



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년02월01일
(11) 등록번호 10-0939552
(24) 등록일자 2010년01월22일

(51) Int. Cl.

C07D 301/06 (2006.01) C08G 2/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0008239

(22) 출원일자 2008년01월25일

심사청구일자 2008년01월25일

(65) 공개번호 10-2009-0082014

(43) 공개일자 2009년07월29일

(56) 선행기술조사문헌

JP1991153677 A

JP1997136882 A

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자

이수복

대전 유성구 송강동 한마을아파트 105-502

박인준

대전 유성구 신성동 대림두레아파트 105-601

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백남훈, 이학수

전체 청구항 수 : 총 9 항

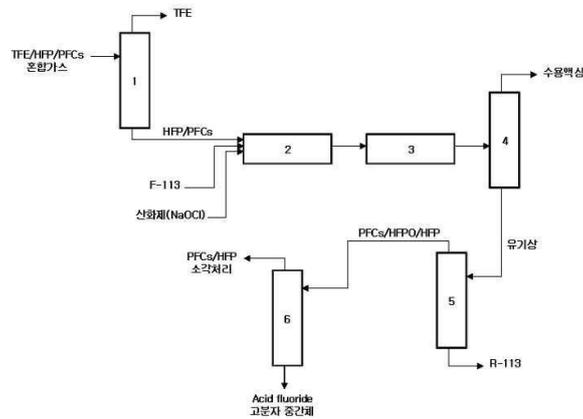
심사관 : 이민정

(54) 과불화탄소가 함유된 육불화프로필렌 가스로부터 육불화프로필렌옥사이드 올리고머의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 과불화탄소(PFC), 사불화에틸렌(TFE) 및 육불화프로필렌(HFP)이 일정비로 함유되어 이루어진 것으로, 공정상의 폐가스인 열분해 혼합가스를 증류, 초음파 유화, 산화, 상분리 및 고분자 중합을 수행하는 일련의 공정으로, 폐가스로부터 표면 코팅제 산업에서 유용한 육불화프로필렌옥사이드 올리고머를 높은 수율로 제조가능하여 폐가스의 재활용과 환경오염 물질인 과불화탄소(PFC)를 농축 회수하여 제거 가능한 육불화프로필렌옥사이드 올리고머의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

하중욱

대전 서구 둔산동 한마루아파트 7-1403

이광원

대전 유성구 어은동 한빛아파트 102-1203

이상구

전북 완주군 운주면 장선리 617 4/1

박은영

대전 중구 문화동 462-34 301

김은경

충남 논산시 벌곡면 양산리 325

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2007-03002-0013

부처명 환경부

연구사업명 차세대핵심환경기술개발사업

연구과제명 폐 불화탄소 가스 활용 불소계 오염방지제 제조공정 개발

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2007년 04월 01일 ~ 2008년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

사불화에틸렌(TFE) 50 ~ 90 부피%, 육불화프로필렌(HFP) 5 ~ 45 부피% 및 과불화탄소(PFC) 1 ~ 5 부피%가 함유되어 이루어진 열분해 혼합가스를 증류하여, 증류탑 상부의 사불화에틸렌(TFE)과, 하부의 육불화프로필렌(HFP)와 불화탄소(PFC)의 혼합가스로 각각 분리하는 1단계 ;

상기 하부로부터 분리한 혼합가스와, 산화제 수용액, 상전이 촉매, 비이온 계면활성제 및 유기용매를 혼합하고 초음파 유화 및 산화시켜, 산화제 수용액층과, 과불화탄소(PFC), 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 및 육불화프로필렌(HFP)가 함유된 유기층을 상분리하는 2단계 ; 및

상기 유기층을 증류하여 유기용매를 제거한 후에 고분자 중합을 수행하여, 기상의 과불화탄소(PFC)와 육불화프로필렌(HFP), 및 액상의 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머로 각각 분리하는 3단계

