논 · 문

# 활성탄상의 heptafluoropropane 합성에서 반응온도의 효과

# Effect of reaction temperature on synthesis of heptafluoropropane over activated carbon

김 재 덕*
Kim, Jae-Duck
이 윤 우*
Lee, Youn-Woo
임 종 성*
Lim, Jong Sung
이 경 환*
Lee, Kyong-Hwan
이 윤 용*
Lee, Youn-Yong

Abstract

The heptafluoropropane(HFC-227ea) synthesis by fluorination of hexafluoropropylene (HFP) over activated carbon has been studied. The reaction temperature was varied from 50℃ to 400℃ at a constant feed mole ratio and a residence time. The optimized reaction temperature was found to be about 200℃ at 2.5 HF/HFP mole ratio and 238 sec. residence time. From these reaction conditions, the yield of HFC-227ea was obtained above 99% and the deactivation of activated carbon was not appeared. Accordingly, the activated carbon showed good performance to obtain heptafluoropropane by fluorination of hexafluoropropylene.

국문요약

활성탄상에서 hexafluoropropylene(HFP)을 불화하여 heptafluoropropane(HFC-227ea)을 합성하는 연구를 하였다. 반응조건은 일정한 주입몰비(HF/HFP)와 정체시간에서 반응온도를 50℃부터 400℃까지 변화하여 실시하였다. 최적의 반응온도는 HF/HFP몰비 2.5와 정체시간 238초에서 200℃ 정도였다. 이 조건하에서 얻은 HFC-227ea수율은 99%이상이었으며 촉매의 비활성화는 나타나지 않았다. 따라서 활성탄이 HFC-227ea를 얻기 위해서는 우수한 성능을 가진 촉매이었다.

* 한국과학기술연구원 환경복원센터
Environment Remediation Research Center, Korea Institue of Science and Technology, Seoul 136-791 Korea

## 1. 서 론

할론 소화제는 인체에 미치는 독성이 적고 소화후에 잔사를 남기지 않으며 화재에 뛰어난 소화능력을 가지고 있어 건물, 항공기, 선박, 문화재 등 화재 보호용으로 많이 사용되고 있다. 할론 소화제에는 할론-1301, 할론-1211 그리고 할론-2402 등이 있으며 할론-1301은 총괄 소방용이고 할론-1211과 할론-2402는 휴대용 소형소화기용으로 구분된다.

전세계의 할론소화제의 수요는 1986년 기준으로 할론-1211이 13,000톤/년, 할론-1301이 12,000톤/년, 할론-2402가 4,000톤/년으로 총 29,000톤/년이고, 1972년 이후 매년 평균 20% 이상 생산량이 증가하였다. 우리나라의 할론소화제 수요는 1986년에 할론-1211이 42톤/년, 할론-1301이 281톤/년으로 총 323톤/년 사용되어 전세계수요의 1%정도를 차지하고 있다[1].

그러나 오존층파괴물질에 관한 몬트리올의정서에 의해 이미 선진국에서는 1994년부터 할론의 생산을 중단하였다. 따라서 기존의 할론을 대체할 수 있는 대체소화제가 개발되어야한다. 이를 위해 미국은 1980년대 중반부터 대학, NIST 등의 연구소, 공군, 기업등에서 대체 소화제의 개발 연구를 해왔고 1989년 1월에는 HARC (Halon Alternatives Research Corporation)[2] 라는 연구조합을 결성하여 대체소화물질의 소화성능, 독성, 오존파괴지수 등의 연구를 수행하여 오고 있다. 스웨덴은 정부지원으로 1988년부터 Halotron[3]이라는 할론대체물질 개발 프로그램을 진행중이고 영국은 ICI[4]에서, 일본은 공업기술원[5]에서 할론대체물질을 개발중이다.

대체 CFC물질 개발연구가 전세계에서 경쟁적으로 이루어져, 지금까지 몇가지 HFC계와 HCFC계의 대체물질이 개발되어 실용화 단계에 이르고 있다. 이들 중 HFC-227ea는 오존파괴지수(ODP)가 0이며 끓는점이 −16.4℃로 소화제로 적합하는 것으로 알려져 있다[1].

