

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C07C 19/08

C07C 17/02

(45) 공고일자 1989년08월04일

(11) 공고번호 89-002822

(21) 출원번호

특 1986-0009672

(65) 공개번호

특 1987-0004926

(22) 출원일자

1986년 11월 15일

(43) 공개일자

1987년 06월 02일

(30) 우선권주장

16951 1985년 11월 15일 프랑스(FR)

(71) 출원인

소시에떼 아도상 장 르블랑제

프랑스공화국 뷔또 92800 10 라 데팡스 꾸르 미슐레 4와 8

(72) 발명자

로베르 아즈라

프랑스공화국 꿀바 69800 륬 프레데릭 쇼팽 1

베르나르 슈미날

프랑스공화국 브레네 69530 올리에나 리유-디 라리비에르

앙리 마떼

프랑스공화국 쎈 디디에 오몽도르 69370 슈멘드 렘디엔느리, 87

(74) 대리인

이준구, 백락신

심사관 : 신현문 (책자공보 제1619호)**(54) 디클로로테트라플루오로에탄 및 플루오르화 수소산으로부터 클로로펜타플루오로에탄을 합성하는 방법****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

디클로로테트라플루오로에탄 및 플루오르화 수소산으로부터 클로로펜타플루오로에탄을 합성하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 디클로로테트라플루오로에탄 및 플루오르화 수소산으로부터 클로로펜타플루오로에탄을 합성하는 방법에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로는, 본 발명은 디클로로테트라플루오로에탄 $C_2Cl_2F_4$ 및 플루오르화수소산 HF를 기상 촉매 반응시켜 클로로펜타플루오로에탄을 제조하는 방법에 관한 것이다.

용매, 추진제 또는 냉각액으로 사용되는 클로로펜타 플루오로에탄은 예를들면 퍼클로로에틸렌, 염소 및 플루오르화 수소산으로부터 공자된 방법으로 제조되거나(서독연방 공화국 특허 제117,580호) 또는 알루미늄트리플루오라이드의 존재하에 트리클로로트리플루오로에탄 $C_2F_3Cl_3$ 과 플루오르화수소산을 기상 반응시켜 제조될 수 있다(일본국 공고 48-26, 729/73).

미합중국 특허 제3,087,974호에는 플루오르화수소산을 부가하지 않으며, 촉매상에서 클로로플루오르화합물을 증기상 불균등화 시킴이 기술되어 있다. 디클로로테트라플루오로에탄의 불균등화는 하기 반응에 따라 일어난다.



이 촉매는 불균등화 반응에 사용되기 전에 플루오로탄소 화합물로 처리된 표면면적이 넓은 활성화된 알루미나이다. CF_2ClCF_2 Cl의 C_2ClF_5 로의 전환은 몰 기준으로 34%를 초과하지 않으며, 높은 비율의 $C_2Cl_3F_3$ 가 부산물로 제조된다.

미합중국 특허 제3,258,500호에는 플루오르화수소산을 사용한 증기상 촉매 플루오르화가 기술되어 있다.

디클로로테트라플루오로에탄 CF_2Cl-CF_2Cl 및 플루오르화수소산 HF를 $[HF/CF_2Cl-CF_2Cl]$ 의 몰비가 4~5 범위내가 되도록 하여 크롬 산화물 촉매상의 400°C에서 반응시킨다. 형성된 헥사플루오로에탄 C_2F_6 의 비율은 C_2F_5Cl 에 대하여 몰 기준으로 0.19이다.

엘. 마랑고니 등의 논문 '디클로로테트라플루오로에탄으로부터 클로로펜타플루오로에탄의 제조'(Journal of Fluorine Chemistry 19, 1981/82, 페이지 21~34)에도 역시 $C_2Cl_2F_4$ 및 HF로부터

C_2F_5Cl 을 기상 제조하기 위한 크롬 산화물 기재의 촉매에 관하여 기술되어 있다. $C_2Cl_2F_4$ 의 전환율은 72~75% 범위내이며, C_2F_5Cl 의 수율은 89~92% 범위내이지만 아직도 헥사플루오로에탄이 물기준으로 C_2F_5Cl 형성의 8%가 형성된다.

