

국내의 CFC 대체냉매물질 개발현황

The Status of Development of CFC Alternatives Refrigerants

이 윤 우
Y. W. Lee
한국과학기술연구원



- 1958년생
- HFC-1520 제조공정개발
- HFC-32 제조공정개발
- 제3세대 CFC 대체물질개발

이 윤 용
Y. Y. Lee
CFC대체기술센터



- 1937년생
- CFC 대체물질 제조공정개발 연구
- CFC 회수 장치 개발
- 제3세대 CFC 대체 물질 개발

1. 머리말

인류의 문명과 산업의 발전에 따라서 대기중에 대량으로 방출되는 화합물질에 의해 환경문제가 심각하게 국제사회에 영향을 미치고 있는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. CFC가 오존층을 파괴한다는 과학적인 연구¹⁾와 조사결과가 계속 발표되면서 한 국가 또는 국지적인 논의 및 규제만으로는 전세계적인 지구환경문제를 근본적으로 해결할 수 없다는 인식을 하게 되었다. 따라서 인류의 건강과 환경을 보호하기 위해 오존층에 나쁜 영향을 미치는 활동을 규제하기 위하여 비엔나조약(Vienna Convention)이 1985년 3월 채택되었으며, 1987년 3월에 오존층을 파괴하는 것으로 알려진 CFC를 포함한 특정물질의 생산과 사용을 강제적으로 규제하는 인류 최초의 환경보호시금석인 몬트리올의정서(Mo-

ntreal Protocol)를 채택하였다²⁾.

몬트리올의정서는 환경을 보호하기 위하여 짧은 기간 동안에 기존의 산업을 전폐시키는 강력한 인류의 의지를 표현하고 있다. 또한 계속되는 가입국회의에서 규제일정과 내용이 점차로 강화되고 비가입국에 대한 무역규제등이 채택되었으며, 기술적으로 앞서가는 선진국에서는 환경보호를 앞세운 기술패권주의사상이 팽배해져 가고 있는 실정이다. 따라서 각국에서는 자기나라의 CFC관련산업의 기술적 우위를 계속 유지하면서 의정서 일정을 준수하기 위하여 이미 1987년부터 CFC의 생산과 사용을 적극적으로 규제하여 왔다. 대체물질도 세계시장을 선점하기 위하여 경쟁적으로 연구개발을 하여 왔으며 상용공장을 건설하여 가동중에 있다.

우리나라의 CFC물질의 제조분야에서는 독자적으로 기술을 개발하여 상당한 수준을 보유하

여 선진국과 경쟁을 하는 단계에 진입하였다고 볼 수 있다. 특히 개발도상국으로는 유일하게 CFC의 생산기술을 독자적으로 개발하여 보유하고 있으며 이는 거의 선진국의 기술에 의존하여 온 국내의 화학공업의 귀감이 되는 사례였다. 최근 선진국에서 우리나라에 신기술의 이전을 기피하고 있기 때문에 대체물질들을 자체 개발하지 않을 경우에는 특정물질의 생산중단으로 인해 이들 공장이 폐쇄될 위기에 처해 있으며 특정 CFC사용 상품의 제한적 생산이 불가피하거나 값 비싼(기존 CFC의 3-7배) 수입대체물질을 사용하여 제품의 원가상승으로 인한 국제경쟁력 상실 및 또 다시 CFC관련산업의 선진국으로의 기술종속되는 결과를 초래할 것이다.

여기서는 냉매를 중심으로 대체물질의 탐색, 합성경로, 공정개발, 생산계획 등 대체물질개발에 관한 전반적인 국내의 최신동향을 해설하고자 한다.

2. 대체물질의 탐색

현재 사용되고 있는 규제 대상의 CFC냉매들을 대체하기 위한 새로운 대체물질은 CFC냉매가 가지고 있는 냉매로서의 우수한 특성을 가짐과 동시에 환경에 영향을 최소화시킬 수 있는 것이라야 한다(표 1).

2.1 기존대체물질

규제 CFC 화합물 대신에 이미 개발되어 상품화 되어 있는 화합물의 사용이 검토되고 있다. 냉매로서는 HCFC-22, HCFC-22/HCFC-142b, DME/CFC-12, CFC-500와 같은 혼합물 및 암모니아 등이 검토되고 있다.

기존물질 중에서 가장 많이 대체물질로 이용되고 있는 것으로는 HCFC-22가 있으며 현재 가정용에어콘, 히트펌프, 전차등의 대형차의 냉난방에 쓰이고 있다. HCFC-22는 몬트리올의정서의 경과물질(Transient substances)로 규정되어 있으며, ODP는 0.05, Halocarbon의 GWP는 0.07로 작은 편이다. 주로 CFC-12의 대체물질로

표 1 대체냉매의 선정기준³⁾

- | |
|--------------------------------|
| (1) 환경을 파괴하지 않아야 함 |
| - 낮은 오존파괴지수(가능하면 염소나 브롬이 없는 것) |
| - 낮은 지구온난화지수(낮은 대기수명을 갖는 것) |
| (2) 높은 안전성 |
| - 독성, 자극성이 없음 |
| - 불연성 |
| (3) 열적, 화학적 안정성 |
| - 사용 온도에서 분해되지 않고 안정함 |
| (4) 우수한 열역학적 물성 |
| - 증발 잠열이 큼 |
| - 임계온도가 높고 어는점이 낮음 |
| - 저온에서도 대기압 이상의 압력에서 기화 가능 |
| - 상온에서도 비교적 낮은 압력에서 액화 |
| - 낮은 증기열용량 |
| (5) 우수한 전달 물성 |
| - 우수한 전기 절연성 |
| - 높은 열 전도도 |
| - 점도가 낮음 |
| (6) 기타 |
| - 부식성이 없음 |
| - 가격이 싸야함 |
| - 윤활유를 분해하지 않고 서로 용해함 |
| - Leak 발생시 쉽게 검지 |

고려되고 있으나 CFC-12에 비교해서 수지에의 투과성이 약 5배 정도 크고, 비점이 낮으며, 작동압력이 크기 때문에 누출속도가 클것으로 예상된다. 또한 임계온도가 낮아서 일반 자동차의 냉매로 사용되기는 어려우리라 보나 일부 대형 차량에는 사용이 가능하다. HCFC-22는 CFC-12에 비하여 비점이 약 10°C 낮아서 냉동능력이 크기 때문에 장치가 작아질 수 있지만, 누수가 크기 때문에 고분자재료등을 선택할 경우에는

표 2 기존대체냉매물질

냉 매	화학식	비점(°C)	연소범위	ODP	GWP	독성, UL Gr
HCFC-22	CHClF ₂	-40.8	불 연	0.05	0.34	5A
HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	-25.0	4.7~16.8	0	0.03	6
HCFC-142b	CH ₃ CClF ₂	-9.7	7.8~16.8	0.06	0.36	5A
R-500	12/152a	-33.5	불 연	(0.7)	-	5A
R-502	22/115	-45.6	불 연	(0.3)	-	5A

