HWAHAK KONGHAK Vol. 39, No. 2, April, 2001, pp. 144-149
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

고체 촉매에서 CF_3COOH의 직접 요오드화반응에 의한 CF_3I의 합성

이경환† · 김원동* · 임종성** · 이윤우** · 김재덕** · 최고열*

한국에너지기술연구연 에너지환경연구부 폐기물연구팀
*서울산업대학교 화학공학과
**한국과학기술연구원 환경복원연구센터
(2000년 7월 26일 접수, 2001년 2월 2일 채택)

Synthesis of CF_3I by Direct Iodination of CF_3COOH on Solid Catalyst

Kyong-Hwan Lee†, Won-Dong Kim*, Jong Sung Lim, Youn-Woo Lee**, Jae-Duck Kim** and Ko-Yeol Choi***

Waste Research Team, Encrgy & Environment Department, KIER, Taejon 305-343, Korea
**Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea*
***Environment Remediation Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea*
(Received 26 July 2000; accepted 2 February 2001)

요 약

담체에 염을 담지한 다양한 종류의 촉매를 제조하였고 이들 촉매에 대해 반응 조건을 달리하여 CF_3COOH를 요오드로 직접 요오드화반응하여 CF_3I를 얻는 연구를 실시하였다. 촉매의 제조 변수는 담체의 효과, 담지된 염의 종류 및 염의 담지량이고 반응 조건의 변수는 반응온도, 접촉시간 그리고 반응물의 주입 몰비이다. 실험결과는 접촉 시간이 길어질수록 높은 CF_3I 수율을 얻었고 I_3/CF_3COOH의 주입 몰비 1이상과 반응온도 400 ℃정도에서 최적의 반응조건이었다. 촉매의 담체는 알루미나보다는 활성탄이 우수하였고 담체에 담지된 염의 함량과 종류는 7.5%가 담지된 CuI가 좋았다.

Abstract – Synthesis of CF_3I by direct iodination of CF_3COOH with iodine was carried out in a flow reactor over various salt-impregnated catalysts. In this experiment, the effects of support types, salt types and salt contents for the manufactured catalysts and also those of reaction conditions such as reaction temperature, contact time and feeding mole ratio of reactant were tested. A longer contact time led to the higher yield of CF_3I. The optimized reaction conditions were above 1 of I_2/CF_3COOH mole ratio and about 400 ℃ of reaction temperature. Active-carbon as a support showed better performance than alumina. For the salt impregnated on support, the best results of both salt content and salt type were 7.5 weight percentage and CuI type, respectively.

Key words: Impregnated Catalysts, Reaction Condition, CF_3I Synthesis, Direct Iodination of CF_3COOH

1. 서 론

할론 소화약제의 하나인 CF_3Br은 인체에 미치는 독성이 낮고 소화 후에 잔사를 남기지 않으며 유류화재나 전기화재의 진압에 우수한 가스계 소화약제이나 오존층파괴물질에 관한 몬트리얼 의정서[1]에 의해 선진국에서는 1994년부터 생산이 중단되었고 우리 나라도 2010년부터는 생산을 중단할 예정이다. 이에 따라 지금까지 CF_3Br를 대체할 수 있는 새로운 가스계 소화약제의 개발이 이루어져 CF_3H, CF_3CHFCF_3, IG-541 (질소, 아르곤, 이산화탄소 혼합물), HCFC Blend A(CF_2ClH, CF_3CHFCl, CF_3CHCl_2 혼합물) 등과 같은 여러 소화약제가 실용화되고 있다. 그러나 이 제1세대 할론대체 소화약제들은 기존 CF_3Br에 비해 소화성능이 현저하게 떨어지거나 지구온난화지수가 높은 단점이 있다.

CF_3I는 미국의 NMERI(New Mexico Engineering Research Institute)에서 개발한[2] 제2세대 할론대체 소화약제로 공기중 헵탄불꽃의 소화농도는 3.2%로 CF_3Br의 3.1%와 거의 유사할 정도로 소화성능이 우수할 뿐만 아니라 오존파괴지수(ozone depletion potential)와 지구온난화지수(global warming potential)가 낮은 장점이 있다. CF_3I의 가격은 매우 비싸지만 대량 생산하면 낮아질 것으로 판단된다. CF_3I의 제조 방법은 I_2 존재하에서 불화탄화수소산의 열분해반응과 CI_4의 IF_5와의 반응 등이 있다[3, 4]. 이들은 출발물질이 구하기 어렵고 고가이기 때문에 공업적으로 이용은 어렵다. Haszeldine[5]는 반응온도가 280 ℃인 autoclave에서 trifluoroacetic acid의 sodium salts 또는 potassium salts를 요오드와 반응시켜 50-60%의 CF_3I 수율을 얻었다. 유사한 공정으로 trifluoroacetic acid를 염기인 NaOH나 KOH로 처리하여 염을 만든 후 이를 과잉의 요오드와 용매인 DMF에 혼합하여 CuI의 촉매상에서 66%의 수율을 얻었다[6]. 다른 방법으로 trifluoroacetyl chloride를 potassium iodine와 200 ℃에서 6시간 반응하여 CF_3I수율 69%를 얻지만 반응물질이 고가이다[7]. 이 모든 공정이 다단계로 수행하는 단점을 가지고 있다.

†E-mail: khwanlee@kier.re.kr

본 연구는 연구가 되지 않은 CF_3COOH를 고체 요오드로 직접 요오드화시켰다. 이 반응은 주 반응과 부 반응의 두 형태로 다음과 같은 식으로 표현된다.

