(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0077168
(43) 공개일자 2023년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/20 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07B 63/00 (2006.01) *C07C 17/383* (2006.01)
C07C 17/395 (2006.01) *C07C 21/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 17/20 (2013.01)
C07B 61/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0164128
(22) 출원일자 2021년11월25일
심사청구일자 2021년11월25일

(71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
박인준
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
백지훈
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

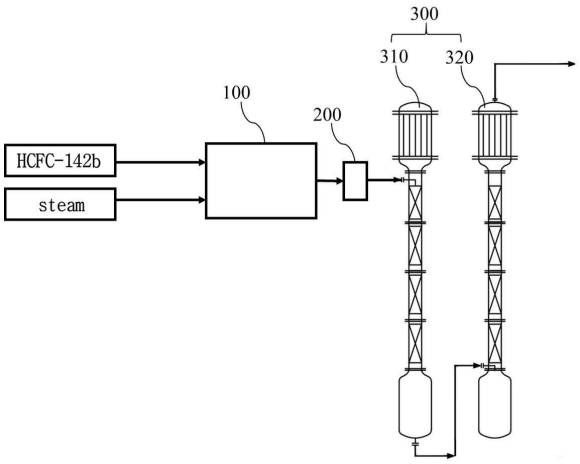
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **고순도의 비닐리덴 플루오라이드 제조를 위한 장치 및 방법**

(57) 요 약

본 발명은 비닐리덴 플루오라이드 제조장치 및 제조방법에 관한 것으로 구체적으로는 800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 열원으로 사용하여, 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 생성하는 열분해 장치; 및 제1 증류탑 및 상기 제1 증류탑과 연결된 제2 증류탑을 포함하며, 상기 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 정제 장치;를 포함하고, 상기 반응혼합물은 상기 제1 증류탑의 상부로 투입되어 하부로 배출되고, 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입되어 상부로 배출되어 정제되는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07B 63/00 (2013.01)
C07C 17/383 (2013.01)
C07C 17/395 (2013.01)
C07C 21/18 (2013.01)
(72) 발명자
소원욱
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
육신홍
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
강홍석
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
김주현
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
이명숙
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
장봉준
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
손은호
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
이상구
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711121612
과제번호 TS217-14R
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원(본원)
연구사업명 국가과학기술지식정보서비스(R&D)
연구과제명 Homopolymer와 Copolymer를 혼용한 소형리튬이온전지 양극용 고분자 바인더 핵심 소재 공정 국산화 기술 개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 (주)켐트로스
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415172202
과제번호 TS217-15R
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원(본원)
연구사업명 소재부품기술개발(R&D)
연구과제명 불소고무 핵심 소재 공정 기술 개발 및 부품 실증화를 통한 국산화
기 여 율 50/100
과제수행기관명 (주)켐트로스
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 열원으로 사용하여, 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 생성하는 열분해 장치;

냉각수 분사부를 포함하며, 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 급속 냉각기; 및

제1 증류탑 및 상기 제1 증류탑과 연결된 제2 증류탑을 포함하며, 상기 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 정제 장치;를 포함하고,

상기 반응혼합물은 상기 제1 증류탑의 상부로 투입되어 하부로 배출되고, 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입되어 상부로 배출되어 정제되는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 증류탑 및 제2 증류탑은 15 내지 30개의 단수를 갖는, VDF 제조장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 증류탑은 정제 공정 시 압력이 4 atm 내지 11 atm이고, 온도가 -70 ℃내지 -20 ℃인, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 증류탑은 정제 공정 시 압력이 4 atm 내지 11 atm이고, 온도가 -50 ℃내지 20 ℃인, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열분해 장치는

1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해 직전온도로 가열하는 고온 가열기;

1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물의 열분해를 유도할 수 있는 온도로 수증기를 가열하는 수증기 고온 가열기; 및

상기 고온 가열기 및 수증기 고온 가열기와 연동되는 열분해 반응기;를 포함하는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 열분해 장치는 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물이 고온 가열기로 주입되기 전, 상기 화합물을 50℃ 내지 150 ℃로 가열하여 기체 상으로 유지하는 예비 가열기;를 더 포함하는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 열분해 반응기는 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물 및 수증기의 접촉시간을 0.001초 내지 8초로 유지하는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 열분해 반응기의 표면 온도는 800~900 ℃인, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치.

청구항 9

제1항의 VDF 제조장치를 이용한 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조방법으로,

800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 열원으로 사용하여 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 생성하는 열분해 단계;

열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 급속 냉각단계; 및

상기 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 정제 단계;를 포함하고,

상기 정제 단계는 상기 반응혼합물을 정제 장치의 제1 증류탑의 상부로 투입하여 하부로 이동시키고, 상기 제1 증류탑과 연결된 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입하여 상부로 이동시켜 정제하는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조방법.

청구항 10

액상의 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해가 일어나기 전의 온도인 400-650 ℃로 가열하여 기체 상으로 준비하는 단계;

기체 상의 상기 화합물 및 800 ℃내지 1000 ℃로 가열한 수증기를 혼합하는 단계;

상기 혼합된 가스를 800 ℃내지 1000 ℃로 유지되는 반응기에 주입하여, 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 생성하는 단계;

열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 단계; 및

열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 단계;를 포함하되,

상기 정제는 상기 상기 반응혼합물을 정제 장치의 제1 증류탑의 상부로 투입하여 하부로 배출하고, 상기 제1 증류탑과 연결된 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입하여 상부로 배출하여 정제하는 것인, 비닐리덴 플루오라이드

(VDF) 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고순도의 비닐리덴 플루오라이드 제조를 위한 장치 및 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 불소계 수지 및 고분자 소재는 내오염성, 내후성, 내열성, 광학특성 등에서 타 소재가 구현할 수 없는 우수한 성능을 발휘하기 때문에 첨단산업인 광통신, 광전자, 반도체, 자동차 및 컴퓨터 분야 등에서 차세대 기술의 핵심소재로서 다양하게 사용되고 있다. 특히 비닐리덴 플루오라이드 중합체 (PVDF, Polyvinylidene fluoride)는 불소계 수지 중에서 타 불소계 수지와 비교하여 다양한 전자기적 물성을 나타내며 차단성이 우수하고 특히 유일하게 가공이 용이하여 태양전지 백쉬트, 2차전지 바인더 등 국가 최첨단 산업에 다양하게 활용되고 있어 그 사용량이 전 세계적으로 급증하고 있다. 따라서, 그 단량체인 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene fluoride, VDF)의 제조기술은 이러한 모든 소재들을 제조하기 위한 기초 단량체로써 그 중요성이 날로 증가하고 있다.

[0005] VDF를 제조하기 위해 현재까지 개발된 기술을 살펴보면, CFC-152의 염소화 반응에 의해 1-클로로-1,1-디플루오로에탄(HCFC-142b)을 제조하고 700~900 ℃에서 열분해에 의한 탈염산 반응에 의해 VDF를 제조할 수 있다. HCFC-142b는 아세틸렌, 비닐 클로라이드, 1,1,1-트리클로로에탄 등의 물질의 하이드로플루오르화(Hydrofluorination)에 의해 얻어질 수 있다 (특허문헌 1, 특허문헌 2, 특허문헌 3, 특허문헌 4) 이러한 열분해 반응은 매우 고온 반응이거나, 구리 촉매하의 촉매반응, 그리고 수증기를 이용한 저온 열분해 반응 방법 등이 있다 (특허문헌 5, 특허문헌 6) 기타 방법으로 1,1,1-트리플루오로에탄을 특정조건에서 CrF2 촉매를 사용하고 400 ℃ 반응하여 높은 순도와 수율을 얻을 수 있다. 또한 1-브로모-1,1-디플루오로에탄의 탈 브롬산 반응이나, 1,2-디클로로-1,1-디플루오로에탄의 탈 염소 반응 등도 대체반응 경로로써 검토되었다(특허문헌 7, 특허문헌 8, 특허문헌 9).

