(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C07C 19/08

(45) 공고일자 2003년04월23일
(11) 등록번호 10-0360046
(24) 등록일자 2002년10월25일

(21) 출원번호 10-1994-0019966
(22) 출원일자 1994년08월12일
(65) 공개번호 특1995-0005784
(43) 공개일자 1995년03월20일

(30) 우선권주장 MI93A001828 1993년08월13일 이탈리아(IT)

(73) 특허권자
오시몬트 에스.페.아.
이탈리아공화국, 밀라노, 피아체타 마우릴리오 보시 3

(72) 발명자
파올로쿠차토
이탈리아공화국트레비소비콜로산펠라이오/비1
안토니아마시에로
이탈리아공화국파도바스탄겔라비아콘체토마르케시29/4
프란체스코리날디
이탈리아공화국파도바비아암페레24

(74) 대리인
특허법인코리아나
이준구

심사관 : 고태욱

(54) 펜타플루오로에탄의제조방법

요약

예비 성형된 AlF_3 상에 지지된 Cr_2O_3 로 구성된 촉매의 존재하에 310℃ 내지 380℃ 범위의 온도에서 1,1,1-트리플루오로디클로로에탄 (HCFC-123) 을 HF 와 반응시킴을 특징으로하는 펜타플루오로에탄 (HFC-125)의 제조 방법. 이 방법에 의해, HFC-125 를 높은 수율 (60 70 % 이상), 높은 전환율 (80 % 이상) 및 높은 선택성 {즉, 매우 적은 양 (5 몰 % 이하) 의 부산물 형성}으로 수득할 수 있다. 또한, 촉매는 높은 유기 충진시에도 장시간 동안 높은 활성을 유지한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 펜타플루오로에탄 (HFC-125)의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 1,1,1-트리플루오로디클로로에탄 (HCFC-123)의 HF 와의 촉매적 플루오르화반응에 의한 HFC-125 의 제조방법에 관한 것이다.

HFC-125 는 염소를 함유하지 않기 때문에 대기 오존에 대해 파괴 가능성을 갖지 않는 것으로 알려져 있으며, 따라서 공지된 바와 같이 몬트리얼 의정서에 의해 규정된 바에 따라 수년내에 제조 및 사용에 엄격한 제한을 받게 되는 종래의 클로로플루오로탄소 (CFC) 의 우수한 대체품이 된다. 그러므로, HFC-125 을 공업적 규모로 제조하는 방법이 유용하다는 것이 명백하다.

크롬, 니켈, 코발트, 망간 등의 전이 금속의 산화물을 기재로한 촉매의 존재하에서 테트라클로로에틸렌과 HF 와의 플루오르화방법 (예를들면, 미합중국 특허 제 3,258,500 호, 제 3,755,477 호 및 제 4,766,260 호 참조)이 당 기술분야에 공지되어 있다. 이러한 방법에 의하면, 다소의 플루오르화 포화 생성물, 이들 중에서 1,1,1-트리플루오로디클로로에탄 (HCFC-123), 1,1,1,2-테트라플루오로클로로에탄 (HCFC-124) 및 HFC-125 의 혼합물을 얻을 수 있다. 이러한 방법의 공통적인 불편한 점은 HFC-125 를 만족스런 수율로 수득하기 위해 필요한 반응 조건에서 수득되는 선택성이 빈약하다는 점이며: 사실상, CFC-113 ($CCl_2F-CClF_2$ 및 CFC-114($CClF_2-CClF_2$)) 와 같은 불균형 부산물 형태의 회수할 수 없는 분획이 현저히 많다. 또한, 공지된 바와 같이 독성 및 화학적 안정성의 문제를 일으키는 클로로올레핀계 부산물, 특히 CFC-1112 (CFCl=CFCl) 및 CFC-1112a($CF_2=CCl_2$) 가 형성되므로, 이들을 연속적으로 제거해야만 한다. 선택성을 증가시키기 위해 조건을 최적화 (예를들면, 반응온도의 저하에 의해)하려고 한다면, HFC-125의 생성이 감소되므로 공업적 규모에서의 적용을 위해 허용될 수 없다. 또한, 이러한 방법은 최대 반응의 70 내지 90 시간후에 촉매 활성이 급속히 퇴화되며, 심지어는 공지된 기술에 따라 촉매를 재생시킨 후에도 촉매의 활성이 초기 수준으로 회복될 수 없다는 큰 불편한 점을 갖는다. 따라서, 상기 방법은 공업적 규모의 연속 제조를 위해 부적절한 방법이다.

