

## 트리플루오르메탄을 이용한 요오드화합물의 제조

최우진 · 안성환 · 장영준 · 김규성 · 김명수 · 박홍수 · 함현식<sup>†</sup>

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2004년 10월 1일 접수 ; 2004년 11월 22일 채택)

### Preparation of Iodine Compound Using Trifluoromethane

Woo-Jin Choi · Sung-Hwan Ahn · Young-Jun Jang · Kyu-Sung Kim  
Myung-Soo Kim · Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

<sup>†</sup>e-mail : hahm@mju.ac.kr

(Received October 1, 2004 ; Accepted November 22, 2004)

**Abstract** : Reaction conditions and catalysts were investigated for direct CF<sub>3</sub>I synthesis. Optimum reaction temperature was determined by pyrolysis of CF<sub>3</sub>H and catalytic reactions. Reactions with changing oxygen concentration were performed. As a result, yield of CF<sub>3</sub>I increased with decreasing oxygen concentration. Catalytic activity was changed with the weight ratio of the used metal salts. This result was stemmed from the change in the pore size of activated carbon by the metal salts. The optimum reaction conditions were: 600°C, space velocity of 45 hr<sup>-1</sup>, and with 7wt% KF/AC catalyst.

**Keywords** : iodine compounds, trifluoromethane, pyrolysis of CF<sub>3</sub>H.

### 1. 서론

Halon-1301(CF<sub>3</sub>Br)과 Halon-1211 (CF<sub>2</sub>BrCl)은 가스식 소화약제로서 인체에 미치는 독성이 적고 소화 후 이차 피해가 없는 소화능력이 우수한 특성으로 인하여 널리 사용되었다. 그러나 몬트리올 의정서에 의해 선진국에서는 1994년부터 생산과 사용이 중단되었다[1,2].

국내도 2005년부터는 Halon 사용량이 50% 삭감될 예정이며 2010년에는 생산 및 사용이 금지될 예정이다.

세계적으로 현재까지 개발된 대체 물질로는 HFC-227EA, HFC-23, HCFC Blend, Inergen과 CO<sub>2</sub> 등이 있으나 높은 지구온난화 지수로 인한 지구온난화 유발과 Halon에 비해 낮은 소화능

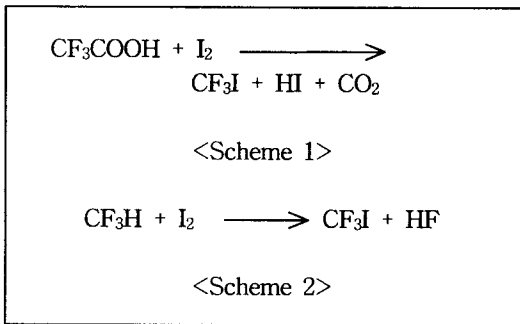
력 때문에 새로운 대체 물질을 개발해야 할 필요성이 요구되고 있다[3,4].

트리플루오르요오드메탄(CF<sub>3</sub>I)은 지구온난화 지수(global warming potential)와 오존층파괴지수(ozone depletion potential)가 제로에 가까운 물질이며, 대기 중에 방출되었을 때, 자외선에 의하여 쉽게 분해가 되는 특징이 있어 대기에 방출되었을 때도 대기 중의 수명이 짧은다는 점과 Halon과 동등한 소화능력을 가지고 있다는 점이다.

또한, 트리플루오르요오드메탄은 Halon대체 물질뿐만 아니라, etching gas, refrigerant, trifluoromethylating agent 또는 fluorochemical의 원료물질 등으로 사용될 수 있는 매우 유용한 물질이다[5].

CF<sub>3</sub>I의 합성방법은 trifluoroacetic acid 또는 이의 유도체를 요오드화 반응시키는 방법 (Scheme 1)과 trifluoromethane를 직접 요오드화시키는 방법(Scheme 2)등이 있다. 전자는 합성 수율이 50-70% 전후로 매우 높으나 원료물질이 고가라는 단점을 가지고 있으며, 후자는 원료물질의 가격이 저렴하나 생성물에 의한 촉매의 활성 변화로 인하여 효율적인 촉매 개발이 요구된다[6].

따라서, 본 연구에서는 트리플루오르메탄을 이용하여 트리플루오르요오드메탄을 합성하고자 하며 이를 합성하는데 효율적인 촉매와 반응 조건 등을 관찰하는데 있다.



