

Pentachloroethane의 불소화 반응에 관한 연구

박 건 유 · 권 영 수 · 김 훈 식 · 이 상 득 · 이 병 권

한국과학기술연구원, CFC대체기술센터
(1992년 12월 2일 접수, 1993년 3월 15일 채택)

A Study on the Fluorination of Pentachloroethane

Kun-You Park, Young-Soo Kwon, Hoon-Sik Kim, Sang-Deuk Lee, and Byung-Gwon Lee

CFC Alternatives Technology Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received December 2, 1992, Accepted March 15, 1993)

요 약 : CFC-11(CFCl_3)의 대체품인 HCFC-123(CF_3CHCl_2)의 합성을 위하여 pentachloroethane($\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$)을 제조하고, 이것을 antimony pentahalide 촉매의 존재하에서 불화수소와 반응시켰다. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ 의 불소화 반응은 촉매와 반응물 간의 Cl-F교환 mechanism에 의해 진행되었으며 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ 의 불화도는 반응온도가 높을수록 증가하는 경향을 보여 주었다. 촉매농도 또한 생성물의 불화도에 영향을 미치나 반응온도에 비해 상대적으로 낮았다. $\text{CCl}_3\text{CFCl}_2$, $\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$, $\text{CF}_2\text{CICFCl}_2$ 와 같은 부산물의 생성원인을 규명하기 위한 실험을 실시하여 부산물 생성 mechanism을 제안하였다.

Abstract: Pentachloroethane($\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$) was synthesized and reacted with hydrogen fluoride using antimony pentahalide catalyst(SbCl_5) in order to manufacture HCFC-123(CF_3CHCl_2), a potential CFC-11(CFCl_3) substitute candidate. Products analyses showed the fluorination proceeds through fluorine-chlorine exchanges between HF/SbCl_5 and $\text{SbCl}_5/\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$ respectively. The degree of fluorination of CCl_3 group in pentachloroethane was greatly affected on the reaction temperature, but the effect of catalyst concentration was relatively small. Mechanistic study was also performed to elucidate the pathway to the formation of side-products such as $\text{CCl}_3\text{CFCl}_2$, $\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$ and $\text{CF}_2\text{CICFCl}_2$.

1. 서 론

CFC(Chlorofluorocarbon)는 무취 무독하고 화학적으로 안정하며 비점의 범위가 넓어 냉매, 분무조제, 소화제, 정밀기계 및 전자제품 세척제, 합성수지 발포제 등에 널리 이용되고 있다. 그러나 CFC가 오존층 파괴의 주원인으로 밝혀짐에 따라 세계각국은 CFC의 사용 및 생산을 규제하는 Montreal Protocol을 채택하고 CFC를 대체할 수 있는 새로운 물질의 개발에 착수한 등 오존층 보호를 위한 다각적인 노력을 기울이고 있다[1-5]. 현재 중점적으로 연구되고 있는 CFC 대체물질로는 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HCFC-134a), CF_3

CHCl_2 (HCFC-123), CH_3CFCl_2 (HCFC-141b) 및 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ (HCFC-142b) 등이 있으며[2-4], 이들은 규제대상 CFC와는 달리 분자 중에 존재하는 수소원자로 인해 성층권에 도달하기 전에 대기 중에서 대부분이 분해되기 때문에 기존 CFC에 비해 오존층을 파괴하는 능력이 낮은 것으로 알려져 있다[6].

CFC의 일반적인 제조 방법에는 SbCl_5 를 촉매로한 액상 불화법이 주로 이용되고 있는데, 반응이 촉매와 유기물간의 Cl-F 교환으로만 진행되기 때문에 부산물 생성이 적고 전환율과 수율이 높아 공업적으로 널리 이용되고 있다[7-9]. 그러나 수소원자를 함유하고 탄소수가 2개 이상인 hydrochlorinated alkanes의 액

상불화반응은 단순한 Cl-F 교환반응으로 설명이 가능한 chlorinated methanes의 불소화 반응에 비해 훨씬 복잡한 반응경로를 거쳐 진행되는 것으로 믿어지나 현재까지 반응경로의 규명에 대한 연구는 활발하지 않은 편이다[10-11].