ODP : Relative Value of Ozone Depletion Potential based on CFC-11

GWP : Relative Value of Global Warming Potential based on CFC-11

주의가 필요하다. 또한 가정용 냉장고등은 완전밀폐상태에서 작동하기 때문에 기체의 누출이 적어서 HCFC-22/HCFC-142b(비공비혼합물)등의 기존대체물질의 혼합물을 사용하는 것을 검토하고 있다. HCFC-22/HCFC-142b는 CFC-12의 포화증기압에 가까운 조성을 선택할 수 있고 냉동성능도 비슷한 것으로 알려져 있다. HCFC-142b가 68wt% 이하에서 불연성의 혼합물을 얻을 수 있다. 한편 HCFC-22/HFC-152a(비공비혼합물)은 CFC-12와 같은 증기압을 갖는 범위에서는 가연성이지만 HCFC-22보다 저압의 사이클을 얻고자 할 경우에 선택할 수 있다. HFC-152a가 37wt% 이하에서 불연성의 혼합물을 얻을 수 있다. 이밖에 R-500(CFC-12/HFC-152a)을 사용하면 CFC-12보다 냉동성능을 10% 정도 향상시키면서 CFC-12의 양을 26.2% 줄일 수 있어 경과대체물로 고려되고 있으며, R-502(HCFC-22/CFC-115)는 HCFC-22보다도 냉동성능이 뛰어나고 압축기의 배출온도를 20°C 가량 낮출 수 있지만 기름과의 사용성이 적은 단점이 있다.

표 2에는 CFC대체물질로 주목받고 있는 기존대체냉매와 대표적인 물성을 나타내었다.

2.2 CFC 대체냉매개발

Montreal Protocol이 발효되기 이전부터 이미 미국의 Du Pont사, 영국의 ICI를 비롯한 유력 화학회사들은 막대한 개발비를 들여 대체물질 개발을 서둘러 왔다. 미국의 Du Pont사는 1990년까지 투자한 2억4천만불의 연구개발비 외에 앞으로 10년간 대체물질개발과 상업화를 위하여

10억불을 계상하고 있으며, 영국의 ICI사는 대체물질개발에 약 1억4천만불을 연구개발비로 지출한 것으로 보고되어 있고, 일본에서는 회사의 독자적인 연구개발의 결과로서 이미 100여건에 달하는 대체물질관련 특허가 출원된 한편, 통산성에서는 보다 이상적인 대체물질개발을 위한 제3세대 CFC 연구를 지원하고 있는 실정이다.

규제되는 CFC냉매를 대체할 새로운 화합물은 궁극적으로는 기존의 CFC냉매의 장점을 고루 갖추면서 동시에 환경을 파괴하지 않는 물질이어야 한다. 그러나 현재 이러한 이상적인 화합물의 제조기술은 개발되지 않은 상태이고 가까운 장래에 개발되리라는 전망도 없다. 우선적으로 쉽게 접근할 수 있는 해결방법이 현재 사용하고 있는 CFC를 간단히 변경시켜 CFC와 유사한 성질을 가지면서 환경에 영향을 줄이는 것으로 두가지의 대체물질그룹이 있다. 첫번째는 CFC에 최소한 하나 이상의 수소원자를 치환하여 갖고 있는 물질들로 성층권의 오존파괴 능력은 CFC-11과 같이 완전히 할로겐화된 CFC보다 훨씬 낮아진다. 그 이유는 C-H결합이 대기권중에 투과되는 자외선에 의해 쉽게 분해되어 대기중에 방출된 물질이 성층권에 도달하기 전에 비에 의해 흡수되어 다시 지표로 내려오기 때문이다. 이러한 종류의 화합물을 HCFC(Hydro Chloro Fluoro Carbon)라고 부른다. 또한가지는 화합물자체에 염소나 브롬이 포함되어 있지 않는 물질이라면 대기중의 수명이 길어서 오존층에 도달할 지라도 오존층을 파괴하지 않게 된다. 이러한 종류의 화합물은 HFC(Hydro

Fluoro Carbon)라고 부른다. 따라서 이상적인 대체물질이 개발되기 까지는 주로 이 HCFC와 HFC가 당분간 CFC대체물질로 사용될 것으로 보고 있다. 그러나 이들 중 HCFC는 규제 CFC에 비해서 비록 작은 양이라고는 하지만 염소를 함유하고 있으므로 이의 사용에 대해서도 몬트리올의정서에 경과물질로 규정되어 있으며 20

00~2010년 사이에 이를 전폐하자는 국제적인 조정과 규제가 있을 것으로 예상되고 있다.

그림 1, 2, 3에는 메탄계, 에탄계, 프로판계의 CFC, HCFC, HFC, FC등의 코드번호와 독성, 연소성 그리고 환경에의 안정성 분포를 삼각도 표에 나타낸 것이다. 먼저 연소성의 경향을 살펴보면 메탄계와 에탄계의 화합물들은 분자중에 수소원자의 수가 할로젠원자수와 같거나 또는 많은 경우에 연소하는 경향을 가지고 있으며 프로판계에서는 수소원자가 4개 이상인 분자가, 부탄계에서는 5개 이상의 수소원자를 갖고 있는 화합물이 연소성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 독성의 경향은 메탄계에서는 염소의 수가 많은 좌하 방향으로 독성이 강하고 에탄계에서는 HFC-161(CH₃-CH₂F)와 HCFC-133a(CH₃-CH₂Cl)을 제외하고는 메탄계와 같은 경향을 갖는다. 최근 PAFT의 중간보고서에서는 HFC-134a는 독성이 상당히 적은 것으로 발표되었으나 HCFC-123은 숫쥐의 말년에 고환에 악성종양이 나타났다고 보고되어 선진국의 선발 제조업자와 이용업체들이 이의 생산과 사용을 검토를 하며 최종결과를 기다리고 있는 중이다. 표 3은 CFC대체냉매로서 주목을 받고 있는 화합물과 대표적인 물성을 표시한 것이다.