기로 주입하였다. 고상인 요오드를 기화시키기 위해 기화기의 온도를 120-180℃로 가열하였으며, 기화된 요오드를 반응기로 주입하기 위하여 원료물질인 CF<sub>3</sub>H와 O<sub>2</sub>가 기화기를 통과하여 반응기로 주입되게 만들었다. 미반응된 요오드는 냉각기를 이용한 회수기에서 고상으로 제거하였다. 또한, 생성된 합성 가스 중에 산성가스가 포함되어 있어 반응기는 특수강인 Inconell (diameter 1 inch)를 사용하였으며 생성된 가스 중에 포함되어 있는 산성가스를 중화시키기 위하여 10% NaOH 수용액을 통과하게 하였다. 또한, GC (GL Science, 390B)를 사용하여 생성된 합성가스를 분석하였다. 또한, CF<sub>3</sub>H의 전환율과 CF<sub>3</sub>I의 선택도는 아래와 같이 구하였다.

$$\text{CF}_3\text{H 전환율}(\%) =$$

$$\frac{\text{주입된 CF}_3\text{H 물수} - \text{미반응된 CF}_3\text{H 물수}}{\text{주입된 CF}_3\text{H 물수}} \times 100$$

$$\text{CF}_3\text{I 선택도}(\%) =$$

$$\frac{\text{생성된 CF}_3\text{I 물수}}{\text{반응된 CF}_3\text{H 물수}} \times 100$$

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조

촉매 제조법은 활성탄(Norit RX 3)에 금속염을 담지 시켜 제조하였다. 담지된 금속염은 KF, KI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 noble metal로서 담체로 사용된 활성탄 100 g에 일정량의 금속염을 담지 시켰다. 담체로 사용된 활성탄은 내부의 불순물을 제거하기 위하여 100-180℃의 진공건조기에서 24시간동안 건조시킨 활성탄을 사용하였으며, 금속염이 담지된 활성탄은 건조기에서 150℃로 24시간동안 건조시킨 후 500-700℃의 질소 분위기 하에서 5-7시간 동안 소성시켰다.

### 2.2. 반응 및 분석방법

반응실험에 사용된 물질은 CF<sub>3</sub>H(순도 99% 이상), I<sub>2</sub>(순도98% 이상) 및 O<sub>2</sub> 99% 이상)를 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 반응

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 반응온도의 영향

반응실험을 수행하기 위한 적절한 반응온도를 선정하기 위하여 반응물인 CF<sub>3</sub>H의 열분해 실험을 수행하였다. Fig. 1은 CF<sub>3</sub>H의 열분해 반응의 결과를 나타내고 있다. 온도가 상승함에 따라 CF<sub>3</sub>H의 전환율이 증가됨을 알 수 있으며 열분해 온도가 600℃에서부터 CF<sub>3</sub>H의 전환율이 급격히 증가됨을 알 수 있었다.

Fig. 2는 5%KF/AC (Activated carbon) 촉매 상에서의 반응온도에 따른 수율의 변화를 나타내고 있다. 반응온도가 500℃에서는 CF<sub>3</sub>I의 수율이 약 2%정도에 지나지 않았으나, 반응온도가 상승함에 따라서 생성물의 수율 변화가 증가되고 있다. 그러나 600℃ 이후에는 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다.

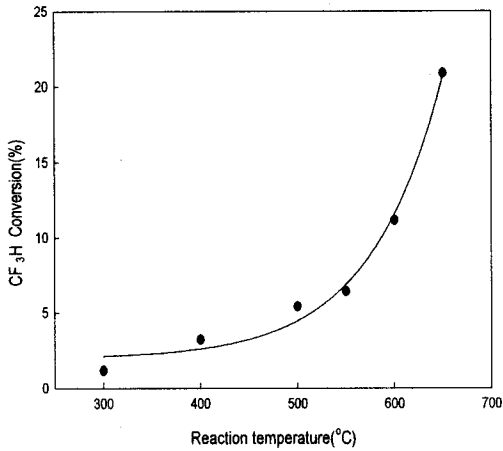


Fig. 1. Conversion of CF<sub>3</sub>H as a function of reaction temperature.

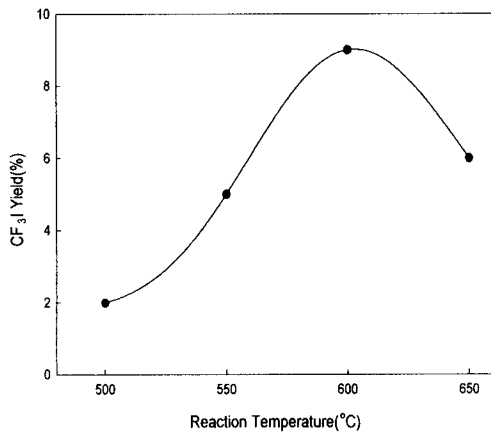


Fig. 2. Yield of CF<sub>3</sub>I as a function of reaction temperature over 5% KI/AC catalyst, (SV: 53hr<sup>-1</sup>).

