

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ C07C 17/20	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년09월07일 10-0512845 2005년08월30일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2002-0072666 2002년11월21일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0044599 2004년05월31일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 울산화학주식회사
 울산 남구 매암동 290

(72) 발명자 지해석
 울산광역시남구옥동현대대륙2차아파트101동602호

 조옥재
 울산광역시중구우정동선경2차아파트215동504호

 유이치이쿠보
 미국인디애나주47906,웨스트라파예페,발로우스트리트2825.

(74) 대리인 송재근

심사관 : 박상용

(54) 디플르오로메탄의 제조 방법

요약

본 발명은 메틸렌클로라이드와 불화수소를 촉매반응시켜 디플르오로메탄을 제조하는방법에 있어서, 메틸렌클로라이드와 불화수소를 불소화촉매 존재하에280~340℃의 온도에서 기상으로 접촉반응시켜 클로로플르오로메탄을 제조하고, 상기 클로로플르오로메탄을 염화안티모니 촉매존재하 60~80℃의 온도에서 불화수소와 액상반응시켜 디플로오로 메탄을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법은 비교적 적은 에너지를 사용하는 온화한 반응조건 에서 높은 수율로 HFC-32를 제조할수 있는 효과가 있다.

대표도

도 1

색인어

디플르오로 메탄, 메틸렌 클로라이드, 불화수소, 기상반응, 액상반응.

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 제조공정을 나타내는 공정도이다.

- 도면중 주요부분에 대한 부호의 설명 -

R-1 : 제 1 반응기 R-2 : 제 2 반응기

V-1 : 증발기 V-2 : 증발기

V-3 : 열교환기 T-1 : 분리컬럼

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 디플루오로 메탄(difluoromethane)의 제조방법에 관한 것이다.

종래 발포제, 세정제, 에어로졸 분사제, 냉매 등으로 사용되고 있던 클로로플루오로카본(chlorofluorocarbon)계의 화합물이 성층권의 오존층을 파괴하는 오존파괴지수(ozon depleting potential)가 높은 물질로 확인됨에 따라 다양한 분야에서 이들을 하이드로 클로로 플루오로 카본(hydrochlorofluorocarbon, 이하 HCFC라 한다)계 물질로 대체하여 사용하고 있다. 그러나 이들 HCFC계 물질도 비록 낮은 수치이긴 하지만, 오존파괴지수를 가지고 있기 때문에 이들도 오존파괴지수가 없는 하이드로 플루오로 카본류(Hydroflorocarbon, 이하 HFC라 한다) 화합물로 대체되는 추세에 있다.

디플루오로 메탄(CH_2F_2 : 이하 HFC-32라 한다)은 클로로디플루오로메탄(CHF_2Cl : 이하 HCFC-22라 한다)을 대체하는 혼합물 중의 한 구성성분이다. HFC-32의 제조 방법으로는 액상법과 기상법이 있다. 기상(gas phase)법은 불소화촉매존 재하에서 메틸렌클로라이드(methylene chloride CH_2Cl_2 : 이하 HCC-30이라한다)와 불화수소(HF)를 350~500℃의 온도에서 기상에서 반응시켜 HFC-32를 제조하는 방법이 알려져 있다. 그러나 기상법의 경우, 높은반응온도를 필요하므로 반응조절이 어렵고 그로 인하여 부산물이 다량생산되므로 전환율이 낮고 복잡한 장치를 필요로하기 때문에 액상법보다 효율이 낮은 것으로 알려져 있다. 액상법은 안티모니 펜타클로라이드($SbCl_5$) 촉매 존재하의 60~110℃의 온도에서 HCC-30과 불화수소(HF)를 반응시키는 방법이 알려져 있지만, 이들 반응물은 고온, 고압하에서 강산(super acid)을 만들기 때문에 금속재질의 반응기에 대한 부식성이 높아, 반응기의 수명을 단축시키는 문제가 있다. 이를 개선하기 위하여 낮은 농도의 촉매를 사용하거나, 부식에 강한 금속 재질의 반응기를 사용기도 하지만, 반응기의 부식을 완전하게 막아줄수는 없었다. 이러한 금속재질반응기의 부식 문제를 해결하기 위하여 반응물이 반응기 내벽과 만나지 않도록 불소수지(polytetrafluoroethylene : 이하 PTFE라 한다)로 반응기 내벽을 피복(Lining : 이하 라이닝이라 한다.)한 반응기가 이용되고 있다.

