

## 친환경 냉매 제조를 위한 오불화프로펜 수소화반응에 대한 예측

윤미희 · 유계상<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 화공생명공학과  
(2016년 7월 18일 접수, 2016년 7월 29일 심사, 2016년 8월 5일 채택)

### Prediction of Reaction Performance of Pentafluoropropene Hydrogenation for Environmentally Friendly Refrigerant Production

Mi Hee Yun and Kye Sang Yoo<sup>†</sup>

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

(Received July 18, 2016; Revised July 29, 2016; Accepted August 5, 2016)

#### 초 록

친환경 냉매인 R-1234yf를 제조하기 위하여 오불화프로펜인 1,2,3,3,3-pentafluoropropene의 수소화반응을 수행하였다. 수소화반응 촉매로 팔라듐이 담지된 탄소입자를 제조하여 실험에 사용하였다. 반응조건에 따른 수소화반응 활성을 규명하기 위하여 WHSV, 반응온도 및 반응물의 조성에 따른 반응성능에 대하여 조사하였다. 일정한 실험 조건에서 WHSV는 주 생성물의 선택도에 영향이 없으며, 반응온도의 경우 높은 온도에서 우수한 생성물 선택도를 보였다. 수소와 반응물의 비의 경우 1.5 미만에서 우수한 생성물 선택도를 보였다. 또한 반응조건에 따른 생성물의 수율을 예측할 수 있는 모델식을 통계학적 접근을 통해 완성하였다.

#### Abstract

In this study, hydrogenation of 1,2,3,3,3-pentafluoropropene was performed to produce R-1234yf as an environmentally friendly refrigerant. Palladium based carbon was prepared as a catalyst in the hydrogenation reaction. The effect of reaction conditions including the weight hourly space velocity (WHSV), reaction temperature and ratio of hydrogen and reactants on the catalytic performance was investigated. Under the identical reaction conditions, the effect of WHSV on the main product selectivity was insignificant, but a high reaction temperature was essential for the good product selectivity. A high product selectivity was also obtained when the ratio of hydrogen and reactants kept less than 1.5. Moreover, a correlation model involving the statistical approach to predict product yields was developed.

**Keywords:** pentafluoropropene hydrogenation, correlation model, alternative refrigerant

## 1. 서 론

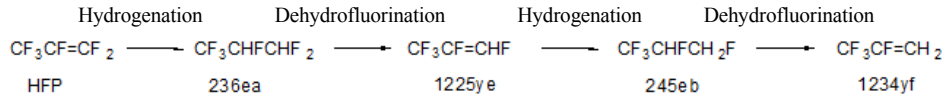
지구온난화와 오존층 파괴 등 환경 문제로 인하여 기존의 냉매를 대체하는 친환경 냉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 염화불화탄소(CFC) 대체 냉매로 사용되고 있는 수소염화불화탄소(HCFC)의 경우 오존층 파괴에 대한 영향은 크지 않지만 지구온난화에는 큰 영향을 주고 있다. 따라서 수소염화불화탄소를 대체하는 새로운 냉매 물질에 대한 연구가 진행되고 있다[1,2]. 이 중, 수소불화탄소(HFC) 중 하나인 사염화프로펜, 2,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1234yf)과 1,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1234ze)은 오존파괴 효과 및 지구온난화 영향이

매우 낮아서 대체 냉매로 관심을 받고 있다. 특히 R-1234yf는 오존층 파괴효과가 없을 뿐만 아니라 지구 온난화지수(GWP)가 4 이하로 매우 낮으며, 열역학적 특성이 현재 자동차용 냉매로 널리 사용되는 R-134a (온난화 지수 1,300)와 유사하여 기존 자동차 에어컨장치에 바로 사용할 수 있는 장점이 있다[3,4].