엠. 베찌오 등의 논문 '클로로플루오로에탄의 증기상 제조방법에 관한 연구'(Journal of Fluorine Chemistry, 4, 1974, 페이지 111~139)에는 니켈, 철 및 크롬 할로겐화물이 첨가된 알루미늄 플루오라이드 기재의 촉매상인것을 제외하고는 상기 논문과 동일한 반응에 대하여 기술되어 있다. $C_2F_4Cl_2$ 의 전환율은 41%를 초과하지 않으며, 반응기 출구에서의 몰 백분율은 38%이다.

종래 기술에서의 촉매는 C_2F_5Cl 에 대한 수율 및 선택성이 평범한 반면, 제조상의 어려움이 있다.

본 발명은 이러한 모든 단점을 극복한 간단하고 유동적이며, 경제적인 C_2F_5Cl 제조방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 나트륨 산화물 함량이 300ppm 이하이고, 반경 40Å 이상인 소공의 부피가 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 이상인 활성화된 알루미나를 플루오르화수소산 또는 플루오르화수소산과 공기, 질소 또는 플루오르화합물과의 혼합물을 기상에서 반응시켜 제조된 촉매의 존재하에 디클로로테트라플루오로에탄 $C_2Cl_2F_4$ 과 플루오르화수소산 HF를 기상에서 반응시킴을 특징으로 한다.

출발물질의 80% 이상의 높은 전환율 및 고수율로 C_2F_5Cl 이 수득된다. 본 발명의 다른 장점은 촉매의 수명에 있다. 활성화된 알루미나는 형성되는 물의 대부분을 제거하기 위해 알루미나 수화물을 조절 가열하여 제조된다(키르크-오틀머, Encyclopedia of Chemical Technology, 3판, 2권, 페이지 225).

촉매 제조에 사용되는 알루미나는 상업적으로 시판되고 있는 알루미나이다. 40Å 이상인 소공의 부피가 $0.70\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 0.75 내지 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 범위 내인 활성화된 알루미나를 선택하면 충분하다. 알루미나는 반응기의 적하 및 배수동안에 취급이 편리하도록 직경 20mm, 바람직하게는 수 밀리미터의 구체보다 더 작은 크기의 과립, 비이드 또는 압출물의 형태인 것이 유리하다.

상술한 바와 같이 Na_2O 함량은 300ppm이하 이어야 하고, 바람직하게는 가능한한 낮아야 한다. 또한 중량을 기준으로 0.5% 이하의 실리카 및 0.2%이하의 산화철 Fe_2O_3 을 함유한 알루미나를 선택하는 것이 유리하다. 이런 알루미나는 HF 그 자체 또는 공기, 질소 또는 플루오로 화합물과 혼합된 HF와의 반응에 의해서 알루미늄 트리플루오라이드 AlF_3 및 알루미나의 혼합물로 전환된다.

예를들면, 디클로로테트라플루오로에탄 $C_2Cl_2F_4$ 및 플루오르화수소산의 혼합물을 사용하여 이를 충분한 온도에서 알루미나 위를 통과시켜 알루미나를 알루미늄 트리플루오라이드로 전환시키는 반응을 개시할 수 있다. 이때, 150~500°C 온도 범위내에서 수행하는 것이 유리하다. 조작은 5~15초의 접촉시간으로 대기압에서 수행하는 것이 바람직하다. 이 분야의 전문가는 반응의 발열성을 조절하는 고온에 의한 알루미나의 손상을 방지하기 위해서 $C_2F_4Cl_2$ 및 HF의 비율, 온도, 압력 및 접촉시간을 조절하여 반응을 용이하게 수행할 수 있다.