를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 열분해 혼합가스는 Freon-22 또는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)의 고온 열분해 공정으로부터 배출되는 폐가스인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 과불화탄소(PFC)는 육불화프로필렌이 포함된 사불화에틸렌(C₂F₄), 옥타플루오르프로판(C₃F₈), 옥타플루오르싸이크로프로판(c-C₃F₆), 옥타플루오르부텐(C₄F₈) 및 옥타플루오르사이크로부텐(c-C₄F₈)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 1단계 및 3단계에서 수행하는 증류는 15 ~ 100 범위의 단수를 갖는 증류탑에서 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 초음파 유화는 0 ~ 20 °C 에서 20 ~ 100 KHz 진동수로 10 ~ 30 분 동안 유화를 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 2단계의 유기층은 수용액층 1 부피에 대하여 0.5 ~ 3 부피비를 유지하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 산화제는 유효염소농도가 5 ~ 20 중량% 범위의 차아염소산염인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 고분자 중합은 -40 ~ -20 °C 범위, 및 육불화프로필렌옥사이드(HFPO)에 대하여 0.1 ~ 5 몰% 범위의 테트라글리메 또는 금속불화물 촉매하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머는 분자량이 1000 ~ 4000 범위인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 과불화탄소(PFC), 사불화에틸렌(TFE) 및 육불화프로필렌(HFP)이 일정비로 함유되어 이루어진 것으로, 공정상의 폐가스인 열분해 혼합가스를 증류, 초음파 유화, 산화, 상분리 및 고분자 중합을 수행하는 일련의 공정으로, 폐가스로부터 표면 코팅제 산업에서 유용한 육불화프로필렌옥사이드 올리고머를 높은 수율로 제조가능하여 폐가스의 재활용과 환경오염 물질인 과불화탄소(PFC)을 농축 회수하여 제거 가능한 육불화프로필렌옥사이드 올리고머의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 석유화학에서 기초원료인 에틸렌 및 프로필렌과 유사하게 사불화에틸렌과 육불화프로필렌은 유기불소화학의 가장 기초적인 시작원료이다.

[0003] 공정상으로도 매우 유사하게 사불화에틸렌과 육불화프로필렌은 프레온(Freon)-22 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)의 고온 열분해 공정을 통해 얻어질 수 있다. 프레온(Freon)-22를 열분해하는 경우 염산이 제거되며 사불화에틸렌과 육불화프로필렌이 얻어지며, 고분자인 PTFE의 열분해 공정인 경우 고분자의 unzip(사슬 분해) 메카니즘에 의해 역시 사불화에틸렌과 육불화프로필렌이 얻어진다. 이때, 공정조건인 온도, 압력, 열분해 반응기 내의 체류시간에 따라 다소 변화가 있을 수 있지만 사불화에틸렌(TFE)이 50 ~ 90 부피%, 육불화프로필렌(HFP)이 5 ~ 45 부피%, 및 화학적으로 매우 안정하여 분해가 거의 되지 않는 C₂F₆, C₃F₆, C₄F₈ 등의 다양한 탄소수를 갖는 과불화탄소(PFC)이 약 5 부피% 정도 생성된다.

[0004] 이러한 열분해 공정에서 부생성물로 얻어지는 PFC는 지구온난화 지수(Global Warming Potential, GWP)가 6,000 이상으로 매우 높고 분해에 걸리는 시간이 매우 길기 때문에 지구 오존층 보호 협약에 의해 대기 중에 방출하여서는 안되며, 플라즈마 혹은 고온 소각 등의 특수한 처리를 하여 대기 중에 방출하여야 한다.

[0005] 기존의 공정에서는 순수한 사불화에틸렌과 육불화프로필렌을 얻고 또한 각각의 비점과 증기압이 서로 다른 다양한 PFC 물질을 분리하기 위해서 다단의 가압 냉동 증류 공정이 반드시 요구되었는 바, 냉동증류에 따른 투입물질의 냉각, 증류, 회수에 따라 높은 에너지 비용과 장치 투자비가 소요되는 한계가 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명은 종래의 프레온(Freon)-22 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)의 고온 열분해 공정으로 배출되는 폐가스를 반응원료로 사용한 일련의 공정을 수행하여, 육불화프로필렌(HFP)의 육불화프로필렌옥사이드(HFPO)로의 전환 및 상기 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머로의 전환으로, 표면 코팅제의 원료 물질로 적용 가능한 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머의 제조가 용이하며, 환경오염 물질인 PFC의 농축제거가 가능한 방법을 제시하고자 한다.

과제 해결수단

[0007] 본 발명은 사불화에틸렌(TFE) 50 ~ 90 부피%, 육불화프로필렌(HFP) 5 ~ 45 부피% 및 과불화탄소(PFC) 1 ~ 5 부피%가 함유되어 이루어진 열분해 혼합가스를 증류하여, 증류탑 상부의 사불화에틸렌(TFE)과, 하부의 육불화프로필렌(HFP)과 불화탄소(PFC)의 혼합가스로 각각 분리하는 1단계 ; 상기 하부로부터 분리한 혼합가스와, 산화제 수용액, 상전이 촉매, 비이온 계면활성제 및 유기용매를 혼합하고 초음파 유화 및 산화시켜, 산화제 수용액층과, 과불화탄소(PFC), 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 및 육불화프로필렌(HFP)가 함유된 유기층을 상분리하는 2단계 ; 및 상기 유기층을 증류하여 유기용매를 제거한 후에 고분자 중합을 수행하여, 기상의 과불화탄소(PFC)와 육불화프로필렌(HFP), 및 액상의 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머로 각각 분리하는 3단계를 포함하여 이루어진 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머의 제조방법에 그 특징이 있다.