[0007] 상기 방법 중 HCFC-142b를 촉매하에서 혹은 촉매 없이 열분해하여 VDF를 제조하는 방법은 상업적으로 가장 유용한 방법으로 대다수의 생산기업들이 채택하는 방법이다. 동 방법은 HCFC-142b를 600 ℃ 이상의 고온에서 가열하여 열분해에 의해 VDF를 얻는 방법으로 반응조건에 따라 최대 98 % 이상의 매우 높은 전환율과 95 % 이상의 높은 순도를 나타낸다(특허문헌 10). 이때 얻어지는 반응혼합물은 원료인 미반응 HCFC-142b, 주요반응물인 VDF 이외에 CH2=CFC1, CF3-CH3, CF3H 등 HCFC-142b 고온 열분해에 따라 생성되는 것으로 추정되는 다양한 형태의 중간생성 라디칼들의 재결합(Recombination)에 의해 다양한 불화탄소화합물인 부 생성물이 생성된다.

[0008] 따라서 VDF의 주요 사용처인 PVDF 중합에 필요한 고순도의 VDF를 얻기 위해서는 열분해 조건에 따른 반응 생성물의 종류 및 조성을 조절하는 것이 매우 중요하며, 특히 얻어진 조성 조건에서 정제 공정을 최적화하여 분리가 어려운 부생성물을 제거하는 것이 매우 중요하다. 또한, VDF를 포함하는 반응 생성물은 매우 낮은 비점과 높은 증기압을 가지므로(예, VDF = -85 ℃ at atmospheric pressure), VDF 정제시 첫번째로 선택할 수 있는 정제방법인 증류정제를 위해서는 통상적으로 가압저온 증류를 실시하게 된다. 따라서 일반적인 가열증류에 비해 많은 에너지를 소모하게 되며, 전처리 공정, 증류 컬럼의 높이 및 단수, 증류횟수 등 분리공정의 구성에 따라 에너지 비용에서 많은 차이를 보여 전체공정의 최적화된 구성이 매우 중요하며, VDF 단량체 제조공정의 경제성에 큰 영향을 미친다.

[0010] 한편, HCFC-142b 의 고온 열분해는 통상 700~900 ℃에서 반응이 일어난다. 이때 저온에서부터 서서히 가열하면 HCFC-142b의 열분해가 일어나기 시작하여 다양한 라디칼이 생성되어 불순물 함량이 증가한다. 이를 방지하기 위해서 순간적인 반응온도 상승이 필요하며, 반응영역에서 빠른 속도의 열원이 공급되어 반응온도까지 가열되어야 한다. 이를 위해서 HCFC-142b의 자체 가열뿐만 아니라, 주요한 열원이 필요하며, 이를 위해서 고온으로 가열된 질소 등의 inert 가스 혹은 수증기를 사용한다. Inert 가스로 질소 등을 열원으로 사용하는 경우, 현열(N2, heat capacity 1.04 KJ/Kg·K)이 작은 문제 때문에 효과적인 가열이 어렵다. 또한 가격이 비싸며, 증류공정을

통해 제거가 어렵기 때문에 후속 분리공정을 구성하는데 어려움이 있다. 반면에 수증기를 열원으로 사용하는 경우 매우 높은 현열(Cp, 1000 ℃ = 2.288 KJ/Kg·K) 때문에 급속한 가열에 매우 효과적이고, inert 가스에 비해 후속 분리공정이 용이한 편이며 매우 경제적이다. 수증기를 열원으로 사용하는 경우, 상기 반응 혼합물에서 다양한 가스 뿐 만 아니라, HCl 및 HF 등의 700 ℃ 이상의 고온 산성가스도 같이 발생한다. 따라서 이러한 산성가스를 포함한 전체 불순물을 제거하고 고순도의 VDF를 생산하는 공정 구성이 필요하다.

[0012] 이에, 본 발명자들은 HCFC-142b의 고온 열분해를 통해 VDF를 제조하되, 열분해시 800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 사용하여 반영 영역에 빠른 속도의 열원을 공급함으로써 반응생성물의 불순물 생성을 최소화하고, 2개의 증류탑 구성을 사용하여 고순도의 VDF를 수득하기 위한 정제 단계에서의 에너지비용을 효과적으로 낮춘 VDF 제조방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) US 2,499,129

(특허문헌 0002) GR 2,659,712

(특허문헌 0003) US 3,600,450

(특허문헌 0004) JP 58 217,493

(특허문헌 0005) US 2,627,529

(특허문헌 0006) US 2,774,799

(특허문헌 0007) US 3,188,356

(특허문헌 0008) FR 1337,360

(특허문헌 0009) US 2,734,090

(특허문헌 0010) US 2,774,799

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 일 측면에서의 목적은 비닐리덴 플루오라이드를 고순도로 제조하기 위한 제조장치가 제공된다.

[0017] 다른 일 측면에서의 목적은 비닐리덴 플루오라이드를 고순도로 제조하기 위한 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0020] 일 측면에서는

[0021] 800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 열원으로 사용하여, 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 생성하는 열분해 장치;

[0022] 냉각수 분사부를 포함하며, 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 급속 냉각기; 및

[0023] 제1 증류탑 및 상기 제1 증류탑과 연결된 제2 증류탑을 포함하며, 상기 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 정제 장치;를 포함하고,

[0024] 상기 반응혼합물은 상기 제1 증류탑의 상부로 투입되어 하부로 배출되고, 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입되어 상부로 배출되어 정제되는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치가 제공된다.

[0026] 이때 상기 제1 증류탑 및 제2 증류탑은 15 내지 30개의 단수를 갖는다.

[0028] 또한, 상기 제1 증류탑은 정제 공정 시 압력이 4 atm 내지 11 atm이고, 온도가 -70 ℃ 내지 -20 ℃이다.

[0029] 또한, 상기 제2 증류탑은 정제 공정 시 압력이 4 atm 내지 11 atm이고, 온도가 -50 ℃ 내지 20 ℃이다.

[0031] 또한, 상기 열분해 장치는

[0032] 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해 직전온도로 가열하는 고온 가열기;

[0033] 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물의 열분해를 유도할 수 있는 온도로 수증기를 가열하는 수증기 고온 가열기; 및

[0034] 상기 고온 가열기 및 수증기 고온 가열기와 연동되는 열분해 반응기;를 포함한다.

[0036] 또한, 상기 열분해 장치는 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물이 고온 가열기로 주입되기 전, 상기 화합물을 50-150 ℃로 가열하여 기체 상으로 유지하는 예비 가열기;를 더 포함할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 열분해 반응기는 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물 및 수증기의 접촉시간을 0.001초 내지 8초로 유지한다.