주 반응식

$$CF_3COOH + I_2 \rightarrow CF_3I + CO_2 + HI$$

부 반응식

$$CF_3COOH + 1/2\ I_2 \rightarrow 1/2\ C_2F_5I + CO_2 + 1/2\ HI + 1/2\ HF$$

$$CF_3COOH \rightarrow CF_3H + CO_2$$

$$CF_3COOH \rightarrow 1/2\ CF_2{=}CF_2 + CO_2 + HF$$

$$CF_3COOH \rightarrow 1/2\ C_2F_6 + CO_2 + 1/2\ H_2$$

반응 물질이 고체 요오드인 경우는 요오드의 녹는 점이 높기 때문에 공정을 연속적으로 운전하는 어려움이 있지만 미반응 요오드는 쉽게 분리되기 때문에 재사용하기에는 용이하다. CF_3I를 생산하기 위한 고체 촉매는 유사한 반응공정에서 일반적으로 알루미나 또는 활성탄에 염을 담지한 촉매가 사용되고 있다[8]. 따라서 본 연구의 목적은 촉매의 담체, 담지된 염의 종류 및 함량 그리고 반응온도 및 접촉시간, 주입 몰비 등의 우수한 성능을 가진 촉매와 최적의 반응 조건을 구하는데 있다.

2. 실 험

2-1. 촉매의 제조 및 특성 분석

염(K_2CO_3, KI, KF 그리고 CuI)을 총 시료무게에 대해 7.5 wt%되게 측정하여 120 cc증류수에 충분히 녹인다. 여기에 담체인 활성탄(Norit RO 3, BET surface area: 900 m^2/g) 100 g을 300 °C의 건조기에서 하루 동안 건조하여 혼합한다. 이때에 염이 담체에 균일하게 담지되도록 저어주면서 건조시킨다. 물이 증발된 시료는 120 °C 건조기에서 하루동안 건조시키고 500 °C에서 질소 분위기로 3시간 소성시켰다. 제조된 촉매는 Awt%B/AC(or Alumina)로 나타냈다. 여기에서 A는 염의 무게이고 B는 염의 종류이며 AC는 활성탄을 나타내고 있다. 촉매의 비표면적과 세공용적 그리고 세공구조를 알아보기 위해 액체질소 온도에서 질소의 흡/탈착 등온선을 얻었다. 이 등온선으로부터 비표면적 산출은 상대압 0.2 범위 내에서 BET식으로 산출하였으며, 세공용적은 상대압 0.99근처에서 시료에 흡착된 질소량으로 구하였다. 시료는 분석하기 전에 300 °C에서 6시간 진공처리한 후 상온으로 냉각하고 이 시료의 무게를 정확하게 평량하고 Micromeritics사의 ASAP 2000을 사용하여 촉매의 물리적인 성질을 자동분석하였다.

2-2. 반응 실험 및 분석

반응 장치는 Fig. 1에 나타난 것처럼 고체인 요오드가 원활히 이동하기 위해 공정 전체를 132-165 °C 온도범위 내에서 일정한 온도가 유지된 오븐으로 유지하였고 내부에 위치한 반응기는 고정층 연속반응기를 사용하였다. 반응물인 액상 CF_3COOH(순도 99%이상)는 50 cc의 주사기가 설치된 Microfeeder(Cole Parmer Model 74900)로 유량을 조절하여 주입하였고 고체인 요오드(순도 99%이상)는 500 cc 삼구 플라스크인 증발기에 넣고 가열맨틀로 온도를 조절하여 액화시켜 사용하였다. 반응기는 외경이 1/2인치 Inconel 튜브이고 촉매층의 온도를 측정하기 위해 반응기 중간에 thermowell을 설치하였다. 반응 후 남은 미반응 요오드는 오븐 안에 설치된 이중 구조의 1차 포집기로 포집하는데 여기의 온도는 70-80 °C 범위에서 물 순환 bath로 조절하였고 그래도 통과된 미량의 요오드는 오븐 밖에 설치된 상온인 2차 포집기에서 회수하였다. 1차 포집기와 2차 포집기 사이의 라인은 1/2인치 테프론 튜브를 사용하였고 밖에 노출된 라인은 가열 밴드로 80 °C정도의 온도로 조절하였다. 생성물 중 HI나 HF는 0.5노르말 NaOH 수용액으로 중화하여

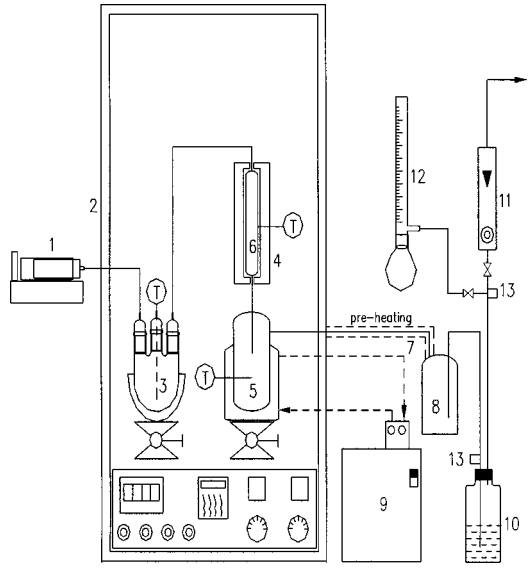

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for synthesis of CF_3I by iodination of CF_3COOH with I_2.