본 출원인은, 250℃ 내지 450℃ 의 온도에서, 주로 Al 및 F 로 형성된 화합물(AlF_3 함량 ≥ 90 중량% 에 상응하는 비율) 상에 지지된 Cr, Mn, Ni, Rh, Co 에서 선택되고 산화 상태가 0 보다 큰 금속에 의해 형성된 촉매의 존재하에, 식 $C_2HX_{5-n}F_n$ (식중, X=Cl, Br, n=0.3) 의 펜타할로에탄과 HF 와의 플루오르화 반응에 의해 HCFC-123 및/또는 HCFC-124 를 제조하는 특허출원 EP 349,298 에 기재된 방법에서도 상기와 동일한 촉매 활성의 퇴화 문제점을 알아내었다. 이러한 촉매는 하기 체계에 따라 제조된다 :

(a) Al_2O_3 를 금속 염의 수용액중에 수침시키고:

(b) 100℃ 에서 18 시간동안 건조시키고, 이어서 400℃ 에서 N_2 로 처리하여 미량의 수분을 제거하고;

(c) 450℃ 에서 HF 로 플루오르화시키고 N_2 로 희석시켜, 90 중량% 이상의 AlF_3 의 양에 상응하는 불소 함량을 수득한다.

바람직한 금속은 Ni, Mn 및 Co 이다.

상기 언급된 특허 출원 EP-349,298 에 보고된 바에 따르면, HCFC-123 과 HF 와의 반응에 의해 HCFC-124 가 양호한 수율로 형성되며, 최종 혼합물에는 HFC-125 가 소량 존재한다: 400℃ 의 반응 온도에서는 많아야 7.5 중량% 이지만, 350℃ 에서 조작할때는 단지 0.5 중량% 의 HFC-125 가 수득된다. 이것은 공업적 규모로 HFC-125 를 제조하기 위해서는 매우 만족스럽지 못한 수율이다. 이러한 데이타로 부터, HFC-125 를 충분히 높은 수율로 수득하기 위해서는 400℃ 이상의 온도에서 조작하는 것이 필요하다는 것이 명백하다. 상기 설명한 바와 같이, 이것은 상당한 양의 부산물의 형성과 불가피하게 연관된다.

놀랍게도, 본 출원인은, 310℃ 내지 380℃ 범위의 온도에서, 예비 성형된 AlF_3 (즉, 금속 촉매의 첨가전에 제조된 AlF_3) 상에 지지된 Cr_2O_3에 의해 형성된 촉매상에서 HCFC-123 과 HF 와의 플루오르화 반응을 수행함으로써, HFC-125 를 높은 수율 (60 70 % 이상), 높은 전환율 (80 % 이상) 및 높은 선택성 {즉, 매우 적은 양(5 몰 % 이하)의 부산물 형성} 으로 수득할 수 있음을 알아내었다. 특히, 클로로올레핀계 부산물은 미량, 일반적으로 0.05 몰 % 미만으로 존재한다. 또한, 촉매는 높은 유기 충진에서도 장시간 동안 높은 활성을 유지하며, 예를들면 고온 (350℃ 500℃)에서 공기를 사용하여 용이하게 재생될 수 있다.

따라서, 본 발명의 목적은, 310℃ 내지 380℃, 바람직하게는 320℃ 내지 350℃ 범위의 온도에서 예비 성형된 AlF_3 상에 지지된 Cr_2O_3로 구성된 촉매의 존재하에 1,1,1-트리플루오로디클로로에탄 (HCFC-123) 을 HF 와 반응시킴을 특징으로하는 펜타플루오로에탄 (HFC-125) 의 제조 방법이다.

본 발명의 방법에서 사용되는 촉매는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다: (a) 수용성 Cr (III) 염 (예를들면, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$) 의 수용액중에 AlF_3를 수침시키고; (b) 예를들면 100℃ 내지 120℃ 에서 통풍 가열으로써 건조시키고; (c) 200℃ 내지 600℃, 바람직하게는 350℃ 내지 500℃ 에서 임의로 중기의 존재하에 공기 또는 질소에 의해 촉매를 활성화시킨다.

Cr_2O_3의 양은 일반적으로 촉매의 총 중량에 대한 Cr 양으로 계산하여 1 내지 15 중량 % 이다.

AlF_3의 지지체는 일반적으로 입자 직경이 20 내지 200 ㎛ 인 분말의 형태 또는 펠렛의 형태일 수 있다. 25 30 ㎡/g 정도의 높은 표면적을 갖는 지지체가 일반적으로 바람직하다.

본 발명의 방법은 고정층 또는 바람직하게는 유동층 반응기에서 수행될 수 있다.

HFC-125 는 반응기에서 유출되는 혼합물로 부터 공지된 기술에 따른 분별 증류에 의해 용이하게 회수될 수 있다.

공급되는 HF 와 HCFC-123 의 몰비는 중요한 매개변수가 아니며, 일반적으로 1/1 내지 10/1, 바람직하게는 1.5/1 내지 5/1 이다. 반응 조건에서의 반응물 유량과 휴지 조건에서의 촉매층의 부피간의 비율로서 측정되는, 접촉 시간은 일반적으로 1 내지 20 초, 바람직하게는 1.5 내지 10 초이다. 압력은 중요한 매개 변수가 아니다: 대기압 또는 그 이상의 압력이 일반적으로 사용된다.