[0040] 또한, 상기 열분해 반응기의 표면 온도는 800~900 ℃이다.

[0042] 다른 일 측면에서는,

[0043] 상기 VDF 제조장치를 이용한 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조방법으로,

[0044] 800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 열원으로 사용하여 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 생성하는 열분해 단계;

[0045] 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 급속 냉각단계; 및

[0046] 상기 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 정제 단계;를 포함하고,

[0047] 상기 정제 단계는 상기 반응혼합물을 정제 장치의 제1 증류탑의 상부로 투입하여 하부로 이동시키고, 상기 제1 증류탑과 연결된 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입하여 상부로 이동시켜 정제하는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조방법이 제공된다.

[0049] 또 다른 일 측면에서는

[0050] 액상의 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해가 일어나기 전의 온도인 400-650 ℃로 가열하여 기체 상으로 준비하는 단계;

[0051] 기체 상의 상기 화합물 및 800 ℃ 내지 1000 ℃로 가열한 수증기를 혼합하는 단계;

[0052] 상기 혼합된 가스를 800 ℃ 내지 1000 ℃로 유지되는 반응기에 주입하여, 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 생성하는 단계; 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 단계; 및

[0053] 상기 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 단계;를 포함하되,

[0054] 상기 정제는 제1 증류탑 및 상기 제1 증류탑과 연결된 제2 증류탑을 포함하는 정제 장치에서 수행되며, 상기 반응혼합물을 정제 장치의 제1 증류탑의 상부로 투입하여 하부로 배출하고, 상기 제1 증류탑과 연결된 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입하여 상부로 배출하여 정제하는 것인, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0056] 일 측면에 따른 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조 장치 및 제조방법은 800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 열원으로 사용하여 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해하고, 열분해되어 생성된 반응생성물에 물을 분사하여 급속 냉각시킴으로써, 고온의 산성가스(HCl, HF)와 수증기, VDF 포함 불화가스가 추가반응하지 않도록 함으로써 추후 정제 과정을 효과적으로 줄일 수 있다. 이에, 이후 2개의 증류탑 사용으로 99.9%이상의 순도 및 95%이상의 수율로, VDF를 제조할 수 있다. 특히, VDF와 분리가 어려운 CF_2=CF_2 및 CH_3F의 생성율이 0.1 % 이하로 현저히 낮출 수 있어, 고순도 VDF를 용이하게 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1 및 도 2는 실시 예에 따른 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조 장치 공정도를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하, 본 발명의 실시 예를 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 이하의 특정 실시 형태에 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0060] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 이에 본 발명이 한정되지 않는다.

[0061] 명세서 및 청구범위 전체에서, "제 1"및 "제 2"라는 용어는 본 명세서에서 구별 목적으로서 사용되며, 어떠한 방식으로도 서열 또는 우선 순위를 나타내거나 예상하는 것을 의미하지 않으며, 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지 않는다.

[0062] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급될 때에는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.

[0063] 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것일 뿐, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하지 않는다.

[0064] 또한, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 명세서에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0066] 일 측면에서는,

[0067] 800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 열원으로 사용하여, 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 생성하는 열분해 장치(100);

[0068] 냉각수 분사부를 포함하며, 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 급속 냉각기(200); 및

[0069] 제1 증류탑(310) 및 상기 제1 증류탑(310)과 연결된 제2 증류탑(320)을 포함하며, 상기 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 정제 장치(300);를 포함하고,

[0070] 상기 반응혼합물은 상기 제1 증류탑의 상부로 투입되어 하부로 배출되고, 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입되어 상부로 배출되어 정제되는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치가 제공된다.

[0072] 이하, 일 측면에 따른 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치를 각 구성별로 상세히 설명한다.

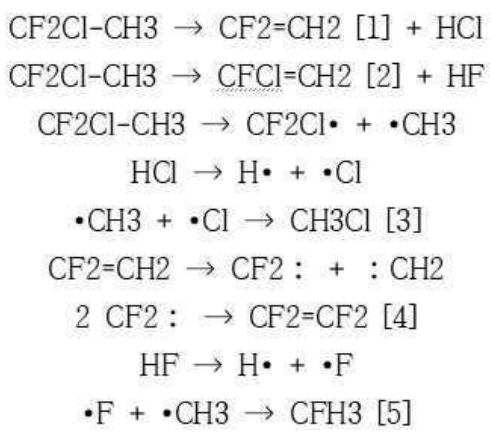
[0074] 도 1은 일 실시 예에 따른 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치 공정도이다.

[0076] 도 1을 참조하면, 일 실시 예에 따른 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치는 800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기 존재 하에서 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 생성하는 열분해 장치(100)를 포함한다.

[0078] 이때 상기 열분해 장치(100)는 800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 열원으로 사용하여 열분해 반응을 일으키는 온도에서 빠르게 열분해함으로써 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물(이하, HCFC-142b)의 열분해시 VDF 이외의 불순물의 생성을 최소화할 수 있다.

[0079] 구체적으로, 하기 반응식 1에 HCFC-142b의 열분해를 통한 VDF 제조공정에서 발생할 수 있는 모든 반응을 나타내었으며 [1]은 목적 화합물인 VDF, [2] 내지 [5]는 부 생성물을 나타낸다. 반응식 1에서와 같이, HCFC-142b의 열분해를 통해 VDF 제조를 제조할 때 VDF 이외에 $CH_2=CFCl$, CH_3-CF_3, CH_3F, CF_3H 등 HCFC-142b 고온 열분해에 따라 생성되는 것으로 추정되는 다양한 형태의 중간생성 라디칼들의 재결합(Recombination)에 의해 다양한 불화탄소화합물인 부 반응물이 생성된다.

[0080] [반응식 1]



[0081]

[0083] 상기 열분해 반응시 HCFC-142b의 전환율은 일정온도 이상의 반응온도와 관련성이 있고, 이러한 부 반응물(불순물)의 생성 정도는 반응온도에서의 체류시간과 관련성이 있다.

[0084] 일 실시 예에 따른 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치는 800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 열원으로 사용하여 열분해 반응기에 열을 빠르게 전달하고, 반응온도에서의 체류 시간을 조절함으로써 상기와 같은 부 반응물

(불순물)의 생성을 최소화할 수 있다.

[0085] 이때, 상기 열분해 반응 온도는 750-950 ℃, 바람직하게는 800-900 ℃이고, 상기 반응 온도에서의 체류 시간은 0.001-8초로 유지하는 것이 바람직하고, 0.01-4초로 유지하는 것이 더욱 바람직하고, 0.1-2초로 유지하는 것이 더욱 더 바람직하고, 1초로 유지하는 것이 가장 바람직하다.

[0087] 또한, 일 실시 예에 따른 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치는 냉각수 분사부를 포함하며, 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 급속 냉각기(200)를 포함한다.

[0089] 상기 급속 냉각기(200)는 750~950 ℃의 VDF를 포함한 고온의 반응혼합물 가스를 급속 냉각시키는 장치로서 고온의 산성가스(HCl, HF)와 수증기, VDF 포함 불화가스가 추가 반응하지 않도록 순간적으로 냉각하는 가능을 수행한다.

