

이염화이불화메탄과 사염화메탄의 불화에 의한 사불화메탄의 합성에서 반응조건의 영향

이운우[†]·이경환·임종성·김재덕·이윤용

한국과학기술연구원 환경복원연구센터
(1998년 9월 7일 접수, 1998년 11월 25일 채택)

Influence of Reaction Condition on CF₄ Synthesis by Fluorination of CF₂Cl₂ and CCl₄

Youn-Woo Lee[†], Kyong-Hwan Lee, Jong Sung Lim, Jae-Duck Kim, and Youn Yong Lee

Environment Remediation Research Center, KIST, Seoul 136-791 Korea
(Received September 7, 1998; accepted November 25, 1998)

요약: γ -chromia 촉매상에서 이염화이불화메탄(CF₂Cl₂)과 사염화메탄(CCl₄)을 불화수소로 불화하여 얻은 생성물의 분포에 대해 반응온도와 접촉시간, 그리고 반응주입 몰비(HF/CF₂Cl₂ 또는 HF/CCl₄)의 영향을 조사하였다. 이염화이불화메탄의 불화반응은 주입 몰비(HF/CF₂Cl₂)가 3 이상에서 접촉시간과 반응온도가 증가함에 따라 사불화메탄의 수율이 증가하여 반응온도 370 °C 이상과 접촉시간 3초 이상에서 100%에 가까운 수율을 얻었다. 사염화메탄의 불화반응의 경우에는 이염화이불화메탄의 불화반응보다 반응온도가 높은 500 °C와 접촉시간 3초, 그리고 과량의 불화수소가 포함된 HF/CCl₄의 몰비 5에서 사불화메탄의 수율이 90% 이상 얻어졌다.

Abstract: For the fluorination of CF₂Cl₂, the yield of CF₄ was found to be increased with the contact time and the reaction temperature. When the mole ratio of HF/CF₂Cl₂ is 3 or above, the yield of CF₄ was attained to 100% at 370 °C and contact time of 3 seconds. In the case of the fluorination of CCl₄ with HF, the yield of CF₄ was obtained above 90% at the reaction temperature of 500 °C, the contact time of 3 seconds, and the mole ratio of HF/CCl₄ of 5.

Key words: CCl₄ & CF₂Cl₂ & CF₄, γ -chromia, Fluorination, Reaction Condition

1. 서론

최근에 국내 반도체 산업이 급격히 성장함에 따라 반도체 제조에 필요한 각종 전자화학제품(electronic chemicals)의 수요가 커지고 있다. 이들 제품은 일반화학제품에 비하여 높은 순도와 엄격한 규격이 요구되기 때문에 고도의 합성과 정제기술이 필요한 고가의 제품이다. 반도체용 가스의 국내수요는 '94년에 3.3% (세계시장 9억\$)에서 '96년에는 약 5% (세계시장 12.4억\$)로 증가하고 있고 초정밀 대용량 반도체가 개발되면서 고순도 반도체 가공용 가스인 NF₃, WF₆, SF₆ 등의 무기불소가스와 CF₄, CF₃H, C₂F₆ 등의 유기불소가스의 수요가 매년 증가하고 있다. 특히 미국, 일본, 유럽 등 일부 국가에서 개발된 기술은 국가 차원에서 타국으로 기술이전을 금지하고 있기 때문에 기술 도입이 불가능하다. 따라서 반도체 산업의 발전에 따른 반도체 가공용 가스의 해외 의존도를 낮추고 고부가가치의 화학물질의 생산기술을 향상시키는 일원으로 반도체 가공용 합불소가스 제조기술의 국산화가 시급한 실정이다.