본 연구에서는 $CFCl_3$ (CFC-11)의 유력한 대체품인 $CHCl_2CF_3$ (HCFC-123)의 제조 방안[12-14]의 하나로 $SbCl_5$ 촉매하에서 $CHCl_2CCl_3$ 와 HF의 액상 불화 반응을 행하였으며, 반응에서 얻어진 생성물들의 분석을 통하여 이들의 생성경로를 밝히고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 방법

$CHCl_2CCl_3$ 의 합성 및 불소화반응 실험에는 thermocouple 및 reflux condenser가 부착된 700ml 또는 200ml의 SS-316 고압반응기를 사용하였으며 magnetic bar를 이용하여 반응물을 교반하였다. 반응기는 500 watt의 band heater가 부착된 oil bath를 써서 가열하였으며 이것을 온도조절기에 연결하여 반응온도를 조절하였다. HF는 Monel diaphragm pump를 통하여 반응기로 공급하였다. 반응물의 채취는 sampling port를 통하여 이루어졌으며 채취된 sample은 $-30^\circ C$ 로 냉각된 20.7%의 HCl 수용액으로 포집한 후 상분리하여 분석하였다.

2.2. 시약 및 분석

HF는 울산화학(주)에서, $CHCl=CCl_2$, $SbCl_3$ 및 $SbCl_5$ 는 Aldrich에서, $CHCl_2CF_2Cl$ 은 SCM Specialty Chemicals에서 각각 구입하여 그대로 사용하였고, $CHCl_2CCl_3$ 은 $CHCl=CCl_2$ 와 Cl_2 를 반응시켜 합성한 후 정제하여 사용하였다[15]. $SbCl_4F$, $SbCl_3F_2$ 와 $SbCl_2F_3$ 는 문헌에 보고된 방법에 따라 제조하였다

[16-19]. 유기 생성물의 분석에는 10% OV-101 column(1/8 inch×2m)이 부착된 Gow-Mac G. C. 및 HP-1 capillary column(100m)이 부착된 Hewlett Packard GC-Mass를 안티모니 화합물은 $KBrO_3$ 를 써서 습식법으로 분석하였다[20].

2.3. $CHCl_2CCl_3$ 의 합성

2.3.1. $CHCl=CCl_2$ 와 염소와의 반응

700ml의 고압반응기에 $CHCl=CCl_2$ 400g(3.04몰) 또는 $CHCl=CCl_2$ 400g(3.04몰) 및 $SbCl_5$ 20g을 넣고 반응온도($50-100^\circ C$)까지 가열한 후에 4기압하에서 2g/min의 속도로 염소를 공급하며 2시간 동안 반응시켰으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

2.3.2. $CHCl=CCl_2$ 와 $SbCl_5$ 의 반응

200ml의 고압반응기에 $CHCl=CCl_2$ 33g(0.25g mole)과 $SbCl_5$ 75g(0.25몰)을 가하고 $70^\circ C$, 질소기류하에서 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후 생성물의 분석결과 CCl_3CHCl_2 68.0몰%, $CHCl=CCl_2$ 32.0몰%였으며 안티모니 화합물의 조성은 Sb(V)가 31.0몰%, Sb(III)이 69.0몰%였다.

2.3.3. $SbCl_5$ 와 염소의 반응

200ml의 고압반응기에 $SbCl_5$ 75g(0.33몰), $CHCl=CCl_2$ 50g(0.38몰) 및 Cl_2 60g(0.85몰)을 넣고 $70^\circ C$ 에서 2시간 반응시켰다. 반응종료후 안티모니 화합물의 분석결과는 98.0몰%의 $SbCl_5$ 가 $SbCl_3$ 로 전환되었음을 보여주었다.

2.4. $CHCl_2CCl_3$ 의 불소화 반응

700ml 고압반응기에 $CHCl_2CCl_3$ 84.0g(0.42몰)을 넣고 HF 및 $SbCl_5$ 의 도입량을 변화시키면서 2시간 동안 반응시켰다. 반응온도, HF/ $CHCl_2CCl_3$ 몰비 및

Table 1. Experimental Results for the Synthesis of Pentachloroethane

실험번호	반응온도(°C)	$SbCl_5$ 사용량(g)	반응생성물의 조성(몰 %)			
			$CHCl=CCl_2$	$CHCl_2=CCl_3$	$CCl_2=CCl_2$	$CCl_3=CCl_3$
1	50	0	88.7	11.3	0	0
2	60	0	65.4	34.6	0	0
3	70	0	30.2	69.1	0.4	0.3
4	80	0	10.2	87.3	1.4	1.1
5	100	0	0.2	92.2	3.5	4.1
6	60	20	7.3	92.7	0	0

SbCl₅ 촉매량을 변화시키면서 실험한 결과는 Table 2 와 같다.