1. Microfeeder
2. Temp. control bath
3. Iodine vaporizer
4. Furnace
5. First collector
6. Reactor
7. Heating band
8. Second collector
9. Water circulating bath
10. NaOH solution
11. Flowmeter
12. Bubble meter
13. Sample port

제거시켰다. 나머지 생성물은 일정한 시간동안에 가스 포집기에 포집하여 G.C.로 분석하였다. CF_3COOH의 요오드화 반응에 사용된 반응물의 주입 몰비는 일정 시간 반응 후 소모된 CF_3COOH와 요오드양으로부터 계산하였다. 반응 생성물은 Hewlet Packed사의 FID가 설치된 HP-5890 모델의 G.C.와 영린 과학기기의 TCD가 설치된 600D모델의 G.C.를 사용하여 분석하였고 두 G.C.는 충진물이 Porapack Q(2 m×ϕ 1/8")인 column을 사용하였다. CF_3COOH의 전화율과 CF_3I의 수율은 생성물의 분석 데이터로부터 얻은 생성물들의 몰수와 서론에 나타낸 반응식의 양론 몰수를 곱하여 다음과 같이 구하였다.

CF_3COOH의 전화율 (%) = [생성된 CF_3I의 몰수+2 X 생성된 C_2F_5I의 몰수+생성된 CF_3H의 몰수+2 X 생성된 C_2F_6의 몰수+2 X 생성된 C_2F_4의 몰수]/주입된 CF_3COOH의 몰수 X 100

CF_3I의 수율(%) = 생성된 CF_3I의 몰수/주입된 CF_3COOH의 몰수 X 100

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응물의 열분해

반응온도의 변화에 따른 반응물의 열분해 정도를 알아보기 위해 실험을 실시하였다. 이 경우 생성물은 FID가 설치된 G.C.로 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. 반응물인 CF_3COOH는 150 °C에서 전화율이 3.2%로 거의 분해가 되지 않았고 200 °C와 300 °C에서는 열 분해에 의한 전화율이 11%정도로 약간 증가하였지만 큰 변화가 없었다. 그러나 반응온도가 400 °C로 증가함에 따라 열분해가 많이 이루어져 전화율이 89.5%로 급격히 증가하였고 반응온도가 500 °C이상에서는 전화율이 99%이상으로 반응물이 거의 분해됨을 알 수 있었다. 열분해 생성물은 주로 CF_3H와 C_2F_4이었고 다음으로 C_2F_6이었다. 이는 무촉매 상태에서 CF_3COOH의 분해가 400 °C이상에서 용이하게 이루어짐을 알 수 있다.

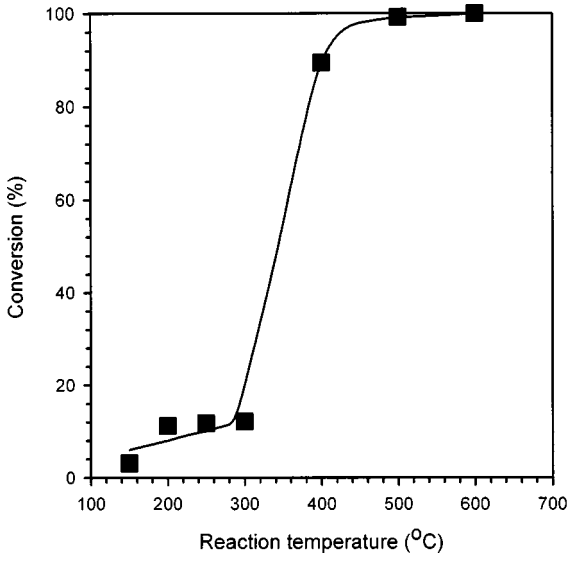

Fig. 2. Thermal cracking of CF_3COOH as a function of reaction temperature.

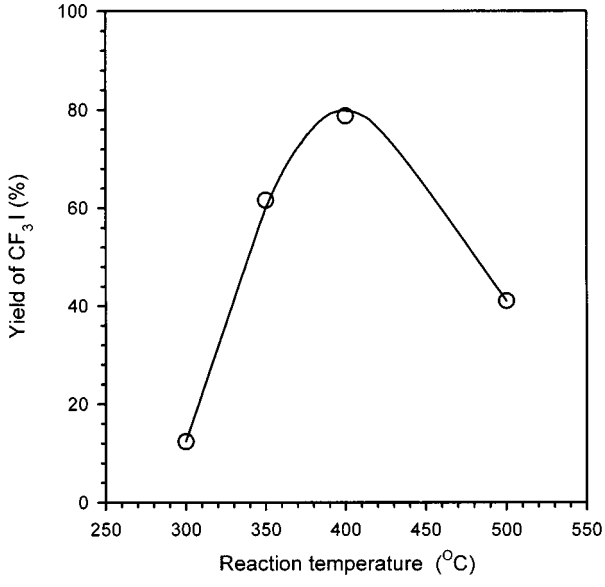

Fig. 3. Effect of reaction temperature on the yield of CF_3I from iodination of CF_3COOH over 7.5% CuI/active-carbon(cat. wt.: 10 g, LHSV: 0.4727 hr^{-1}, I_2/CF_3COOH mole ratio: 1).