[0090] 상기 급속 냉각기(200)를 통과한 후 상기 반응혼합물은 250 ℃ 미만의 온도로 냉각된다. 상기 급속 냉각기(200)는 Jacket이 포함된 탱크 형태를 띠며 열분해 반응기(140)로부터 반응혼합물이 유입되는 유입구에 냉각수 분사기가 배치되어, 상기 반응혼합물에 냉각수를 분사함으로써 급격히 온도를 하락시킬 수 있다. 이때 냉각수는 바람직하게는 물이 사용된다.

[0092] 또한, 일 실시 예에 따른 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치는 제1 증류탑(310) 및 상기 제1 증류탑(310)과 연결된 제2 증류탑(320)을 포함하며, 상기 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 정제장치(300);를 포함한다.

[0094] 상기 정제 장치(300)는 2개의 증류 컬럼 즉, 제1 증류탑(310) 및 제2 증류탑(320)으로 구성된다. 상기 제1 및 제2 증류탑(310, 320)은 내부 환류응축기 및 외부 재비기를 포함할 수 있다.

[0095] 상기 정제 장치(300)는 상기 반응혼합물을 상기 제1 증류탑(310)의 상부로 투입하여 하부로 배출함으로써, 상기 제1 증류탑(310)을 통해 반응혼합물 중 VDF 보다 낮은 비점을 갖는 불순물 가스를 제거할 수 있다.

[0096] 이때, 상기 제1 증류탑(310)의 이론 단수는 15 내지 30개일 수 있고, 보다 바람직하게는 18 내지 22개일 수 있다.

[0097] 또한, 정제 공정시 상기 제1 증류탑(310)의 공정 압력은 4 atm 내지 11 atm인 것이 바람직하고, 온도는 -70 ℃ 내지 -20 ℃인 것이 바람직하다.

[0098] 만약, 상기 압력 및 온도 범위를 벗어나는 상태에서 정제 공정 수행 시, VDF 보다 낮은 비점을 갖는 불순물 가스의 제거율이 낮아지는 문제가 발생될 수 있다.

[0100] 또한, 상기 제1 증류탑(310)의 잔류물을 상기 제2 증류탑(320)의 중앙부로 투입하여 상부로 배출함으로써, 상기 제2 증류탑(320)을 통해 반응혼합물 중 VDF 보다 높은 비점을 갖는 불순물 가스를 제거할 수 있다.

[0101] 이때, 상기 제2 증류탑(320)의 이론 단수는 15 내지 30개일 수 있고, 보다 바람직하게는 18 내지 22개일 수 있다.

[0102] 또한, 정제 공정시 상기 제2 증류탑(320)의 공정 압력은 4 atm 내지 11 atm인 것이 바람직하고, 온도는 -50 ℃ 내지 -20 ℃인 것이 바람직하고, -30℃ 내지 10℃인 것이 보다 바람직하다.

[0103] 만약, 상기 압력 및 온도 범위를 벗어나는 상태에서 정제 공정 수행 시, VDF 보다 낮은 비점을 갖는 불순물 가스의 제거율이 낮아지는 문제가 발생될 수 있다.

[0105] 일 실시 예에 따른 VDF 제조장치는 상기 정제 장치(300)를 통해 반응혼합물 중 VDF를 제외한 불순물 가스를 제

거함으로써 99.9%이상의 순도를 갖는 고순도 VDF 가스를 수득할 수 있다.

[0107] 이에 일 측면에 따른 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치는 2개의 증류탑을 이용한 용이하고 에너지적으로 효율적인 정제 공정을 통해 고순도의 VDF 가스를 회수할 수 있다.

[0109] 도 2는 다른 실시 예에 따른 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조장치 공정도이다.

[0110] 도 2를 참조하여 실시 예에 따른 열분해 장치는,

[0111] HCFC-142b을 열분해 직전온도로 가열하는 고온 가열기(123);

[0112] HCFC-142b의 열분해를 유도할 수 있는 온도로 수증기를 가열하는 수증기 고온 가열기(132); 및

[0113] 상기 고온 가열기 및 수증기 고온 가열기와 연동되는 열분해 반응기(140);를 포함한다.

[0115] 실시 예에 따른 열분해 장치를 이하에서 상세히 설명한다.

[0116] 실시 예에 따른 열분해 장치는 CFC-142b을 열분해 직전온도로 가열하는 고온 가열기(123)를 포함한다.

[0117] 상기 고온 가열기(123)는 HCFC-142b을 자체 분해반응이 일어자기 전의 최대 온도까지 가열하는 역할을 수행하며, 상기 고온 가열기(123)로 인한 가열 온도는 400-650 ℃, 더욱 바람직하게는 560-650 ℃이다.

[0118] 이때, 상기 고온 가열기(123)로 인한 가열 온도가 400 ℃ 미만인 경우 HCFC-142b가 충분히 가열되지 않아 열분해 반응기 초입에서 반응온도를 맞추기 힘들고 이에 따라 전환율이 저하되는 문제점이 있고, 상기 고온 가열기(123)로 인한 가열 온도가 650 ℃ 초과인 경우, HCFC-142b의 열분해가 시작되어 전환율은 상승하지만 전체적인 체류시간이 증가하여 보다 많은 불순물이 생성되는 문제점이 있다.

[0120] 상기 고온 가열기(123)는 전기 가열기, 마이크로파 가열기, 고주파 가열기, 온수 가열기, 급수 가열기, 가스 가열기, 태양열 가열기, 적외선 가열기 등을 사용할 수 있으며, 전기 가열기 또는 마이크로파 가열기를 사용하는 것이 바람직하다.

[0122] 실시 예에 따른 VDF 제조장치는 HCFC-142b가 상기 고온 가열기(23)로 주입되기 이전에 액상의 HCFC-142b를 증발시키는 역할을 수행하는 증발기(121) 및 HCFC-142b를 가열하여 기체 상으로 유지하는 역할을 수행하는 예비 가열기(122)를 더 포함할 수 있다.

[0124] 이때, 상기 증발기(121)로 주입되는 화합물은 상온 3기압 이상의 액상이 주입되며, 상기 증발기(121)는 주입되는 HCFC-142b의 온도와 압력을 일정하게 유지하기 위해 액위(Liquid Level)를 제어한다.

[0125] 또한, 상기 예비 가열기(122)는 상기 증발기(121)로 인하여 증발된 기체 상d의 HCFC-142b를 충분한 온도로 상승시키는 장치로, HCFC-142b 가스의 이송중 응축 등의 문제가 발생하지 않도록 충분한 온도로 가열한다.

[0126] 이때 상기 예비 가열기(122)에서 배출되는 HCFC-142b 가스의 출구 온도는 50-150 ℃, 바람직하게는 60-90 ℃, 더욱 바람직하게는 75-80 ℃이다. 상기 예비 가열기(122)로 인한 가열 온도가 50 ℃ 미만인 경우 가스의 이송중 기체 상 화합물의 응축이 발생할 수 있는 문제점이 있고, 상기 예비 가열기(122)로 인한 가열 온도가 150 ℃ 초과일 경우 기체 상 화합물의 응축을 방지하기 위한 온도 범위를 초과하여 효율성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0128] 실시 예에 따른 열분해 장치는 기체 상 화합물을 열분해 반응기(140)에 주입하는 질량 및 속도를 제어하기 위한 질량유량제어기(Mass Flow Controller)를 더 포함할 수 있다.