Selection for CFC Alternatives
(Methane Series)

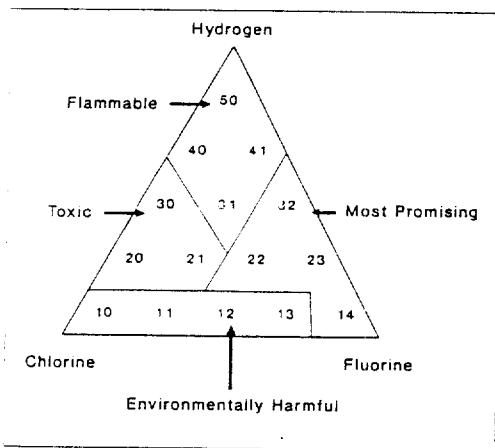


그림 1 메탄계의 CFC대체물질 선정기준

Selection for CFC Alternatives
(Ethane Series)

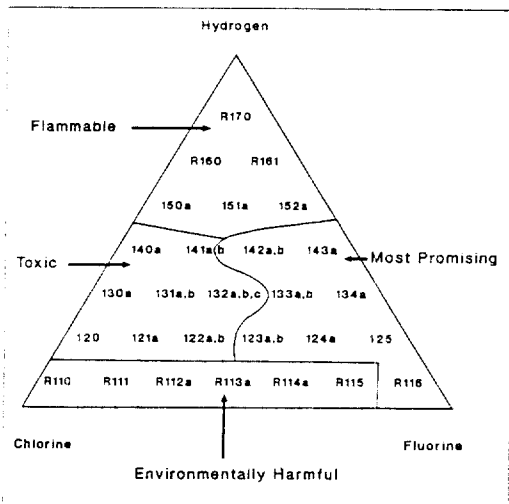


그림 2 에탄계의 CFC대체물질 선정기준

Selection for CFC Alternatives
(Propane Series)

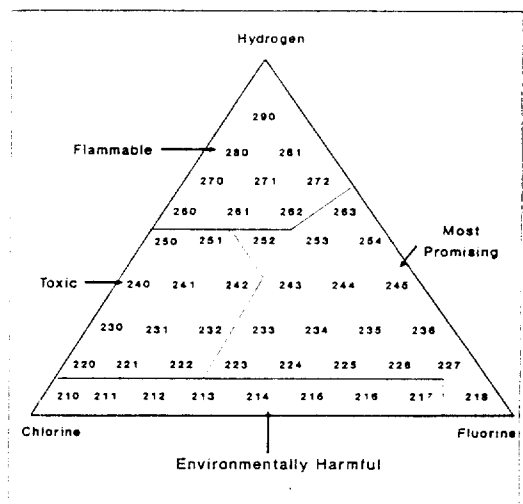


그림 3 프로판계의 CFC대체물질 선정기준

표 3 신규대체냉매물질

냉 매	화학식	비점(°C)	연소범위	ODP	GWP	독 성
HFC-32	CH ₂ F ₂	-51.8	가 연	0	0.09	연구중
HCFC-123	CF ₃ CHCl ₂	27.5	불 연	0.02	0.02	연구중
HCFC-124	CF ₃ CHClF	-12.0	불 연	0.02	0.1	연구중
HFC-134a	CF ₃ CH ₂ F	-26.3	불 연	0	0.26	연구중
HCFC-141b	CCl ₂ FCH ₃	32.0	불 연	0.1	0.09	연구중

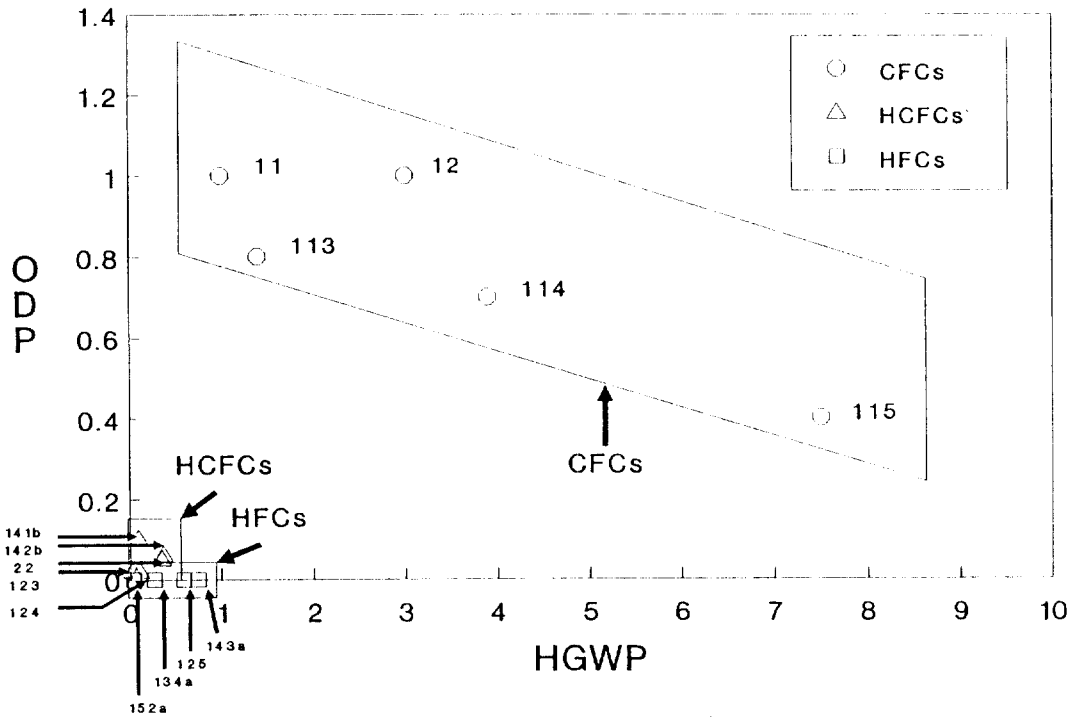


그림 4 CFC와 대체물질들의 ODP와 GWP

이상과 같은 대체물질들의 ODP와 GWP의 관계를 그림4에 도시하였다.

2.3 PAFT와 AFEAS

대체물질을 상업적으로 생산하려면 대체물질의 독성, 안전성, 유전독성 및 환경안전성 등에 관한 검사가 필요하다. 이를 위하여 대체물질 개발 회사들은 대체물질 검사기구(PAFT : Program for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing)와 환경영향조사(AFEAS : Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability

Study)를 공동으로 구성하여 대체물질의 조기 상업화를 위한 노력을 하고 있다.

표 4과 표 5에는 PAFT와 AFEAS에서 검사중인 대체물질을 표시하였다.