HFC-227ea를 합성은 식(1)에서 처럼 hexafluoropropylene(HFP)을 기상에서 촉매 존재하에 HF로 불화시키는 방법이 있다.

$$CF_3 - CF = CF_2 + HF \longrightarrow CF_3 - CHF - CF_3 \quad (1)$$

HFP HFC-227ea

이때에 사용되는 원료인 HFP는 공업적으로 에어콘의 냉매로 사용되고 있는 R-22($CHClF^2$)를 열분해하여 얻고 있다[1]. 합성반응은 기상 또는 액상으로 촉매존재하에 이루어지며 기상 촉매는 주로 활성탄[6]을 사용하고 액상에서는 Sb 계통의 촉매가 사용되는[7] 것으로 보고되고 있다.

본 연구는 HFC-227ea의 제조를 위해 촉매로 비표면적이 큰 활성탄의 사용가능성과 일정 주입몰비와 정체 시간에서 반응온도의 변화에 따른 생성물의 분포 변화로부터 최적의 반응 온도를 구하는데 있다.

## 2. 실 험

### 2.1 실험 장치

HFC-227ea의 합성을 위한 실험장치도는 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치는 HF와 Hexafluoropropylene(HFP)의 원료저장탱크, HF기화기, 반응기, 흡수장치 및 분석시스템으로 크게 나누어진다. HF원료저장탱크는 SUS 316으로 제작하였으며 압력계와 FEP관을 탱크옆에 연결하여 액위를 관찰할 수 있도록 하였다. HF기화기도 SUS 316으로 제작하였으며 부피는 약 500cc 정도이다. 이 기화기의 외부에는 jacket이 설치되어 있어 항온순환조에서 공급되는 유체에 의해 온도가 일정하게 유지된다. 기화기를 통과한 기체는 응축되지 않도록 열선에 의해 가열되면서 반응기로 보내진다. 반응기는 고온에서 HF와 같은 부식성 기체에 내식성이 있는 니켈로 제작하였으며 내경이 4 cm (1.5" Sch. No. 40)이고 길이가 120 cm이다. 본 연구에서 원료로 사용되는 HF는 수분을 잘 흡수하여 장치를 쉽게 부식시키는 성질을 갖고 있어 반응전후에 존재하는 수분을 제거하기 위하여 질소실린더와