R-1234yf는 2개의 수소화반응과 2개의 dehydrofluorination으로 이루어진 4단계 반응공정을 거쳐 생산된다(Scheme 1 참조)[5-8]. 먼저 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropene (HFP, R-1216)의 수소화반응을 통해 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropane (R-236ea)을 생산한다. 이후 dehydrofluorination을 통해 1,2,3,3,3-pentafluoropropene (R-1225ye)를 제조한다. R-1225ye의 수소화 과정을 통해 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (R-245eb)이 생산되며, 최종 생산물인 R-1234yf는 R-245e의 dehydrofluorination과정을 통해 생산된다.

이 중 1단계 수소화반응은 주어진 조건에서 높은 전환율과 우수한 선택도를 보이고 있다[9,10]. 하지만 2단계 수소화반응인 R-1225ye 수소화반응 중에 R-245eb 이외의 부산물들이 생성된다. 이들 중 tetra-

<sup>†</sup> Corresponding Author: Seoul National University of Science & Technology, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea  
Tel: +82-2-970-6602 e-mail: kyoo@seoultech.ac.kr



Scheme 1. 4 stage reaction pathway to yield 1234yf from HFP.

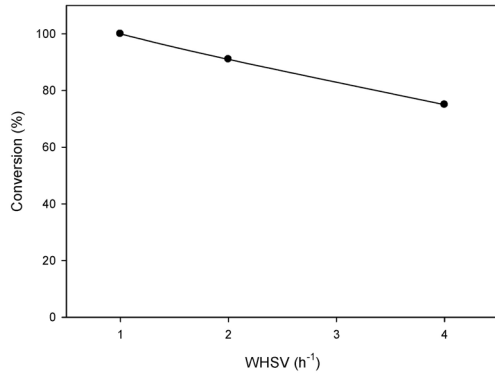


Figure 1. Effect of WHSV on feed conversion under identical reaction conditions. Reaction was performed at 348 °K and  $\text{H}_2/\text{R1225ye} = 2$  (mL/mL).

fluoropropane들은 이후 바람직한 생성물로 바꿀 수 있다. 특히 1,1,1,2-tetrafluoropropane (R-254eb)는 dehydrofluorination를 통해 1,1,1-trifluoropropane (R-1243zf)을 생산할 수 있는데 이는 R-1234yf와 혼합하여 냉매로 사용할 수 있다[11]. 따라서 R-1225ye의 수소화반응 조건에 따른 생성물의 조성을 예측하고 이를 통한 반응공정의 최적화가 필요하다.

본 연구에서는 대표적인 수소화 촉매인 팔라듐계 탄소촉매를 이용하여 1,2,3,3,3-pentafluoropropene의 수소화반응을 수행하였다. 특히 WHSV, 반응온도 및 반응물의 조성에 따른 반응활성의 변화를 확인하였다. 이를 기반으로 반응조건에 따른 생성물분포를 예측할 수 있는 모델식을 통계학적 방법을 이용하여 구하였다. 이는 향후 오불화프로펜 수소화반응의 공정최적화를 수행하는데 이용될 수 있다.

## 2. 실험

수소화반응을 위한 팔라듐계 탄소촉매의 제조를 위해 증류수 10.5 mL와 Sodium palladium tetrachloride ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , 99.8%, Sigma-aldrich)을 0.15 g을 혼합하여 수용액을 제조하였다. 환원용액은 증류수 4.5 mL에 sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ , 99%, Sigma-aldrich) 0.020 g을 혼합하여 제조하였다. 이후 Carbon power (Sigma-aldrich) 1.5 g을 취하여 교반 중인 팔라듐 혼합용액에 첨가하였다. 교반속도를 일정하게 유지하면서 혼합용액에 환원용액을 한 방울씩 첨가하였다. 침전된 촉매 분말은 증류수를 이용하여 세척한 후 오븐에서 100 °C에서 건조한 후 2 h 동안 500 °C에서 소성하여 분말입자를 얻었다.