이들 제품중 사불화메탄(CF₄)은 오존층 파괴 문제가 없고 비점이 -128 °C인 매우 안정한 불소화합물이다. 고순도 사불화메탄의 수요는 일본의 경우 '80년에 연간 15톤에서 '82년에는 200톤으로 급격히 확장되었으며 최근에는 더욱 더 커졌고 미국의 Air Products & Chemical사는 '83년 세계최대의 사불화메탄 제조공장을 준공하였다. 반도체용의 사불화메탄은 현재 알려진 반응성의 플라즈마

etching 기체인 C₂F₆, C₃F₈, CHF₃, CF₃Br, C₂ClF₅, C₄F₈, C₅F₁₀ 등과 비교하여 실리콘이나 산화실리콘에 대한 반응성이 우수하기 때문에 가장 널리 쓰이고 있다.

대기에 방출되었을 때 오존층을 파괴시킬 수 있는 이염화이불화메탄(CF₂Cl₂)과 사염화메탄(CCl₄)은 불화반응하여 무해한 사불화메탄으로 전환이 필요하다. 출발물질인 이염화이불화메탄의 불화반응은 부분적으로 불소치환된 원료를 이용하기 때문에 반응이 온화한 조건에서 이루어진다. 이 방법은 이염화이불화메탄의 완전반응에 의해 고순도 사불화메탄이 생성되는 잇점이 있으나 고가의 원료가 소요되고 이염화이불화메탄을 제조하기 위한 부수적인 공정이 필요하는 단점이 있다[1]. 이를 보완하기 위해 출발물질로 사염화메탄의 불화반응에 의한 사불화메탄을 생산하는 연구를 수행하였다[2,3].

촉매의 활성점에서 염화알칸의 불화반응은 Gambaretto 등[4]이 연구하였다. 그들은 촉매의 활성점에 불화수소가 흡착한 후에 사염화메탄이 흡착하여 상호작용에 의해 사염화메탄이 불화되는 것으로 밝혔다. Rowley 등[5]은 활성점이 다른 금속 산화물에 다분자로 이루어진 불화수소와 염화알칸이 동시에 흡착되고 이들의 상호작용에 의해 염화알칸은 불화되며 염화알칸의 염소이온과 불화수소의 수소와 반응하여 염산으로 제거되는 반응기구를 제안하였다. 한편 Farrokhnia 등[6]은 사염화메탄이 단계적으로 불화되어 삼염화이불화메탄이 되고 다시 불화되어 이염화이불화메탄이 되는 것이 아니고 인접한 활성점들에 사염화메탄이 흡착되어 삼염화이불화메탄, 이염화이불화메탄 또는 사불화메탄이 순간적으로 형성된다고 하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: ywlee@kistmail.kist.re.kr)

본 연구는 염소가 포함된 CFC와 같은 화합물을 불화시키는데 유리한 γ -chromia 촉매상[7]에서 반응물질인 이염화이불화메탄의 불화 반응뿐만 아니라 사염화메탄의 불화반응에 대해 반응조건에 따른 촉매의 활성과 생성물 분포로부터 최적반응조건을 구하는데 있다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

겔 형태의 γ -chromia를 제조하는 방법은 다음과 같다[8]. 증류수 600 mL와 CrO₃ 48.2 g을 용축기가 부착된 1 L 삼각 플라스크에 넣고 3시간 동안 교반하면서 가열을 시작한다. 이 과정에서 에탄올 5 mL를 5분 간격으로 6차례 떨어뜨리고 80~90 °C에서 16시간 동안 가열과 교반을 실시한다. 형성된 슬러리는 여과하여 2~3 cm 두께의 케이크로 만들고 이를 상압에서 60~70 °C로 24시간 건조한 후 다시 100 °C에서 진공을 걸어 건조시킨다. 건조된 케이크는 3~5 mm의 입자로 만들어 101.5 g 또는 237 g을 반응기에 넣는다.

2.2. 실험장치 및 방법

반응 장치는 Figure 1에 나타냈고 원료 공급부, 불화수소 기화부, 반응부, 알카리 세척부로 구성되어 있다. 실험에 사용된 시약은 순도 99.99% 이상의 이염화이불화메탄 (PCR Research Chemicals Inc), 그리고 사불화메탄 (Matheson Co.)이고 함량 85% 이상, 불순물 2% 이상인 KOH (1급 시약)를 사용하였다.

