

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C07C 17/389

(45) 공고일자 1999년03월20일

(11) 등록번호 특0164939

(24) 등록일자 1998년09월15일

(21) 출원번호	특1995-019313	(65) 공개번호	특1997-006254
(22) 출원일자	1995년07월03일	(43) 공개일자	1997년02월19일

(73) 특허권자 재단법인한국화학연구소 강박광
대전광역시 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 이정민
대전광역시 유성구 도룡동 383-22
고재천
대전광역시 유성구 어은동 한빛 아파트 111-901
문상진
대전광역시 유성구 어은동 한빛 아파트 119-801
진향교
대전광역시 유성구 어은동 한빛 아파트 121-1205
소원욱
대전광역시 유성구 어은동 한빛 아파트 125-404
김철웅
대전광역시 유성구 어은동 한빛 아파트 136-303
김상채
광주광역시 북구 각화동 금호타운 11-1305
김수진
대전광역시 유성구 신성동 한울 아파트 111-1101

(74) 대리인 이돈상

심사관 : 박우근

(54) 테트라플루오로에틸렌의 고순도 정제방법

요약

목적 : 본원 발명은 TFE 원료가스를 정제함에 있어서, 100단 이상의 정제탑이나 정밀한 제어장치를 사용하지 않고도 TFE의 원료가스를 99.995%이상 정제하고, 디플루오로메탄의 함량이 전혀 없거나 3ppm 이하로 정제하는 방법을 제공함을 목적으로 한다.

구성 : 스테인레스 스틸의 정제탑에 활성탄을 충전하고, TFE 원료가스가 응축되지 않을 정도의 가압, 냉각하에서 이에 TFE의 원료가스를 일정시간 통과시켜서 TFE의 순도 99.995%이상, 디플루오로메탄이 전혀 없거나 3ppm 이하로 정제하는 기술이다.

명세서

[발명의 명칭]

테트라플루오로에틸렌의 고순도 정제방법

[발명의 상세한 설명]

[산업상 이용분야]

본 발명은 테트라플루오로에틸렌(이하 TFE라 약칭함)의 고순도 정제방법에 관한 것이다.

더욱 구체적으로는 TFE내 일부 함유되어 중합반응 및 최종 중합체의 물성에 크게 영향을 미치는 디플루오로메탄을 선택적으로 제거하고 TFE를 99.995% 이상 고순도로 정제하는 방법에 관한 것이다.

TFE는 폴리테트라플루오로에틸렌을 비롯한 다양한 중합체 및 공중합체의 기본원료로 사용된다. 1, 1, 2, 2-테트라플루오로에탄(소화제), 1, 1, 2, 2-테트라플루오로프로피온산과 그의 유도체(제초제), 퍼-플루오로디클로로부탄(냉매)등을 제조하는 중간체로서 중요한 화학약품이다.

[종래의 기술]

TFE는 주로 모노클로로디플루오로메탄의 열분해 반응에 의해 합성되는데 이때 주생성물인 TFE를 포함하여 20여 종류의 다양한 물질이 생성된다.

이러한 많은 생성물 중 TFE의 고순도 분리는 통상 연속적인 증류에 의해 이루어지면 각종 화학약품과 중

합반응의 원료로 사용하고 있다. 특히 중합체중 폴리테트라플루오로에틸렌의 합성시 원료로 사용할 때는 99.995% 정도의 초고순도 TFE가 사용되고 있으며 이러한 고순도를 유지하고서도 일부 미량성분은 중합반응 및 최종 생성물의 물성에 크게 영향을 미칠 수 있어 이를 별도의 방법에 의해 선택적으로 제거한 후 사용하고 있다.

따라서 열분해 반응 후 얻어진 많은 생성물로 부터 TFE를 고순도로 분리정제하는 방법은 많은 특허들이 발표되어 있는데 합성 방법에 따라 얻어지는 생성물이 달라지기 때문에 그 정제방법도 다양한 방법이 알려져 있다.

현재까지 발표된 이러한 TFE의 고순도 분리정제 방법에 관해 살펴보면 다음과 같다.

일반적으로 알려진 TFE의 고순도 정제 방법의 연속적인 종류의 단계를 거치면서 이루어지고 있다(미합중국 특허 1,027,435, 불란서 특허 1,357,773, 일본국 특허 소55-62027, 일본국 특허 소47-12330). 이러한 증류분리정제 방법은 생성물의 비점들이 서로 유사하고 일부 물질들 간에는 공비혼합물을 이루고 있어 증류탑에서 분리 및 미분리 물질의 재순환 등 매우 복잡한 과정에 의해 이루어지고 있으며 사용된 증류탑의 단수도 높은 단수를 요구하고 있다.