3. CFC대체물질의 합성경로

문헌에 보고된 CFC대체물질의 합성방법은 기존의 CFC제조방법과 같이 액상반응법과 기상반응법으로 나눌 수 있다. 액상반응법은 주로 5가의 Sb계통의 촉매에 의해 진행되는데 tar 생

표 4 대체물질의 독성시험검사 : 급성, 유전성, 환경폭로성, 발육성, 만성독성

단 계	검 사 물 질	기 간	대체 CFC	참 여 회 사 수
PAFT-I	HCFC-123 HFC-134a	1988~1992	CFC - 11 CFC - 12	14
PAFT-II	HCFC-141b	1988~1993	CFC - 11	10
PAFT-III	HCFC-124 HFC-125	1989~1994 / 5	CFC - 114 CFC - 115	6
PAFT-IV	HCFC-225ca/225cb	1990~1994 / 5	CFC - 113	6
PAFT-V	HFC-32	1992~1997 / 8	HCFC - 22	8

* PAFT : Program for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing

FAFT I 참여회사 : Akzo Chemicals(Netherlands), Allied-Signal Inc.(U.S.A.), Asahi Glass Co., Ltd(Japan), Atochem(France), Central Glass Ltd.(Japan), Daikin Industries, Ltd.(Japan), E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc.(U.S.A.), Hoechst AG(Germany), ICI Chemicals & Polymer Ltd.(U.K.), Kali-Chemie AG(Germany), Montefluos SpA(Italy), Rhone-Poulenc Chemicals/ISC Division(U.K.), Showa-Denko(Japan), Solvay & CIE(Belgium), Ulsan Chemicals Ltd(Korea)

표 5 대체물질의 환경영향조사 : 검사물질의 대기중의 분해메카니즘, 검사물질 및 그 의 분해생성물의 환경영향

검 사 물 질	기 간	참 여 회 사 수
HCFC-22 HFC-125	1988~1992	12
HCFC-123 HFC-134a		
HCFC-124 HFC-143a		
HCFC-141b HFC-152a		
HCFC-142b HCFC-225ca/cb		

* AFEAS : Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study

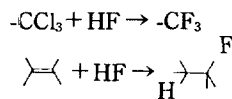
참여회사 : Akzo Chemicals(Netherlands), Allied-Signal Inc.(U.S.A.), Asahi Glass Co., Ltd(Japan), Atochem(France), Atochem North America(Pennwalt, Racon, U.S.A.), Chemical Industries of Northern Greece, S.A.(Greece), Daikin Industries, Ltd.(Japan), E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc.(U.S.A.), Hoechst AG(Germany), ICI Chemicals & Polymer Ltd.(U.K.), Kali-Chemie AG(Germany), LaRoche Chemicals Inc.(U.S.A.), Montefluos SpA(Italy), Rhone-Poulenc Chemicals/ISC Division(U.K.)

성동 촉매의 비활성화 문제로 인해 점차 3가의 Cr계 촉매를 사용하는 기상반응법으로 바뀌어 가는 추세이다. 주요 에탄계 CFC대체물질의 원료는 다음의 염소화합물과 무수HF가 주로 사용된다.

원료 : 염소화합물

trichloroethylene	CHCl=CCl ₂
tetrachloroethylene	CCl ₂ =CCl ₂
1, 1, 1-trichloroethane	CH ₃ -CCl ₃
Acetylene	CH≡CH
Vinylchloride	CH ₂ =CHCl

반응은 Cl의 F 치환 반응과 이중결합구조에 HF의 부가반응으로 다음과 같이 표시된다.

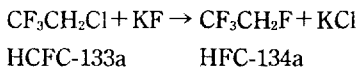


액상 반응의 경우, 대략 공정은 그림 5와 같다. 즉 반응공정후 HCl의 분리, 미반응물의 회수 및 생성물의 정제공정으로 이루어진다.

기상반응의 경우에는 보통 200~500°C, 상압~30기압 조건하에서 진행되며 주로 Cr³⁺, 또는 Al³⁺를 주로한 촉매가 사용되고 있다. 액상반응법에 비해 아직은 수율이 낮고 촉매의 수명이 짧은 것이 단점이다. 반응기에서 생성된 혼합물은 물세척을 통해 대부분의 염산을 회수하고 나머지는 NaOH 등의 alkali 용액으로 세척한다. 유기생성물과 불산혼합물은 냉각시켜 층분리에 의해 불산을 회수하고 회수된 불산은 반응기로 순환시킨다. 유기생성물은 silicagel, alumina, molecular sieve 등의 건조제를 사용하여 수분을

HF를 사용하여 약 30%의 전환율을 얻을 수 있다. 이 공정은 많은 양의 HF를 재순환하여야 하므로 경비가 추가된다. 이러한 조건에서 크롬촉매를 사용하면 HFC-134a에 대한 매우 높은 수율을 얻을 수 있다고 보고되어 있으나 촉매의 수명이 짧다는 단점을 가지고 있다. Daikin의 보고에 의하면 이 촉매를 약 40시간동안 사용하였을 경우 전환율이 약 15% 감소하는 것으로 나타났다. HCFC-133a를 산소와 함께 주입시키면 80시간 까지도 비활성화가 일어나지 않는다고 보고 되어 있으나 경제성이 있는지는 더 연구가 필요하다. 다른 문제점으로는 HCFC-133a가 HF를 쉽게 잃고 HCFC-1122가 되는 것이다. HCFC-1122는 독성이 강하여 HFC-134a로부터 반드시 제거하여야 한다. 한가지 방법으로는 Potassium Permanganate 수용액을 사용하여 제거하는 방법이다. HF가 계속 떨어져 나가면서 할로젠화 아세틸렌과 같은 Coke precursor가 나오기 때문에 HCFC-1122의 생성은 촉매의 활성 저하의 주요인자로 알려져 있다.

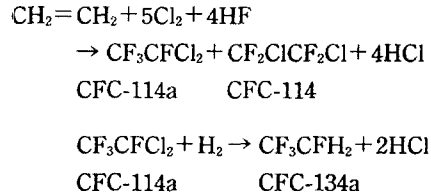
다른 방법⁷⁾을 사용하여 반응평형을 극복할 수도 있다. 아래 반응식과 같이 HCFC-133a를 약 300°C와 2000 psi 에서 Potassium Fluoride의 수용액과 반응시키면 염소를 불소로 치환하는 데 높은 수율(80%)과 전환율(95%)을 얻을 수 있다. 작은 양의 계면활성제와 HF를 첨가하여 반응을 촉진시킬 수 있지만 이러한 반응조건에서 부식이 심하여지므로 공정이 복잡해 지고 추가 경비가 들어간다.



3.1.2 CFC-114a 경로^{8, 9)}

CFC-114a와 CFC-114는 에틸렌이나 Perchloroethylene을 직접 Chlorofluorination시키는 방법으로 상용공장에서 제조되며 알루미늄촉매를 사용하는 반응에서 각각 75%, 25%의 비율로 얻어진다. 두번째 단계로는 CFC-114a중의 염소를 H₂와 치환반응시켜 HCFC-134a를 제조할 수 있다. 공정의 경제성은 첫번째단계에서 CFC-114

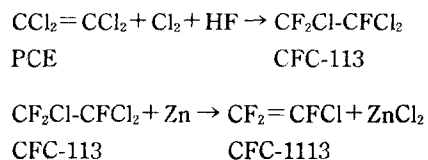
a의 수율을 높여서 향상시킬 수 있다. Palladium이 담지된 카본이나 알루미늄촉매상에서 CFC-114a가 Hydrodehalogenation되어 약 95% 이상의 수율로 HFC-134a가 생성되며, Montedison의 공정에 의하면 CFC-114a를 CFC-114혼합물로 부터 선택적으로 분리가 가능하기 때문에 상당히 경제적인 공정이 될 수 있다.