3-2. 반응 온도의 영향

Fig. 3은 7.5%CuI/active-carbon촉매상에서 반응 온도에 따른 생성된 CF_3I의 수율 변화를 나타내고 있다. 반응 온도가 300 °C에서는 CF_3I 수율이 10%정도의 낮은 값을 얻었다. 그러나 반응 온도가 점차 증가하여 400 °C에서는 CF_3I 수율이 80%정도로 아주 높은 값을 얻었다. 그러나 반응 온도가 500 °C에서는 CF_3I의 수율이 오히려 낮아졌다. 이는 Fig. 4의 G.C. chromatogram에 나타난 생성물 중 주 생성물인 CF_3I, CF_3H, C_2F_5I, C_2F_4 그리고 C_2F_6 이외의 생성물이 반응온도 400 °C이하에서는 미량 생성되지만 반응 온도 500 °C에서는 Fig. 4의 가장 높은 retention time인 중합 반응에 의해 생성된 unknown 3 피크의 생성물이 크게 나타났고 또한 주반응보다는 부반응인 두 분자의 중합에 의해 생긴 C_2F_5I, C_2F_4 그리고 C_2F_6이 많이 생성되어 CF_3I의 수율이 감소하였다.

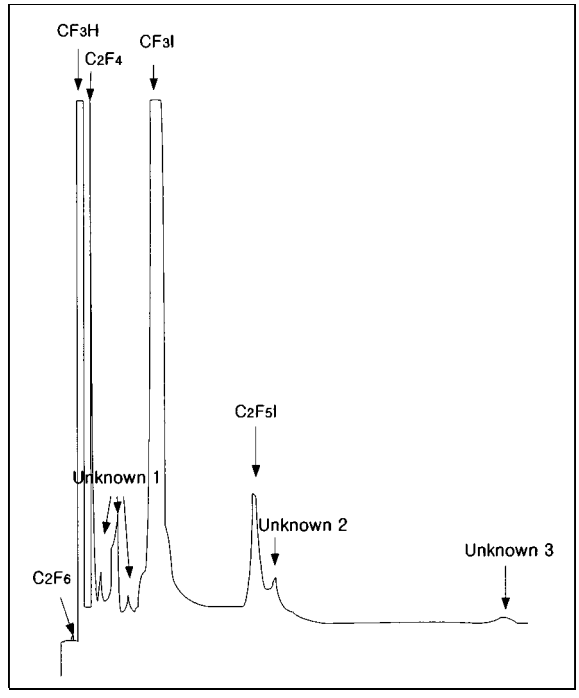

Fig. 4. G. C. chromatograph of products from iodination of CF_3COOH over 7.5%CuI/active-carbon(cat. wt.: 10 g, LHSV: 0.4727 hr^{-1}, I_2/CF_3COOH mole ratio: 1, reaction temp.: 400 °C).

3-3. 반응 시간에 따른 생성물의 선택성

Fig. 5는 7.5%CuI/active-carbon 촉매상에서 CF_3COOH의 요오드화반응을 반응 온도 400 °C, I_2/CF_3COOH의 주입 몰비가 0.35인 오븐 및 요오드 증발기의 온도 132 °C 그리고 반응물질의 LHSV(liquid hourly space velocity) 0.47 hr^{-1}에서 반응 시간의 경과에 따른 주 생성물인 CF_3I, CF_3H와 C_2F_5I의 선택성 변화를 나타내고 있다. 높은 전화율을 보인 반응온도 400 °C에서 얻은 CF_3I의 선택성은 80%정도로 높았고 반응시간이 증가함에 따라 선택성의 변화가 거의 없었다. 또한 부반응 생성물인 CF_3H와 C_2F_5I의 선택성은 약 10%정도로 CF_3I에 비해 아주 낮은 값을 보였

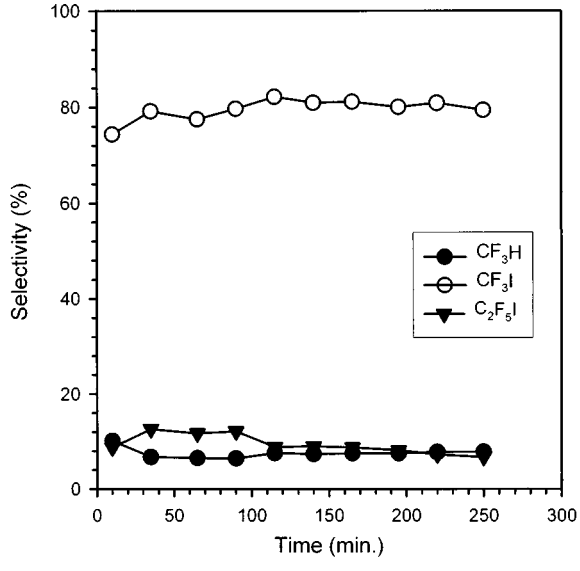

Fig. 5. Selectivity of product from iodination of CF_3COOH over 7.5% CuI/active-carbon(cat. wt.: 10 g, LHSV: 0.4727hr^{-1}, I_2/CF_3COOH mole ratio: 0.35, reaction temp.: 400 °C).

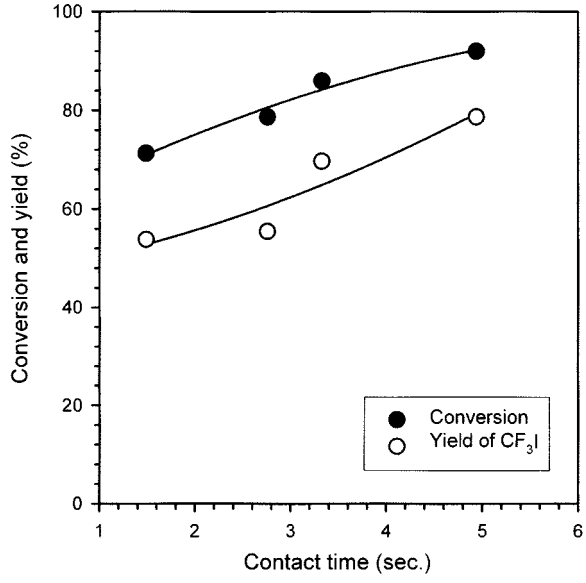

Fig. 6. Effect of contact time on the conversion and the yield of CF_3I from iodination of CF_3COOH over 7.5% CuI/active-carbon(liquid feed rate: 10.4 cc/hr, I_2/CF_3COOH mole ratio: 1, reaction temp.: 400 °C).