액상법으로 HFC-32를 제조할때는 반응열 유지를 위해서 외부로부터 계속적으로 열공급이 필요하게되는데 PTFE 수지로 라이닝한 반응기를 사용하게 되면 금속으로 된 반응기에 비해 열전도도가 낮아 별도의 열 공급 장치가 필요하게된다는 단점이 있다. 기상법에서는 불화수소와 HCC-30을 가열(super heating)하여 가스상태로 반응기에 투입한다. 하지만, 이들 투입원료는 가스상태로 투입되기 때문에 반응기에 머무는 시간이 짧아, 지속적인 반응 온도를 유지하기 위해서는 가열된 원료가 연속적으로 충분한 양이 공급되어야 한다. 일정한 반응온도를 유지하기 위해서는 반응에 직접 소요되는 원료이외에 추가로 가열된 미 반응 원료의 공급이 상당량 필요하게되며, 이 미 반응 원료는 상부 열교환기에 의해 반응생성물과 분리된 후 다시 가열되어 반응기로 들어가기 때문에 에너지 사용면에서 비효율적이된다.

따라서 이 분야에서는 에너지 사용효율이 높으면서 고수율로 HFC-32를 제조할수 있는 방법의 개발이 요망되는 실정에 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 비교적 적은 에너지를 사용하는 온화한 반응조건에서 높은수율로 HFC-32를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

HFC-32를 제조하는 방법에 있어서, 종래 기상법은 반응온도가 높아 에너지 소모량이 크고 부산물 생성량도 많아 생산성이 낮다는 문제가 있고, 액상법은 장치의 부식이 심하고 에너지 효율도 낮다는 단점이 있는것에 착안하여 본 발명자들은 HCC-30과 HF를 340℃이하의 비교적 저온에서 기상축매반응시키고 여기에서 얻어지는 플르오로 클로로메탄(CH₂FCI : 이하 HCFC-31이라 한다)을 60~100℃의 온도에서 HF와 액상축매반응시키면 적은 에너지로 비교적 온화한 조건에서 높은 수율로 HFC-32를 제조할수 있는 것을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다. 기상반응물의 보유열을 액상반응의 반응열로 이용하므로써 에너지 효율을 높여줄수 있는 이점을 갖게된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 HCC-30과 HF를 축매존재하에서 기상반응 시켜서 얻은 반응물을 액상축매반응시켜 높은 에너지 효율과 고수율로 HFC-32를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에서는 에너지 효율을 높이기 위하여, 기상 반응과 액상 반응을 연속적으로 진행시킨다. 제1반응기(R-1)에서 원료 HCC-30과 HF를 기상반응으로 1차 반응시킨 후, 기상반응기(R-1)를 통과하여 나오는 생성물(주로 HCFC-31)을 PTFE로 라이닝된 액상 제2반응기(R-2)에 투입하여 제1반응기(R-1)에서 얻어진 미반응 물질과 HCFC-31을 제2반응기(R-2)에서 액상반응으로 불화반응을 완성시켜 HFC-32를 제조하는 방법에 관한 것이다.

액상반응에서는 높은온도를 유지하고 있는 기상반응물의 열을 반응열로 이용한다.