### 3.2. 첨가제(O<sub>2</sub>)의 농도에 따른 CF<sub>3</sub>I의 수율 변화

반응 시에 첨가제로 사용된 산소의 농도에 따른 CF<sub>3</sub>I의 수율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 산소의 농도가 증가됨에 따라 CF<sub>3</sub>I의 수율이 감소되고 있다는 점과 반대로 농도가 감소함에 따라 CF<sub>3</sub>I의 수율이 증가됨을 나타내고 있다. 이런 이유는 첨가제의 농도가 증가될수록 부산물 중에 CO와 CO<sub>2</sub>의 양이 증가한다. 또한, 촉매가 활성탄에 담지된 상태이기 때문에 촉매의 소실이 발생됨을 확인하였기 때문에 첨가제인 산소의 적절한 농도범위를 결정해야 한

다[7].

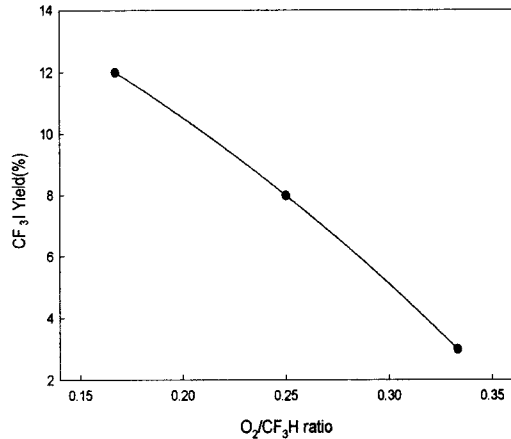


Fig. 3. Plot of CF<sub>3</sub>I yield versus O<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>H ratio with 7% KI/AC catalyst. (Temp.: 600°C, SV; 53hr<sup>-1</sup>).

### 3.3. 촉매 조성에 따른 변화

활성탄에 담지된 금속염의 종류를 변화시켜 반응실험을 수행하였으며, Fig. 4에 금속염의 담지량 변화에 따른 수율 변화를 나타내었다. Fig. 4에 나타나 있듯이, 금속염의 함량이 증가됨에 따라 CF<sub>3</sub>I 수율이 증가되고 있으나, 담지량이 7wt% 이후부터는 수율이 감소되고 있음을 알 수 있었으며, 적절한 금속염의 담지량이 7wt% 인 것으로 알 수 있었다.

이런 변화는 촉매의 pore size의 변화를 통해서 알 수 있었다. 5wt% KI/AC의 pore size는 5.619A이지만, 10wt% KI/AC의 pore size는 4.72A이다. 이는 금속염의 담지량이 증가됨에 따라 촉매의 pore size를 막아 촉매활성의 저하를 가져오는 원인을 제공한다는 것을 알 수 있었다. Fig. 4는 potassium 화합물의 종류에 따른 CF<sub>3</sub>I의 수율 변화를 나타내었다. 이러한 수율의 변화는 같은 금속화합물의 종류에 따라 수도 수율이 변한다는 것을 나타내고 있어 담지촉매에 사용할 적절한 전구체를 찾는 것이 중요하다는 점을 나타내고 있다[8].

Table 1은 반응전·후의 촉매 표면적 변화를 나타내고 있다. 반응전과 후의 표면적을 살펴보면, 반응후의 표면적이 크게 감소되었다는 것을 알 수 있다. 이러한 가장 큰 이유는 반응 중에 생성되는 산성가스와 첨가제로 사용되는 산소의 영향으로 담체로 사용된 활성탄이 소실되는 현

상으로 판단된다.

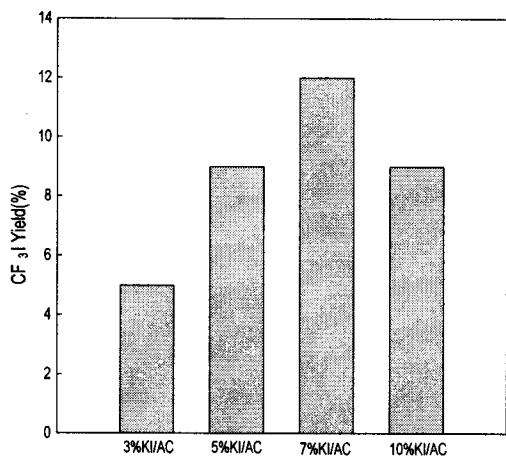


Fig. 4. CF<sub>3</sub>I yields at various salt compositions.

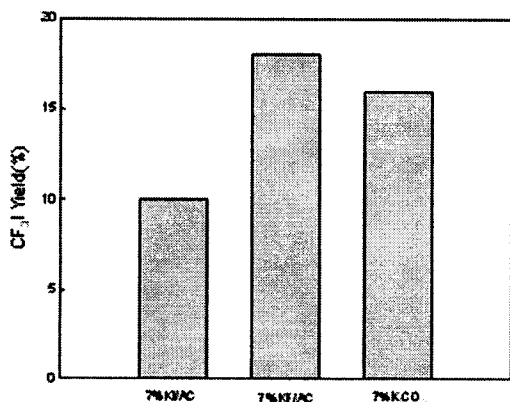


Fig. 5. CF<sub>3</sub>I yields with various active components.