수소화반응 실험은 스테인리스스틸로 제작된 fixed-bed 반응기에서 수행하였다[12]. 촉매 0.2 g을 취해서 반응기에 넣은 후  $\text{H}_2$  기체를 30 mL의 유량으로 흘려주면서 200 °C에서 2 h 동안 전처리를 한다. 전처리가 끝난 반응기 내부의 온도가 상온으로 식을 때까지 기다린다. 반응기 내부의 온도가 상온으로 떨어지면 1,2,3,3,3-pentafluoropropene (R1225ye)와  $\text{H}_2$ 를 정해진 부피유속의 비를 유지하며 반응기에 흘려 보내 반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 반응물은 기체크로마토그래피(영린 6500GC)를 통해 분석하였으며 검출기는 FID (Flame Ionization

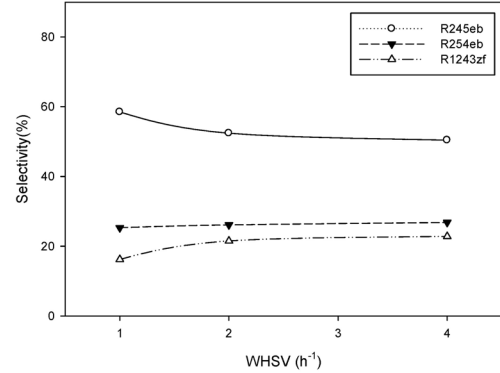


Figure 2. Effect of WHSV on product selectivity under identical reaction conditions. Reaction was performed at 348 °K and  $\text{H}_2/\text{R1225ye} = 2$  (mL/mL).

Detector), Column은 Agilent사의 GS-Q (capillary 30 m × 0.32 mm)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

오불화프로펜의 수소화반응에서 반응조건이 반응물의 전환율과 생성물의 선택도에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. 먼저 오불화프로펜의 수소화반응 시 weight hourly space velocity (WHSV)가 반응물의 전환율에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 반응온도를 348 °K로 수소와 R1225ye의 몰 비를 2로 일정하게 유지한 상태에서 WHSV만을 변화시키면서 반응을 수행하였다. Figure 1에 도시한 바와 같이 WHSV가 증가함에 따라 R1225ye의 전환율이 100%에서 약 78%로 감소한다는 것이 관찰되었다. 이는 반응물의 유속이 증가함에 따라서 촉매의 활성점과의 접촉시간이 감소함에 따른 현상이다. 따라서 상기 조건에서 반응물의 전환율을 90% 이상 유지하려면 WHSV는 1.5 h<sup>-1</sup> 이하로 유지하여야 한다. 수소화반응을 통해 생성되는 물질들의 선택도와 WHSV의 상관관계를 살펴보았다. 반응 후 생성된 물질을 분석한 결과 미반응 물질인 R1225ye, 주 반응물질인 R245eb 및 부 반응물질인 R254eb과 R1243zf가 측정되었다. 동일한 반응조건에서 WHSV가 생성물질의 선택도에 미치는 영향을 Figure 2에 나타내었다. WHSV가 증가함에 따라 주 생성물인 R245eb의 선택도는 다소 감소하였으며, 약 2 h<sup>-1</sup> 이상에서부터는 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. R254eb는 WHSV의 변화와 관계없이 선택도가 거의 일정하였으며, R1243zf는 WHSV가 증가함에 따라 선택도가 미세하게 증가됨이 관찰되었다. 또한 WHSV의 조건에 상관없이 주 생성물인 R245eb가 다른 2가지 물질에 비해 상대적으로 많이 생성되는 것으로 관찰되었다. 이와 같이 WHSV는 반응물인 R1225ye의 전환율에만 영향을 미치고 생성물의 선택도에는 영향이 거의 없는 것으로 사료된다.