본 발명에서는 편의상 기상반응을 제 1공정으로, 액상반응을 제 2공정으로 구분하여 설명한다. 본 발명은 기상반응과 액상 반응을 혼합한 방법으로, 먼저 제 1 공정의 기상 반응기에 HCC-30과 HF를 100~150℃로 기화한 후, 280~340℃의 온도를 가지는 반응기에 도입반응시켜 주 생성물로 HCFC-31을 생성시키고, 이들 반응 생성물 HCFC-31과 잔여 미반응, HCC-30, HF를 제 2 공정의 액상 반응기에 투입하여 HFC-32를 제조한다. 기상반응 단독으로 HCC-30으로부터 HFC-32를 제조하는 방법은 많은 부산물을 생성한다는 단점과 반응 효율이 낮다는 단점이 있고, 액상반응 단독으로 HFC-32 제조 방법은 반응기의 부식 때문에 수지로 라이닝한 반응기를 사용하지만, 이는 열 효율이 좋지 못하여 반응에 필요한 열을 공급받기 위해서는 높은 온도로 가열된, 반응에 직접 참여하지 않는 원료의 추가적인 공급이 필요하게되고 그로 인하여 다량의 미반응물이 생성되며 이에 따라 높은 열교환 능력을 요구하기 때문에 기상 반응 못지 않게 에너지가 소모된다는 문제가 있다. 본 발명에서는 기상과 액상 반응을 연속적으로 진행시키되 종래의 기상반응 보다 낮은 온도에서 기상반응시키고, 기상반응의 높은 온도를 액상반응의 반응온도를 이용하고, 기상반응에서는 HCFC-31을 주로 생성시키고, 액상반응에서는 기상반응의 생성물을 불화시켜, 높은 효율로 HFC-32를 제조하는 방법에 관한 것이다.

이하 각 공정별 구성 및 작용효과에 대하여 구체적으로 설명한다.

제 1 공정(기상반응)

HCC-30와 HF를 기화기를 통과시켜, 기상반응에 필요한 온도와 근접하게 가열한 후, 기상 반응기에 투입한다. 종래 기상반응으로 HFC-32를 제조하는 방법의 경우는 반응 온도는 350~500℃ 고온에서 반응시키지만, 본 발명에서는 HCFC-31만이 주로 생성되는 반응 조건에서 진행시키기 때문에 비교적 낮은 온도인 280~340℃ 에서 반응을 진행할 수 있으며, 낮은 온도에서의 반응의 경우 축매의 수명이 길어지는 장점을 가지게 된다. 종래 단독 기상반응에서는 HCC-30에서 HFC-32로의 두 단계 불화반응이 함께 진행되어야 하기 때문에 축매의 낮은 전환율을 보이지만, HCC-30에서 HCFC-31로의 한 단계 불화 반응은 보다 낮은 반응온도에서 쉽게 진행되므로, 높은 전환율로 HCFC-31을 얻을 수 있다. 기상반응에 사용되는 불소화 축매는 산화 크롬(Cr₂O₃), 크롬 옥시 플르오라이드(CrFO 또는 Cr₂F₂O₂), 알루미늄 플르오라이드(AlF₃), 염화 불화 알루미늄(AlClF₂ 또는 AlCl₂F)등을 탄소(Carbon)또는 알루미늄이나에 약5~10wt% 담지시킨 축매를 사용한다. 이들 축매는 이 분야에서 이미 사용되고 있는 축매이다.

이들 축매의 수명을 길게 하기 위하여 반응원료인 HCC-30와 함께 산소를 일정량 투입하면, 축매의 활성이 장시간 유지되는데, 이때 제 1 공정의 기상반응의 경우 HCC-30에서 한 단계 불화된 HCFC-31이 주 생성물이기 때문에, HFC-32를 목표로 하는 단독 기상 반응보다 낮은 0.005%~0.2% 농도의 산소만으로도 축매 수명을 연장 시켜 줄수 있다. 반응 압력

은 제 2 공정(액상반응) 보다 높은 8~12kg/cm²G에서 진행되며, HCFC-31을 비롯한 염화수소와 미량의 HFC-32, 미 반응 불화수소, HCC-30 등이 제 2 공정인 액상 반응기에 기상(gas phase)으로 이송된다. 여기에서 나오는 생성물이 갖는 높은 온도는 제 2 공정 액상 반응기의 반응온도를 유지하기 위하여 제 1 공정과 제 2 공정 중간에 열교환기를 설치하여, 이것으로 제 2 공정 반응온도를 조절한다.