효과

[0008] 본 발명에 따른 육불화프로필렌옥사이드 올리고머를 제조하는 일련의 공정은 반응물질로 환경오염 물질인 과불화탄소(PFC)가 함유된 폐가스를 사용하여 표면 코팅제로 용이하게 사용되는 육불화프로필렌옥사이드 올리고머를

높은 수율로 제조가 가능하며, 동시에 상기 과불화탄소(PFC)의 농축 분리가 가능하여, 종래의 대규모 생산, 분리 공정, 에너지 소요비용 및 환경문제 등을 개선할 수 있으며, 사불화에틸렌(TFE) 생산공정 및 후속 처리공정에서 매우 유용하며 기술의 보급 가능성도 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0009] 본 발명은 환경오염 물질인 과불화탄소(PFC), 사불화에틸렌(TFE) 및 육불화프로필렌(HFP)이 함유된 폐가스를 반응원으로 사용하고, 이를 증류, 초음파 유화, 산화, 상분리 및 고분자 중합을 수행하는 일련의 공정으로, 폐가스로부터 육불화프로필렌옥사이드 올리고머를 높은 수율로 제조하고, 과불화탄소(PFC)를 농축회수하는 방법에 관한 것이다.
- [0010] 즉, 본 발명에 따른 방법은 폐가스에 유효성분으로 함유된 HFP를 대부분 회수하여 각종 내오염성 표면코팅제로 사용할 수 있는 고분자형 산 불화물인 육불화프로필렌옥사이드 올리고머를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 지구 온난화 물질인 과불화탄소(PFC)를 대폭 농축하여 배출가스 소각을 위한 에너지 비용을 절감 할 수 있으므로 종래와 같은 복잡한 에너지 과소비형 저온, 가압 냉동 증류가 요구되지 않은 이점이 있다.
- [0011] 다음 도 1은 본 발명의 육불화프로필렌옥사이드 올리고머를 제조하는 일련의 공정을 도식화하여 나타낸 것으로, 상기 공정의 장치는 증류탑(1), 초음파 유화기(2), 산화반응기(3), 층분리기(4), 증류탑(5) 및 중합반응기(6)으로 구성된다.
- [0012] 본 발명은 과불화탄소(PFC), 사불화에틸렌(TFE) 및 육불화프로필렌(HFP)이 함유된 폐가스는 증류탑(1)을 통과하여 증류탑 상부에는 부가가치가 높은 과불소알콜, 코팅용 PTFE 에멀전 등을 제조하는 원료인 고순도 사불화에틸렌이 회수되고, 증류탑 하부에는 다량의 과불화탄소(PFC)와 육불화프로필렌(HFP)의 혼합가스를 형성한다. 상기 증류탑 하부로 분리된 과불화탄소(PFC)와 육불화프로필렌(HFP)의 혼합가스는 불화가스의 흡수능도가 우수한 유기용액상에 흡수한 후, 산화제가 포함된 수용액상과 함께 초음파 유화기(2)를 통과하여 안정한 마이크로에멀전을 형성한다. 상기 형성된 마이크로에멀전은 관형의 산화반응기(3)를 통과하며 산화되어 PFC/HFP의 혼합 가스가 PFC/HFP로 전환된다. 상기 반응 후 반응액은 액·액분리를 위하여 층분리기(4)에서 수용액상과 유기상으로 분리되며, 유기상은 증류탑(5)에서 유기층과 PFC함유 HFPO 가스로 분리된다. 상기 분리된 가스 상태의 PFC/HFP 혼합가스는 중합반응기에서 HFPO만 중합되어 고분자화 되고 중합반응 후 얻어진 고비점의 산 불화물(acid fluoride) 고분자인 육불화프로필렌옥사이드 올리고머는 액체상태로 얻어지며, 소량의 미반응 HFPO와 PFC는 가스상태로 농축 소각된다.
- [0013] 본 발명의 육불화프로필렌옥사이드 올리고머를 제조하는 공정을 각 단계별로 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0014] 본 발명은 사불화에틸렌(TFE) 50 ~ 90 부피%, 육불화프로필렌(HFP) 5 ~ 45 부피% 및 과불화탄소(PFC) 1 ~ 5 부피%가 함유되어 이루어진 열분해 혼합가스를 증류하여, 증류탑 상부의 사불화에틸렌(TFE)과, 하부의 육불화프로필렌(HFP) 및 불화탄소(PFC)의 혼합가스로 분리한다.
- [0015] 상기 열분해 혼합가스는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, Freon-22 또는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)의 고온 열분해 공정으로부터 배출되는 폐가스를 사용하는 것이 자원의 재활용 및 반응원료 등의 문제 개선 면에서 보다 바람직하다.
- [0016] 상기 열분해 혼합가스에 함유된 과불화탄소(PFC)는, 일반적으로 Freon-22 또는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)의 고온 열분해 공정에서 발생되며 과불화탄소(PFC)의 함량은 통상적으로 약 5 부피% 이하, 바람직한 하기로는 1 ~ 5 부피% 범위를 유지한다. 이때, 과불화탄소는 구체적으로 육불화프로필렌이 포함된 사불화에틸렌(C₂F₄), 옥타플루오르프로판(C₃F₈), 옥타플루오르싸이크로프로판(c-C₃F₆), 옥타플루오르부텐(C₄F₈) 및 옥타플루오르싸이크로부텐(c-C₄F₈) 등이 함유된다.
- [0017] 혼합 가스에 함유된 사불화에틸렌(TFE)의 함량이 50 부피% 미만이면 생성되는 과불화탄소(PFCs)의 함량이 증가하여 공정의 경제성이 나쁘고, 90 부피%를 초과하는 경우에는 또 다른 주요한 생성물인 육불화프로필렌(HFP)의 함량이 낮아 한 공정에서 동시에 2가지 물질을 생산하기 어려운 문제가 발생한다. 바람직하기로는 사불화에틸렌(TFE) 약 90 부피%, 육불화프로필렌(HFP) 약 5 부피% 및 과불화탄소(PFC)가 약 5 부피%를 유지하는 것이 좋다.
- [0018] 이때, 상기 열분해 접촉시간은 0.1 ~ 1.0 초 범위를 유지하는 바, 상기 접촉시간이 0.1 초 미만으로 매우 짧으