반응실험은 반응물질인 불화수소를 기화기로 옮겨놓고 Figure 1의 9에 각각 KOH 30% 수용액과 증류수를 넣었다. 가열 순환기의 온도를 원하는 HF/CF₂Cl₂ 몰비가 되게 설정하고 열매체를 기화기의 자켓에 순환시켰다. 동시에 가열로의 온도를 원하는 반응온도로 올리고 동시에 질소를 통과시켜 촉매를 활성화하였다. 이염화이불화메탄의 공급속도는 유량조절기에 의해 조절하였다. 공급되는 불화수소의 유량은 밸브로 조절하였고 또한 저장 탱크의 액체 위치 변화로 정확히 계산하였다. 사염화메탄의 불화반응 장치는 이염화이불화메탄의 불화반응 장치와 거의 같고 다른 점은 액상인 사염화메탄의 주입을 실린저 펌프로 반응기에 직접 주입하였다. 생성기체는 알카리 세척 후 가스분석기에 의해 분석하였다. 알카리 용액은 9% KOH 수용액을 이용하였다. 최종적으로 생성기체의 유량을 측정하여 공급되는 이염화이불화메탄의 양과 비교하여 물질수지로 확인하였다.

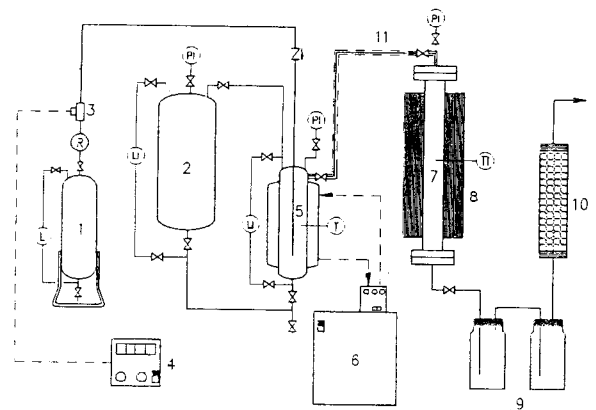
2.3. 분석

G.C.는 Yanaco사의 G 1800 모델로 생성물은 TCD검출기로 분석하였다. 분석 조건은 오븐 온도가 25 °C이고 주입기의 온도와 검출기의 온도가 100 °C에서 실시하였다. 컬럼 길이는 1/8" × 25 ft이고 충전 컬럼의 물질은 Chromosorb P 80%이며 이동상은 헬륨으로 30 cc/min 유속으로 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CF₂Cl₂의 불화 반응

이염화이불화메탄의 불화반응에 의한 사불화메탄의 생성은 다음과 같은 과정으로 이루어진다.



1. CF₂Cl₂ feed tank
2. HF storage tank
3. Mass flow transducer
4. Mass flow controller
5. HF vaporizer
6. Oil circulating bath
7. Reactor
8. Furnace
9. Washing trap
10. Dryer
11. Pre-heating zone

Figure 1. Schematic diagram of reaction apparatus for CF₄ synthesis.

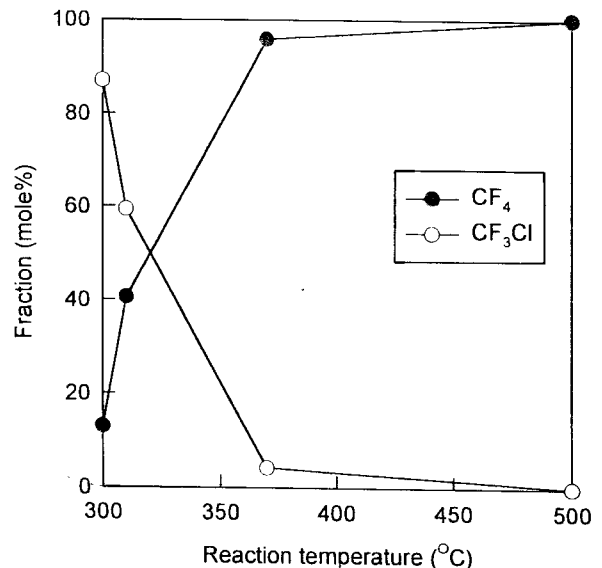


Figure 2. Product composition obtained from fluorination of CF₂Cl₂ over γ -chromia catalyst (Feed mole ratio(HF/CF₂Cl₂) = 6.33, cat. weight = 101.5 g).