제 2 공정 (액상 반응)

제 2 공정은 안티모니 촉매하에서 불화수소와 HCFC-31이 6~10kg/cm²의 압력과 60~80℃ 반응온도에서 진행되며. 반응기 부식을 방지하기 위하여, 반응기 내벽을 PTFE 수지로 라이닝한 반응기를 사용한다. PTFE 수지로 라이닝한 반응기는 열전도도가 낮기 때문에 반응기 외벽의 자켓(jacket)으로 부터의 열공급으로는 반응에 필요한 열량을 충분하게 공급하기가 어렵다. 본 발명에서는 이 부족한 열량을 이미 제 1 공정의 높은 반응온도에 의해 생성된 가스가 가지고 있는 열량을 제 2 반응기의 반응열로 사용하여 반응을 진행하기 때문에, 단독 액상반응의 원료 외부 가열 장치가 필요 없으며, 그 보다 높은 열량으로 반응을 진행 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 특히 제 2 공정은 안티모니 촉매 하에서 HCFC-31과 불화수소의 반응으로 HCFC-31을 한 단계만 더 불화하여 HFC-32를 제조하는 공정이 주된 공정이기 때문에, 단독 액상반응 반응 즉, HCC-30을 2단계 불화하여, HFC-32를 제조하는 공정에 비해 반응 조건이 온화하며 HFC-32로의 전환율도 높다. 통상적으로 안티모니 촉매(SbCl_xF_y 여기에서 x+y=5, 1≤y≤5)를 사용하는 액상반응은 촉매의 활성이 Sb(+5)에서 Sb(+3)으로 떨어지면 Cl₂를 연속 또는 간헐적으로 투입하여, 다시 Sb(+5) 상태로 전환시키면서 지속적인 반응을 진행한다. 본 발명에서의 제 2 공정 액상 반응은 HCFC-31을 HFC-32로 한단계 불화하기 때문에 2단계 이상의 불화를 진행하는 액상반응에 비해 촉매의 [Sb(+3)]의 활성 저하 속도가 느려진다. 따라서 염소의 충전 양 및 횟수가 단독 액상 불화 반응에 비해 줄어드는 장점이 있다.

도 1은 본 발명 공정의 흐름을 나타내는 공정도이다.

제 1 공정에서 미리 가열된 원료를 투입하기 위하여, 증발기 (V-1)(V-2)에서 원료 HCC-30 과 HF를 80~150℃로 가열한 후, 제1반응기 (R-1)에 투입한다. 이 원료들은 산화 크롬 촉매로 충전하고, 280~340℃로 가열된 제1반응기(R-1)를 통과시키면서 반응을 진행한다. 원료 투입 물비는 HCC-30에 대해 불화수소를 2~10 몰의 비로 투입한다. 제 1반응기(R-1)을 통과해서 나온 1차 반응물들의 온도는 제 2반응기 (R-2)의 반응온도 60~100℃를 유지하도록 열교환기 (V-3)에서 1차적으로 온도 조절된다. 제 1 공정의 반응 압력은 8~12kg/cm²G를 유지하며 반응을 진행시킨다.