예증을 위해 하기 실시예가 주어지며 이는 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

실시예 1

촉매의 제조

118 g 의 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 증류수에 약 105 ml 의 총 부피가 얻어질 때까지 용해씨킴으로써 제조되는 용액중에 240 g 의 AlF_3 분말 (입자 직경 20 내지 200 μn) 을 수침시킨다. 교반하에서 AlF_3에 용액을 적하함으로써 수침을 수행하고, 이러한 용액을 동일한 3 분량으로 세분한다 : 각각의 분량의 적하가 끝났을때, 110 ℃ 의 스토브내에서 1.5 시간 동안 촉매를 부분적으로 건조시킨다. 이어서, 바닥에서 도입되는 가스를 고르게 분포시키고 나머지 촉매층을 지지시키기 위하여 기저에 소결된 Inconel® 다공질 분리기가 장착되고 내경 5 cm, 높이 80 cm 인 관형 Inconel® 600 반응기내에 상기 수득된 촉매를 넣는다. 반응기의 중간에 시트를 위치시키고, 여기에 온도 측정을 위해 열전기 온도계를 놓는다. 이렇게 설치된 반응기를 질소 흐름하에서 100 Nl/시간 으로 400℃ 까지 가열하고, 이 온도에서 10 시간동안 유지시킨다.

HCFC-123 의 플루오르화

상기 제조된 촉매 440 g (330ml) 을 상기 기재된 관형 Inconel (R) 반응기내에 넣는다. 대기압보다 약간 높은 값의 압력 및 350℃ 의 온도를 유지시키면서, HCFC-123 를 0.49 몰/시간의 유량으로 그리고 무수 HF 를 1.95 몰/시간의 유량으로 공급하여, 비율 HF/123 을 4 로 하고 접촉 시간을 9.5 초로 한다. 촉매 활성의 감퇴가 전혀 인식되지 않으면서, 120 시간동안 반응을 수행한다. 반응기에서 유출되는 가스를 물로 세척하여 산성을 흡착시키고, 건조시키고, 응축시킨 다음 기체-액체 가스크로마토그래피에 의해 분석한다. 결과를 표 1 에 나타낸다. HCFC-123 의 전환율은 84 % 이고, HFC-125/HCFC-124 에서의 선택율은 94 % 이다. 2 개의 탄소 원자를 갖는 클로로플루오로탄소에 의해 부산물이 형성된다. 부산물중에 존재하는 CFC-1112/1112a 비율을 표 1 에 또한 나타낸다.

실시예 2

상기 기재된 것과 동일한 방식에 따라 실시예 1 을 반복한다. 반응 조건 및 반응기에서 유출되는 혼합물 조성을 표 1 에 나타내고, 또한 반응의 출발시와 반응의 종결시에 HCFC-123중에 존재하는 HCFC-123a(1,1,2-트리플루오로-1,2-디클로로에탄) 비율을 표 1 에 나타낸다 (비율은 HCFC-123 및 123a 의 총량으로 언급한다). 이것은 형성되는 HCl 을 분해하고 높은 부식성 생성물이기 때문에 특히 바람직하지 않은 부산물이다. 본 발명의 방법이 어떻게 혼합물에 존재하는 HCFC-123a 의 양을 현저히 감소시키는가를 주목할 수 있다.

표 1

실시예	반응물 (몰/시간) HF	123	몰비 HF/123	온도 (℃)	접촉시간 (초)	유출 혼합물 조성 (몰 %) 125	124	123	기타
1	1.95	0.49	4	350	9.5	61.4	17.9	15.7	5.0 (0.03%)*
2	3.0	0.6 (4.4%)**	5	320	5	23.6	31.3	43.4 (<1%)**	1.7 (0.05%)*

* CFC-1112/1112a

** HCFC-123a

(57) 청구의 범위

청구항 1.

80 % 이상의 전환율을 갖는 펜타플루오로에탄 (HFC-125)의 제조 방법으로서, 하기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

(a) 예비 성형된 AlF_3 상에 지지된 Cr_2O_3 를 필수로 하여 이루어진 촉매를 하기 방법에 의해 제조하고;

- 수용성 Cr (III) 염의 수용액 중에 AlF_3 를 수침시키고,

- 상기 수침된 AlF_3 를 건조시키고,

- 200℃ 내지 600℃ 에서 증기의 존재 또는 부재 하에 공기 또는 질소에 의해 촉매를 활성화시킴;

(b) 310℃ 내지 380℃ 범위의 온도에서, 상기 (a) 에서 제조된 촉매의 존재 하, 1 내지 10 초의 접촉 시간으로 1,1,1-트리플루오로디클로로에탄(HCFC-123) 을 HF 와 반응시킴.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 반응 온도가 320℃ 내지 350℃ 의 범위인 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 공급된 HF 와 HCFC-123 간의 몰비가 1/1 내지 10/1 인 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 촉매에 존재하는 Cr_2O_3 의 양이 촉매 총 중량에 대한 Cr 양으로 계산하여 1 내지 15 중량 % 인 방법.