제되어야 한다. R22의 열분해 반응으로부터 생성된 TFE보다 비점이 낮은 light한 gas는 반응중에 TFE증류탑의 탑상 vent를 행하여 분리하였다. TFE column의 탑상과 reboiler 그리고 증류탑의 각각 단사이의 기상 시료 채취부에서 시료를 sampling하여 GC분석을 수행하였으며, 증류탑의 #5 port에서 TFE의 순도가 98% 이상이 될 때까지 탑상으로 서서히 vent시켜 crude TFE tank에 압송하였다. 증류탑의 #5 port에서 TFE의 순도가 98%이상이 되면, 생성물을 TFE 증류탑 내에서 24시간 이상 동안 전환류시켜, TFE 일부를 포함한 비점이 낮은 low boiler 불화물등은 탑정으로 분리하고 TFE 및 higher boiler (CF_2CFH , CHF_2CF_3 , CF_2CFCF_3 , $CHClF_2$, CF_2CFCl , C_4F_8)등은 탑저로 분리하였다. 증류탑 #5 port에서의 순도가 99.99% 이상이 되면 미리 진공처리된 TFE cylinder에 500g/h의 질량속도로 TFE를 저장하였다. TFE를 이송하는 도중에는 수시로 증류탑의 #3, #4, #5 port에서 시료를 분석하여 증류탑의 #3 port에서 higher boiler 물질이 나타나기 시작하면 TFE의 질량속도를 250g/h으로 감소시키고, 증류탑의 #4 port에서 higher boiler 물질이 나타나기 시작하면 TFE의 이송을 중단하였다. GC와 GC/MS의 분석결과 정제된 TFE의 순도는 99.95%였으며, 중합 억제제는 존재하지 않음을 확인하였다. Table 2는 증류탑에서 TFE정제실험을 수행하기 전후의 분석결과를 나타내었다. 정제 전 TFE의 순도는 75.55%였으나, 증류탑에서 전환류시킨후 순도 99.95%정도의 TFE를 정제할 수 있었다. 최적 정제조건에서 증류탑의 온도는 $-17.8\sim-17.4^{\circ}C$ 였으며, 압력은 $9.4\sim9.5kg/cm^2$ 였다.

참고문헌

1. E. I. Dupont, *British Patent*, 917, 093.
2. Shingue H. and Hisazumi M., Tetrafluoroethylene, *British Patent*, 1, 041, 738.
3. Horace R. D. and Stanley C. H. K., "Dehalogenation of organic compound in the presence of a detergent", *U.S. Patent*, 3, 774, 629.
4. Mark, W. F., Tetrafluoroethylene, *U.S. Patent*, 2, 709, 182.
5. Edgar A. B., Tetrafluoroethylene, *U.S. Patent*, 3, 096, 379.
6. Dong Ju Moon, Jung Jo Jung, Jong Woo Ryu, Sang Deuk Lee and Byoung Sung Ahn, "Preparation methods of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene" in application to *Korea Patent and U.S. Patent* (2002).

Table 1. Results for R22 pyrolysis.

Reaction conditions			Conversion (%)	Selectivity(%)				
R22 (kg/h)	Steam (kg/h)	Temp T ₄ (°C)		R23	TFE	HFP	TrFE	RC318
3.823	6	738.5	70.47	0.272	98.76	0.091	0.136	
3.823	7	756.6	81.84	0.125	98.18	1.17	0.208	
3.823	6	728.0	66.63	0.087	97.29	1.897		
4.893	7	730.2	59.76	-	99.16	0.675		

Table 2. Purification results for products of R22 pyrolysis.

	Press. kg/cm ²	Temp. T ₅ (°C)	Selectivity (%)*						
			R23	TFE	R22	R125	HFP	TrFE	RC318
정제전 A가스			0.296	53.69	45.40		0.033	0.074	0.1
정제후	10.5	-14.8	0.483	99.52	-	-	-	-	-
	12.9	-8	0.52	99.48	-	-	-	-	-
정제전 B가스			0.172	67.72	31.05	-	-	-	-
정제후	14.3	-5	0.302	99.70	-	-	-	-	-
정제전 C가스			0.087	48.681	50.37	0.248	0.63	-	-
정제후	14.5	-4.5	0.495	99.50	-	-	-	-	-
정제전 D가스			0.108	52.69	37.29	0.192	7.963	0.187	0.561
정제후	11.0	-13	0.3	99.70					
	11.2	-12.6	0.12	99.88					

* Selectivity before and after the purification.