2.5. 부산물의 생성

CHCl₂CCl₃의 불소화 반응시 부생되는 CFCl₂CCl₃, CFCl₂CFCl₂, CF₂CICCl₃ 및 CF₂CICFCl₂의 생성원인을

알아보기 위하여 다음의 실험들을 행하였다.

2.5.1. CHCl₂CCl₃와 SbCl₅F₃의 반응

200ml의 고압반응기에 SbCl₅F₃ 0.2몰과 CHCl₂CCl₃ 0.2몰을 넣고 120℃에서 2시간 반응시켜 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Experimental Data for the fluorination of Pentachloroethane

실험번호	촉매량 (mol)	반응온도 (℃)	HF/PCA* 몰비	반응생성물의 조성(몰 %)				
				CHCl ₂ CCl ₃	CHCl ₂ CFCl ₂	CHCl ₂ CF ₂ Cl	CHCl ₂ CF ₃	기 타**
1	0.04	50	6	87.3	12.5	0.1	0.0	0.1
2	0.04	80	6	15.8	70.9	11.0	1.0	1.3
3	0.04	100	6	4.7	33.6	56.4	2.2	2.1
4	0.04	120	6	0.8	10.5	76.7	8.7	3.3
5	0.04	140	6	0.1	3.3	72.1	21.3	3.2
6	0.08	140	6	0.0	1.1	67.6	27.5	3.8
7	0.12	140	6	0.0	0.6	63.1	34.2	6.1
8	0.20	140	6	0.0	0.2	55.9	41.2	9.5
9	0.12	140	10	0.0	0.1	49.0	46.2	4.7
10	0.12	140	20	0.0	0.1	46.5	51.5	1.9

PCA* : CHCl₂CCl₃

기타** : CCl₃CFCl₂ + CFCl₂CFCl₂ + CFCl₂CF₂Cl + CF₂=CCl₂

Table 3. Experimental Data for the Reaction of Pentachloroethane with SbCl₅F₃

실험번호	촉매	반응생성물의 조성(몰 %)						
		CHCl ₂ CCl ₃	CHCl ₂ CFCl ₂	CHCl ₂ CF ₂ Cl	CHCl ₂ CF ₃	CFCl ₂ CFCl ₂	CFCl ₂ CFCl ₂	CF ₂ CICFCl ₂
1	SbCl ₅ F ₃	28.1	54.4	2.6	0.0	7.3	5.0	2.6
2	SbCl ₅ F ₂	15.7	37.5	33.1	1.0	1.3	4.9	6.5
3	SbCl ₅ F ₃	1.9	18.4	57.8	12.7	0.2	2.2	6.8

2.5.2. CHCl=CCl₂과 SbCl₅F₃의 반응

200ml의 고압반응기에 CHCl=CCl₂ 50g(0.38몰) SbCl₅F₃ 107g(0.38몰)을 가하고 100℃에서 2시간 반응시켰다. 반응후 유기생성물의 조성은 G. C. 분석결과 CFCl₂CHCl₂(75.8몰%), CHCl₂CF₂Cl(1.3몰%), CHCl=CCl₂(4.9몰%), CCl₂=CCl₂(2.2몰%), CHCl₂CCl₃(15.8몰%)이었으며, 안티모니 화합물은 습식분석 결과 98.0%가 Sb(III)으로 이루어져 있었다.

몰%), CCl₃CCl₃(7.2몰%)였고, 습식분석에 의한 안티모니 화합물의 조성은 Sb(III) 99.8%, Sb(V) 0.2%였다.