다음으로 반응온도가 반응활성에 미치는 영향에 대해서 조사하기 위하여 WHSV는 2 h<sup>-1</sup>, 수소와 반응물의 몰 비는 2로 유지하고 반응온도만 변화시키며 실험을 수행하였다. R1225ye의 수소화반응 중 반응

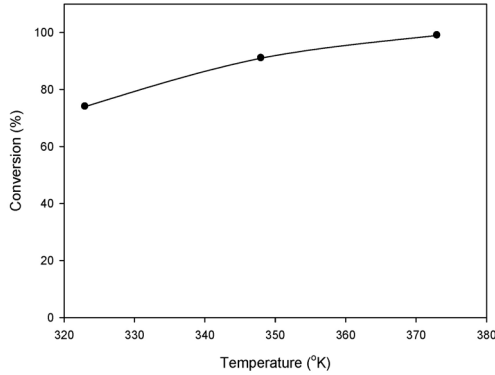


Figure 3. Effect of reaction temperature on feed conversion under identical reaction conditions. Reaction was performed at WHSV = 2 ( $\text{h}^{-1}$ ) and  $\text{H}_2/\text{R1225ye} = 2$  (mL/mL).

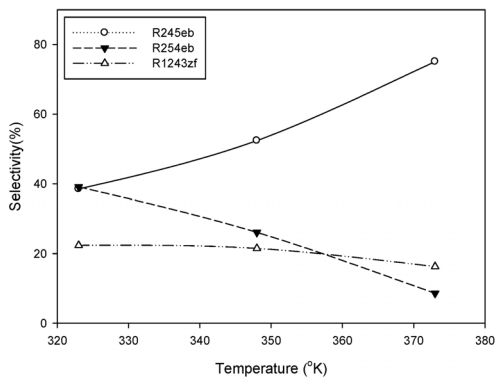


Figure 4. Effect of reaction temperature on product selectivity under identical reaction conditions. Reaction was performed at WHSV = 2 ( $\text{h}^{-1}$ ) and  $\text{H}_2/\text{R1225ye} = 2$  (mL/mL).

온도가 전환율에 미치는 영향을 Figure 3에 도시하였다. 동일한 반응 조건에서 반응온도가 증가할수록 반응물의 전환율이 증가하는 것으로 관찰되었다. 상기조건에서 반응온도가 350 °K 이상에서 90% 이상의 전환율을 보였다. 반응온도가 생성물의 선택도에 미치는 영향을 Figure 4에 도시하였다. 반응온도가 320 °K에서는 R245eb와 R254eb의 선택도가 유사하게 측정되었고, R1243zf의 선택도는 상대적으로 낮게 관찰되었다. 반응온도가 올라갈수록 R245eb의 선택도는 증가하는 경향을 보였다. 실제로 370 °K 이상의 조건에서는 R245eb의 선택도가 80% 이상으로 생성되는 것을 알 수 있었다. R254eb의 선택도는 반응온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 하지만 R1243zf의 선택도는 반응온도와 관계없이 약 20%의 선택도를 유지하는 것으로 관찰되었다.

수소화반응을 수행할 때 공급되는 수소와 반응물 R1225ye의 몰 비가 반응 미치는 영향을 조사하기 위하여 WHSV와 반응온도는 일정하게 유지하고 반응물의 몰 비를 변화하면서 실험을 수행하였다. 반응물의 몰 비가 R1225ye의 전환율에 미치는 영향을 Figure 5에 도시하였다. 몰 비가 1보다 작은 경우에서 수소의 양이 증가할수록 전환율이 급속도로 증가하였다. 하지만 몰 비가 1.5 이상에서는 반응효율에 변화가 없는 것으로 나타났다. 반응물들의 몰 비가 생성물의 선택도에 미치는 영향을 Figure 6에 나타내었다. 반응물로 공급되는 수소의 비율이 낮을수록 R245eb의 선택도가 높아졌다. 하지만 R254eb과 R1243zf는 수소의 비율이 높아질수록 선택도가 증가한다는 것을 알