면 생성된 TFE의 분해 및 재결합 반응이 억제되어 육불화프로필렌의 생성량이 감소하고, 1.0초 범위를 초과하는 경우에는 다량의 과불화가스(PFCs)가 생성되는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

- [0019] 상기 증류는 15 ~ 100 단으로 구성된 증류탑을 이용하여 수행하는 바, 상기 증류탑의 단수가 15 단 미만이면 분리효율이 불량하여 높은 순도의 TFE를 얻지 못하여 효과적이 분리가 수행되지 못하고, 100 단을 초과하는 경우에는 경제적이 못하고, 운전시 많은 에너지 비용이 소요되는 문제가 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0020] 이와 같은 증류공정으로 증류탑의 상부에는 TFE 99 부피% 이상, 하부에는 TFE 1 부피% 미만, HFP 약 54 부피%, PFC 46 부피%로 구성된다.
- [0021] 다음으로, 상기 하부의 혼합가스, 산화제 수용액, 상전이 촉매, 비이온 계면활성제 및 유기용매를 혼합하고 초음파 유화 및 산화시켜, 산화제 수용액층과, 과불화탄소(PFC), 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 및 육불화프로필렌(HFP)가 함유된 유기층을 상분리한다.
- [0022] 상기 산화제는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 차아염소산염 구체적으로 차아염소산나트륨, 차아염소산칼륨 등의 알칼리금속염 등을 사용할 수 있다. 본 발명은 산화제를 수용액상으로 사용하는 바, 상기 차아염소산염 수용액의 농도는 유효 염소농도로 5 ~ 20 중량% 범위를 유지하는 것이 바람직한 바, 상기 농도는 높을수록 사용하는 물의 양이 적고 그에 따른 폐수처리 문제를 줄일 수 있기 때문에 유리하나, 20 중량% 범위를 초과하는 경우에는 안정성의 문제가 있으므로 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0023] 이러한 산화제는 반응물의 양 특히 HFP에 따라 적절히 조절하여 사용가능하나, 바람직하기로는 HFP 1 몰에 대하여 산화제인 차아염소산이온 3 ~ 10 g당량 범위로 사용하는 경우 최종 육불화프로필렌옥사이드 올리고머의 수율이 50 부피% 이상의 결과를 얻을 수 있어 사용량 대비 경제성이 우수하다.
- [0024] 상기 유기용매는 수용액상과 거의 섞이지 않는 불활성 용매를 사용할 수 있는 바, 바람직하기로는 클로로플루오로카본(Chlorofluorocarbon)류와 퍼플루오로카본(Perfluorocarbon)류 등의 불소 함유 화합물이 반응원료인 HFP와 HFP에 대한 용해도가 높아 이를 사용하는 것이 좋다.
- [0025] 이러한 유기용매에 의한 유기층과 수용액층의 부피비는 반응방법, 반응조건 등에 따라 임의로 선택 사용할 수 있으나, 구체적으로 유기층은 수용액층 1 부피에 대하여 0.5 ~ 3 부피비를 유지하는 것이 바람직한 바, 상기 유기층이 0.5 부피비 미만이면 수중유적(water-in-oil)의 형태로 존재하게 되므로, 기체 상태의 육불화프로필렌이 액체형태로 흡수될 경우 중간층인 물이 장벽으로 작용하여 흡수가 용이치 못하고, 3 부피비를 초과하는 경우에는 층분리 및 후속 분리공정에서 소요되는 에너지 비용이 매우 높아 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명은 상기 유기층과 수용액층의 2상 반응을 수행하기 위하여 상전이 촉매 및 비이온성 계면활성제를 사용한다. 