기체의 조성물이 알루미나 위를 통과한 후에 더 이상 변하지 않으면 알루미나는 촉매로 전환된 것이다.

이 촉매는 본 발명에 따라 $C_2F_4Cl_2$ 를 C_2F_5Cl 로 플루오르화시키기 위해서 적당하다면 물로 세척한 후에 사용될 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현에 따라 촉매는 또한 유동상내 알루미나를 플루오르화수소산이 함유된 뜨거운 기류와 작용시켜 제조될 수 있다. 이는 150~500°C 온도 범위 내에서 수행하는 것이 유리하다. 물 기준으로 0.1~3%, 바람직하게는 1.5~3%사이의 HF 및 공기의 혼합물을 사용하는 것이 유리하다. 배출은 촉매 11에 대해 200~250몰/시 범위내가 유리하다. 조작은 350°C 이상의 대기압에서 수행하는 것이 바람직하다. 공기내 HF농도를 변화시켜 반응의 발열성을 조절하는 것이 편리하다. 더이상 HF가 소비되지 않으면 반응은 종결되고 촉매는 $C_2F_4Cl_2$ 의 플루오르화에 사용될 수 있다고 간주된다.

디클로로테트라플루오로에탄 $C_2F_4Cl_2$ 및 무수 플루오르화수소산 HF 사이의 반응은 기상내에서 상기의 2가지 경로중 어느 한가지에 따라 제조될 수 있는 촉매위에서 수행된다. 온도는 300~500°C, 바람직하게는 380~500°C 범위내가 유리하다. HF/ $C_2Cl_2F_4$ 의 몰비는 0.5~1.5, 바람직하게는 0.9~1.1 사이가 유리하다.

반응은 기상이라면 어떤 압력에서도 수행될 수 있지만 0.5~4 바아, 바람직하게는 대기압 근처에서 5~15초, 바람직하게는 6~13초 사이의 접촉시간으로 수행되는 것이 더욱 간편하다. 하기 실시예를 들어 본 발명을 제한함이 없이 본 발명을 구체적으로 설명한다. 모든 실시예에서 사용된 $C_2F_4Cl_2$ 는 92.7%의 대칭성 이성체를 함유한다.

[실시예 1]

그 특성이 하기와 같은 0.8mm(1/32") 압출물 형태의 카이세르사 제조의 활성화된 순수 알루미나가 사용된다 :

반경 40Å 이상인 소공의 부피 = $0.91\text{cm}^3/\text{g}$

전체 BET 비표면 = $161\text{m}^2/\text{g}$

평균 소공 반경 = 106\AA

겉보기 밀도(밀집된 부피) =0.47

50~250 Å 내 반경을 갖는 소공의 $=105\text{m}^2/\text{g}$

표면적

Fe_2O_3 함량 : 0.08중량%

SiO_2 함량 : 0.13중량%

Na_2O 함량 : 0.015중량%

상기의 알루미나 0.12리터를 내부 직경이 28mm 인 관상 반응기내에 고정상으로 충진시키고, 하기표에 따라 촉매로 전환시킨다.

반응기내온도(°C)	절대압(대기압)	반응물의 물배출[몰/(시×100ml 촉매)]	겹촉시간(초)	시간(누적시간)
		$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	HF	
350	1	0.374	0.177	12.8
380	1	0.328	0.178	12.7
410	1	0.337	0.187	12.2
				142

상기 처리의 종결시에 산소-유리산을 물 및 수산화나트륨 수용액으로 세척한 후, 반응기를 이탈하는 기체내 $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_5$ 의 비율은 350°C에서 단지 0.7%인 것에 비해 23.6%에 이른다.

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ 의 양은 전과 동일하게 하고 반응기의 온도를 450°C로 상승시킨다. 그 결과는 하기표 I에 기재한다. 이때, 물 배출은 0.11의 촉매 1바아의 반응기압 및 450°C의 온도에 대해서 기재된 것이다. 기재된 촉매의 작용시간은 알루미나가 촉매로 전환되는 예비단계를 포함한다.