3.1.3 CFC-113 경로¹⁰⁻¹³⁾

CFC-113에서 CFC-1113, HFC-1123을 거쳐 HFC-134a를 제조할 수 있다. CFC-113에서 CFC-1113 제조방법은 다음과 같다. 이 공정은 앞서 언급한 여러 공정에 비해 긴 4단계를 거쳐야 하나 일본제조회사들이 많은 관심을 가지고 있다. 첫번째 단계인 CFC-113의 제조는 이미 상용화 되어 있다. 두번째단계는 금속 Zinc와 CFC-113가 반응하여 CFC-1113을 제조하는 것이며 ZnCl₂의 회수와 재순환이 요구되며, 다른 경로로는 약 490°C의 조건에서 Coconut Shell Carbon상에서 CFC-113을 Dehydrohalogenation시키는 것으로 95%의 높은 수율을 얻을 수 있다.

CFC-1113은 H₂와 반응하여 HCFC-1123 혹은 trifluoroethylene을 생성한다. Al 혹은 carbon에 VIII group의 금속을 촉매로 사용하면 높은 수율을 얻을 수 있다고 보고 되어 있다. 마지막 단계는 HFC-1123에 HF를 첨가시켜 HFC-134a를 얻는 것이다. 이 반응은 크롬촉매를 사용하는 기상반응이나 균질촉매를 사용하는 액상반응에서 매우 경제적인 조건에서 95% 이상의 높은 수율을 얻을 수 있다.



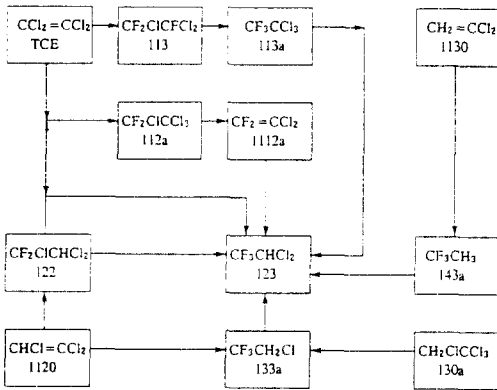
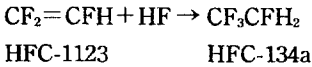
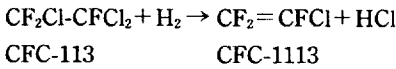


그림 7 Rotential Route to HCFC-123

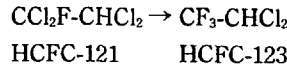
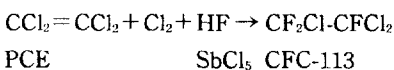


3.2 HCFC-123 제조방법

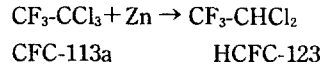
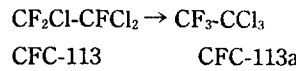
HFC-134a와 같이 HCFC-123(CF₃CHCl₂)의 합성경로는 다양하며 원료와 중간 생성물에 따라 여러 방법으로 제조될 수 있다. 그러나 HFC-134a와는 달리 Tetrachloroethylene을 원료로 하여 HCFC-123을 합성하는 방법도 가능하다. 주요 제조경로와 특징은 그림 7과 같다.

3.2.1 CFC-113 경로¹⁴⁾

안티몬촉매를 사용하여 액상으로 CFC-113를 제조하는 상용제조반응에서 소량의 HFC-123이 부산물로 생성되며 반응과정은 다음과 같다. 이 공정에서는 염소가 PCE의 이중결합에 첨가되고 뒤를이어 염소는 불소와 치환된다. 그러나 종종 HF분자가 이중결합에 부가되어 HCFC-121이 생성되며 계속해서 염소가 치환되어 HCFC-123을 얻는다. 지금까지는 HCFC-123의 생성을 억제하는 방향으로 연구가 진행되어 왔다.

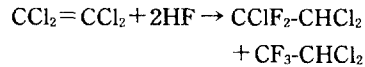


또한 CFC-113을 원료로하고 AlCl₃를 촉매로 하여 중간체인 CFC-113a를 이성화 반응에 의하여 합성하고, CFC-113a를 알코올과 같은 양자의 존재하에 Zinc금속과 약 75~85°C에서 반응시켜 HCFC-123를 제조하는 방법도 가능하며 약 90%의 수율을 얻을 수 있다. 이 공정도 Zinc의 회수와 재순환이 문제점으로 남아 있다.



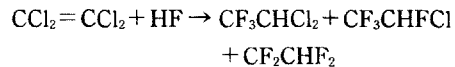
3.2.2 PCE의 액상불화반응¹⁵⁾

TaF₅와 NbF₅촉매가 액상에서 PCE의 이중결합에 HF를 첨가하는 유효한 촉매이며 이 반응은 전환율(97%)은 높으나 주로 HCFC-122(94%)가 생성된다. 약 150°C에서의 HCFC-123의 수율은 오직 약 3%밖에 되지 않으며 이의 수율을 높이는 연구가 필요하다.



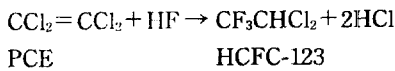
3.2.3 PCE 기상불화반응^{16, 17)}

기상반응에서는 여러가지의 크롬촉매가 사용되고 반응온도는 약 300~400°C이며, 액상반응과는 달리 불화반응이 잘 진행된다. 오히려 불화반응이 계속되어서 많은 양의 HCFC-124와 HCFC-125가 생성되기 때문에 HCFC-123의 수율은 단지 약 15~20% 정도에 지나지 않는다. HCFC-123에 대한 선택성이 높은 크롬촉매는 보고된 바가 없다.



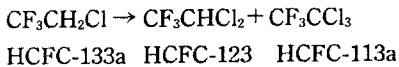
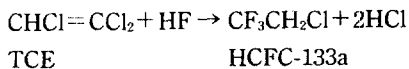
한편 부분적으로 불화된 알루미늄에 Cr, Co, Mn, Ni등의 금속이 촉매를 사용하여 약 220~290

℃에서 PCE를 HF와 반응시키면 높은 수율(92%)과 전환율(85%)을 얻을 수 있다. 알루미늄의 불화도가 70~80%일 때에 가장 우수한 결과를 보여주며, 500~700℃에서 수증기에 의해 재생이 가능하다 할지라도 너무 불화된 알루미늄 촉매는 쉽게 비활성화된다. 연속공정으로 담체를 일정한 수준으로 불화시키기는 쉽지 않으며 HF를 사용하는 공정에서 수증기를 사용하는 것은 매우 부식성이 강한 상태를 만드는 문제가 있다.