Table 1. Surface Area Changes with the Reaction

	7wt%-KI/AC	7wt%-KF/AC	7wt%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /AC
Before reaction (m <sup>2</sup> /g)	828	859	845
After reaction (m <sup>2</sup> /g)	135	376	342

### 3.4. GHSV의 변화에 따른 영향

Space velocity (SV)의 변화에 따른 CF<sub>3</sub>I의 수율 변화를 살펴보기 위하여 촉매의 양을 고정시킨 후 total flow의 변화만을 통하여 생성물의 변화량을 관찰하였다. Fig. 6은 SV의 변화에 따른 CF<sub>3</sub>I의 수율 변화를 나타내고 있다. SV가 작아짐에 따라 수율이 증가하는 경향을 나타내고 있어서 트리플루오르메탄과 요오드를 이용한 CF<sub>3</sub>I의 합성반응은 느리게 진행된다는 것을 알 수 있었다.

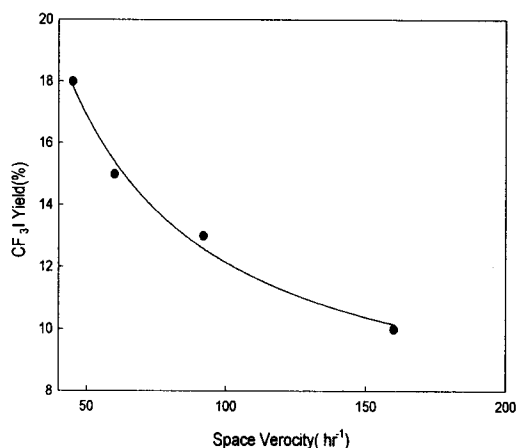


Fig. 6. Plot of CF<sub>3</sub>I yield versus space velocity (catalyst weight: 50g, Temp.: 600°C).

## 4. 결론

반응물인 CF<sub>3</sub>H와 I<sub>2</sub>를 이용하여 요오드화합물인 CF<sub>3</sub>I를 합성하기 위한 촉매의 활성 변화와 최적의 반응조건을 찾기 위한 반응 실험을 수행하였다. 적절한 반응온도를 선정하기 위해서 CF<sub>3</sub>H의 열분해 반응실험과 촉매를 사용한 반응 실험을 통해서 최적반응온도를 600°C로 결정할 수 있었다.

본 반응 실험에서 가장 중요한 점은 첨가제로 사용되는 산소농도의 변화로서 반응물인 CF<sub>3</sub>H와 O<sub>2</sub>의 최적 혼합비를 찾는 것이 중요하다. 특히, 담체로서 활성탄을 사용할 경우에는 산소농도와 반응에서 생성되는 산성가스로 인한 촉매 활성의 감소를 고려한 촉매 개발이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 7wt% KF/AC 촉매를 이

용하여 반응온도가 600℃이고, space velocity 45 hr<sup>-1</sup>에서 가장 좋은 CF<sub>3</sub>I의 수율(18%)을 얻을 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 이경환, 김원동, 고채축매에서 CF<sub>3</sub>COOH의 직접 요오드화반응에 의한 CF<sub>3</sub>I의 합성, *화학공학*, **39**, 144 (2001).
2. A. McCulloch, CFC and Halon Replacements in the Environment, *J. Fluorine Chemistry*, **100**, 163 (1999).
3. S. Samukawa, New Gas Chemistries for High Performance and Chargeless Dielectric Etching, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2**, 203 (1999).
4. V. S. Smentkowski, Fluorination of Diamond-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I and CF<sub>3</sub>I Photochemistry on Diamond(100), *Surface Science*, **370**, 209 (1997).
5. N. Takechi, Nucleophilic Trifluoromethylation of Acyl Chlorides Using the Trifluoromethyl Iodide/TDAE Reagent, *Tetrahedron Letters*, **43**, 4317 (2002).
6. W. T. Tsai, A Review of Environmental Hazards and Adsorption Recovery of Cleaning Solvent Hydrochlorofluorocarbons, *J. Loss Prevention in the Process Industries*, **15**, 147 (2002).
7. C. Angelie, Analysis of trifluoroiodomethane quasicontinuum states, *Journal of Chemical Physics*, **98**(12), 9284 (1993).
8. S. Roszak and W. Koski, Structure and energetics of CF<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> and CF<sub>3</sub>I<sup>-</sup> radical anions, *J. Chemical Physics*, **106**(18), 7709 (1997).