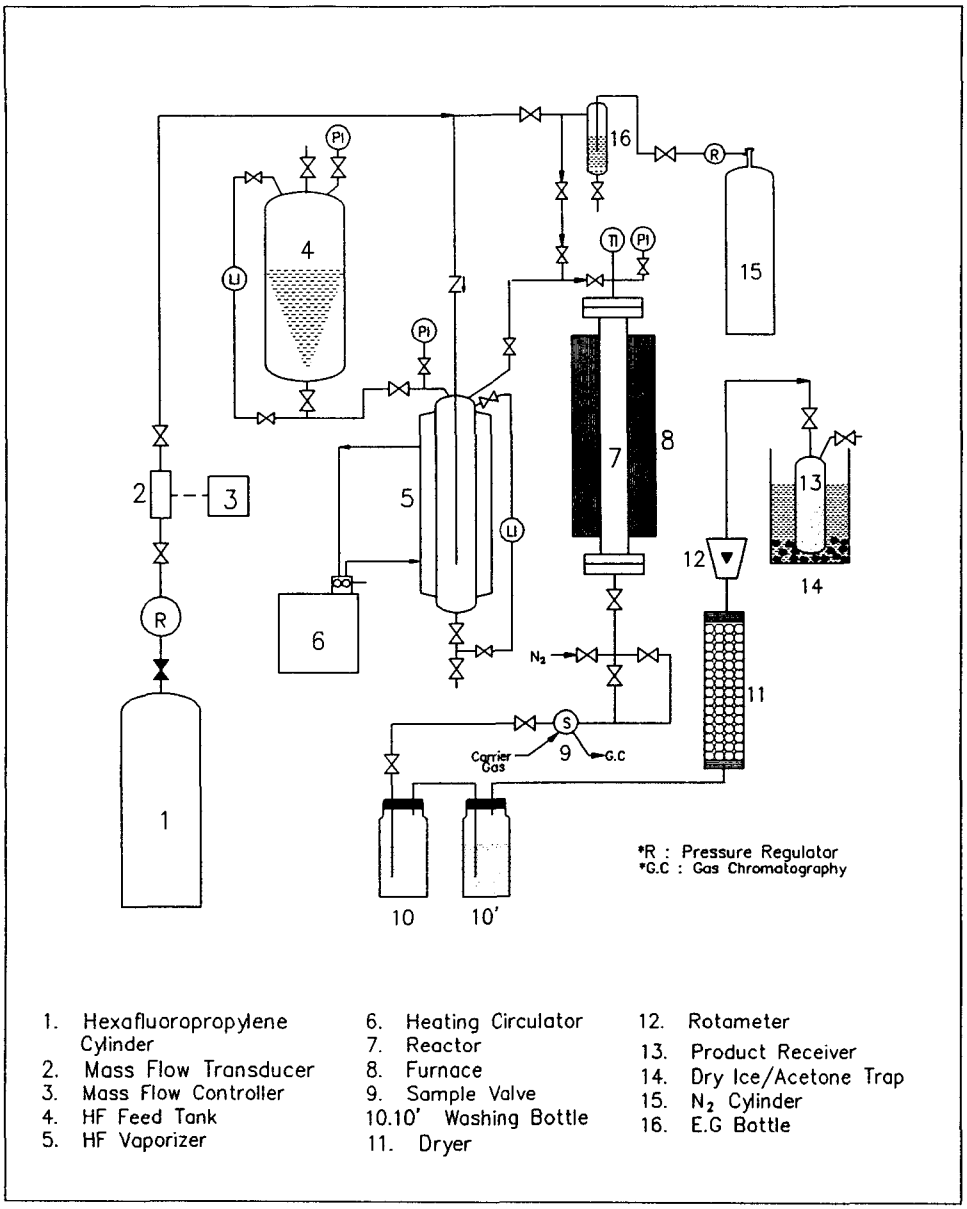


Fig. 1. HFC-227ea Synthesis Experimental Apparatus.

유량계를 설치하였다. 반응기에서 배출되는 기체중에는 미반응 HF, HFP와 반응생성물인 Heptafluoropropane ($CF_3$ $CHFCF_3$, HFC-227ea) 등으로 구성되어 있으며 이 중 HF를 제거하기 위하여 20%의 NaOH 수용액을 제조하여 washing bottle속에 담아 생성물이 통과할 때 HF가 중화되어 제거하였으며, 이 때 포화된 수분은 $CaCl_2$가 들어있는 수분 제거기에 의해 제거하였다. 수분 제거기에서 나온 기체는 gas chromatography로 분석하였다.

### 2.2 실험방법

반응전에 반응기에 질소기체를 충분히 흘려보내 장치내에 존재하는 수분을 제거하였다. 합성촉매인 활성탄은 정확하게 평량한 후 반응기내에 넣고 온도계는 촉매층 바로위에 위치하도록

설치하고 반응기를 밀폐시킨다. 반응기의 온도는 원하는 온도까지 가열하여 정상상태를 유지시켰고 동시에 연결 라인도 가열하였으며 기화기도 항온순환조에 의해 일정온도를 갖게 조절하였다. 모든 온도가 정상상태가 되면 기화기 및 반응기의 압력을 대기압으로 유지시킨다. 반응은 반응물질인 HFP가 일정유량으로 기화기에 도입되면서 시작된다. 생성물은 일정시간마다 시료를 채취하여 조성을 분석하였고 반응시간은 반응시간에 따른 반응생성물의 조성이 한 시간 이상 변하지 않을 때까지 운전한다. 반응이 끝나면 먼저 HFP의 공급을 중단하고 질소를 반응기 내에 통과시켜 HF가 역류되지 않도록 한다. 반응에 사용된 HF의 양을 알아보기 위해 액위를 측정하고 모든 가열기의 전원을 차단한다. 질소기체의 purge를 중단하고 모든 밸브를 잠근다.