[0130] 실시 예에 따른 열분해 장치는 HCFC-142b의 열분해를 유도할 수 있는 온도로 수증기를 가열하는 수증기 고온 가열기(132)를 포함한다.

[0131] 상기 수증기 고온 가열기(132)는 상기 고온 가열기(123)로 인하여 가열된 기체 상의 HCFC-142b에 수증기를 공급하여 화합물 및 수증기의 혼합가스를 제조하는 역할을 수행한다. 이때, 상기 수증기 고온 가열기(132)는 고온 열분해 반응에 필요한 열원을 수증기로써 제공하기 위한 것이다. 수증기를 이용한 간접가열 열분해 방법은 반응에 참여하지 않는 수증기를 사용함으로써 열분해 반응기 초입부터 순간적으로 온도를 상승시킴으로써 열분해 반응기(140) 내에서 큰 온도편차 없이 원료인 HCFC-142b의 분해온도를 원하는 적정 온도에서 균일하게 반응을 진행시킬 수 있다.

[0133] 상기 수증기 고온 가열기(132)의 온도는 크게 한정하지는 않지만 3-5개의 구역으로 나누어 제어하는 것이 바람직하다. 상기 수증기 고온 가열기(132)를 3개의 구역으로 나누어 제어하는 경우, 400-600 ℃, 600-800 ℃, 800-1000 ℃로 점진적으로 상승시키는 것이 바람직하고, 550-600 ℃, 750-800 ℃, 950-1000 ℃로 점진적으로 상승시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0134] 상기 HCFC-142b와 혼합되기 직전 최종적인 수증기의 가열 온도는 800-1000 ℃, 바람직하게는 900-980 ℃, 더욱 바람직하게는 930-970 ℃, 가장 바람직하게는 950 ℃이다. 이때, 상기 수증기의 가열 온도가 800 ℃ 미만인 경우 열분해를 유도하는 수증기의 열원이 원활하게 공급되지 못하여 열분해 반응이 충분히 유도되지 못하는 문제점이 있고, 상기 수증기의 가열 온도가 1000 ℃ 초과인 경우 열분해 반응을 유도하기에 충분한 수증기의 열원이 제공되지만, 많은 에너지 소모가 이루어져 효율성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0136] 한편, 상기 HCFC-142b와 수증기는 1:1-10 몰 비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하고, 1:2-8 몰 비가 더욱 바람직하다. 상기 수증기 몰 비가 상기 HCFC-142b의 1 몰에 대하여 1 몰 미만인 경우 원하는 열량이 수증기로써 공급되기 어려워 원하는 반응온도로 제어하기 어려워지는 문제점이 있고, 상기 수증기 몰 비가 상기 화합물의 1 몰에 대하여 10 몰 초과인 경우 반응온도 유지는 용이하지만 많은 에너지 소모가 이루어져 효율성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0138] 실시 예에 따른 열분해 장치는 수증기를 제공하기 위해, 물을 수증기 고온 가열기(132)에 주입하는 역할을 수행하는 수증기 보일러 시스템(131)을 더 포함할 수 있다.

[0140] 실시 예에 따른 열분해 장치는 상기 고온 가열기 및 수증기 고온 가열기와 연동되는 열분해 반응기(140)를 포함한다.

[0141] 상기 열분해 반응기(140)는 상기 제조된 혼합가스의 열분해 반응을 유도하는 역할을 수행한다.

[0142] HCFC-142b의 열분해 반응은 매우 짧은 체류시간에 일어난다. 이에, 상기 열분해 반응기(140)에서 추가적으로 가열하는 것은 매우 어렵고, 열분해 반응기(140)에서는 HCFC-142b의 흡열 열분해 반응시 반응온도를 유지하기 위해 소량의 열을 보전해주는 역할을 한다. 이때 혼합된 수증기과 HCFC-142b의 혼합가스의 반응온도는 750~950 ℃가 적합하며, 더욱 좋게는 800~900 ℃가 적합하다.

[0143] 상기 열분해 반응기(140)의 온도가 750 ℃ 미만인 경우 반응속도가 늦어져 전환율이 낮아져 긴 반응기가 필요하게 되는 문제점이 있고, 상기 열분해 반응기(140)의 온도가 950 ℃ 초과인 경우 급속한 반응에 의하여 코킹(coking)이 활발해져 부 생성물의 발생 가능성이 증가하고, 높은 온도를 유지하기 위한 에너지 비용의 효율성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0144] 한편, 상기 반응기에서 혼합가스의 접촉시간은 0.001-8초로 유지하는 것이 바람직하고, 0.01-4초로 유지하는 것이 더욱 바람직하고, 0.1-2초로 유지하는 것이 더욱 더 바람직하고, 1초로 유지하는 것이 가장 바람직하다.

[0145] 상기 혼합가스와 반응기의 접촉시간이 0.001초 미만일 경우, 열분해 반응이 충분히 일어나지 못하는 문제점이 있고, 상기 혼합가스와 반응기의 접촉시간이 8초 초과인 경우 부 생성물의 발생 가능성이 증가하는 문제점이 있다. 여기서, 상기 접촉시간은 반응기의 부피를 혼합가스의 주입속도로 나누어 산출할 수 있다.

[0147] 도 2를 참조하면 실시 예에 따른 정제 장치(300)는 제1 증류탑(310) 및 제2 증류탑(320)에 의해 정제 되기 전 수행되는, 세정탑(330), 중화탑(340), 수분 건조탑(350) 중 적어도 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[0149] 상기 세정탑(330)은 상기 열분해반응 후 생성되고, 급속 냉각기(200)에 의해 냉각된 반응혼합물에 포함된 염산 및 불산을 포함하는 산성 성분을 세정하는 역할을 수행한다.

[0150] 구체적으로 일 실시 예에 따른 VDF 제조장치는 수증기를 열원으로 사용하기 때문에 전술한 반응식 1에 의해 생성되는 생성물 이외에 HCl 및 HF 등의 700 ℃ 이상의 고온 산성가스도 함께 발생될 수 있다.

[0151] 실시 예에 따른 정제 장치(300)는 상기 세정탑(330)을 통해 반응혼합물 중 염산 및 불산을 포함하는 산성 성분을 제거할 수 있다.

[0152] 상기 세정탑(300)으로 충전탑을 사용할 수 있고, 상기 충전탑은 Hastelloy 재질 혹은 테프론 라이닝된 장치를 사용하며, 내부 충진물은 PTFE, PFA, PVDF 등의 불소수지 혹은 PP, PE 등의 고분자 수지 재질의 충진물을 사용한다. 상기 세정탑을 통과한 가스 성분은 순수한 물을 통해 세정된다.

[0154] 상기 중화탑(340)은 상기 세정 후 잔류 산성 물질을 제거하는 역할을 수행한다.

[0155] 상기 중화탑(340)은 상기 세정탑(330)과 동일한 형태 및 재질일 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다. 상기 중화탑(340)은 잔류 염산 및 불산을 제거하기 위해 NaOH 혹은 $Ca(OH)_2$ 용액 등의 알카리 수용액을 사용할 수 있다. 농도는 특별히 한정하지 않지만, 순환 펌프 양정과 점도 등을 감안하여 2~20 wt% 범위에서 사용가능하다.