즉, 10여개 이상의 증류탑으로 구성하여 TFE를 고순도로 정제하고 있으며 특히 TFE를 최종 99.99% 이상 정제하는 고순도 정제탑은 100단 이상의 단수가 소요되며 정밀한 제어가 요구된다.

따라서, 이러한 복잡한 공정의 단계를 거치면서 대부분의 물질들은 TFE로부터 분리가 가능하지만 공비점을 이루는 물질이나 일부 미량의 불순물은 선택적으로 증류이외의 방법에 의해 제거해야 한다.

특히, TFE를 중합반응에 사용시 반응을 억제하거나 제품의 질을 떨어뜨리는 물질은 미량이 TFE 내에 존재하는 경우에도 선택적으로 이를 제거해야 한다. 이러한 미량 물질의 제거방법을 살펴보면 다음과 같은 방법들이 있다.

먼저 TFE내에 포함되어 있는 일부 이중 결합물질은 TFE와 유사한 형태와 비점등의 성질을 갖고 있고 대부분 독성을 나타내어 이를 완전히 분리 제거한 후 다른 반응에 사용해야 한다.

이러한 물질들에는 트리플루오로클로로에틸렌, 비닐리덴플로라이드, 1, 1-디클로로-2, 2-디플루오로에틸렌 등이 있는데 특히 TFE에 함유되어 중합반응이 일어날때 공중합 형태의 부산물이 일어날 수 있으며, 폴리테트라플루오로에틸렌의 합성시에는 이들 물질들은 고분자의 체인 길이를 짧게하여 분자량을 작게하며, 생성물의 물성 중 열저항에 치명적인 저하를 나타낸다.

그러나, 이러한 물질들은 증류에 의한 분리가 쉽지 않고 한계가 있어 이를 제거하는 방법으로는 0℃ ~ 100℃ 범위에서 50% 이상의 고농도 황산을 채운 흡수탑을 사용하여 이러한 이중결합 물질들을 선택적으로 제거하고 있다(미합중국 특허 3,381,041).

또한 헥사플루오로프로필렌은 TFE 합성과정에서 얻어지는 주요한 부산물이며 대부분 증류에 의해 잘 분리되지만 원료물질인 모노클로로디플루오로메탄과 공비점을 이루어 공비점 이상에 해당되는 물질은 증류로서는 분리가 어려우며 적절한 용매를 사용하여 이를 분리하고 있다.

이러한 과정에서 일부의 헥사플루오로프로필렌이 TFE내에 잔존하는 경우가 있는데 이를 유화중합에 의한 폴리테트라플루오로에틸렌의 합성에 사용하는 경우, 최종 중합체의 물성에 크게 영향을 미치는데, 특히 얻어진 중합체의 유연성에 문제를 일으키며 폭이 넓은 테이프를 얻을 수 없다.

따라서, 이러한 물질의 선택적 제거 방법으로는 입상소다를 사용한 흡착제거 방법이 알려졌는데 흡착제로 입상소다를 사용하여 상온에서 3~200초 정도의 체류시간의 조건하에서 약 100ppm 정도까지 헥사플루오로프로필렌을 TFE로 부터 선택적으로 제거시키고 있다(미합중국 특허 3,538,015).

또한 TFE내에 일부 트리플루오로메탄, 트리플루오로에틸렌, 모노클로로디플루오로메탄 등이 존재하는 경우, 이를 선택적으로 제거하기 위해 노말-메틸피롤리온의 용매를 사용한 흡수 방법을 사용하여 TFE 이외의 물질을 용매에 흡수시키는 방법에 의해 이러한 물질을 분리정제하고 있다(러시아 특허 3141464).

이상의 결과에서 알 수 있듯이 TFE의 정제방법은 주로 증류의 방법이 사용되고있으며 일부 성분의 선택적 제거방법으로 흡착과 흡수의 방법이 사용되고 있다. 그러나 TFE를 얻기 위해 상업적으로 주로 실시하고 있는 모노클로로디플루오로메탄의 열분해 반응의 경우만 해도 반응조건이 각각 달라 그 생성물의 양과 종류가 다르고 이에 따라 TFE의 정제방법도 각각 다른 것으로 알려져 있다.

이러한 TFE중 디플루오로메탄을 선택적으로 제거하는 이유는 TFE를 사용하여 중합반응, 특히 폴리테트라플루오로에틸렌의 합성시에 이러한 디플루오로메탄이 중합반응의 체인이동제로 작용하여 중합라디칼 생성을 억제하고 분자량 감소의 주원인으로 작용한다. 중합반응시 일반적으로 알려진 체인이동제로는 메탄, 플루오로메탄, 디플루오로메탄, 트리플루오로메탄 등이 있으나 모노클로로디플루오로메탄의 열분해 반응에서는 디플루오로메탄이 주로 생성되고 있으며 일반적인 증류방법으로는 분리가 쉽지 않아 매우 복잡한 단계의 분리정제를 거치면서 분리 정제를 하고 있다.