### 2.3 분석방법

반응 생성물인 시료는 gas chromatography로 분석하였으며 이의 분석조건은 Table 1에 나타냈다.

Table 1. 생성물 분석을 위한 G. C.의 명칭과 조건.

| G. C. 명칭 | G. C. 조 건 |
|---|---|
| 모델명 | Hewlett Packard GC 5890 SeriesII |
| 검출기 | Flame Ionization Detecter |
| 주입부 온도 | 200℃ |
| 검출부 온도 | 200℃ |
| 오븐 온도 | 130℃ |
| 동반기체 유속 | $N_2$ 24cc /min, $H_2$ 30cc /min, Air 350cc /min |
| 컬럼 충진물 | PORAPAC Q, 1 /8"×4m |

## 3. 결과 및 고찰

반응원료인 HF와 HFP의 몰비는 반응기에 주입되기전 단계인 기화기의 온도와 압력에 의해 결정된다. 이들 조건으로부터 구한 각 성분의 증기압을 Raoult's Law에 적용하여 계산된 몰비를 Fig. 2에 나타내었다. 기화기의 압력이 2기압인 경우는 기화기의 온도 범위가 0℃에서 20℃사이에서 온도가 증가함에 따라 주입물질인 HF/HFP 몰비가 선형으로 증가하지만 기화기의 압력이 1 기압인 경우는 2 기압인 경우보다 같은 기화기 온도에서 HF/HFP 몰비가 월등히 컸고 기화기의 온도가 증가함에 따라 주입되는 HF/HFP 몰비의 변화가 지수형태로 증가함을 보이고 있다.

합성실험에 사용한 촉매는 Norit사에서 제조한 활성탄으로 모델명이 SorboNorit B4이고 이의 물리적인 특성은 Table 2에 나타냈다.

활성탄의 비표면적은 1171 $m^2/g$으로 지지체로 많이 사용되는 알루미나의 200-400 $m^2/g$과 제올라이트 300-600 $m^2/g$보다 월등히 컸고 세공 용적 또한 컸으며 대부분이 미세공 구조로 이루어져 있다.

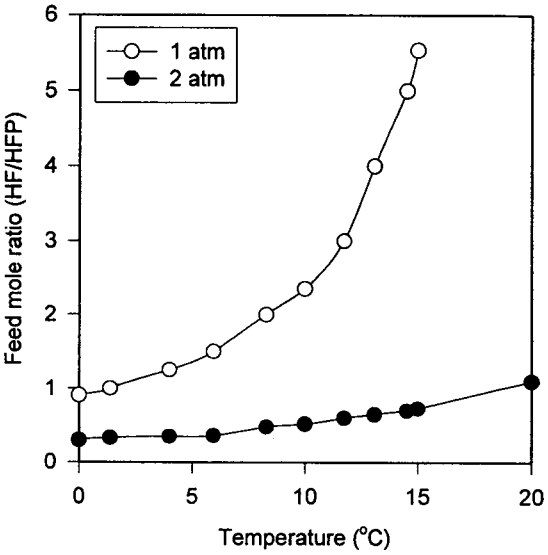


Fig. 2. Feed mole ratio of HF to hexafluoropropylene as a function of vaporizer temperature.