상기에 기술된 모든 시험에서 비전환된 디클로로테트라플루오로에탄(물 기준으로 사용된 $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ 화합물의 약 15%)은 대칭성 이성체 $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ 를 20~25% 함유한다. 상기 작용조건하에서 550시간동안 조작하고, 450°C에서 순수한 공기로 재생시킨 후, 촉매는 상기와 완전히 동일한 결과를 초래한다.

[실시예 2]

실시예 1과 동일한 0.8mm 압출물 형태로 활성화된 알루미나를 취하여 유동상 기술을 사용하여 촉매로 전환시킨다. 카이세르 4192 알루미나 0.125 리터, 즉 51.3g를 취하여 질소 기류내에서 350°C로 가열한 후, 하기의 기체 혼합물을 대기압 하에서 24시간동안 도입한다.

공기 : 27.2몰/시, HF : 0.77몰/시

이런 처리를 24시간동안 수행한 후, 촉매는 62%의 불소, 바꾸어 말하면 91.4%의 알루미늄 플루오리드 및 8.6%의 비전환된 알루미나를 함유한다. 그 중량은 77.9g으로 늘어난다.

상기 촉매 68.1g(0.1리터)을 취하여 실시예 1과 동일한 28mm 직경 관상 반응기 내에서 실시예 1의 방법을 반복하여 시험한다. 그 결과는 하기 표 II에 기재한다.

이 표에 기재된 촉매 작용시간은 반응기에 고정산을 충진시키기 시작하는 시간에 상당하는 것으로서 알루미나의 촉매로의 전환은 포함하지 않는다.

[실시예 3]

$\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ 를 플루오르화시키기 위해 반응기를 고정상으로 충진시키고, 알루미나를 촉매로 전환시킨 후 인 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 활성화된 알루미나를 사용하여 실시예 2의 방법을 반복한다. HF/ $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ 의 몰비는 실시예 2의 0.4 대신 약 1로 반응을 시작한다. 그 결과는 표III에 기재한다. 촉매의 활성 또는 선택성은 시작 방법에 의해 변하지 않는다. 기재된 작용시간은 고정상으로 반응기를 충진시킨 때부터의 시간으로 알루미나의 촉매로의 전환은 포함되지 않는다.

[실시예 4 (비교)]

본 발명의 방법에서 사용된 활성화된 알루미나와 소공부피가 다른 활성화된 알루미나를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2의 방법을 반복한다; 사용된 알루미나는 하기 특성을 갖는 SCM 250이다 :

화학순도

Na_2O 800ppm

Fe_2O_3 300ppm

SiO_2 200ppm

물리적 특성 :

형태 : 비이드, 직경 2~4mm

비표면(BET)= $270\text{m}^2/\text{g}$

반경이 40 Å 이상인 소공의 전체부피=0.63cm³/g

평균 소공 직경 90 Å

부피밀도 : 0.66g/ml

AlF₃ 함량이 87.7중량%이고, 나머지는 비전환된 알루미나인 촉매가 수득된다. 그 결과는 표IV, 1에 기재한다 ; 작용시간은 실시예 2와 같이 측정된다.

동일한 SCM 250 알루미나가 2~4mm의 구체로 사용되어 상술된 바와 같이 촉매로 전환된다. 그러나 전환후 기계적으로 1mm이하의 작은 조각으로 분해되어 실시예 1, 2 및 3의 카이세르 알루미나의 크기와 비슷해진다. 그후, 이 촉매는 상기와 동일하게 사용된다.

그 결과는 표IV, 2에 기재한다.

표에 기재된 작용시간에는 알루미나의 촉매로의 전환에 필요한 시간은 포함되지 않는다.