Figure 2는 γ -chromia 촉매상의 HF/CF₂Cl₂ 공급몰비 6.33, 반응온도 300~500 °C 범위에서 반응온도의 증가에 따른 생성물인 사불화메탄과 일염화삼불화메탄의 분율 변화를 나타내고 있다. 반응온도가 증가함에 따라 원하는 생성물인 사불화메탄의 분율은 증가하고 상대적으로 중간 생성물인 일염화삼불화메탄의 분율은 감소하였다. 즉 반응온도 300 °C에서 사불화메탄과 일염화삼불화메탄의 분율은 각각 15%와 85%이지만 반응온도 370 °C에서는 사불화메탄의 생성량이 급격히 증가하여 100% 정도의 분율을 얻었다. 이는 반응온도의 증가에 의한 촉매의 활성 증가로 반응 물질인 이염화이불화메탄의 염소 이온이 전기음성도가 큰 불소 이온으로 용이하게 치환되어 중간 생성물인 일염화삼불화메탄을 거쳐 사불화메

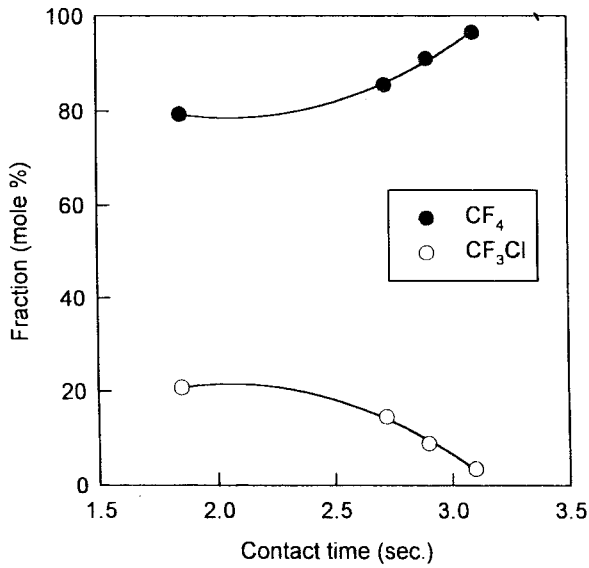


Figure 3. Effect of contact time on synthesis of CF₄ by fluorination of CF₂Cl₂ over γ -chromia catalyst (Reaction temp. = 400 °C, feed mole ratio(HF/CF₂Cl₂) = 5~6, cat. weight = 101.5 g).

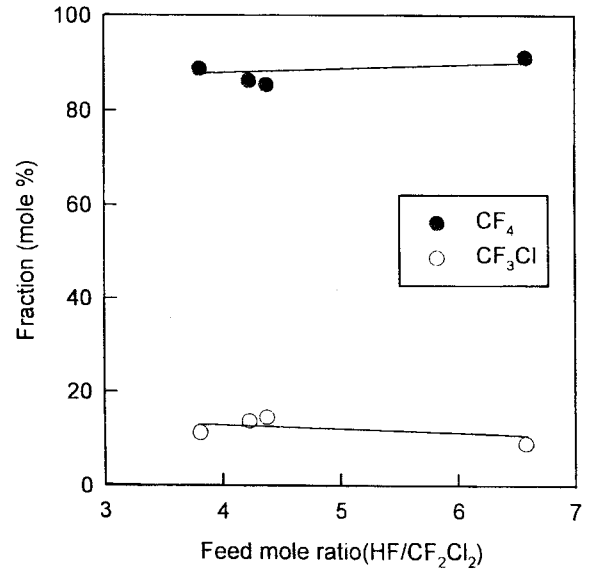


Figure 4. Effect of feed mole ratio on synthesis of CF₄ by fluorination of CF₂Cl₂ over γ -chromia catalyst (Reaction temp. = 400 °C, cat. weight = 101.5 g).