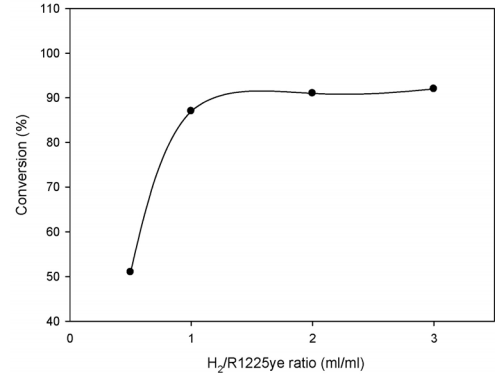


Figure 5. Effect of  $\text{H}_2/\text{R1225ye}$  on feed conversion under identical reaction conditions. Reaction was performed at WHSV = 2 ( $\text{h}^{-1}$ ) and  $\text{H}_2/\text{R1225ye} = 2$  (mL/mL).

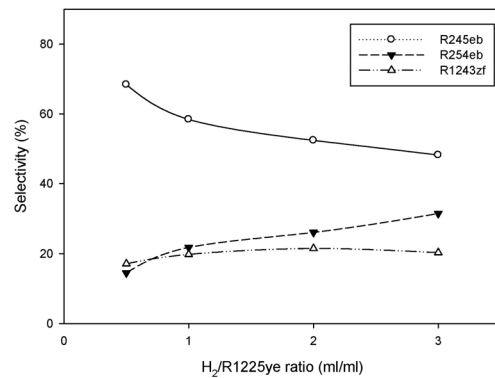


Figure 6. Effect of  $\text{H}_2/\text{R1225ye}$  on product selectivity under identical reaction conditions. Reaction was performed at WHSV = 2 ( $\text{h}^{-1}$ ) and  $\text{H}_2/\text{R1225ye} = 2$  (mL/mL).

수 있었다. 이는 과량의 수소가 공급될 경우 R245eb보다는 R254eb의 생성이 용의하고 순차적으로 R1243zf로 전환하는 경향을 보이는 것으로 판단된다. 따라서 상기 반응조건을 고려해 볼 때 과량의 수소의 공급은 바람직하지 않은 것으로 사료된다. 하지만 실제공정에서는 수소의 공급량으로 다양한 반응조건을 제어하기 때문에 최적의 R1225ye와 수소의 몰 비의 결정은 bench 규모 이상의 실험조건에서 결정할 필요가 있다.

최근 여러 가지 반응조건에 따른 다양한 생성물의 선택도를 예측하기 위해서 다항 회귀모형을 이용한 모델식이 제시되고 있다[13]. 오불화프로펜 수소화반응에서 반응조건에 따른 생성물의 수율을 예측하기 위하여 아래와 같이 2차 다항 모델식을 선정하였다. 모델식에서 반응조건에 해당하는 변수가 3차 이상인 경우 수율 예측 결과에 영향을 주지 못하기 때문에 2차식으로 한정하였다. 반응조건으로는 반응온도, WHSV 및 반응물들의 몰 비로 선정하였다.

$$y = a + bT + cT^2 + dV + eV^2 + fR + gR^2$$

이 식에서  $y$ 는 각 생성물들의 수율을 의미하고  $T$ 는 반응온도,  $V$ 는 WHSV, 그리고  $R$ 은 수소와 R1225ye의 몰 비를 의미한다. 또한  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $g$ 는 각 생성물에 관한 상관계수를 나타낸다. 비선형 회귀분석법(Minitap 17 프로그램 사용)을 이용하여 Table 1에 제시한 바와 같이 상관계수를 구하였다. 이를 통해 반응조건에 따른 R1225ye,