상기 상전이 촉매는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로, 구체적으로 제4급 암모늄염(Quaternary Ammonium Salt) 또는 제4급 포스포늄염(Quaternary Phosphonium Salt) 등을 사용할 수 있다. 이러한 촉매량은 촉매의 구조, 용매 종류, 반응온도, 원하는 반응속도 등에 따라 적합하게 선택할 수 있는 바, 바람직하기로는 산화제인 차아염소산 이온 1 g 당량에 대하여 0.01 ~ 0.10 몰 범위를 유지하는 것이 좋다. 상기 사용량이 0.01 몰 미만으로 적으면 상전이 속도가 느리게 되어 반응 전환율이 낮으며, 0.10 몰을 초과하는 경우에는 촉매 비용이 증가하여 경제적으로 불리하다.
- [0027] 상기 비이온성 계면활성제는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 고급지방산과 폴리에틸렌글리콜 또는 디에탄올아민과의 에스테르류, 고급아민 및 고급지방산아미드에 에틸렌옥사이드를 부가시킨 아민류 등을 사용할 수 있다. 이러한 비이온성 계면활성제는 수용액에 대하여 0.1 ~ 5 중량부 범위로 사용하는 바, 사용량이 0.1 중량부 범위 미만이면 충분히 계면장력을 낮추지 못하여 입자크기가 작은 마이크로 에멀전을 형성하기 어렵기 때문에 접촉면적 확대 효과가 적고, 5 중량부 범위를 초과하는 경우에는 필요량 이상의 계면활성제 투입에 따른 폐기물 처리의 문제가 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 초음파 유화는 유기상의 유화, 분산을 양호하게 하여 수용액상과의 접촉면적을 증가시켜 반응효율을 향상시키기 위하여 수행하는 것으로, 상기 초음파는 고주파 영역의 초음파로 20 ~ 100 kHz범위의 진동수를 사용하며, 0 ~ 20 °C에서 10 ~ 30 분 동안 수행한다. 이러한 초음파를 사용함으로써 유기상과 수용액상의 층분리를 와해시키며, 균일하게 분산시킬 수 있다.
- [0029] 상기 산화반응 시 반응온도는 촉매량, 반응액 조성, 원하는 반응속도 등에 따라 결정되지만 -10 ~ 20 °C 범위

에서 수행하는 것이 좋다. 상기 반응온도 -10 °C 미만이면 수용액상이 얼어서 반응이 진행되기 어렵고, 20 °C를 초과하는 경우에는 HFPO가 분해반응이 진행되어 부산물 생성 때문에 HFPO의 선택율이 저하된다. 또한, 반응압력은 유기상의 종류와 반응조성에 따라 달라지지만 1 ~ 5 기압 범위에서 수행하는 바, 상기 압력이 1 기압 미만이면 유기상에 흡수되는 원료 및 생성물 흡수도가 낮아 많은 양의 유기 용제가 필요하며, 5 기압을 초과하는 경우에는 생성물 및 원료의 액화 압력과 유사하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0030] 상기와 같은 반응으로 산화제 수용액층과, 과불화탄소(PFC), 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 및 육불화프로필렌(HFP)가 함유된 유기층을 상분리하는 바, 상기 상분리는 액·액 층분리를 수행한다.

[0031] 다음으로 상기 유기층을 증류하여 유기용매를 제거 및 고분자 중합을 수행하여, 기상의 과불화탄소(PFC)와, 육불화프로필렌(HFP) 및 액상의 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머를 분리한다.