제 2 공정에서의 액상 반응기 (R-2)는 부식을 방지하기 위하여, PTFE 수지로 라이닝된 반응기를 사용하였으며, 제 2반응기(R-2)에는 안티모니 펜타 클로라이드(SbCl₅)를 불화수소와 불화시켜 SbCl_xF_y(x+y=5, 1≤y≤5) 형태의 촉매를 유지한다. 제 1 공정에서의 가열된 원료(HCFC-31, 불화수소, 염화수소와 소량의 미반응 HCC-30, 반응이 완결된 미량의 HFC-32 등)가 R-2의 하부로 투입되어 반응을 진행한다. 반응 온도는 60~80℃, 반응압력은 6~10kg/cm²G 조건으로 반응을 진행한다. 불화 반응이 완전히 진행되어 생성된 HFC-32와 염화수소는 반응기 상부 분리컬럼(T-1) 통과하여 정제를 설비로 보내어진다.

이하 실시예들의 본 발명의 구성내용을 구체적으로 설명한다.

<실시예>

기상 반응 : 8% 중량의 산화크롬을 알루미늄에 담지시켜서된 알루미늄 촉매 1.2kg을 용량 3L의 인코넬 파이프(Inconel pipe)에 주입한다. 이를 제 1반응기(R-1)로 사용한다. 기화시킨 불화수소와 질소기체를 300℃로 가열시킨 제1반응기(R-1)로 공급하여 촉매를 불화 시킨다. 여기에 HCC-30과 불화수소를 공급한다. 접촉시간은 15~20초, HCC-30 몰당 2~10 몰의 불화수소를 8~12kg/cm²G 압력으로 반응기에 투입하여 반응시킨다. 기상반응 생성물은 열교환 후 액상반응의 원료로 사용한다.

액상 반응 : PTFE 수지로 라이닝된 16L 용량의 반응기에 SbCl₅ 촉매를 투입하고 50℃에서 불화수소를 투입하며 촉매를 불화시키고, HF로 반응기 수준(level)이 50% 정도 되도록 유지시킨다. 기상반응기에서 생성된 생성물을 액상반응기에 도입하여, 반응온도 60~80℃, 반응 압력 6~10kg/cm²G 하에서 반응을 진행하였다.

기상 반응 및 액상 반응후의 생성물을 물 세척에 의한 산성분을 제거하고 가스 크로마토그래피로 분석하였다.

상기와 같은 조건하에서 반응 진행 결과, 기상반응 후 얻어진 반응생성물은 HFC-31, 57~66%, HFC-32, 14~34%, 미반응 HFC-30 7~25% 로 구성되었으며 액상반응 후 반응생성물의 조성은 HFC-32, 90~95%, HCFC-31, 3~8%, HCC-30, 0~4% 이었다.

발명의 효과

본 발명의 방법은 비교적 적은 에너지를 사용하는 온화한 반응조건 에서 높은 수율로 HFC-32를 제조할수 있는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

메틸렌클로라이드와 불화수소를 촉매반응시켜 디플르오로메탄을 제조하는방법에 있어서, 메틸렌클로라이드와 불화수소를 산소와 불소화촉매 존재하에 280~340℃의 온도에서 기상으로 접촉반응시켜 클로로플르오로메탄을 제조하고, 상기 클로로플르오로메탄을 염화안티모니 촉매존재하 60~80℃의 온도에서 불화수소와 액상반응시켜 디플르오로 메탄을 제조하는 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 불소화 촉매가 산화 크롬, 크롬 옥시 플르오라이드, 산화 알루미늄, 알루미늄 플르오라이드, 염화 불화 알루미늄인 디플르오로 메탄을 제조하는 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 메틸렌클로라이드와 불화수소의 반응 몰비를 메틸렌클로라이드 1몰에 대하여, 불화수소가 2몰~10몰로 하여 디플르오로 메탄을 제조하는 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 기상반응의 압력이 8~12kg/cm²G이고, 액상반응의 압력이 6~10kg/cm²G인 디플르오로 메탄을 제조하는 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 기상접촉반응시간이 15 내지 20초 인 디플르오로 메탄을 제조하는 방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 기상접촉반응시 산소의 농도가 0.005~0.2%인 디플르오로 메탄을 제조하는 방법.

도면

도면1