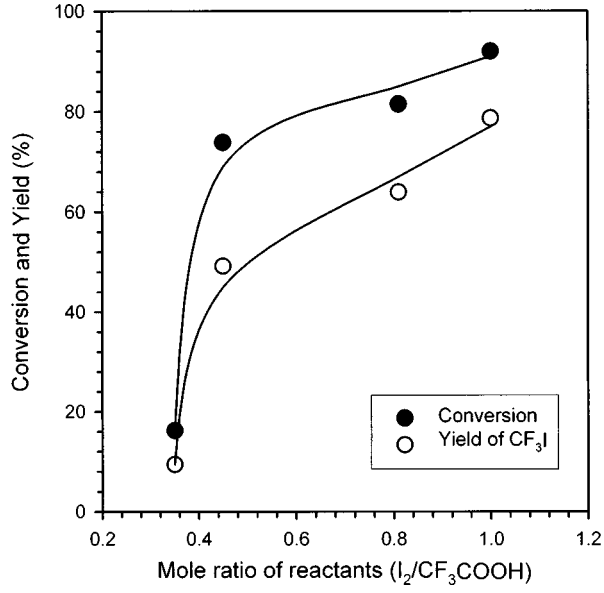

Fig. 7. Effect of reactant mole ratio on the conversion and the yield of CF_3I from iodination of CF_3COOH over 7.5%CuI/active-carbon(LHSV: 0.4727 hr^{-1}, reaction temp.: 400 °C).

다. 이는 원하는 물질인 CF_3I가 CF_3H에 비해 10배정도 높은 값으로 CF_3COOH가 분해된 중간 생성 물질이 수소이온보다 요오드이온의 반응성이 월등히 높음을 보이고 있다. 그러나 C_2F_5I와 CF_3H의 선택성은 비슷한 것으로 분해된 CF_3COOH의 반응 중간체가 수소와 반응하는 경우와 두 분자 중합에 의한 요오드와의 반응 경우가 유사함을 알 수 있었다. 또한 C_2F_5I에 비해 CF_3I의 높은 선택성으로 반응물의 반응 중간체가 단분자 요오드화반응한 경우가 두 분자 요오드화반응보다 월등히 우세함을 알 수 있었다.

3-4. 접촉시간의 효과

Fig. 6은 7.5%CuI/active-carbon 촉매상에서 반응 온도 400 °C, I_2/CF_3COOH의 주입 몰비가 1인 오븐 및 요오드 증발기의 온도 165 °C 그리고 액체 반응물의 주입 속도 10.4 cc/hr에서 촉매량의 변화(3 g, 5 g, 7 g, 10 g)에 따른 CF_3COOH의 전화율과 CF_3I의 수율 변화를 나타내고 있다. 촉매 3 g 즉, 접촉 시간이 1.49 sec에서 전화율이 71.3%이고 CF_3I의 수율은 53.8%를 나타내고 있고 촉매량의 증가 즉, 접촉 시간의 증가에 따라 전화율과 CF_3I의 수율이 증가하여 촉매량이 10 g인 즉, 접촉 시간이 4.94 sec에서는 전화율이 90%이상과 수율은 80%정도를 얻었다. 이는 촉매량 즉 접촉 시간이 증가할수록 전화율이 증가하였고 CF_3I의 수율도 증가하는 경향을 보였다.

3-5. 주입 몰비의 영향

7.5%CuI/active-carbon 촉매상에서 반응온도 400 °C 그리고 LHSV 0.4727 hr^{-1}에서 오븐과 요오드 증발기의 온도 변화 즉 주입 몰비(I_2/CF_3COOH)의 변화에 따른 전화율과 CF_3I의 수율 변화를 Fig. 7에 나타냈다. 여기에서 오븐과 요오드 증발기의 온도 변화는 증기압의 변화를 가져와 반응물의 주입 몰비의 변화로 나타났다. 예로 오븐과 요오드 증발기의 온도 132 °C에서 반응물의 주입 몰비(I_2/CF_3COOH)는 0.35이고 온도가 160 °C에서는 주입 몰비가 1정도이다. 이들 주입 몰비에 따른 반응 생성물의 전화율과 CF_3I의 수율 변화를 보면 반응물의 주입 몰비(I_2/CF_3COOH)가 0.35인 경우는 반응물인 CF_3COOH보다 요오드가 작기 때문에 15%정도의 전화율과 9.5%의 낮은 CF_3I의 수율을 얻었다. 그러나 오븐과 요오드 증발기의 온도가 증가된 145 °C인 주입 몰비가 0.45에서는 요오드의 주입량이 증가하여 전화율은 73.9%이고 CF_3I의 수율은 50%정도로 증가하였고 더욱 더 오븐과 요오드 증발기의 온도가 증가하여 주입 몰비가 1에서는 전화율은 92.0%이고 CF_3I의 수율은 73.7%로 증가하였다. 이는 반응물 주입시 I_2/CF_3COOH 몰비가 증가함으로써 전화율과 CF_3I의 수율이 증가하고 이 비가 적어도 1이상이 되어야만 전화율이 90%이상이 되고 CF_3I의 수율도 70%이상 얻을 수 있었다.