[실시예 5]

촉매 및 화학물질 유럽사(CCE) 제품의 CS331-10I 사용된다.

중요한 물리적 특성은 하기와 같다 :

형태 : 직경 1/16"(~1.6mm)의 압출물

활성표면적(BET) : 255m²/g

평균소공직경 : 90 Å

반경이 40 Å 이상인 소공의 부피 : 0.76cm³/g

부피밀도 : 0.60g/ml

Na ₂ O	200ppm
-------------------	--------

Fe ₂ O ₃	800ppm
--------------------------------	--------

SiO ₂	300ppm
------------------	--------

촉매는 실시예 2에서와 같이 제조되어 촉매의 AlF₃ 농도는 92%이고, 비전환된 알루미나의 농도는 8%이다.

상용하는 시험결과가 하기 표 V에 기재되어 있다 ; 수득된 결과로부터 비교예 4(SEM 250 알루미나)의 것보다 훨씬 월등함을 알 수 있다.

기재된 작용시간에는 알루미나의 촉매로의 전환시간은 포함되지 않는다.

[실시예 6 (비교)]

본 발명과 다른 방법에 따라 C₂F₄Cl₂를 HF로 플루오르화시킨다. 알루미나를 취하여 상술한 바와 같이 촉매로 전환시키는 대신, 약 8%의 알루미나를 함유하는 시판되고 있는 알루미늄 트리플루오라이드 분말을 사용한다.

중요한 물리화학적 특성은 하기와 같다 :

분말의 평균 입자크기 : 50~80미크론

전체비면적(BET)=1.6m²/g

반경이 40°C 이상인 소공의 부피 : 0.25cm³/g

이후의 방법은 고정상 대신 유동상을 사용한 것을 제외하고는 C₂F₄Cl₂를 HF로 플루오르화시키는 상기 실시예와 동일하다.

그 결과는 표VI에 기재한다.

[실시예 7]

좀 더 접촉시간을 짧게 작용시킨 것을 제외하고는 동일한 형태의 알루미나(카이세르 4192)를 사용하여 실시예 2의 방법을 반복한다.

그 결과는 표VII에 기재한다. 이때, 작용시간에는 알루미나의 촉매로의 전환시간은 포함되지 않는다.

C₂ClF₅의 비압출량은 수율을 손상시키지 않고 상당히 증가될 수 있음을 알았다.

표VIII은 유사한 조건하에서 수득된 결과를 기재한 것으로 Na₂O함량의 영향을 나타낸다.

[표 I]

촉매작용 시간(누 적시간)	조작조건				수득된 결과							
	반응물의 몰배출 (몰/시)		HF/C ₂ Cl ₂ F ₄ 의 몰비	접촉시간 (초)	전환율(%)		C ₂ Cl ₂ F ₄ 외 C ₂ ClF ₅ 로의 전환율(%)	C ₂ F ₄ 의 몰비 (×100)	C ₂ F ₅ Cl ₃ 의 몰비 (×100)	CF ₃ +CF ₂ Cl 의 몰비 (×100)	C ₂ ClF ₅ 외 비 압출량 g/h · 촉매(l)	
	HF	C ₂ Cl ₂ F ₄			HF	C ₂ Cl ₂ F ₄	전환율(%)	(×100)	(×100)	(×100)	(×100)	
165	0.132	0.330	0.40	13.1	90.0	76.9	62.0	0.5	20.1	0.2	316	
257	0.268	0.257	1.04	11.6	79.3	85.2	81.4	0.6	3.9	0.1	310	
445	0.254	0.283	0.90	11.3	73.1	85.5	81.7	0.5	4.0	0.1	351	

[표 II]