3.2.4 HCFC-133a의 염소화반응¹⁸⁾

상용화된 HCFC-113a를 중간체로 하여 이를 가열하면서 염소화반응시켜 HCFC-123을 얻을 수 있다. 그러나 온도가 상승하면 HCFC-123은 계속해서 염소화되어 HCFC-113a가 많이 생성된다. 광화학적인 염소화반응을 사용하면 선택적으로 HCFC-123을 얻을 수 있으며 예로서 자외선광과 당량보다 염소를 적게 사용하여 높은 수율을 얻을 수 있다. 광화학적인 염소화반응기의 Scale-up의 연구가 필요하다.



3.2.5 CFC-133a와 HCFC-133a의 conproportionation^{19, 20)}

산화크롬이나 카본촉매상에서 CFC-113a와 HCFC-133a를 반응시켜 HCFC-123을 합성할 수 있으며 이 반응은 346℃의 고온과 긴 접촉시간이 필요하다. 수율이 매우 낮기 때문에 합성반응의 최적화가 요구된다.

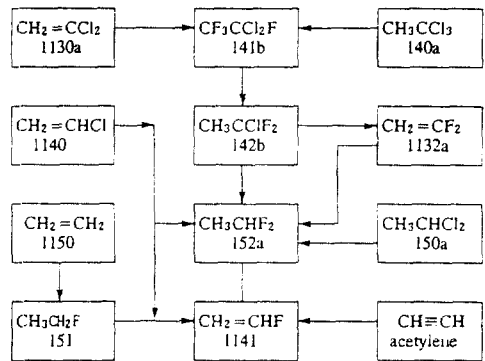
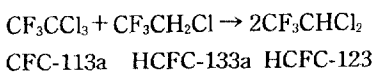


그림 8 Potential Route to HCFC-141b/142b and HFC-152a

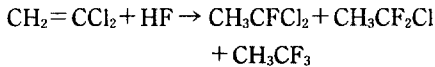
3.3 HCFC-141b, -142b 제조방법

HCFC-141b와 142b는 같은 반응에서 생성되며 동시에 HFC-143a가 상당량 생성된다. 기초원료는 vinylidenechloride(CH₂=CCl₂), methylchloroform(CH₃-CCl₃), ethylenefluoride(CH₃CHF₂) 등이다.

3.3.1 Vinylidene chloride를 원료로한 합성반응^{21~24)}

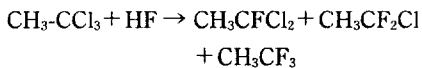
액상반응으로는 TaF₅, NbF₅를 촉매로 사용하여 25℃에서 약 3시간 반응 시키면 73%의 HCFC-141b가 얻어진다. BF₃, TiCl₄, AlCl₃, FeCl₃, SnCl₄ 등의 촉매를 사용하여 약 50~60℃에서 반응시키는 경우 약 50%의 HCFC-142b가 얻어진다. 다른 액상반응촉매로는 알코올과 물을 조촉매로 사용한 SnCl₄ 촉매가 있으며 200℃에서 1시간을 반응시키면 약 29%의 HCFC-141b와 약 34%의 HCFC-142b가 생성된다. 기상반응촉매로는 크롬촉매나 알루미늄이 사용되며 쉽게 불화반응이 진행되어 HCFC-143a가 많이 생성되는 것이 문제이다. 금속이 담지된 부분적으로 산화된 알루미늄촉매를 사용하면 약 70% 이상의 HCFC-143a이 생성되며, 크롬산화물촉매를 사용하는 경우에는 90% 이상의 HCFC-143a이 생성된다. 따라서 HCFC-141b에로의 선택적 반응에 대한 최적조건을 찾는 연구가 계속되어야

한다. 또한 반응생성물에 남아있는 Vinylidene chloride는 HCFC-141b와 비점이 거의 같기 때문에 일상적인 증류법에 의하여 분리하는 것이 불가능하다.



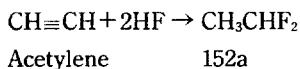
3.3.2 Methylchloroform을 원료로 한 합성반응^{25~29)}

액상반응촉매로서 SbCl_5 를 사용하는 경우는 약 15% HCFC-141b와 85% HCFC-142b가 생성되며, MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 등의 촉매를 사용하는 경우에는 11% HCFC-141b와 86% HCFC-142b가 얻어진다. 기상반응촉매에는 AlF_3 를 사용하는 경우에는 약 100°C 에서 80% HCFC-141b와 0.8% HCFC-142b가 생성되며, 수증기처리한 Cr_2O_3 촉매를 사용하면 100°C 에서 80% HCFC-141b, 15% HCFC-142b, 5% HFC-143a가 생성된다.



3.4 HFC-152a 제조방법

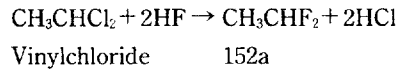
3.4.1 Acetylene을 원료로 한 합성반응³⁰⁾



기상반응촉매로는 Bi 또는 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, HgO , HgCl_2 또는 $\text{HgF}_2/\text{Activative Carbon}$, Zn-Hg Chromite , CrO_3 또는 Cr_2O_3 , AlF_3 , $\text{AlF}_3/\text{BiF}_3$ 등이 있으며 반응조건은 온도범위 $30\sim 400^\circ\text{C}$, 대기압이며 약 70~80%의 수율을 갖는다. 기액반응촉매로는 $\text{SnCl}_4/\text{Fluorosulfonic acid}$, $\text{BF}_3/\text{Liquid HF}$, $\text{KBF}_4/\text{FSO}_3\text{H}$, K_2ZrF_6 , KAsF_6 , $\text{K}_2\text{TiF}_6/\text{FSO}_3\text{H}$, $\text{SbCl}_4/\text{FSO}_3\text{H}$ 등이 있으며 대기압에 약 $20\sim 70^\circ\text{C}$ 하에서 진행되며 수율은 90% 이상, 선택성도 99% 이상으로 우수하다.

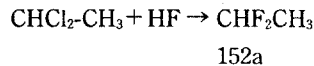
3.4.2 Vinylchloride를 원료로 한 합성반응³¹⁾

기상반응촉매로서 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , $\text{SbCl}_2\text{F}_3/\text{Activated Carbon}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Alumina}$, $\text{PdCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{VCl}_3/\text{Activated Carbon}$, Hexagonal- CrOOH , AlF_3 , CrF , NiF , Fe_2O_3 , CdO , $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$, $\text{SbF}_3/\gamma\text{-Alumina}$ 등이 보고되어 있으며 반응온도가 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 이며 수율과 전환율이 약 10~60% 정도이다. 액상반응촉매로는 H_2SO_4 와 SnCl_4 가 있으며 반응온도는 $0\sim 350^\circ\text{C}$ 이고 수율은 10~80%, 선택율은 90%까지 보고되어 있다.