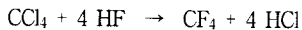
탄이 생성됨을 알 수 있다.

Figure 3은 γ -chromia 촉매상에서 반응온도 400 °C, 접촉시간 1.5~3.5초의 범위에서 접촉시간의 증가에 따른 생성물의 분율 변화를 나타내고 있다. 생성물의 분포는 접촉시간 2초에서 사불화메탄 생성물 분율은 80% 정도였고 중간 생성물인 일염화삼불화메탄은 20%이며 미반응 물질은 없었다. 이는 짧은 접촉 시간에서 높은 사불화메탄 분율을 보였고 생성물중 미반응물이 없는 것으로 전환율은 100%이었다. 반응온도 400 °C에서 접촉시간이 증가함에 따라 반응물질이 더욱 불화되어 사불화메탄 분율이 증가하였다. 반응온도 400 °C와 접촉시간 3.1초 정도에서 사불화메탄의 수율은 100% 가까운 값을 얻었다.

HF/CF₂Cl₂ 공급몰비는 반응식 (1)과 (2)에서 이론적으로 출발물질 이염화이불화메탄으로부터 사불화메탄을 생성하기 위해 2이지만 반응식 (2)에 의해 중간 생성물인 일염화삼불화메탄이 생성되기 때문에 이를 더욱 불화하여 사불화메탄의 선택성을 높이기 위해 과량의 불화수소를 공급하였다. Figure 4는 반응온도 400 °C, HF/CF₂Cl₂ 공급몰비 3~6 범위에서 공급몰비의 증가에 따른 생성물의 분율 변화를 나타내고 있다. 공급되는 HF/CF₂Cl₂ 몰비가 증가함에 따라 원하는 생성물인 사불화메탄의 분율은 90% 정도에서 약간 증가하였지만 큰 변화는 보이지 않았다. 반응에서 이염화이불화메탄에 비해 과량의 불화수소분위기는 기상 촉매 반응에서 촉매의 활성점에 불화수소가 우선적으로 흡착된 후 이염화이불화메탄이 흡착되어 반응이 일어나기 때문에 이염화이불화메탄의 불화가 용이하고 과량의 불화수소인 높은 HF/CF₂Cl₂ 몰비 범위에서는 주입몰비가 생성물의 선택성에 큰 영향을 주지 않은 것으로 생각된다[4].

3.2. CCl₄의 불화 반응

사염화메탄의 불화반응에 의한 사불화메탄의 생성은 다음과 같은 반응식으로 이루어진다.



여기에서 보면 1몰의 사염화메탄을 1몰의 사불화메탄으로 전화

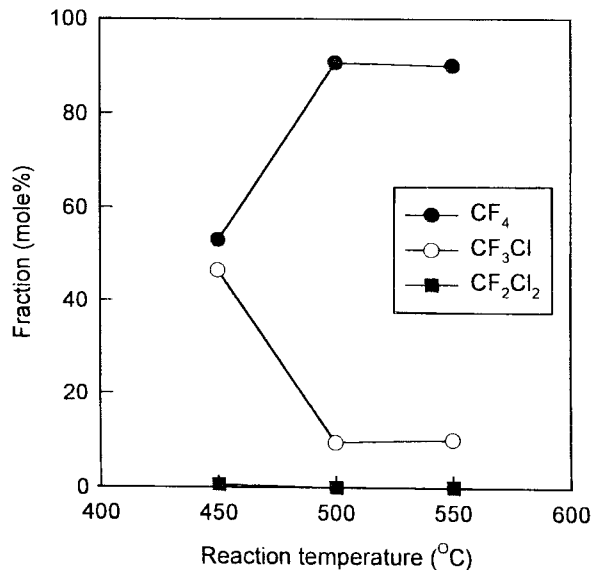


Figure 5. Product composition obtained from fluorination of CCl₄ over γ -chromia catalyst (Feed mole ratio(HF/CCl₄) = 5.6, cat. weight = 237 g).