Table 1. Coefficients and Calculation Error of the Correlation Model

Coefficient	R1225ye	R245eb	R254eb	R1243zf
a	2399.070	-231.774	-1198.660	-868.633
b	-12.870	0.653	7.281	4.935
c	0.018	0.000	-0.011	-0.007
d	-6.520	-7.944	3.423	11.040
e	2.971	0.209	-1.031	-2.148
f	-62.686	25.888	19.522	17.276
g	14.055	-6.755	-3.347	-3.953
Error(%)	4.5	3.5	1.8	1.2

R245eb, R254eb, R1243zf의 수율을 예측할 수 있었다. 반응물 R1225ye는 4.5%의 오차율을 보였으며 순서대로 R245eb, R254eb, R1243zf의 오차율은 각각 3.5, 1.8, 1.2%인 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

오불화프로펜인 R1225ye를 이용한 수소화반응을 다양한 조건에서 수행하였다. 반응 중에는 대표적인 수소화 촉매인 팔라듐계 탄소촉매를 사용하였다. 반응물의 WHSV가 증가할수록 전환율은 감소했지만 생성물의 선택도에는 큰 영향이 없었다. 반응온도가 증가할수록 반응효율은 증가하였고 주요 생성물인 R245eb의 선택도도 증가하였다. 수소와 R1225ye의 몰 비의 경우 1.5 이상에서는 전환율의 변화가 없었으나 R245eb의 선택도는 다소 감소하였다. WHSV, 반응온도 및 반응물의 조성에 따른 생성물들의 수율을 예측할 수 있는 모델식을 결정하였다. 모델식에 포함되어 있는 7개의 상관계수를 비선형 회귀법을 이용하여 추정하였다. 예측모델을 이용하여 예측한 결과와 실제 실험값 사이의 오차범위는 4.5% 미만이었다.

#### 감 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### References

1. E. Granryd, Hydrocarbons as refrigerants-An overview, *Int. J. refrig.*, **24**, 15-24 (2001).
2. M. Mohanraj, S. Jayaraj, and C. Muraleedharan, Environment friendly alternatives to halogenated refrigerants-A review, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **3**, 108-119 (2009).
3. K. Tanaka and Y. Higashi, Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene), *Int. J. refrig.*, **33**, 474-479 (2010).
4. K. Tanaka, Y. Higashi, and R. Akasaka, Measurements of the isobaric specific heat capacity and density for HFO-1234yf in the liquid state, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 901-903 (2010).
5. K. Avril and B. Collier, Process for the preparation of fluorinated compounds, *US Patent* 8,389,779 (2013).
6. B. A. Mahler, M. J. Nappa, and J. P. Knapp, Compositions comprising 3,3,3-trifluoropropene, *US Patent* 8,147,709 (2012).
7. Y. Chiu, S. A. Cottrell, H. S. Tung, H. Kopkalli, and G. Cerri, Process for the manufacture of fluorinated olefins, *US Patent* 9,302,963 (2016).
8. M. Devic, D. Guillet, E. Guiraud, and L. Wendlinger, Method for preparing 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propene, *US Patent* 8,329,964 (2012).
9. C. S. Kim and K. S. Yoo, Effect of calcination temperature on catalytic activity of Pd/C particle prepared by ionic liquid for hexafluoropropylene hydrogenation, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 5508-5511 (2014).
10. C. S. Kim and K. S. Yoo, Structural effect of palladium on carbon catalyst for hexafluoropropylene hydrogenation, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, 6214-6217 (2015).
11. R. E. Low and A. P. Sharratt, Process for the hydrogenation of pentafluoropropene, *US Patent* 8,471,078 (2013).
12. J. B. Jeong and K. S. Yoo, Development of hexafluoropropylene hydrogenation with Pd/C particles prepared with 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 412-415 (2013).
13. Z. Liu, X. Meng, R. Zhang, C. Xu, H. Dong, and Y. Hu, Reaction performance of isobutane alkylation catalyzed by a composite ionic liquid at a short contact time, *AIChE J.*, **60**, 2244-2253 (2014).