촉매작용 시간 (누적시간)	조작조건				수득된 결과							
	반응물의 몰배출 (몰/시)		접촉시간 (초)	전환율(%)		C ₂ Cl ₂ F ₄ 외 C ₂ ClF ₅ 로의 전환 율(%)	C ₂ F ₅ +CF ₄ 의 C ₂ ClF ₅ 의 몰비 (×100)	C ₂ F ₅ Cl ₃ 의 C ₂ ClF ₅ 의 몰비 (×100)	C ₂ ClF ₅ 외 비 압출량 g/h · 촉매(l)			
	HF	C ₂ Cl ₂ F ₄		HF	C ₂ Cl ₂ F ₄	전환율(%)	(×100)	(×100)	(×100)	(×100)	(×100)	
23.5	0.140	0.377	11.8	89.3	80.4	64.7	1.1	19.2	377			
46.5	0.149	0.365	11.8	91.1	80.5	65.1	1.2	18.8	367			
66.5	0.140	0.360	12.2	93.4	79.6	63.8	0.7	20.0	354			
89.5	0.244	0.247	12.4	79.5	87.9	80.8	1.0	5.5	309			
111.5	0.223	0.247	12.9	80.2	87.2	79.6	1.0	6.0	304			
133.5	0.218	0.247	13.0	83.1	85.8	77.2	1.0	7.5	295			

조작조건

고정상 촉매(부피=0.1리터)

온도 : 450°C

압력 : 대기압

[표 III]

촉매작용 시간(누 적시간)	조작조건				수득된 결과							
	반응물의 몰배출 (몰/시)		HF/C ₂ Cl ₂ F ₄ 의 몰비	접촉시간 (초)	전환율(%)		C ₂ Cl ₂ F ₄ 외 C ₂ ClF ₅ 로의 전환 율(%)	C ₂ F ₅ +CF ₄ 의 C ₂ ClF ₅ 의 몰비 (×100)	C ₂ F ₅ Cl ₃ 의 C ₂ ClF ₅ 의 몰비 (×100)	C ₂ ClF ₅ 외 비 압출량 g/h · 촉매(l)		
	HF	C ₂ Cl ₂ F ₄			HF	C ₂ Cl ₂ F ₄	전환율(%)	(×100)	(×100)	(×100)	(×100)	
24	0.255	0.243	1.05	13.2	75.4	86.5	79.8	1.2	4.5	300		
47	0.240	0.245	0.98	12.5	76.8	86.7	79.9	0.9	5.2	302		

조작조건

실시예 2에 따라 제조된 고정상 촉매(부피=0.1리터)

온도 = 450°C

압력 : 대기압

[표 IV, 1]

촉매작용 시간(누 적시간)	조작조건				수득된 결과							
	반응물의 몰배출 (몰/시)		HF/C ₂ Cl ₂ F ₄ 의 몰비	접촉시간 (초)	전환율(%)		C ₂ Cl ₂ F ₄ 외 C ₂ ClF ₅ 로의 전환 율(%)	C ₂ F ₅ +CF ₄ 의 C ₂ ClF ₅ 의 몰비 (×100)	C ₂ F ₅ Cl ₃ 의 C ₂ ClF ₅ 의 몰비 (×100)	C ₂ ClF ₅ 외 비 압출량 g/h · 촉매(l)		
	HF	C ₂ Cl ₂ F ₄			HF	C ₂ Cl ₂ F ₄	전환율(%)	(×100)	(×100)	(×100)	(×100)	
24	0.240	0.243	0.99	12.5	9.0	9.4	6.8	5.8	4.3	25		
48	0.235	0.253	0.93	12.4	10.0	10.3	8.2	2.4	3.6	32		
71	0.249	0.253	0.98	12.1	12.7	10.3	7.9	1.9	3.7	31		

시험에 일반적인 조작조건

2~4mm비이드 형태의 고정상 촉매(부피=0.1리터)

온도 = 450°C

대기압

[표 IV, 2]