Fig. 7과 동일한 반응 조건에서 생성물중 원하는 주 생성물인 CF_3I와 원하지 않은 CF_3H의 생성물 비를 I_2/CF_3COOH 주입 몰비의 함수로 Fig. 8에 나타내었다. 여기에서 보면 주입 몰비가 낮은, 즉 CF_3COOH 보다 요오드의 함량이 작은 경우인 0.35와 0.45에서는 생성된 CF_3I/CF_3H의 비가 2 정도로 변화가 거의 없으나 반응물의 주입 몰비가 0.81로 증가

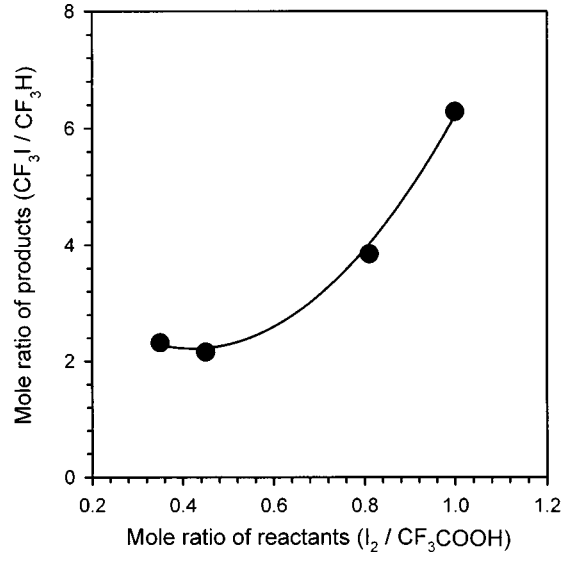

Fig. 8. Effect of I_2/CF_3COOH feed ratio on the produced CF_3I/CF_3H ratio from iodination of CF_3COOH over 7.5%CuI/active-carbon(LHSV: 0.4727 hr^{-1}, reaction temp.: 400 °C).

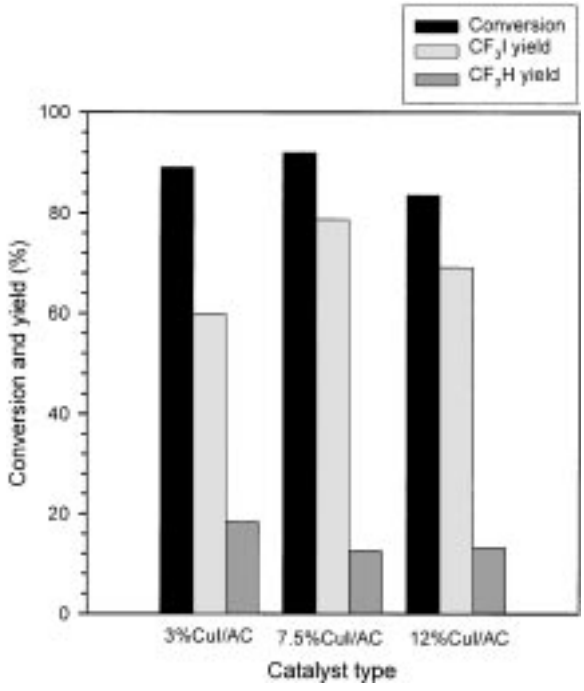

Fig. 9. Effect of impregnated CuI amount on the conversion and the yield of CF_3I and CF_3H from iodination of CF_3COOH over 7.5%CuI/active-carbon(LHSV: 0.4727 hr^{-1}, reaction temp.: 400 °C, I_2/CF_3COOH mole ratio: 1).

하면 CF_3I/CF_3H의 비가 3.85로 증가하였고 주입 몰비가 1일 경우에는 CF_3I/CF_3H의 비가 6.29로 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이는 반응물질 중에 요오드가 많아짐에 따라 CF_3COOH가 분해된 중간 물질이 수소이온보다는 요오드이온과 반응할 기회가 많아 CF_3I/CF_3H의 비가 증가한 것으로 판단된다.

3-6. 담지된 CuI 함량의 영향

활성탄에 담지한 CuI의 무게비를 달리하여 제조한 촉매상에서 반응온도 400 °C, I_2/CF_3COOH의 주입 몰비가 1인 오븐 온도 165 °C 그리고 LHSV 0.4727 hr^{-1}로 실험을 실시하여 얻은 전화율과 CF_3I의 수율을 Fig. 9에 나타내었다. 담지한 CuI의 무게비가 3%의 경우는 전화율 89%이고 CF_3I의 수율은 60%정도이고 담지한 CuI의 무게비가 7.5%의 경우는 전화율 92.0%이고 CF_3I의 수율은 80%정도로 아주 높은 값을 얻었으나 담지한 CuI의 무게비가 12%일 경우는 전화율 83.54%이고 CF_3I의 수율은 65%정도로 오히려 감소하였다. 일반적으로 활성점 역할을 하는 CuI함량이 증가하면 활성 및 선택성이 향상되지만 함량이 지나치게 많으면 우수한 세공성을 가진 활성탄의 세공 막힘 현상이 나타나는데 Fig. 10의 질소 흡탈착 등온선에서 알 수 있다. 즉 활성탄에 담지된 염의 함량이 증가됨에 따라 상대압에 따른 흡탈착량이 감소하고 낮은 상대압에서의 등온선의 기울기가 완만해짐을 알 수 있다. 또한 지나친 담지량은 CuI 입자 사이의 엉김 현상에 의한 CuI의 활성점 수가 감소하여 활성이 감소하는 것으로 생각되어진다.