[0032] 상기 유기층의 증류는 증류탑을 이용하여 수행하여 PFC, 미반응 HFP 및 HFPO를 분리하고, PFC, 미반응 HFP 및 HFPO 분리된 유기용매는 반응에 순환하여 재사용이 가능하다.

[0033] 상기에서 분리된 PFC/HFP/HFPO는 중합반응기에서 중합되어 산 불화물(acid fluoride) 형태의 고분자 중간체인 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머를 제조한다.

[0034] 중합 반응에서 반응용매로 작용하는 HFP 및 PFC는 반응 후 가스상태로 배출된다. 또한, 반응촉매는 테트라글리메(tetraglyme) 또는 금속 불화물, 구체적으로 CsF 또는 KF 등을 사용할 수 있다. 이러한 금속 불화물은 투입된 HFPO에 대하여 0.1 ~ 5 몰% 범위로 사용하는 바, 상기 사용량과 반비례하여 분자량이 결정된다. 사용량이 0.1 몰% 미만이면 비닐기를 갖는 반응성 PFCs monomer에 의해 개시제의 역할을 원활히 하지 못하고, 5 몰%를 초과하는 경우에는 HFPO 다이머(dimer) 또는 트라이머(trimer) 등의 저분자량의 중합물만 발생하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 중합 반응시 온도는 -40 ~ 20 °C 범위를 유지하며, 반응온도가 -40 °C 미만이면 반응속도가 느리고, 20 °C를 초과하는 경우에는 반응압이 높으며, 적은 분자량의 중간체가 생성된다. 중합반응에 의해 대부분의 HFPO가 전환되므로 배출되는 폐가스는 PFC/HFP 구성되며, 가스는 HFPO 전환 반응에 재순환되어 농축도를 높일 수 있다.

[0036] 본 발명과 같은 연속공정을 1 회 수행하는 경우 HFP의 HFPO로의 전환율이 50 % 정도일 때 PFC의 농축도는 46%에서 63%로 증가한다. 즉, 폐가스로 배출되는 PFC 포함 HFP 가스를 재활용하여 산업적으로 유용한 물질인 고분자형 중간체인 산 불화물인 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머를 제조할 수 있으며, 공기 중에 배출되는 PFC를 매우 높은 순도로 농축할 수 있다.

[0037] 이하, 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] **실시예 1**

[0039] 도 1에 나타낸 바와 같이, 증류탑(1, 5), 초음파 유화기(2), 1.2 cm³ 관형의 산화반응기(3), 층분리기(4) 및 중합반응기(6)로 구성된 연속 반응 장치를 이용하여 육불화프로필렌옥사이드(HFPO)를 제조하였다. 이때, 상기 초음파 유화기(2), 산화반응기(3) 및 층분리기(4)는 0 °C이고, 산화반응기(3) 및 층분리기(4)의 압력은 3 kgf/cm²을 유지하였다.

[0040] 먼저, 사불화에틸렌(TFE) 90 부피%, 육불화프로필렌(HFP) 5.4 부피% 및 과불화탄소(PFC) 4.6 부피%가 함유되어 이루어진 열분해 혼합가스를 단수가 15 인 증류탑을 이용하여 시간당 15 kg의 속도로 투입하여 연속 증류하여 증류탑 상부의 사불화에틸렌(TFE)와, 하부의 육불화프로필렌(HFP) 및 불화탄소(PFC)의 혼합가스로 분리하였다.

[0041] 이후에, 트리옥틸메틸암모늄클로라이드(TOMAC) 14.96 g(0.037 mol)를 함유하는 1,2,2-트리클로로-1,1,2-트리플루오로에탄(F-113) 628 ml(5.262 mol)를 초음파 유화기(2) 및 산화반응기(3)를 거쳐 층분리기(4)로 흐를 수 있도록 하였다. 이와 동시에 비이온 계면활성제인 폴리에틸렌글리콜도데실에테르(BrijTM 35, C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)_nOH, n=23) 3.31 g, 수산화나트륨 10.29 g(0.257 mol)을 함유하는 차아염소산 나트륨 수용액 558.8 ml(1.522 mol)와, HFP 54 부피%, PFC 46 부피%의 혼합 폐가스 34.4 g(0.299 mol) 음과 유화기(2) 및 산화반응기(3)를 거쳐 층분리기(4)로 흐를 수 있도록 하였다.