하기 위해서는 4몰의 불화수소가 필요하기 때문에 본 연구에서는 HF/CCl₄ 공급몰비가 4이상에서 실시하였다.

Figure 5는 γ -chromia 촉매상에서 HF/CCl₄ 공급몰비 5.6이고 반응온도 450 °C, 500 °C, 550 °C에서 얻은 생성물의 분포를 보이고 있다. 이들 반응온도에서 미반응물은 보이지 않아 전환율은 100%이었다. 반응온도 450 °C에서 생성물 분포는 일염화삼불화메탄과 사불화메탄이 각각 50% 분율을 얻었고 삼염화일불화메탄과 미반응물인 사염화메탄은 보이지 않았다. 반응온도가 500 °C 이상에서는 원하는 생성물인 사불화메탄의 분율이 90%이고 나머지는 일염화삼불화메탄이었다. 이는 이염화이불화메탄의 불화반응과 유

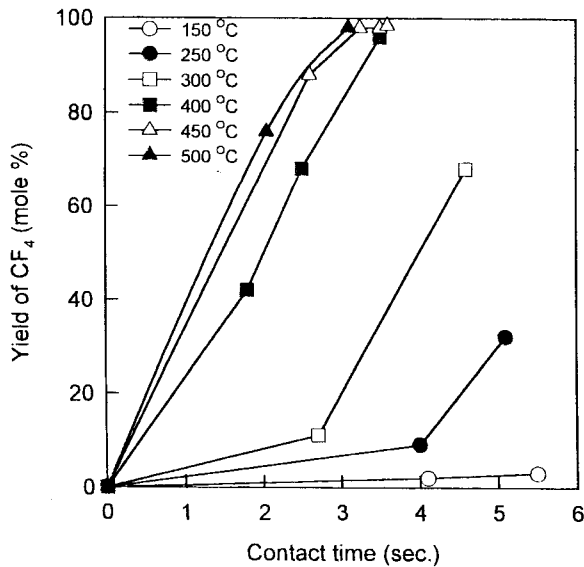


Figure 6. Yield of CF₄ by fluorination of CCl₄ as a function of contact time over γ -chromia catalyst (cat. weight = 237 g).

사하게 반응온도가 증가하면 반응 속도가 증가하여 중간 생성물이 많이 생성되는 동시에 이 중간생성물은 더욱 불화가 진행되어 원하는 사불화메탄으로 전환되기 때문에 사불화메탄의 분율이 월등히 높았다. 그러나 반응온도가 더욱 높은 550 °C에서는 반응온도 500 °C와 생성물의 분포 차이가 없는 것으로 반응온도 500 °C 이상에서는 평형에 도달되어짐을 알 수 있다. 사염화메탄의 불화 반응에 의한 사불화메탄의 생성은 이염화이불화메탄의 불화 반응보다는 반응물질이 불소로의 치환되는 염소의 개수가 많기 때문에 동일 생성물 분포를 얻기 위해서는 반응온도가 높았다.

Figure 6은 반응온도 150 °C부터 500 °C 사이에서 접촉시간의 증가에 따른 사불화메탄의 수율 변화를 나타내고 있다. 반응온도 150 °C에서 접촉시간이 증가하여도 사불화메탄의 생성이 거의 없는 것으로 촉매상의 낮은 반응온도는 반응물질내의 염소이온의 해리가 일어나지 않아 불화 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. 반응온도가 250 °C와 300 °C에서는 접촉시간이 증가함에 따라 사불화메탄의 수율이 기하급수적으로 증가하였다. 여기에서 접촉시간이 짧은 경우는 Figure 5의 반응온도 증가에 따른 생성물의 분포 변화에서 알 수 있듯이 중간 생성물이 많이 생성되어 사불화메탄의 수율이 낮지만 접촉시간이 증가하면 이들 중간생성물이 더욱 진행되기 때문에 사불화메탄의 수율이 높은 것으로 생각된다. 반응온도 400~500 °C에서는 접촉시간이 증가함에 따라 사불화메탄의 수율이 선형적으로 증가하였다. 이 경우 상대적으로 짧은 접촉시간인 3초 정도에서 사불화메탄의 수율이 100% 가까운 값을 얻었다.