이러한, 디플루오로메탄의 TFE내 함유량은 통상 3ppm 이하로 유지하고 중합반응에 사용하고 있다. 즉, 본 발명은 TFE를 고순도로 분리하고 디플루오로메탄을 제거하기 위해 복잡한 여러 증류 조작을 반복적으로 실시하고 100단 이상의 많은 단수를 사용하는 등의 문제점이 있다.

[발명이 해결하고자 하는 과제]

본 발명은 TFE내에 디플루오로메탄을 150ppm 정도를 함유한 98% 정도의 TFE를 원료로 하여 기존공정보다 간단하고 경제적인 분리정제 방법에 의해 디플루오로메탄을 수 ppm정도로 줄이며 또한 TFE를 99.995% 이상 고순도로 정제하는 방법을 제공하는데 있다.

[과제를 해결하기 위한 수단]

따라서, 본 발명은 중합반응의 원료로 사용시 문제가 되는 디플루오로메탄을 상당량 포함하고 있는 TFE의

고순도 분리정제하기 위한 기술수단을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

임상 활성탄소를 채운 흡착탑에서 압력 3.7~8.5기압, 온도 $-25^{\circ} \sim -5^{\circ}$, TFE 가스를 통과시켜서 뒀을 특징으로 한다. 이와 같이 하므로써 TFE순도를 99.995% 이상 고순도로 정제할 수 있다.

[발명의 실시 태양]

TFE를 증류에 의해 98% 정도까지만 분리 정제하고 2단계에서 간단한 장치와 방법인 임상활성탄을 사용한 흡착방법에 의해 TFE를 99.995% 이상으로 고순도로 정제하고 TFE내에 포함된 디플루오로메탄을 150ppm 정도까지 선택적으로 제거시키는 것이다. 지금까지 이러한 임상활성탄소의 가스 흡착 방법은 폐가스인 아황산 가스의 분리등, 폐가스의 선택적 흡착시 주로 사용되었으나 TFE중 디플루오로메탄을 선택적으로 흡착시키고 TFE를 99.995% 이상 고순도로 분리정제에 관한 특허는 발표되어 있지 않는다.

본 발명에 사용한 흡착제는 기상 임상 활성탄소로써 평균크기는 10mesh 정도이며 비표면적은 $1000\text{m}^2/\text{g}$, 겉보기밀도는 $0.67\text{g}/\text{cm}^3$ 의 것을 사용한다. 흡착제거시 가장 중요한 변수는 체류시간, 흡착탑내의 압력 및 온도인데 이때 체류시간은 다음식에 의해 계산된다.

$$\text{체류시간(초)} = V/Q \times P \times 273 / (273 + T) \times 60$$

여기서 Q는 25°C , 1 기압하에서 측정된 가스의 유속(CC/min), V는 탑에 채운 활성탄의 볼륨(CC), P는 조업시 압력(Kg/cm^2), T는 조업온도($^{\circ}\text{C}$)이다.

이 식에 의해 계산한 탑내 체류시간은 1~1000초 정도가 적절하며 더 좋게는 3~200초 정도이다.

또한 본 발명에서 실시한 활성탄 탑내의 압력은 통상 10 기압 이하에서 실시하였으며 더 좋게는 4~8기압의 압력이 유리하다. 사용온도는 $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 가 적절하며 더 좋게는 $-30 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 가 좋다. 탑내의 온도와 압력의 영향은 온도가 낮을수록, 압력이 높을수록 흡착능은 증가한다.

그러나, 너무 온도가 낮고 압력이 높으면 TFE 가스가 응축온도에 도달하여 TFE의 손실이 커지며 미량의 불순물 흡착능은 상대적으로 떨어진다.

이러한 활성탄 흡착법에 의한 미량불순물의 함유농도는 1% 정도까지는 선택적으로 제거가 가능하며 이때 얻어진 TFE 순도는 99.995% 이상의 순도를 나타낼 수 있다.

실시예를 들어 상세히 설명하면 다음과 같다.

[실시예 1]

흡착탑은 고압에 견딜 수 있도록 스테인레스스틸로써 직경은 2.54cm 길이는 30cm로 제작하였다. 탑내에는 임상활성탄 80그램(120리터)을 채웠다. 이 탑은 냉동기가 부착된 항온조에 의해 일정한 온도를 유지시켰다. 분석은 가스크로마토그래피를 사용하였는데 이때 사용한 분석컬럼은 5%, 플루오로콜을 담지한 카보팩이다. 원료인 TFE의 순도는 98.74%이며 이때 디플루오로메탄의 함량은 143ppm이었다.