Table 2. 활성탄의 물리적인 특성.

| 항 목 | 특 성 값 |
|---|---|
| BET surface area | 1171 $m^2/g$ |
| Micropore area | 1075 $m^2/g$ |
| Total pore volume | 0.539 cc /g |
| Density | 390-470 g /L |

반응실험은 활성탄을 건조기에서 8시간 동안 건조시킨 후 반응기에 200 cc(81.37g)를 충진하여 실시하였다. 실험 조건은 접촉시간을 235초와 HF/HFP의 주입몰비를 2.5로 일정하게 하고 반응온도를 증가시켰다. 반응온도의 변화에 따른 생성물의 분포 변화는 Fig. 3, Fig. 4, 그리고 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 3은 반응온도 62℃와 121℃에서 각각 얻은 생성물의 분포 변화로 반응생성물인 HFC-227ea의 양이 극히 작았으며 반응온도 121℃에서 전화율은 1%정도였다. 반응온도가 증가한 155℃와 182℃에서 반응 시간의 증가에 따른 생성물의 분포 변화는 Fig. 4에 나타냈다. 반응온도 155℃에서 얻은 HFC-227ea의 수율은 반응온도 62℃와 121℃에서 얻은 수율보다 월등히 큰 90%이상으로 급격히 증가하였다. 이 값은 반응 시작후 2시간의 경과에서 얻었고 더욱 반응시간이 경과함에 따라 촉매의 활성 감소는 보이지 않았다. 더욱 반응온도가 증가한 180℃ 이상인 Fig. 4와 Fig. 5에서는 HFP의 반응전환율과 HFC-227ea로의 수율이 모두 99.7% 이상이었고 5시간까지 반응이 진행됨에 따라 촉매의 활성 감소는 나타나지 않았다. 이들의 결과를 Fig. 6의 x축에 반응온도를 함수로하여 생성

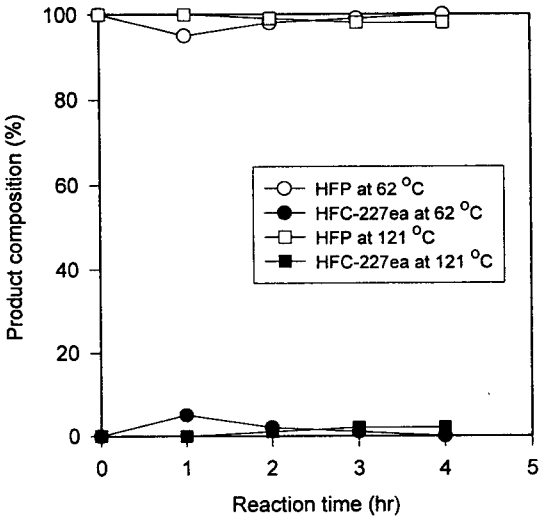


Fig. 3. Product composition obtained from fluorination of hexafluoropropylene over activated carbon. (Reaction temp.=62℃, 121℃, feed mole ratio (HF/HFP)=2.5, residence time=238 sec.)

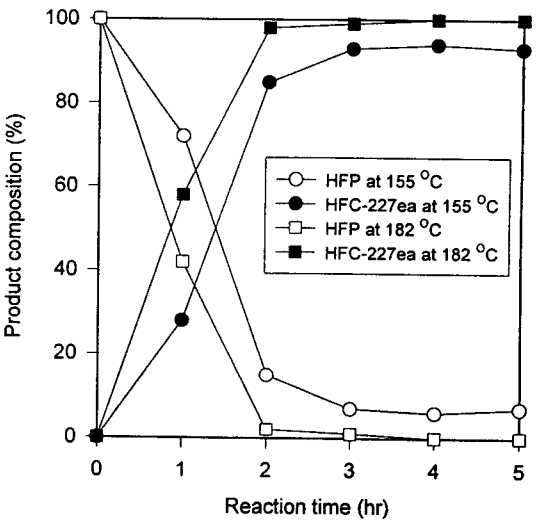


Fig. 4. Product composition obtained from fluorination of hexafluoropropylene over activated carbon. (Reaction temp.=155℃, 182℃, feed mole ratio (HF/ HFP)=2.5, residence time=238 sec.)