Figure 7은 사염화메탄의 불화반응에서 반응온도가 500 °C이고 HF/CCl₄의 주입 몰비가 4, 4.7, 6.5에서 접촉 시간의 변화에 따른 사불화메탄의 수율 변화를 나타내고 있다. HF/CCl₄의 주입몰비가 4인 경우는 접촉시간이 상대적으로 긴 4초에서 사불화메탄의 수율이 80% 정도이지만 HF/CCl₄의 주입몰비가 4.7인 경우는 접촉시간이 3초 정도로 감소하여도 수율은 90% 정도 증가하였다. HF/CCl₄의 주입 몰비가 6.5에서는 접촉시간이 2.5초 이상에서 100% 정도의 사불화메탄의 수율을 얻었다. 그러나 HF/CCl₄의 주입몰비가 너무 높으면 반응에 참여하지 않은 불화수소 회수의 어려움이 있기 때문에 적절한 주입몰비를 선정해야 한다. 반응식에서 필요한 HF/CCl₄의 주입몰비가 4이지만 실험 결과로 주입몰비가 4에서 접

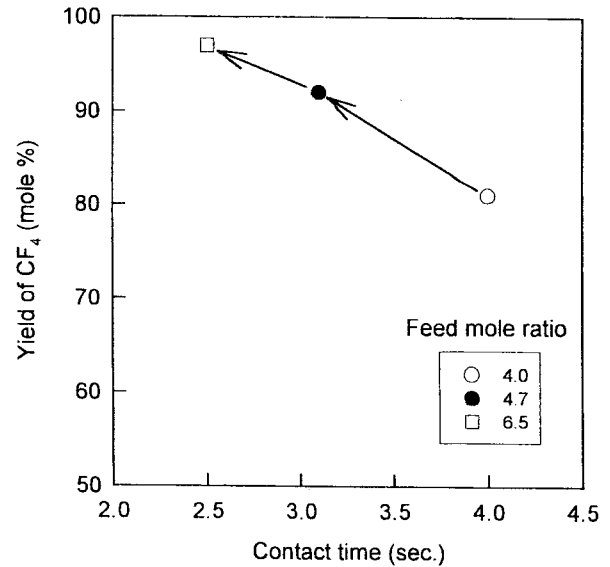


Figure 7. Yield of CF₄ by fluorination of CCl₄ with feed mole ratio(HF/CCl₄) and contact time over γ -chromia catalyst (Reaction temp. = 500 °C, cat. weight = 101.5 g.)

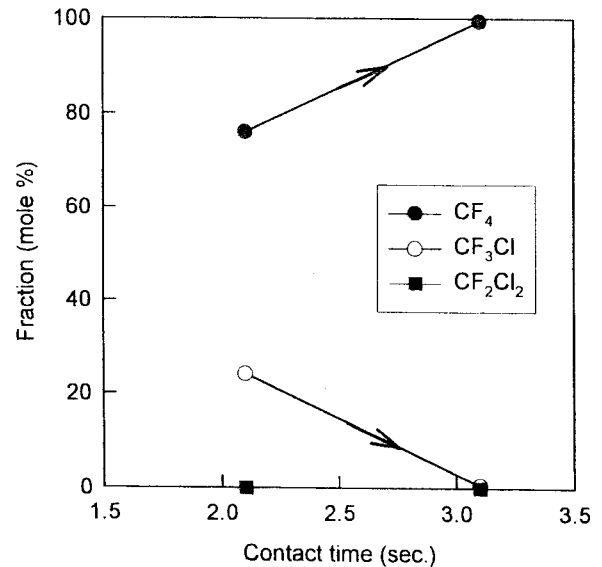


Figure 8. Effect of contact time on synthesis of CF₄ by fluorination of CCl₄ over γ -chromia catalyst (Reaction temp. = 500 °C, cat. weight = 237 g, feed mole ratio(HF/CCl₄) = 6.7).

