

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0114595 (43) 공개일자 2011년10월19일
(51) Int. Cl. <i>C07C 17/23</i> (2006.01) <i>C07C 21/18</i> (2006.01) <i>C07C 21/22</i> (2006.01) <i>B01J 23/83</i> (2006.01)		(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캠파니 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아캣트 스트리트 1007
(21) 출원번호 10-2011-7017049		(72) 발명자 나파, 마리오, 조셉 미국 19711 델라웨어주 네워크 오크리지 코트 3 스웨어링겐, 에카테리나, 엔. 미국 19810 델라웨어주 월밍톤 마제스틱 드라이브 2638
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월21일 심사청구일자 없음		(74) 대리인 양영준, 양영환, 김영
(85) 번역문제출일자 2011년07월21일		
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/069000		
(87) 국제공개번호 WO 2010/075284 국제공개일자 2010년07월01일		
(30) 우선권주장 61/139,808 2008년12월22일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 다이하이드로플루오르화 올레핀을 제조하기 위한 탈염소수소화 방법

(57) 요약

클로로플루오로알켄을, 클로로플루오로알켄의 염소 치환체를 수소로 대체시키기에 충분한 온도에서 촉매의 존재 하에 수소와 접촉시켜, 불소-함유 올레핀을 생성하는 단계를 포함하며, 상기 촉매는 크롬, 니켈, 및 선택적으로 칼륨 및 세슘으로부터 선택되는 알칼리 금속을 포함하는 조성물인 불소-함유 올레핀의 제조 방법이 개시된다. 칼륨 및 세슘으로부터 선택되는 알칼리 금속, 니켈 및 구리를 포함하는 클로로플루오로알켄의 탈염소수소화를 위한 촉매 조성물, 및 그러한 촉매의 제조 방법이 또한 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1

불소-함유 올레핀의 제조 방법으로서,

화학식 $R_fCCl=CClR_f$ (여기서, 각각의 R_f 는 CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, $i-C_4F_9$ 및 $t-C_4F_9$ 로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 퍼플루오로알킬 기임)의 클로로플루오로알켄을, 클로로플루오로알켄의 염소 치환체를 수소로 대체시키기에 충분한 온도에서 촉매의 존재 하에 수소와 접촉시켜, 화학식 $E-$ 또는 $Z-R^1CH=CHR^2$ (여기서, 각각의 R^1 및 R^2 는 CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, $i-C_4F_9$ 및 $t-C_4F_9$ 로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 퍼플루오로알킬 기임)의 불소-함유 올레핀을 생성하는 단계를 포함하며,

상기 촉매는 크롬 및 니켈을 포함하는 조성물인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매는 약 10% 내지 약 90%의 크롬 및 약 90% 내지 약 10%의 니켈을 포함하는 조성물인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 촉매 조성물은 칼륨 및 세슘 및 루비듐으로부터 선택되는 알칼리 금속을 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 알칼리 금속은 1 내지 30 중량%인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매는 지지체 상에 있는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 지지체는 금속 플루오라이드, 알루미늄 또는 티타니아인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 금속 플루오라이드는 마그네슘 플루오라이드, 칼슘 플루오라이드, 스트론튬 플루오라이드 및 바륨 플루오라이드로부터 선택되는 방법.

청구항 8

불소-함유 알킨의 제조 방법으로서,

화학식 $R_fCCl=CClR_f$ (여기서, 각각의 R_f 는 CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, $i-C_4F_9$ 및 $t-C_4F_9$ 로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 퍼플루오로알킬 기임)의 클로로플루오로알켄을, 클로로플루오로알켄의 염소 치환체를 제거하기에 충분한 온도에서 촉매의 존재 하에 수소와 접촉시켜, 화학식 $R^1CH\equiv CHR^2$ (여기서, 각각의 R^1 및 R^2 는 CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, $i-C_4F_9$ 및 $t-C_4F_9$ 로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 퍼플루오로알킬 기임)의 불소-함유 알킨을 생성하는 단계를 포함하며,

상기 촉매는 구리 및 니켈을 포함하는 조성물인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 촉매 조성물은 칼륨, 세슘 및 루비듐으로부터 선택되는 알칼리 금속을 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 촉매 조성물은 크롬을 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 알칼리 금속은 1 내지 약 30 중량%로 존재하는 방법.

청구항 12

제8항에 있어서 상기 촉매는 지지체 상에 있는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 지지체는 금속 플루오라이드, 알루미늄 또는 티타니아인 방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 수소 대 클로로플루오로알켄의 비는 약 1:1 내지 약 5:1인 방법.

청구항 15

제8항에 있어서, 적어도 350℃의 온도에서 수행되는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원(들)과의 상호 참고(들)

[0002] 본 출원은 2008년 12월 22일자로 출원된 미국 가출원 제61/139,808호의 우선권의 이익을 주장한다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 플루오르화 올레핀의 합성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 플루오로카본 업계는 지난 수십년 동안 몬트리올 의정서(Montreal Protocol)의 결과로서 단계적으로 폐지되는 오존 파괴 클로로플루오로카본(CFC) 및 하이드로클로로플루오로카본(HCFC)의 대체 냉매를 찾기 위하여 연구해 왔다. 많은 적용예를 위한 해결책은 냉매, 용매, 소화제, 발포제 및 추진제로서의 사용을 위한 하이드로플루오로카본(HFC) 화합물의 상업화였다. 이 새로운 화합물, 예를 들어 현재 가장 널리 사용되고 있는 HFC 냉매인 HFC-134a 및 HFC-125는 0의 오존 파괴 지수를 가지며, 따라서 몬트리올 의정서의 결과로서 현재의 규제에 의한 단계적 폐지에 영향을 받지 않는다.