CF_3H의 수율은 원하는 물질인 CF_3I의 수율에 비해 월등히 작아서 본 연구에서 촉매 및 반응 조건이 우수함을 알 수 있다. 활성탄에 담지된 염의 함량 변화에 따른 CF_3H의 수율 변화는 전화율 및 CF_3I의 수율 변화와의 역관계를 가졌다. 즉 동일 반응 조건에서 전화율이 높은 경우는 반응 중간체가 수소이온보다는 요오드이온과 반응하는 경우가 우수하여 CF_3I의 생성은 많아지지만 상대적으로 CF_3H의 생성은 감소하는 것으로 나타나고 있다. 이와 같은 경향은 Fig. 11에서 나타난 활상탄에 담

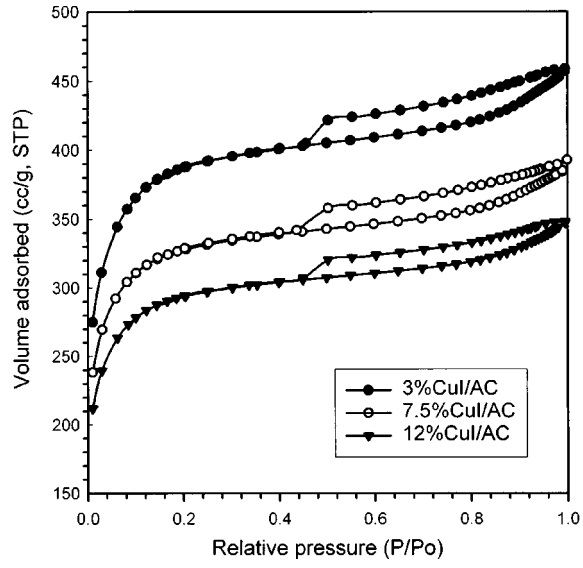

Fig. 10. Isotherm plots obtained from nitrogen adsorption and desorption at liquid nitrogen temperature over 3%, 7.5% and 12% CuI/active-carbon.

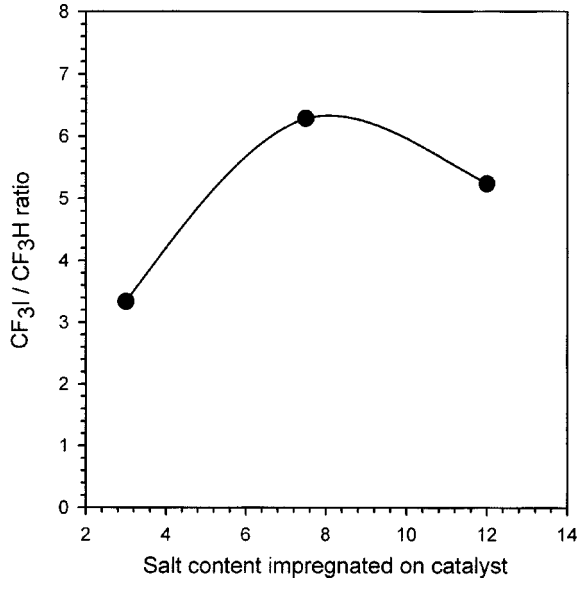

Fig. 11. Effect of salt content on the produced CF_3I/CF_3H ratio from iodination of CF_3COOH over 7.5%CuI/active-carbon(LHSV: 0.4727 hr^{-1}, reaction temp.: 400 °C, I_2/CF_3COOH mole ratio: 1).

지된 염의 증가에 따른 CF_3I/CF_3H 비의 변화에서 뚜렷이 나타나고 있다. 즉 활성탄에 담지된 염이 7.5%에서 CF_3I/CF_3H 비가 최대임을 알 수 있었다.

3-7. 담지된 금속염 및 담체의 영향

Fig. 12와 Table 1은 반응 온도 400 °C, I_2/CF_3COOH의 주입 몰비가 1인 오븐 온도 165 °C 그리고 반응물인 CF_3COOH의 주입 속도 10.4 cc/hr(LHSV : 0.4727 hr^{-1})에서 실험하여 얻은 전화율과 CF_3I 및 CF_3H의 수율 그리고 CF_3I/CF_3H의 비를 나타내고 있다. 촉매를 사용하지 않은 경우는 전화율이 32.45%이고 CF_3I의 수율도 2.93%로 아주 낮았다. 특히 생성물 중 CF_3I/CF_3H는 0.21로 원하는 물질인 CF_3I보다는 원하지 않은 CF_3H가 많이 생성됨을 알 수 있었다. 촉매로 활성탄만을 사용한 경

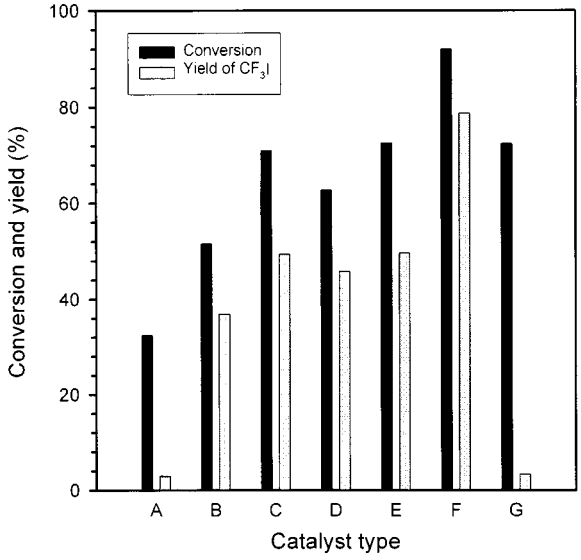

Fig. 12. Conversion and yield of CF_3I from iodination of CF_3COOH over various catalysts(LHSV: 0.4727 hr^{-1}, reaction temp.: 400 °C, I_2/CF_3COOH mole ratio: 1).
A: No Cat. B: AC, C: 7.5%KF/AC, D: K_2CO_3/AC, E: 7.5%KI/AC, F: 7.5CuI/AC, G: 7.5%CuI/Alumina