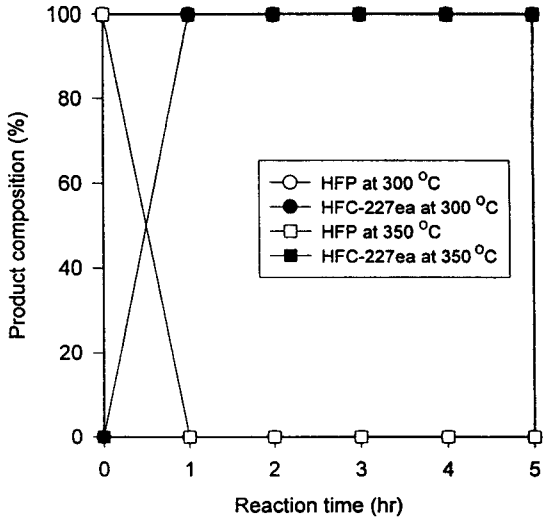


Fig. 5. Product composition obtained from fluorination of hexafluoropropylene over activated carbon. (Reaction temp.=300℃, 350℃, feed mole ratio (HF/HFP)=2.5, residence time=238 sec.)

물의 분포 변화를 나타내고 있다. 활성탄상에서 얻은 생성물의 분포 변화는 반응온도 100℃ -150℃에서 급격히 일어났고 200℃ 정도에서 HFC-227ea의 수율이 100% 가까운 값을 얻었다.

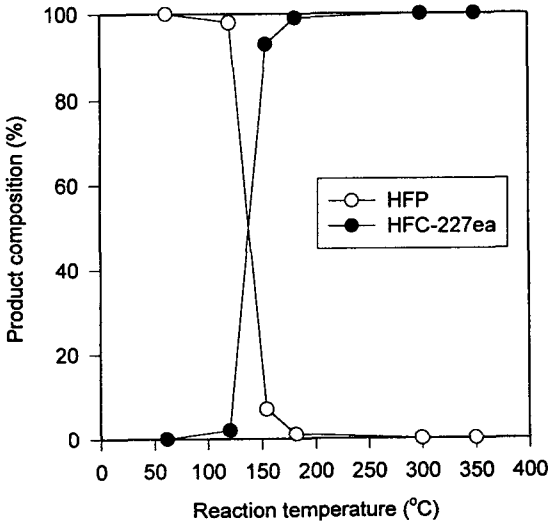


Fig. 6. Product composition obtained from fluorination of hexafluoropropylene as a function of reaction temperature over activated carbon.(Feed mole ratio(HF/ HFP)=2.5, residence time=238 sec.)

## 4. 결 론

활성탄상의 hexafluoropropylene(HFP) 불화에 의한 heptafluoropropane(HFC-227ea)의 합성에서 반응온도를 변화하여 얻은 결과는 다음과 같았다.

활성탄상에서 HFC-227ea의 합성에서 반응온도가 120℃이하에서는 HFC-227ea의 수율이 1%이하였으나 120-150℃에서 수율이 급격히 증가하여 반응온도 200℃이상에서 HFC-227ea의 수율이 99%이상으로 아주 높았다.

촉매인 활성탄은 반응시간이 2시간정도에서 정상상태에 도달되었고 5시간까지 비활성화가 없었으며 HFC-227ea의 높은 수율로 우수한 촉매 성능을 보였다.

## 참 고 문 헌

1. 이윤용 "제 3세대 CFC대체물질 개발" KIST보고서 BSN1003-4953-6(1993)
2. R.E. Tapscott and J.R. Floden, "Halon Replacements : What and When", Fire Systems, Nov. -Jan., 4(1989)
3. R.E. Tapscott, "Halon Fire Extinguishants", Proc. of The Global Business Outlook for CFC Alternatives, March, London, Falmouth Asso., (1991)
4. Jan Andersson, "Halotron : A Total Concept Halon Replacement : Abst. of Halon Alternatives Tech. Working Conf., 25pp, Albuquerque, May(1992)
5. 日本 化學工業日報, 1992. 7. 13
6. British Patent 902,590
7. US Patent 5,689,019