분리정제는 TFE를 일정한 압력인 4.5기압, 온도는 -15°C 을 유지한 활성탄탑에 TFE 가스를 5리터/분(평균 체류시간은 9초)으로 통과시켜 디플루오로메탄등의 불순물을 흡착시키고 이어서 탑을 통과한 가스는 가스크로마토그래피에 의해 분석하였다. 실험결과, 흡착탑에서 정제된 TFE의 순도는 99.995%이며 디플루오로메탄의 함량 1.9 ppm이었다.

[실시예 2]

실시예 1에서 압력은 3.7기압, 온도는 -25°C 로 변경한 외에는 실시예 1과 동일하게 실시한 결과, TFE 순도는 99.9976%이었으며 디플루오로메탄 함량이 1.9ppm이었다.

[실시예 3]

실시예 2에서 압력은 8.5기압으로 변경한 외에는 실시예 2와 동일하게 실시한 결과 TFE 순도는 99.9996%이었으며 디플루오로메탄은 검출되지 않았다.

[실시예 4]

실시예 2에서 압력을 0.8기압으로 변경한 외에는 실시예 2와 동일하게 실시한 결과 TFE 순도는 99.9917%이었으며 디플루오로메탄 함량이 3.8ppm이었다.

[표 1]

	압력 (kg/cm ²)	온도 (℃)	주요가스 조성	
			R32 (ppm)	TFE (%)
정제전 가스			143	98.74
정제후 가스	8.5	-25	-	99.9996
	3.7	-25	1.9	99.9976
	0.8	-25	3.8	99.9917

압력 3.7 기압이상에서는 흡착탑을 거친 정제된 TFE 순도는 99.995% 이상이었으며 디플루오로메탄 함량이 3ppm 이하였다.

[실시에 5]

실시에 1에서 압력을 8.5기압, 온도를 -15℃로 변경한 외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였으며 TFE 순도는 99.9951% 이었으며 디플루오로메탄 함량이 2.2ppm이었다.

[실시에 6]

실시에 5에서 온도를 -25℃로 변경한 외에는 실시예 5와 동일하게 실시하였으며, TFE 순도는 99.9996% 이었으며, 디플루오로메탄은 검출되지 않았다.

[실시에 7]

실시에 5에서 온도를 -5℃로 변경한 외에는 실시예 5와 동일하게 실시하였으며 TFE 순도는 99.9923% 이었으며, 디플루오로메탄 함량이 4.7ppm이었다.

[표 2]

	압력 (kg/cm ²)	온도 (℃)	주요가스 조성	
			R32 (ppm)	TFE (%)
정제전 가스			143	98.74
정제후 가스	8.5	-25	-	99.9996
	8.5	-15	2.2	99.9951
	8.5	-5	4.7	99.9923

흡착온도가 -15℃이하 압력 8.5 기압에서는 3ppm이하의 디플루오로메탄의 정제가 가능하고 이때 TFE 순도도 99.995% 이상이었다.

[실시에 8]

실시에 5와 TFE 가스를 30 l /분(평균체류시간 3초)으로 흡착탑에 주입한 외에는 실시예 5와 동일하게 실시하였다.

이때 흡착탑을 거친 정제된 TFE 순도는 99.998%이었으며 디플루오로메탄은 2.1ppm이었다.

[발명의 효과]

100단 이상의 정제탑이나 정밀한 제어장치없이 단층의 정제탑에 활성탄을 충전하고 이를 가압, 냉각시킨 상태에서 TFE의 원료가스를 통과시켜서 99.995%이상의 TFE의 고순도 정제와 디플루오로메탄의 불순물이 전혀 없거나 3ppm 이하로 정제할 수 있는 우수한 효과가 있다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

정제탑에 평균크기 10mesh, 비표면적 $1000\text{m}^2/\text{g}$, 겉보기 밀도 $0.67\text{g}/\text{cm}^3$ 인 활성탄을 충전 후, 압력 3.7~8.5 기압, 온도 $-25^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$ 에서, TFE가스를 통과시켜서 된 것을 특징으로 하는 디플루오로메탄등의 불순물을 흡착시켜서된 TFE의 고순도 정제방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 활성탄은 입상활성탄이나 파우더 형태의 활성탄임을 특징으로 하는 TFE의 고순도 정제방법.

청구항 3

제1항에 있어서, TFE의 가스의 원료는 순도 98%이상, 디플루오로메탄의 함량이 150ppm 이하의 TFE가스를 원료로 사용함을 특징으로 하는 TFE의 고순도 정제방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 흡착탑의 재질은 스테인레스 스틸임을 특징으로 하는 TFE의 고순도 정제방법.