촉매작용 시간(누 적시간)	조작조건				수득된 결과							
	반응물의 몰배출 (몰/시)		HF/ $C_2Cl_2F_4$ 의 몰비	점축시간 (초)	전환율(%)		$C_2Cl_2F_4$ 의 C_2ClF_3 로의 전환 율(%)	$C_2F_6+CF_4$ C_2ClF_3 의 몰비 (×100)	$C_2F_6Cl_2$ C_2ClF_3 의 몰비 (×100)	C_2ClF_3 의 비압출량 g/h · 촉매(l)		
	HF	$C_2Cl_2F_4$			HF	$C_2Cl_2F_4$						
117	0.232	0.233	1.0	13.0	9.5	10.6	8.4	0.6	2.3	30		
139	0.239	0.234	1.0	12.8	8.9	10.3	8.0	0.6	2.4	29		
온도=139 시간후 500°C												
159	0.238	0.230	1.0	12.1	10.9	20.3	17.2	1.5	1.1	61		

조작조건

고정상 촉매(부피=0.1리터)

온도=139시간까지 450°C, 그후 500°C

대기압

[표 V]

촉매작용 시간(누 적시간)	조작조건				수득된 결과							
	반응물의 몰배출 (몰/시)		HF/ $C_2Cl_2F_4$ 의 몰비	점축시간 (초)	전환율(%)		$C_2Cl_2F_4$ 의 C_2ClF_3 로의 전환 율(%)	$C_2F_6+CF_4$ C_2ClF_3 의 몰비 (×100)	$C_2F_6Cl_2$ C_2ClF_3 의 몰비 (×100)	C_2ClF_3 의 비압출량 g/h · 촉매(l)		
	HF	$C_2Cl_2F_4$			HF	$C_2Cl_2F_4$						
25	0.245	0.242	1.0	12.5	67.7	76.9	71.5	1.7	5.3	268		
48	0.245	0.245	1.0	12.4	66.4	77.0	71.0	1.0	5.4	268		
71	0.245	0.245	1.0	12.4	66.8	76.9	70.7	1.0	5.7	268		
86.5	0.194	0.243	0.8	13.9	66.2	78.3	70.8	1.2	7.5	266		

조작조건

실시예 2에 따라 제조된 1.6mm압출물 형태의 고정상 촉매(부피=0.1리터)

온도=450°C

대기압

[표 VI]

촉매작용 시간(누 적시간)	조작조건				수득된 결과							
	반응물의 몰배출 (몰/시)		HF/ $C_2Cl_2F_4$ 의 몰비	점축시간 (초)	전환율(%)		$C_2Cl_2F_4$ 의 C_2ClF_3 로의 전환 율(%)	$C_2F_6+CF_4$ C_2ClF_3 의 몰비 (×100)	$C_2F_6Cl_2$ C_2ClF_3 의 몰비 (×100)	C_2ClF_3 의 비압출량 g/h · 촉매(l)		
	HF	$C_2Cl_2F_4$			HF	$C_2Cl_2F_4$						
24	0.357	0.358	1.0	11.8	7.0	0.2	0.1	0	0	0.4		
47	0.351	0.378	0.9	11.6	2.0	0.1	0.1	0	0	0.4		
70	0.351	0.376	0.9	11.6	4.1	0.1	0.1	0	0	0.4		
92	0.360	0.368	1.0	10.8	5.4	0.2	0.1	0	0	0.4		

조작조건

50~80미크론 입자크기를 갖는 유동상(부피=0.14리터)형태의 촉매

온도=450°C

대기압

[표 VII]