2.5.3. CCl₂=CCl₂과 SbCl₅F₃의 반응

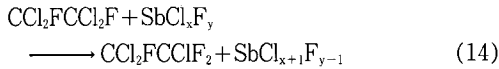
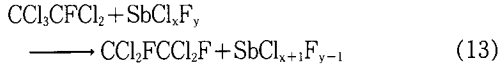
200ml의 고압반응기에 CCl₂=CCl₂ 50g(0.3몰), SbCl₅F₃ 85g(0.3몰)을 가하고 100℃에서 2시간 반응시킨 후 생성물을 분석하였다. G. C.로 분석한 유기생성물의 조성은 CCl₂=CCl₂(6.3몰%), CF₂CICFCl₂(10.4몰%), CFCl₂CFCl₂(21.5몰%), CFCl₂CCl₃(54.6

2.5.4. Pentahaloethane과 염소간의 무촉매 반응

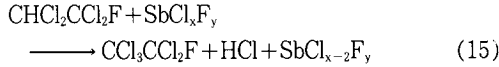
200ml의 고압반응기에 CHCl₂CCl₃ 또는 CHCl₂CF₂Cl 50g 및 Cl₂ 10g을 가하고 140℃에서 2시간 반응시켰으나 아무런 변화가 일어나지 않았다.

2.5.5. Cl₂ 존재하에서 CHCl₂CCl₃의 불소화반응

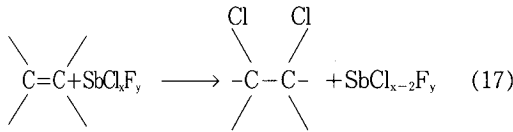
200ml의 고압반응기에 CHCl₂CCl₃ 84g(0.42몰), SbCl₅ 24g(0.08몰), Cl₂ 10g(0.14몰) 및 HF 50g(2.5몰)을 넣고 120℃에서 2시간 반응시켰다. 유기생성물의 조성은 CHCl₂CF₂Cl(52.7몰%), CHCl₂CF₃(30.8몰%), CFCl₂CFCl₂(7.7몰%), CF₂CICFCl₂(8.8몰%)



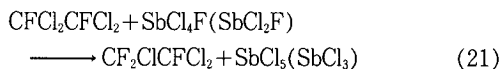
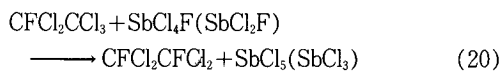
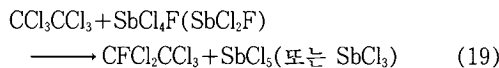
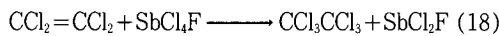
마찬가지로



부산물 생성의 또 하나의 가능한 이유로는 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ 또는 반응중간체($\text{CHCl}_2\text{CFCl}_2$, $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$)의 탈염화소수반응에 의한 이중결합 화합물의 생성을 들 수 있다($\text{CFCl}=\text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CClF}=\text{CCl}_2$). 실험 2.5.2 및 2.5.3의 결과에서 보는 것처럼 이들 불포화 화합물들은 촉매 중에 있는 Cl_2 를 부가하여 포화되면서 5가의 SbCl_xF_y 를 3가의 $\text{SbCl}_{x-2}\text{F}_y$ 로 변화시키는 경향이 있다.

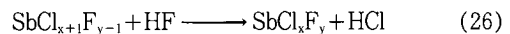
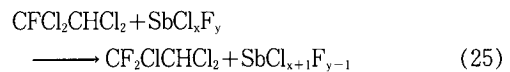
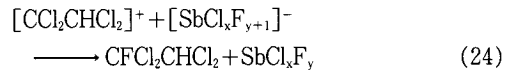
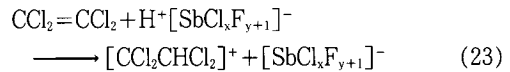
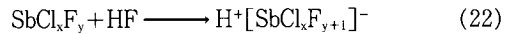


실험 2.5.3의 경우에서와 같이 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ 는 SbCl_4F 와 반응하여 CCl_3CCl_3 를 형성하고 이것이 다시 촉매 SbCl_4F 또는 SbCl_2F 와 반응하여 $\text{CFCl}_2\text{CCl}_3$, $\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$ 및 $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ 등의 부산물을 생성하는 것으로 보여진다[식 (18)~(21)].



부산물 생성은 과량의 HF 사용시 어느정도 억제할 수 있었는데 이는 과량의 HF 존재가 이중결합 화합물과 SbCl_xF_y 간의 반응을 억제하고 이중결합 화합물에 대한 HF의 부가반응을 촉진하기 때문으로 생각된다. SbCl_xF_y 촉매 존재하에서 이중결합 화합물(예:

$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$)에 대한 HF의 부가반응은 반응식(22)~(26)과 같이 진행되는 것으로 믿어진다.