[0157] 상기 수분 건조탑(350)은 상기 중화탑(340)에서 중화되어 생성된 가스 혼합물에서 수분을 제거하는 역할을 수행한다. 이를 위해 상기 수분 건조탑(350)의 내부 충전물은 분자체(molecular sieve), 활성탄 등을 사용할 수 있다.

[0159] 도 2를 참조하면 실시 예에 따른 정제 장치는 상기 정제 장치(300)로부터 수득한 VDF가스를 저장하는 저장탱크(400)를 더 포함할 수 있다.

[0161] 일 측면에 따른 VDF 제조장치는 HCFC-142b 열분해에 의한 VDF 제조 뿐 만 아니라, 유사한 단량체 들인 TFE (tetrafluoroethylene), VF (vinyl fluoride), CTFE (chlorotrifluoroethylene) 등에도 동일하게 적용될 수 있다.

[0163] 다른 일 측면에서는,

[0164] 상기 VDF 제조장치를 이용한 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조방법으로,

[0165] 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 생성하는 열분해 단계;

[0166] 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 급속 냉각단계; 및

[0167] 상기 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 정제 단계;를 포함하고,

[0168] 상기 정제 단계는 상기 반응혼합물을 정제 장치의 제1 증류탑의 상부로 투입하여 하부로 이동시키고, 상기 제1 증류탑과 연결된 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입하여 상부로 이동시켜 정제하는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조방법이 제공된다.

[0170] 이하, 일 측면엔 따른 VDF 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0172] 일 측면엔 따른 VDF 제조방법에 있어서, 상기 열분해 단계는 800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 열원으로 사용하여 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물(HCFC-142b)을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 생성하는 단계이다.

[0173] 상기 단계는 상기 VDF 제조장치의 열분해 장치를 통해 수행되는 단계로서, 800 ℃ 내지 1000 ℃온도의 수증기를 열원으로 사용하여 열분해 반응을 일으키는 온도에서 빠르게 열분해함으로써 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물(이하, HCFC-142b)의 열분해시 VDF 이외의 불순물의 생성을 최소화할 수 있다.

[0174] 이때, 상기 열분해 반응 온도는 750-950 ℃바람직하게는 800-900 ℃이고, 상기 반응 온도에서의 체류 시간은 0.001-8초로 유지하는 것이 바람직하고, 0.01-4초로 유지하는 것이 더욱 바람직하고, 0.1-2초로 유지하는 것이 더욱 더 바람직하고, 1초로 유지하는 것이 가장 바람직하다.

[0176] 일 측면엔 따른 VDF 제조방법에 있어서, 상기 급속 냉각단계는 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 단계로서, 상기 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 급속 냉각시킴으로써, 반응혼합물에 포함된 VDF 및 기타 불순물이 추가 반응하는 것을 방지할 수 있다. 상기 단계를 통해 반응혼합물은 바람직하게는 250 ℃ 미만의 온도로 냉각될 수 있다. 이때 냉각수는 바람직하게는 물이 사용된다.

[0178] 일 측면엔 따른 VDF 제조방법에 있어서, 상기 정제 단계는 상기 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 단계로서, 상기 반응혼합물을 정제 장치의 제1 증류탑의 상부로 투입하여 하부로 이동시키고, 상기 제1 증류탑과 연결된 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입하여 상부로 이동시켜 정제하는 것을 특징으로 한다.

[0179] 상기 단계는 상기 VDF 제조장치의 정제 장치를 통해 수행되는 단계로서, 상기 반응혼합물을 상기 제1 증류탑(310)의 상부로 투입하여 하부로 배출함으로써, 상기 제1 증류탑(310)을 통해 반응혼합물 중 VDF 보다 낮은 비점을 갖는 불순물 가스를 제거할 수 있고, 상기 제1 증류탑(310)의 잔류물을 상기 제2 증류탑(320)의 중앙부로 투입하여 상부로 배출함으로써, 상기 제2 증류탑(320)을 통해 반응혼합물 중 VDF 보다 높은 비점을 갖는 불순물 가스를 제거할 수 있어 99.9%이상의 순도를 갖는 고순도 VDF 가스를 수득할 수 있다.

[0181] 또 다른 일 측면에서는,

[0182] 액상의 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물(HCFC-142b)을 열분해가 일어나기 전의 온도인 400-650 ℃로 가열하여 기체 상으로 준비하는 단계;

[0183] 기체 상의 상기 화합물 및 800 ℃ 내지 1000 ℃로 가열한 수증기를 혼합하는 단계;

[0184] 상기 혼합된 가스를 800 ℃ 내지 1000 ℃로 유지되는 반응기에 주입하여, 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물(HCFC-142b)을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 생성하는 단계;

[0185] 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 단계; 및

[0186] 상기 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 단계;를 포함하되,

[0187] 상기 정제는 제1 증류탑 및 상기 제1 증류탑과 연결된 제2 증류탑을 포함하는 정제 장치에서 수행되며, 상기 반응혼합물을 정제 장치의 제1 증류탑의 상부로 투입하여 하부로 배출하고, 상기 제1 증류탑과 연결된 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입하여 상부로 배출하여 정제하는 것인, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 제조방법이 제공된다.

[0189] 이하, 일 측면에 따른 VDF 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0191] 일 측면에 따른 VDF 제조방법은 액상의 HCFC-142b을 열분해가 일어나기 전의 온도인 400-650 ℃로 가열하여 기체 상으로 준비하는 단계;를 포함한다.

[0192] 상기 단계는 액상의 HCFC-142b을 가열하여 기체 상의 HCFC-142b으로 형성하는 단계로, 400-650 ℃로 가열하는 것이 바람직하다.

[0193] 이때 상기 가열 온도가 400 ℃ 미만인 경우 상기 화합물이 충분히 가열되지 않아 열분해 반응기 초입에서 반응온도를 맞추기 힘들고 이에 따라 전환율이 하락하게 되는 문제가 있고, 상기 가열 온도가 650 ℃ 초과인 경우, 상기 화합물의 열분해가 시작되어 전환율은 상승하지만 전체적인 체류시간이 증가하여 불순물이 생성되는 문제점이 있다.

[0195] 일 측면에 따른 VDF 제조방법은 기체 상의 상기 화합물 및 800 ℃ 내지 1000 ℃로 가열한 수증기를 혼합하는 단계;를 포함한다.

[0196] 상기 단계는 기체 상의 HCFC-142b와 가열한 수증기를 혼합하는 단계로, 상기 수증기는 800-1000 ℃, 바람직하게는 900-980 ℃, 더욱 바람직하게는 930-970 ℃, 가장 바람직하게는 950 ℃로 가열되는 것이 바람직하다.

[0197] 이때, 상기 수증기의 가열 온도가 800 ℃ 미만인 경우 열분해를 유도하는 수증기의 열원이 원활하게 공급되지 못하여 열분해 반응이 충분히 유도되지 못하는 문제점이 있고, 상기 수증기의 가열 온도가 1000 ℃ 초과인 경우 열분해 반응을 유도하기에 충분한 수증기의 열원이 제공되지만, 많은 에너지 소모가 이루어져 효율성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0198] 또한, 상기 CFC-142b와 수증기는 1:1-10 몰 비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하고, 1:2-8 몰 비가 더욱 바람직하다.