3.4.3 1, 1 dichloroethane을 원료로 한 합성반응³²⁾

액상반응으로 촉매는 SbCl_5 , SbF_5 촉매가 사용되며 상압에 $-10\sim 15^\circ\text{C}$ 로서 80~85%의 수율을 갖는다.



4. 공정개발

앞서 기술한 합성에 관한 것은 대체물질제조 공정중에서 아주 중요한 부분이다. 그러나 전체공정으로 보면 이는 극히 일부분에 지나지 않는다. 합성반응은 전체공정중에서 반응기에서 일어나며 그외에 복잡한 단위공정이 앞뒤로 배치되어 있다. 예를 들면 원료저장시설, 전처리 시설, 여러개의 증류장치, 충전리기, 건조기, 저장탱크, 압축기, 펌프, 냉동기, 열교환기 등이 있다. 실험실적 합성반응으로 여러가지 경로중에서 경제성 검토등에 의해 몇몇의 적합한 반응이 선정되면 촉매의 수명등 특성을 평가하고 미세한 불순물의 영향, 그리고 자세한 엔지니어링과 경제성평가를 위하여 장치를 키워서 실험을 한다. 다음 단계는 상용공장의 설계를 위한

자료를 모으기 위하여 Pilot Plant를 건설하고 운전하는 일이다. 보통 이 단계에서 압력의 영향과 중간체의 재순환을 평가하게 되며 자주 예기치 못한 결과를 얻기 때문에 더 크고 복잡한 반응기가 필요하게 된다. 많은 중간체, 부산물, 반응원료등이 HF와 서로 공비를 이루게 된다. 새로운 대체물질에 관한 물리화학적 성질이 잘 알려지지 않았기 때문에 분리공정에 대한 모사를 정확하게 수행하기가 어렵다. 또한 어떠한 반응도 100% 선택성을 갖지 못하므로 아무리 작은 불순물이라도 정확히 물질수지를 정립하여야 한다. 그렇지 못할 경우에는 상당양의 불순물이 공정의 어느 부분에 축적이 되어서 심각한 문제를 야기시킬 수 있다. 촉매의 수명 또한 중요한 문제이다. 한 촉매로 수백시간을 사용한 후에 갑자기 수명이 다하는 경우는 없다. 만약에 필요하다면 재생시스템을 고려하고, 여러대의 반응기를 설치하여 활성화하는 동안에 임무를 교체할 수 있도록 하여야 한다. 대체물질제조공정에는 HF, HCl, Cl₂등과 같은 위험한 물질을 고온, 고압에서 취급하게 되기 때문에 부식문제는 안전과 경제성 측면에서 매우 중요하다. 각 단위장치에 대한 재질을 주의를 가지고 결정하여야 한다. 부산물이나 폐기물 등도 환경을 보호할 수 있는 방법으로 처리하여야 한다. 선진국에서 보통 대체물질을 개발하는 프로젝트의 기간은 약 7~10년이 소요된다.

5. CFC 대체물질 생산계획

각 회사의 생산계획 및 생산능력 등에 관한 정보는 자세히 알려져 있지 않지만, 대체물질 생산은 1990~1995년 사이에 실현 될것으로 예상되고, 이를 위하여 앞으로 2000년 까지 소요될 시설비용은 세계적으로 적어도 40억불은 될 것으로 추산되고 있다.

Du Pont, ICI, Hoechst, Atochem, Allied-Signal, Akzo, Montefluos, Showa Denko, Daikin, Ashai Glass사 등 유력한 CFC 제조회사들이 공장건설을 서두르고 있다. HFC-152a와 HCFC-142b는 상용공장이 있는 기존대체냉매이며, 가장 먼저 상업화가 되고 있는 CFC 대체냉매는 HFC-134a,

HCFC-141b 그리고 HCFC-123 이라고 할 수 있다. 현재 가장 유력한 대체물질로 알려진 HFC-134a의 세계적인 시장수요는 년 100,000톤으로 추산되고 이는 현재 사용중인 CFC-12의 40%를 대체할 수 있을 것으로 내다 보고 있다.

일반적으로 대체물질이 생산되면 그 가격은 기존 CFC보다 3~7정도 비싸게 될 것으로 예상하고 있다. 그러나 이러한 대체물질을 산업에 응용하기 위해서는 대체냉매물질의 물성과 특성이 기존 CFC와는 다른점이 많으므로 새로운 응용기술이 개발되어야 하며 이에 따라 새로운 공정을 개발하고 시설을 설치하여야 할 산업체의 부담이 커질것이다. 표 6에 각국의 CFC대체물질의 생산계획을 나타내었다. 한편 지금까지 사용하여 온 CFC냉매를 제1세대, 현재 개발되어 상업화되는 대체냉매를 제2세대 냉매라고 하며 제1세대냉매처럼 그 특성이나 성능이 우수하면서도 환경에 영향을 주지 않는 대체냉매를 3세대 냉매라고 한다. 선진국에서는 이미 제2세대 냉매의 상용화공장을 가동하고 있으며 계속 이 분야의 기술적 우위와 시장을 선점하기 위하여 제3세대 냉매개발에 경쟁적으로 연구에 들어갔다. 제3세대 대체물질로 유망한 화합물그룹으로는 다음과 같은 것들이 있다.

- Fluorinated Aromatics(b.p. 100~115°C)
- Fluorinated Ester(b.p. 50~60°C)
- Fluorinated Cyclics
- Fluorinated Polyethers
- 3C Halocarbons
- Mixtures

이러한 화합물 중에서 현재까지 선진국의 화학회사에서 발표한 제3세대 냉매로는

- Difluoro(fluoromethoxy)methane (C₂H₃F₃O)
- Hexafluorocyclopropane (C₃F₆; FC-C216)
- Oxybis(difluoro)methane (C₂H₂F₄O)
- Trifluoriodomethane (CF₃I)
- Dichloro(difluoromethoxy)methane (C₂HCl₂F₃O)
- HFC-32 (CH₂F₂)
- Bis(difluoromethyl) Ether (E-134)

등이 있다.