[0042] 1시간 동안 반응 후 층분리기(4)에 수용액상과 유기상으로 나뉘어져 있는 반응물을 분리하여 HFPO/PFC/HFP 가스를 증류탑(5)으로 이동 후, 가스크로마토그래피로 분석하였다. 이때, 상기 가스크로마토그래피 분석결과,

육불화프로필렌에서 육불화프로필렌옥사이드의 전환율은 50 부피%였다.

[0043] 상기 육불화프로필렌옥사이드를 이용하여 산 불화물(acid fluoride) 고분자인 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머를 중합하였다. 상기 중합은 교반기, 냉각 자켓, 온도계, 압력계가 달린 스테인레스제 고압의 중합반응기(6)에 테트라글리메 2.49 g(0.011 mol), 불화세슘 1.69 g(0.011 mol) 투입하고, 증류탑에서 배출되는 PFC/HFP/HFPO 500 g을 투입하여 -35 °C에서 반응하였다.

[0044] 상기 고분자 중합 후 배출가스의 가스크로마토그래피 분석 결과 육불화프로필렌 옥사이드에서 산 불화물(acid fluoride)로의 전환율은 95 부피%로 HFPO 1.35 부피%, HFP 27 부피%, PFC 46 부피%이며, 중량평균분자량(Mw) 3,000인 HFPO 올리고머를 제조하였다.

[0045] **실시예 2**

[0046] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, HFP 54 부피%와 PFC 46 부피%가 혼합된 열분해 혼합가스를 34.4 g(0.299 mol)사용하고, 트리옥틸메틸암모늄클로라이드 29.92 g(0.074 mol)가 함유된 1,2,2-트리클로로-1,1,2-트리플루오로에탄(F-113) 1256 ml(10.524 mol)을 사용하여 반응을 수행하였다.

[0047] 상기 반응으로 육불화프로필렌에서 육불화프로필렌 옥사이드의 전환율은 55 부피%이고, 육불화프로필렌옥사이드에서 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머로의 전환율은 98 부피%, HFPO 0.60 부피%, HFP 24.3 부피%, PFC 46 부피%이며, 중량평균분자량(Mw) 4,000인 HFPO 올리고머를 제조하였다.

[0048] **실시예 3**

[0049] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, HFP 54 부피%와 PFC 46 부피%가 혼합된 열분해 혼합가스를 34.4 g(0.299 mol) 사용하고, 비이온 계면활성제 3.31 g과 수산화나트륨 20.418 g(0.514 mol)이 함유된 차아염소산 나트륨 수용액 1117.6 ml(3.044mol)을 사용하여 반응을 수행하였다.

[0050] 상기 반응으로 육불화프로필렌에서 육불화프로필렌 옥사이드의 전환율은 40 부피%이고, 육불화프로필렌옥사이드에서 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머로의 전환율은 96 부피%, HFPO 0.86 부피%, HFP 32.4 부피%, PFC 46 부피%이며, 중량평균분자량(Mw) 1,500인 HFPO 올리고머를 제조하였다.

[0051] **실시예 4**

[0052] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, HFP 54 부피%와 PFC 46 부피%가 혼합된 열분해 혼합가스를 34.4 g(0.299 mol) 사용하고, 비이온 계면활성제인 폴리에틸렌글리콜도데실에테르(BrijTM 35, C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)_nOH, n=23) 3.31 g과 수산화나트륨 10.29 g(0.257 mol)을 함유하는 차아염소산 나트륨 수용액 558.8 ml(1.522 mol)을 사용하여 반응을 수행하였다.

[0053] 상기 반응으로 육불화프로필렌에서 육불화프로필렌 옥사이드의 전환율은 44 부피%이고, 육불화프로필렌옥사이드에서 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머로의 전환율은 97 부피%, HFPO 0.71 부피%, HFP 30.24 부피%, PFC 46 부피%이며, 중량평균분자량(Mw) 2,000인 HFPO 올리고머를 제조하였다.

[0054] **실시예 5**

[0055] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, HFP 54 부피%와 PFC 46 부피%가 혼합된 열분해 혼합가스 68.8 g(0.458 mol)를 사용하여 반응을 수행하였다.

[0056] 상기 반응으로 육불화프로필렌에서 육불화프로필렌 옥사이드의 전환율은 51 부피%이고, 육불화프로필렌옥사이드에서 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머로의 전환율은 96 부피%, HFPO 1.10 부피%, HFP 26.46 부피%, PFC 46 부피%이며, 중량평균분자량(Mw) 2,800인 HFPO 올리고머를 제조하였다.

[0057] **비교예 1**

[0058] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, HFP 54 부피%와 PFC 46 부피%가 혼합된 열분해 혼합가스 34.4 g(0.299 mol)를 사용하고, 도 2에 나타낸 바와 같이 초음파 유화기(2)가 없는 연속 반응장치를 사용하여 반응을 수행하였다.