[0199] 상기 수증기 몰 비가 상기 CFC-142b의 1 몰에 대하여 1 몰 미만인 경우 원하는 열량이 수증기로써 공급되기 어려워 원하는 반응온도로 제어하기 어려워지는 문제점이 있고, 상기 수증기 몰 비가 상기 CFC-142b의 1 몰에 대하여 10 몰 초과인 경우 반응온도 유지는 용이하지만 많은 에너지 소모가 이루어져 효율성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0201] 일 측면에 따른 VDF 제조방법은 상기 혼합된 가스를 800 ℃ 내지 1000 ℃로 유지되는 반응기에 주입하여, 1-클로로-1,1-디플루오로에탄 화합물(HCFC-142b)을 열분해하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 생성하는 단계;를 포함한다.

[0202] 상기 단계는 HCFC-142b를 열분해하여 VDF를 생성하는 단계로, 상기 반응기의 온도는 800-1000 ℃, 바람직하게는 860-990 ℃, 더욱 바람직하게는 880-980 ℃이다.

[0203] 이때, 상기 반응기의 온도가 800 ℃ 미만인 경우 반응속도가 늦어져 전환율이 낮아져 긴 반응기가 필요하게 되는 문제점이 있고, 상기 반응기의 온도가 1000 ℃ 초과인 경우 급속한 반응에 의하여 부 생성물의 발생 가능성이 증가하고, 높은 온도를 유지하기 위한 에너지 비용의 효율성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0204] 또한, 상기 반응기에서 혼합가스의 접촉시간은 0.001-8초로 유지하는 것이 바람직하고, 0.01-4초로 유지하는 것이 더욱 바람직하고, 0.1-2초로 유지하는 것이 더욱 더 바람직하고, 1초로 유지하는 것이 가장 바람직하다.

[0205] 상기 혼합가스와 반응기의 접촉시간이 0.001초 미만일 경우, 열분해 반응이 충분히 일어나지 못하는 문제점이 있고, 상기 혼합가스와 반응기의 접촉시간이 8초 초과인 경우 부 생성물의 발생 가능성이 증가하는 문제점이 있다.

[0207] 일 측면에 따른 VDF 제조방법은 상기 열분해로 얻어진 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)를 포함하는 반응혼합물에 냉각수를 분사하여 냉각시키는 단계;를 포함한다.

[0208] 상기 단계는 열분해로 얻어진 반응혼합물이 고온에 유지됨에 따라 추가 반응하여 추가 부 반응물(불순물)을 생

성하는 것을 방지하기 위한 것이다.

[0209] 상기 단계에서의 냉각수 분사로 반응혼합물은 바람직하게는 250 ℃ 미만의 온도로 냉각될 수 있다. 이때 냉각수는 바람직하게는 물이 사용된다.

[0211] 일 측면에 따른 VDF 제조방법은 상기 반응혼합물을 정제하여 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 수득하는 단계;를 포함한다.

[0212] 이때 상기 정제는 상기 정제는 제1 증류탑 및 상기 제1 증류탑과 연결된 제2 증류탑을 포함하는 정제 장치에서 수행되며, 상기 반응혼합물을 정제 장치의 제1 증류탑의 상부로 투입하여 하부로 배출하고, 상기 제1 증류탑과 연결된 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입하여 상부로 배출하여 정제하는 것을 특징으로 한다.

[0214] 이때 상기 정제 장치는 반응혼합물을 상기 제1 증류탑의 상부로 투입하여 하부로 배출함으로써, 상기 제1 증류탑을 통해 반응혼합물 중 VDF 보다 낮은 비점을 갖는 불순물 가스를 제거할 수 있고, 또한, 상기 제1 증류탑의 잔류물을 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입하여 상부로 배출함으로써, 상기 제2 증류탑을 통해 반응혼합물 중 VDF 보다 높은 비점을 갖는 불순물 가스를 제거할 수 있다.

[0216] 일 측면에 따른 VDF 제조방법은 상기 정제를 통해 반응혼합물 중 VDF를 제외한 불순물 가스를 제거함으로써 99.9%이상의 순도를 갖는 고순도 VDF 가스를 수득할 수 있다.

[0218] 이하, 본 발명을 실시 예및 [0062] 실험예에 의하여 상세히 설명한다.

[0219] 단, 하기 실시 예및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0221] <실시 예 1>

[0222] 단계 1: 면적 0.5 m^2의 스테인리스(stainless)316으로 각각 제작된 증발기(121) 및 예비 가열기(122)와 면적 0.5 m^2, 인코넬(inconel)로 제작 고온 가열기(123)을 통해 HCFC-142b를 5 kg/h의 속도로 주입한다. 동시에 수증기 보일러(131)에서 발생한 수증기를 3단 직렬로 구성된 면적 2 m^2의 인코넬(inconel)로 제작된 수증기 고온 가열기(132)를 통해 수증기를 가열한 후에 2개의 가스를 인코넬(inconel)로 제작된 내경 1 인치 길이 3 m의 열분해 반응기(140)에 동시에 주입하여 열분해 반응을 실시하였다.

[0223] 단계 2: 얻어진 반응혼합물은 유입구에 물 분사부를 갖는 급속 냉각기(300)로 주입되어 250 ℃미만의 온도로 급속 냉각되며, 냉각 후 직경 6인치, 길이 4m 인 세정탑(330) 및 중화탑(340)을 통과시켜 염산 및 불산을 제거하고 수분 건조탑(350) 분자체(molecular sieve)층을 통과시켜 수분을 제거하였다.

[0224] 단계 3: 상기 수분이 제거된 가스를 ASEPN PLUS 프로그램을 이용하여 제1 및 제2 증류탑(310,320)를 직경 5인치, 길이 8m인 20단으로 이루어진 증류탑으로 설계하고, 아래의 운전조건으로 시뮬레이션을 수행하였다.

표 1

[0225]

운전조건	값
제1 증류탑의 공급속도(Feed)	10kg/h
제1 증류탑의 상부 배출량(Distillate rate)	0.3kg/hr
제1 증류탑의 환류비(Reflux ratio)	50
제2 증류탑의 상부 배출량(Distillate rate)	8.55 kg/hr
제2 증류탑의 환류비(Reflux ratio)	20

[0226] 이때, 상기 수분이 제거된 가스를 제1 증류탑(310)의 최상부 즉 1단으로 투입하며 1차 증류하여 저비점 불순물을 제거하였다. 이때 첫 번째 증류탑 상부온도는 -49.7℃, 압력은 5.06 bar 였으며, 상부 배출량은 약 0.3 kg/h

였다.

[0227] 제1 증류탑(310) 하부물질을 제2 증류탑의 중앙부 즉 11단으로 투입하여 상부로 순수한 VDF를 얻고, 잔여 불순물을 제거하였다. 이때 제2 증류탑(320)의 상부온도는 -49.8℃, 압력은 5.06 bar 였으며, 상부로 배출량은 8.55 kg/h_였다.

[0229] <비교 예 1> VDF를 제조

[0230] 상기 실시 예 1의 단계 3에서, 제1 증류탑(310) 하부물질을 제2 증류탑의 하부 즉 20단으로 투입하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 VDF를 제조하였다.

[0232] <비교 예 2> VDF를 제조

[0233] 상기 실시 예 1의 단계 3에서, 상기 수분이 제거된 가스를 제1 증류탑(310)의 중앙부 즉 11단으로 투입하고 제1 증류탑(310) 하부물질을 제2 증류탑의 하부 즉 20단으로 투입하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 VDF를 제조하였다.