부산물의 생성은 촉매의 활성 저하 즉, 3가의 $\text{SbCl}_{x-2}\text{F}_y$ 의 생성을 의미한다. 3가의 $\text{SbCl}_{x-2}\text{F}_y$ 촉매는 Cl_2 와 반응시킴으로써 식(27)과 같이 쉽게 재활성시킬 수 있으나 염소의 존재는 실험 2.5.4~2.5.5의 결과에서 알 수 있듯이 부산물 생성을 촉진시키는 요인이 되기도 한다. 부산물 생성원인이 H-Cl 교환반응에 의한 것인지 이중결합 화합물의 생성에 따른 것인지를 명확히 규명하기 위해 현재 ^{35}Cl 동위원소를 이용한 실험이 진행중에 있다.



4. 결 론

SbCl_5 를 촉매로한 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ 의 불소화 반응 실험으로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ 의 불화도는 온도가 높을수록 증가하였고 $\text{CF}_2\text{ClCHCl}_2$ 의 생성은 50°C , $\text{CF}_2\text{ClCHCl}_2$ 는 80°C , 그리고 CF_3CHCl_2 의 생성에는 120°C 이상의 온도가 필요하였다.

2. 촉매 농도 또한 생성물의 불화도에 영향을 미치나 그 영향은 반응온도에 비해 상대적으로 낮았다.

3. $\text{CFCl}_2\text{CCl}_3$, $\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$ 및 $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ 와 같은 부산물은 SbCl_5 촉매가 존재하는 경우에만 생성되었으며 그 원인은 촉매의 Cl과 유기반응물의 H와의 H-Cl 교환반응 또는 반응 중간체로 존재할 수 있는 불포화 화합물과 촉매간의 직접적인 반응에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 부산물의 생성은 촉매농도가 높을수록, HF농도가 낮을수록 증가하였다.

감 사

본 논문은 과학기술처, 울산화학(주)과 한국종합화학(주) 연구비로 이루어진 논문이며 이에 감사하는 바입니다.

참고문헌

1. UNEP. "Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer", Final Act(1987).
2. P. Nelson and S. L. Wevill, "Alternative Formulations and Packaging to Reduce Use of Chlorofluorocarbons", Noyes Data Corporation, New Jersey(1990).
3. 이운용, "CFC 대체물질 개발 현황과 전망", 오존층과 파괴물질 사용 합리화를 위한 세미나, 한국정밀화학공업진흥회(1992).
4. 石川延男, "代替品 開發の 現況と その方向", 化學工業日報社, Tokyo(1990).
5. 상공부, "오존층 보호를 위한 특정물질의 제조규제 등에 관한 법률", (1991).
6. D. A. Fischer, et al., "Ozone Depletion Potential", in "Scientific Assessment of Stratospheric Ozone", WMO Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No.20(1989).
7. A. M. Lovelace, et al., "Aliphatic Fluorine Compounds", Reinhold Publ. Corp., New York (1958).
8. M. Stacey, et al., *Advances in Fluorine chemistry*, **3**, 129(1963).
9. W. A. Sheppard and C. M. Sharts, "Organic Fluorine Chemistry", **77**, Benjamin, New York (1969).
10. E. Santacesaria and M. D. Serio, *J. Fluorine Chemistry*, **44**, 87(1989).
11. A. E. Feiring, *J. Fluorine Chemistry*, **13**, 7 (1979).
12. E. I. du Pont, U. S. Patent, 4, 766, 260(1988).
13. E. I. du Pont, U. S. Patent, 4, 847, 181(1989).
14. E. I. du Pont, 日本特許, 2-104, 537(1990).
15. Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd., France Patent, 2, 057, 604(1972).
16. L. Kolditz and w. Lieth, *Z. Anorg. Chem.*, **310**, 236(1969).
17. H. Preiss, *Z. Chem.*, **6**, 350(1966).
18. T. Birchall, et al, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1469 (1977).
19. E. L. Muetterties, et al, *Inorg. Chem.*, **3**, 1298 (1964).
20. J. L. Glajch and W. G. Schindel, *LC-GC*, **4**, 574 (1986).
21. M. Hudlicky, "Chemistry of Organic Fluorine compounds", 100, Ellis Horwood Ltd., New York(1976).
22. E. I. du Pont, U. S. Patent, 2, 410, 358(1946).