촉시간이 길어도 사불화메탄의 높은 수율을 얻기 어렵고 또한 너무 긴 접촉시간은 공정의 상용화에서 생성량이 적기 때문에 적절하지 않다. 따라서 사불화메탄의 수율을 100% 가까이 얻기 위해서는 반응온도 500 °C에서 약간 과량의 불화수소가 주입되도록 HF/CCl₄의 주입몰비가 5 정도와 접촉시간이 3초 정도가 적절한 것으로 판단된다.

CCl₄의 불화과정에서 생성물 분포의 변화로부터 반응 메커니즘을 알아보기 위해 일정한 반응온도와 주입 몰비에서 접촉시간이 각각 2.1초와 3.1초에서 얻은 생성물의 분율을 Figure 8에 나타냈다. 반응온도 500 °C와 주입 몰비 6.7에서 전환율은 100%이고 중간 생성물 중 CF₂Cl₂와 CFCl₃는 나타나지 않은 것으로 높은 촉매

의 활성을 보였다. 접촉 시간의 변화에 따른 생성물의 분포를 보면 접촉시간이 2.1초인 경우는 중간 생성물인 CF_3Cl 은 20%이고 나머지는 원하는 생성물인 CF_4 를 얻었다. 접촉시간이 더욱 증가한 3.1초의 경우는 중간 생성물인 CF_3Cl 은 거의 나타나지 않고 원하는 생성물인 CF_4 가 100% 가까이 얻었다. 이는 일정한 반응조건에서 접촉시간이 증가함으로써 CCl_4 의 염소이온이 전기 음성도가 큰 불소이온으로 단계적으로 치환됨을 알 수 있다.

4. 결 론

γ -chromia 촉매상에서 반응물질인 이염화이불화메탄과 사염화메탄을 불화하여 사불화메탄을 합성하는 실험에 대해 반응온도와 접촉시간, 그리고 반응주입 몰비 (HF/CF_2Cl_2 또는 HF/CCl_4)의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 이염화이불화메탄의 불화반응은 반응온도 300 °C 이상에서 전화율이 100%였고 반응온도의 증가는 반응속도를 증가시켜 중간 생성물인 일염화삼불화메탄을 거쳐 사불화메탄으로 생성을 촉진시켰다. 최적의 반응 조건은 반응온도 370 °C와 접촉시간 3초 정도이고 HF/CF_2Cl_2 의 주입 몰비는 반응식에서 얻은 이상적인 값보다 큰 4정도로 이 경우에 얻은 사불화메탄의 수율은 100% 가까운 값을 얻었다.

2) 사염화메탄의 불화반응은 반응온도 250 °C와 300 °C에서 접

촉시간이 증가함에 따라 사불화메탄의 수율이 기하급수적으로 증가하였지만 반응온도 400~500 °C에서는 접촉시간이 증가함에 따라 사불화메탄의 수율이 선형적으로 증가하였다. 최적의 반응조건은 반응온도 500 °C와 과량의 불화수소가 주입되는 HF/CCl_4 의 주입몰비가 5 정도, 그리고 접촉시간이 3초 정도로 90% 이상의 사불화메탄 수율을 얻었다.

참 고 문 헌

1. Daikin, *Japan Patent* 55-113728(1980).
2. Du Pont, *US Patent* 3,992,325(1976).
3. Farbwerke Hoechst, *US Patent* 3,752,850(1973).
4. G. P. Gambaretto, F. Avezzi and E. Gola, *J. appl. Chem. Biotechnol.* **23**, 175(1973).
5. L. Rowley, J. Thomson, G. Webb, and J. M. Winfield, *Appl. Catal. A*, **79**, 89(1991).
6. A. Farrokhnia, B. Sakakini, and K. C. Waugh, *J. of Catal.* **174**, 219(1998).
7. S. Brunet, B. Boussand, and D. Martin, *J. of catal.*, **171**, 287(1997).
8. M. H. Glenside, A. H. Fainberg, *US Patent* 3,202,720(1965).