촉매작용 시간(누 적시간)	조작조건			수득된 결과							
	반응물의 몰배율 (몰/시)		HF/ $C_2Cl_2F_4$ 의 몰비	정착시간 (초)	전환율(%)		$C_2Cl_2F_4$ 의 C_2ClF_3 로의 전환 율(%)	$C_2F_4 + CF_3$ C_2ClF_3 의 몰비 (×100)	$C_2F_4Cl_2$ C_2ClF_3 의 몰비 (×100)	C_2ClF_3 의 비압출량 g/h· 촉매(l)	
	HF	$C_2Cl_2F_4$			HF	$C_2Cl_2F_4$					
24	0.349	0.375	0.93	8.4	60.3	65.4	60.2	1.0	7.5	348.8	
48	0.367	0.373	0.98	8.2	59.5	67.2	62.5	0.5	7.0	360.2	
72.45	0.521	0.501	1.04	5.9	51.7	60.9	57.1	0.5	6.1	442.0	
95.45	0.500	0.495	1.01	6.4	54.4	62.7	58.5	0.7	6.7	447.4	

조작조건

0.8mm 압출물 형태의 고정상 촉매(부피=0.1리터)

온도=450°C

대기압

[표 VIII]

Na ₂ O 함량 (ppm)	조작조건				수득된 결과					
	반응물의 몰배출 (몰/시)		HF/ $C_2Cl_2F_4$ 의 몰비	정착시간 (초)	전환율(%)		$C_2Cl_2F_4$ 의 C_2ClF_3 로의 전환 율(%)	$C_2Cl_2F_4$ C_2ClF_3 의 몰비 (×100)	C_2ClF_3 의 비압출량 g/h· 촉매(l)	
	HF	$C_2Cl_2F_4$			HF	$C_2Cl_2F_4$				
150	0.449	0.429	1.05	7.4	52.1	61.1	57.9	5.5	383.8	
930	0.411	0.428	0.96	7.2	7.8	8.1	7.7	5.2	50.9	

조작조건

0.8mm 압출물 형태의 고정상 촉매(부피=0.1리터)

온도=450°C

대기압

(57) 청구의 범위

청구항 1

촉매의 존재하에 디클로로테트라플루오로에탄과 플루오르화수소산을 기상에서 반응시켜 클로로펜타플루오로 에탄을 제조하는 방법에 있어서, 촉매로서 나트륨 산화물을 함량이 300ppm 이하이고, 반경 40Å 이상인 소공의 부피가 0.7cm³/g 이상인 활성 알루미나를 플루오르화 수소산 또는 플루오르화수소산과 공기, 질소 또는 플루오로화합물과의 혼합물과 기상에서 반응시켜 제조한 플루오르화 알루미나를 사용함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 알루미나가 반경 40Å 이상인 소공의 부피가 0.75내지 1cm³/g 범위내인 것이 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 또는 2항에 있어서, 알루미나가 99.2중량% 이상의 순도를 갖음을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 또는 2항에 있어서, 알루미나가 직경 20mm의 구형체보다 크기가 더 작은 입자 형태임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 또는 2항에 있어서, 150~500°C온도에서 공기 또는 질소 및 플루오르화 수소산의 혼합물을 알루미나상에 작용시켜 촉매를 제조함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, HF와 공기 또는 질소의 혼합물내에서 HF 함량이 물 기준으로 0.1~30%임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 조작을 350°C 이상의 대기압에서 수행하는 방법.

청구항 8

제1 또는 2항에 있어서, 알루미나를 플루오르화 수소산 및 디클로로테트라플루오로에탄의 혼합물과 150~500°C의 온도에서 기상 반응시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 조작을 5~15초의 접촉 시간으로 대기압에서 수행하는 방법.

청구항 10

제1 또는 2항에 있어서, HF/디클로로테트라플루오로에탄의 몰비 0.5~1.5 및 온도 350~500°C에서 디클로로테트라플루오로에탄을 HF로 플루오르화시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 조작을 0.5~4바아에서 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 조작을 5~15초의 접촉 시간으로 대기압에서 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 6 항에 있어서, HF와 공기 또는 질소의 혼합물에서 HF함량이 물 기준으로 1.5~3%임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, HF/디클로로테트라플루오로에탄의 몰비가 0.9~1.1임을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 온도가 380~500°C임을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 접촉시간이 6~13초임을 특징으로 하는 방법.