[0059] 상기 반응으로 육불화프로필렌에서 육불화프로필렌 옥사이드의 전환율은 20 부피%이고, 육불화프로필렌옥사이드에서 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머로의 전환율은 93 부피%, HFPO 0.76 부피%, HFP 43.2 부피%, PFC 46 부피%이며, 중량평균분자량(Mw) 1,000인 HFPO 올리고머를 제조하였다.

[0060] **비교예 2**

[0061] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 수용액상에 비이온계면활성제를 사용하지 않고 실험하였다. 상기 반응으로 육불화프로필렌에서 육불화프로필렌 옥사이드의 전환율은 10 부피%이고, 육불화프로필렌옥사이드에서 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머로의 전환율은 94 부피%, HFPO 0.32 부피%, HFP 48.6 부피%, PFC 46 부피%이며, 중량평균분자량(Mw) 1,000인 HFPO 올리고머를 제조하였다.

[0062] **비교예 3**

[0063] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 유기용액상에 상전이 촉매를 사용하지 않고 실험하였다. 상기 반응으로 육불화프로필렌에서 육불화프로필렌 옥사이드의 전환율은 45 부피%이고, 육불화프로필렌옥사이드에서 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머로의 전환율은 95 부피%, HFPO 1.22 부피%, HFP 29.70 부피%, PFC 46 부피%이며, 중량평균분자량(Mw) 2,200인 HFPO 올리고머를 제조하였다.

표 1

구 분	HFP → HFPO 전환율 (부피%)	HFPO → HFPO 올리고머 전환율 (부피%)	HFPO 올리고머 제조 후 미반응 가스 (부피%)			
			HFPO	HFP	PFC	HFPO 올리고머 중량평균분자량
실시예 1	50	95	1.35	27.00	46	3000
실시예 2	55	98	0.60	24.30	46	4000
실시예 3	40	96	0.86	32.40	46	1500
실시예 4	44	97	0.71	30.24	46	2000
실시예 5	51	96	1.10	26.46	46	2800
비교예 1	20	93	0.76	43.20	46	1000
비교예 2	10	94	0.32	48.60	46	1000
비교예 3	45	95	1.22	29.70	46	2200

[0064]

[0065] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 일련의 공정으로 수행된 실시예 1 ~ 5는 초음파 공저 배제, 비이온성 계면활성제 및 상전이 촉매를 배제한 비교예 1 ~ 3과 비교하여, HFP → HFPO 전환율이 40 부피% 이상이고, HFPO → HFPO 올리고머 전환율은 95 부피% 이상으로 우수하며, HFPO 올리고머 제조 후 미반응 가스 중 HFP의 함량이 현저히 낮다는 것을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0066] 도 1은 본 발명에 따른 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머를 제조하는 공정을 간략하게 나타낸 것이다.

[0067] 도 2는 비교예 1의 육불화프로필렌옥사이드(HFPO) 올리고머를 제조하는 공정을 간략하게 나타낸 것이다.

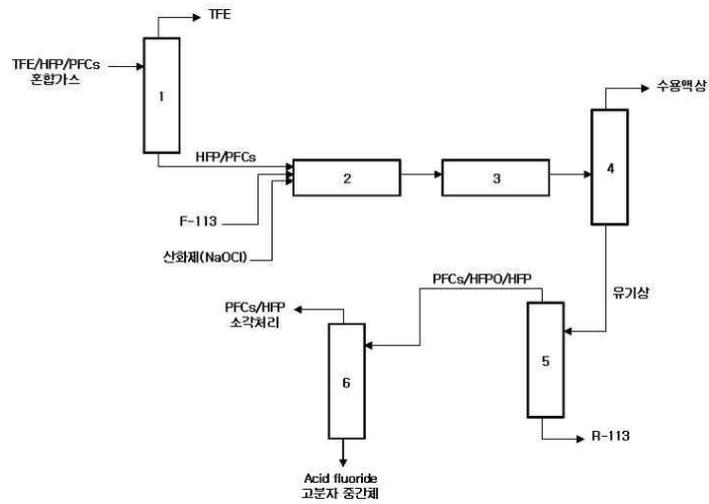
[0068] [도 1 및 도 2의 공정도의 주요 부분에 대한 부호의 설명]

[0069] 1 : 증류탑 2 : 초음파 유화기 3 : 산화반응기

[0070] 4 : 충전리기 5 : 증류탑 6 : 중합반응기

도면

도면1



도면2