Table 1. Conversion of CF_3COOH, yield of CF_3I and CF_3H and ratio of CF_3I/CF_3H obtained from iodination of CF_3COOH on 7.5% CuI/active-carbon(cat. wt.: 10 g, LHSV : 0.4727 hr^{-1}, I_2/CF_3COOH mole ratio : 1)

Catalyst type	CF_3I yield (%)	CF_3H yield (%)	CF_3I/CF_3H ratio
No catalyst	2.9	13.7	0.2
Active-carbon	36.9	13.5	2.7
7.5%KI/active-carbon	49.4	20.8	2.4
7.5%KF/active-carbon	45.8	17.9	2.6
7.5%K_2CO_3/active-carbon	49.7	20.1	2.5
7.5%CuI/active-carbon	78.7	12.5	6.3
7.5%CuI/alumina	3.3	68.4	0.1

우는 전화율이 51.55%이고 CF_3I의 수율도 36.93%, 그리고 CF_3I/CF_3H의 비도 3정도로 높은 값으로 무촉매 반응보다는 월등히 좋은 결과를 얻었다. 특히 담체로 반응물의 분해능이 있는 γ-알루미나를 사용한 경우인 7.5% CuI/Alumina에서는 전화율은 72%로 높지만 CF_3I의 수율이 3%로 아주 낮았고 CF_3I/CF_3H의 비도 0.05로서 대부분의 생성물이 CF_3H임을 알 수 있었다. 이는 담체의 선정이 중요함을 나타내고 담체로써 활성탄이 적절함을 보이고 있다. 담체로 활성탄에 7.5%의 다양한 염(KF, K_2CO_3, KI)을 무게비로 7.5% 담지한 것으로 KF, K_2CO_3, KI 즉 칼륨계통의 염을 담지한 경우가 60-70%의 전화율을 나타냈고 CF_3I의 수율도 40-50% 얻은 것으로 순수한 활성탄보다는 우수한 결과를 얻었다. 이 경우의 CF_3I/CF_3H의 비는 2-3의 값으로써 순수한 활성탄보다는 전화율은 높지만 CF_3I/CF_3H의 비 값은 비슷한 값을 보인 것으로 담체인 활성탄이 생성물의 분포에 영향을 줌을 알 수 있다. 그런데 칼슘 계통 외로 CuI를 활성탄에 무게비 7.5%를 담지한 경우는 전화율이 92.0%이고 CF_3I의 수율이 78.7%로 지금까지 실험한 촉매 중 가장 우수한 성능을 보였다.

4. 결 론

담체에 염을 담지한 촉매상에서 CF_3COOH의 요오드화반응에 의한 CF_3I를 얻기 위해 최적의 반응 조건과 우수한 촉매의 선정 실험을 실시하였다.

최적의 반응 조건으로 접촉 시간이 길어지고 반응물인 I_2/CF_3COOH의 주입 몰비가 높아질수록 전화율과 CF_3I의 수율이 높았다. 특히 CF_3COOH에 비해 과량의 요오드가 주입되어야 전화율과 CF_3I의 수율이 증가할 뿐만 아니라 생성물인 CF_3I가 CF_3H에 비해 훨씬 많이 생성되었다. 또한 반응온도는 반응 물질의 열 분해가 잘 되는 400 °C정도에서 최대 CF_3I의 수율이 보였다. 이 반응온도와 과량의 요오드가 주입되는 I_2/CF_3COOH의 몰비가 1정도 그리고 LHSV 0.4727 hr^{-1}에서 7.5% CuI/active-carbon 촉매에 대해 80%정도의 CF_3I의 수율을 얻었고 반응 시간의 증가에 따라 CF_3I의 선택성 변화가 없는 안정한 촉매 성능을 보였다. 촉매는 담체로 알루미나보다는 세공성이 좋고 반응 중에 비활성화가 잘 되지 않는 활성탄이 우수하였고 담지된 염의 종류는 CuI가 우수하였으며 담지된 함량은 7.5%정도가 좋았다.

참고문헌

1. UNEP: "Montreal Protocol on Substance that Deplete the Ozone Layer," Final act(1987).
2. Goy, C. A., Lord, A. and Pritchard, H. O.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 1086 (1967).
3. Sceaux, M. T. and Wakselman, C.: U.S. Patent 4,794,200, Dec. 27 (1988).
4. Nomura, Shinko: Japan Kokai Tokkyo Koho 52-68,110(1977).
5. Haszeldine, R. N.: *J. Chem. Soc.*, 584(1951).
6. Chen, Q.-Y.: Report of Shanghai Institute of Organic Chemistry(1995).
7. Krespan, C. G. *J. of Organic Chemistry*, **23**, 2016(1951).
8. Nagasaki, N., Suzuki, N., Nakano, S. and Kunihiro. N.: U.S. Patent 5,892,136(1999).