표 6 제조회사별 CFC대체물질 생산계획 및 생산규모

제조회사	대체물질	공장건설위치	공장규모(Mt/yr)	투자비용	년도
Du Pont	HFC - 134a	Corpus Christi, TX, USA	USA	\$ 30 million	1990
	HFC - 134a	Corpus Christi, TX, USA	Total 20,400	\$ 70 million	1993
	HFC - 134a	Dordrecht, Netherlands	World		1994
	HFC - 134a	Chiba, Japan	Total 34,000	Mitsui-Du Pont	1992
	HCFC - 124	Chiba, Japan			1992
	HCFC - 124	Corpus Christi, TX, USA	Total 23,000		1993
	HCFC - 123	Maitland, ONT, Canada	Commercial	\$ 20 million	1991
	HCFC - 141b				1993
	HCFC - 124	Deepwater, NJ, USA	Pilot		1991
	Dimethylether	Humberside, UK	15,000		1993
HFC - 32		Multi-ton Pilot		1992	
Allied Signal	HCFC - 141b	Geismar, LA, USA		\$ 50 million	1992
	HCFC - 141b	El Segundo CA, USA	9,000		1992
	HFC - 134a	Kashima, Japan	50 - 60		1990
	HFC - 134a	Buffalo, NY, USA	Multi-ton Pilot		1989
	HFC - 134a	Baton Rouge, LA, USA	9,000	\$ 40 million	1996
	HFC - 32	Buffalo, NY, USA	Semicommercial		1992
ICI	HFC - 134a	Runcorn, Cheshire, UK	Thousands	\$ 59 million	1991
	HFC - 134a	St. Gabriel, LA, USA	10,000	\$ 146 million	1993
	HFC - 134a	Mihara, Japan	5,000	\$ 127 million	1993
	HCFC - 141b	Runcorn, Cheshire, UK	Pilot		
	HCFC - 123	Widnes, Cheshire, UK	Pilot	\$ 7 million	
HFC - 32					
Elf Atochem	HFC - 134a	Pierre Benite, France	9,000		1992
	HFC - 134a	Calvert City, KY, USA	18,000	\$ 100 million	1995
	HCFC141b/142b	Pierre Benite, France	40,000	\$ 88 million	1992
	HCFC141b/142b	Calvert City, KY, USA	50,000	\$ 30 million	1991
	HFC - 32		Multi-ton Pilot		1993
Rhone-Poulenc	ISCEON 69S	Avonmouth, England	22/218/290	for R-502	1993
	HCFC - 22	Avonmouth, UK	8,000	\$ 5 million	1991
	HFC - 134a	Avonmouth, UK	Commercial		1993
Hoechst	HCFC - 134a	Frankfurt	10,000	for all CFCA	1992
	HCFC - 123			\$ 72 million	
	HCFC - 227				
Bayer	HFC - 356	Leverkusen, USA		for PU foam	
Solvay	HFC - 134a			Fluo und Deiv.	
Montefluos	HFC - 134a	Porto Marghera, Italy	Semicommercial	L 20,000M	1991
	HCFC - 123			L 60,000M	
Akzo	HCFC - 141b	Weert, Netherlands			
Daikin	HFC - 134a	Kashima, Japan	5,000	\$ 31 million	1991
	HCFC - 123				
	HCFC - 141b				
Showa Denko	HFC - 134a	Kawasaki, Japan	100 pilot		1990
Asahi Glass	HCFC - 225s	Kashima, Japan	50-60 pilot		1990
	HFC - 134a				
	HCFC - 123				

6. 우리나라의 대체냉매의 개발현황

한국과학기술연구원 CFC대체기술센터가 1990년 9월 26일 설립되었으며 CFC대체물질의 개발 및 이의 합리적인 이용기술의 개발을 통하여 관련산업에 기술을 지원하고 보급함으로써 오존층보호를 위한 몬트리올의정서를 준수하고 우리나라 산업의 지속적인 발전에 기여하는 것이 설립목적이다. 앞으로 CFC대체기술센터의 주요연구계획은 표 7에 나타내었다. 현재 냉매로서는 KIST CFC대체기술센터에서 HFC-152a, HCFC-123, HFC-134a 등의 대체물질 개발연구가 진행중에 있으며 1995년 말에 기본설계를 완성할 예정이다.

표 7 CFC대체기술센터의 주요연구계획

- CFC대체물질개발
 - HCFC-141b/142b 개발
 - HCFC-123/124, HFC-125 개발
 - HFC-134a 개발
 - HCFC-225ca/225cb 개발
 - HFC-152a 개발
 - HFC-32 개발
 - 제3세대 CFC 개발
 - Halon 대체물질 개발
- 회수 및 분해기술 개발
 - CFC 회수공정 및 설비 개발
 - CFC 분해설비 및 후처리기술 개발
- 대체물질 이용기술개발
 - 냉동·공조 기술 개발
 - 합성수지 발포기술 개발
 - 세정기술 개발
 - 분사추진 기술 개발
- 측정 및 특성평가
 - CFC대체물질 특성평가 방법 개발
 - 대체 혼합물 특성평가 방법 개발
 - CFC 농도측정 기술 개발

7. 결 론

물질문명의 발달로 위협을 받고 있는 지구의 생태계를 보호하기 위하여 각국의 산업과 무역을 제재하는 최초의 국제적인 환경협약인 몬트리올의정서는 산업의 발전에 앞서 지구환경을 보호하려는 강력한 인류의 의지를 표시하고 있다. CFC의 생산과 사용규제는 우리나라 전산업에 막대한 영향을 줄 것이며 이를 극복하고 지속적인 산업의 발전을 기하기 위해서는 CFC대체기술이 개발되어야 한다. 새로운 CFC대체기술은 지구환경을 보호하고 인류의 복지를 증진시키는 혁신적인 산업기술이어야 한다. 자국의 기술보호주의의 경향이 날로 높아지는 국제환경에 비추어 우리나라의 과학기술이 선진국에 진입하기 위해서는 CFC대체물질개발을 포함한 독자적인 CFC대체기술개발이 시급히 이루어져야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. Molina, M. J., and Rowland, F. S., Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes ; Chlorine Atom Catalyzed Destruction of Ozone, Nature, 249, 810-812, 1974.
2. Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer, Final Act, UNEP, 1987.
3. McLinden, M., and Didion, D., Quest for Alternatives, ASHRAE Journal, 32-42, Dec. 1987.
4. USP 2,230,925 (1941)
5. USP 3,003,003 (1961)
6. USP 3,755,477 (1973)
7. USP 4,311,863 (1982)
8. It 689,700 (1965)
9. GB 1,578,933 (1980)
10. JP 60-185,734 (1985)
11. USP 4,258,225 (1981)
12. DE 3,009,760 (1981)
13. GB 2,004,539 (1982)
14. JP 58-222,038 (1983)
15. USP 4,258,225 (1981)
16. USP 3,755,477 (1973)

17. GB 1,000,485 (1965)
18. USP 4,060,469 (1977)
19. USP 4,192,822 (1980)
20. USP 4,145,368 (1979)
21. USP 4,258,225 (1981)
22. EP 187,643 (1986)
23. Br 1,000,485 (1965)
24. USP 3,258,500 (1966)
25. JP 74-03,965 (1969)
26. JP 51-039,606 (1976)
27. USP 2,894,044 (1959)
28. USP 3,755,477 (1973)
29. USP 3,235,612 (1966)
30. USP 2,892,000 (1959)
31. GB 1,910,529 (1970)
32. JP 50-106,904 (1975)