[0235] <비교 예 3> VDF를 제조

[0236] 상기 실시 예 1의 단계 3에서, 상기 수분이 제거된 가스를 제1 증류탑(310)의 하부 즉 20단으로 투입하고 제1 증류탑(310) 하부물질을 제2 증류탑의 하부 즉 20단으로 투입하는 것으로 달리한느 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 VDF를 제조하였다.

[0238] <비교예 4> VDF를 제조

[0239] 상기 실시 예 1의 단계 3에서, 제1 증류탑(310) 하부물질을 제2 증류탑의 상부 즉 1단으로 투입하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 VDF를 제조하였다.

[0241] <비교 예 5> VDF를 제조

[0242] 상기 실시 예 1의 단계 3에서, 제1 증류탑(310) 하부물질을 제2 증류탑의 하부 즉 20단으로 투입하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 VDF를 제조하였다.

[0244] <실험 예 1>

[0245] 실시 예 1의 단계 2 이후 및 단계 3 이후 얻어진 가스를 가스크로마토그라피, FID(Flame Ionized Detector)를 이용하여 분석하고 그 결과를 각각 아래의 표 2 및 3에 나타내었다.

[0246] 표 2

성분	함량(질량%)
CH3F	0.026500265
C2HF	0.006194737
C2F4	0.004633543
C2H2F2(VDF)	89.86579037
C2H3F	0.15681992
C2H3F3	0.262590803
C2HF5	0.006935303
C2H4F2	0.405329956
CHC1F2	0.046245364
CH3C1	0.044694178
C2C1FH2	1.113721663

C2C1F2H3	8.000177736
C2C12H2	0.060366162

표 3

[0247]

성분	함량(질량%)
CH3F	0.000258448
C2HF	6.94309e-05
C2F4	7.46919e-06
C2H2F2(VDF)	0.999615
C2H3F	5.00378e-05
C2H3F3	2.72187-11
C2HF5	1.14766e-12
C2H4F2	2.19588e-15
CHC1F2	9.78234e-13
CH3C1	1.99905e-14
C2C1FH2	1.01936e-14
C2C1F2H3	3.10556e-17
C2C12H2	8.48358e-27

[0248] 상기 표 2 및 3에 나타난 바와 같이, 정제단계 수행 전 가스의 VDF함량은 약 89.87%인 반면 정제단계 후 얻어진 가스의 VDF함량은 99.96%로 정제단계를 통해 고순도의 VDF를 회수할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0249] 또한, 정제공정 후 VDF와 분리가 어려운 CF_2=CF_2 및 CH_3F의 생성율이 0.001 % 이하로, 본원발명의 정제장치를 통해 대부분 제거할 수 있음을 확인하였다.

[0250]

[0251] <실험 예 2>

[0252] 본 발명의 VDF 제조방법의 정제장치(300)에 의한 효과를 확인하기 위해, 제1 및 제2 증류탑(310)의 정제 조건을 달리한 실시 예 1, 비교 예 1 내지 5에서 최종 얻은 가스 중 VDF의 함량(질량%), 즉 순도를 비교하여 아래의 표 4에 나타내었다.

표 4

[0253]

	VDF 순도(질량%)
실시 예 1	99.96%
비교 예 1	99.86%
비교 예 2	99.85%
비교 예 3	99.89%
비교 예 4	99.87%
비교 예 5	99.80%

[0255] 상기 표 3에서 비교한 바와 같이, 다양한 정제 조건 중 실시 예 1의 조건 즉, 제1 증류탑의 상부로 투입되어 하부로 배출되고, 상기 제2 증류탑의 중앙부로 투입되어 상부로 배출되는 정제조건에서 99.96%이상으로 현저히 우수한 고순도의 VDF 가스를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

부호의 설명

[0257] 121: 증발기

122: 예열 가열기

123: 고온 가열기

131: 수증기 보일러 시스템

132: 수증기 고온 가열기

140: 열분해 반응기

200: 급속 냉각기

330: 세정탑

340: 중화탑

350: 수분 건조탑

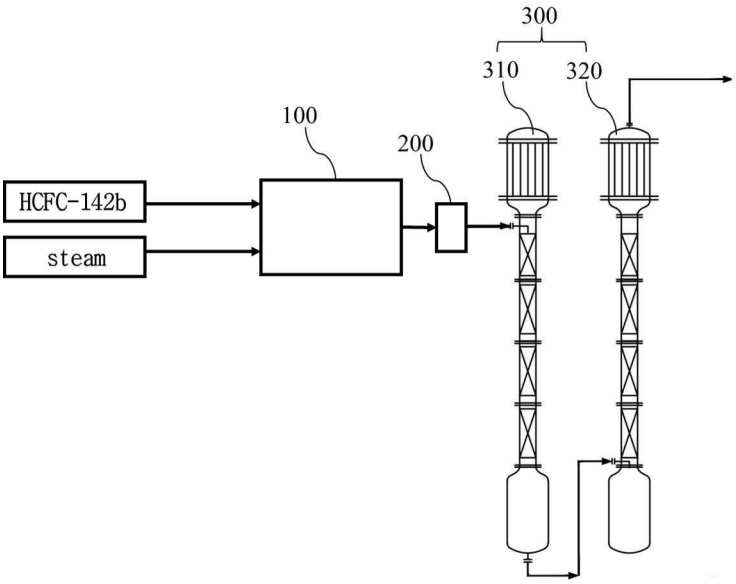
310: 제1 증류탑

320: 제2 증류탑

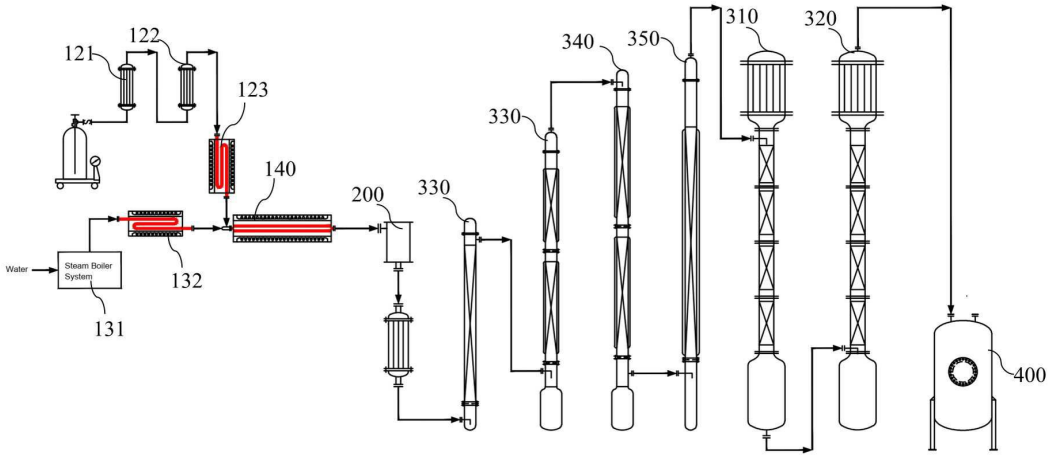
400: VDF 저장탱크

도면

도면1



도면2


121
122
123
140
200
330
330
340
350
310
320
400
Water
Steam Boiler System
131
132