[0005] 오존 파괴 문제에 더하여, 지구 온난화가 다수의 이들 적용예에 있어 또 다른 환경적 문제이다. 따라서, 낮은 오존 파괴 표준뿐만 아니라 낮은 지구 온난화 지수 둘 모두를 충족하는 조성물에 대한 필요성이 있다. 소정의 하이드로플루오로올레핀이 두 가지 목표를 충족하는 것으로 여겨진다. 따라서, 염소를 포함하지 않고 또한 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 할로젠화 탄화수소 및 플루오로올레핀을 제공하는 제조 방법에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0006] 클로로플루오로알켄을, 클로로플루오로알켄의 염소 치환체를 수소로 대체시키기에 충분한 온도에서 촉매의 존재 하에 수소와 접촉시켜, 불소-함유 올레핀을 생성하는 단계를 포함하며, 상기 촉매는 크롬 및 니켈, 그리고 선택적으로 칼륨 및 세슘으로부터 선택되는 알칼리 금속을 포함하는 조성물인 불소-함유 올레핀의 제조 방법이 개시된다. 클로로플루오로알켄을, 클로로플루오로알켄의 염소 치환체를 제거하기에 충분한 온도에서 촉매의 존재 하에 기체상의 수소와 접촉시켜, 불소-함유 알킨을 생성하는 단계를 포함하며, 상기 촉매는 구리, 니켈, 선택적으로 크롬 및 선택적으로 알칼리 금속을 포함하는 조성물인 불소-함유 알킨의 제조 방법이 또한 개시된다. 칼륨 및 세슘으로부터 선택되는 알칼리 금속, 니켈 및 구리를 포함하는 클로로플루오로알켄의 탈염소수소화를 위한 촉매 조성물, 및 그러한 촉매의 제조 방법이 또한 개시된다.

[0007] 상기의 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적이며, 첨부된 특허청구범위에 한정된 바와 같이 본 발명을 제한하지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 클로로플루오로알케ンを, 클로로플루오로알케んの 염소 치환체를 수소로 대체시키기에 충분한 온도에서 촉매의 존재 하에 수소와 접촉시켜 불소-함유 올레핀을 생성하는 단계, 또는 클로로플루오로알케んの 염소 치환체를 제거하여 불소-함유 알킨을 생성하는 단계를 포함하는, 불소-함유 올레핀 및 불소-함유 알킨의 제조 방법이 개시된다. 칼륨 및 세슘으로부터 선택되는 알칼리 금속, 니켈, 및 구리를 포함하는 클로로플루오로알케んの 탈염소수소화를 위한 촉매 조성물, 및 그러한 촉매의 제조 방법이 또한 개시된다.
- [0009] 많은 태양 및 실시 형태가 전술되었으며, 이들은 단지 예시적이며 제한적이지 않다. 본 명세서를 읽은 후에, 숙련자는 다른 태양 및 실시 형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능성을 이해한다.
- [0010] 실시 형태들 중 임의의 하나 이상의 실시 형태의 다른 특징 및 이득이 하기의 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백해질 것이다.
- [0011] 이하에서 설명되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의하거나 또는 명확히 하기로 한다.
- [0012] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 클로로플루오로알케인이라는 용어는 화학식 $R_fCCl=CClR_f$ 의 화합물을 의미하며, 여기서 각각의 R_f 는 CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, $i-C_4F_9$ 및 $t-C_4F_9$ 로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 퍼플루오로알킬 기이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 언급된 클로로플루오로알케인은 E- 입체이성체, Z- 입체이성체, 또는 임의의 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있다.
- [0013] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 불소-함유 올레핀이라는 용어는 화학식 $E- 또는 Z-R^1CH=CHR^2$ 의 화합물을 의미하며, 여기서 각각의 R^1 및 R^2 는 CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, $i-C_4F_9$ 및 $t-C_4F_9$ 로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 퍼플루오로알킬 기이다.
- [0014] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 불소-함유 알킨이라는 용어는 화학식 $R^1CH\equiv CHR^2$ 의 화합물을 의미하며, 여기서 각각의 R^1 및 R^2 는 CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, $i-C_4F_9$ 및 $t-C_4F_9$ 로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 퍼플루오로알킬 기이다.
- [0015] 일 실시 형태에서, 클로로플루오로알케인은 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2,3-다이클로로-2-부텐 (CFC-1316mxx)이고, 불소-함유 올레핀은 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 (HFC-1336mzz)이다. 다른 실시 형태에서, 클로로플루오로알케인은 1,1,1,4,4,5,5,5-옥타플루오로-2,3-다이클로로-2-펜텐 (CFC-1418mxx)이고, 불소-함유 올레핀은 1,1,1,4,4,5,5,5-옥타플루오로-2-펜텐이다. 또 다른 실시 형태에서, 클로로플루오로알케인은 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-테트라데카플루오로-4,5-다이클로로-4-옥텐 (CFC-171-14mccxx)이고 불소-함유 올레핀은 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-테트라데카플루오로-4-옥텐 (HFC-173-14mcczz)이다. 일 실시 형태에서, 클로로플루오로알케인은 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2,3-다이클로로-2-부텐 (CFC-1316mxx)이고, 불소-함유 알킨은 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴이다.
- [0016] 구리, 니켈, 크롬, 팔라듐 및 루테튬을 포함하는 수소화 촉매는 당업계에 알려져 있다. 이들은 새터필드 (Satterfield)가 문헌[Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd edition (McGraw-Hill, New York, 1991)]의 87 내지 112 페이지에 전반적으로 설명한 바와 같은 침전법이나 함침법 중 어느 하나로 제조할 수 있다.
- [0017] 일 실시 형태에서, 구리, 니켈 및/또는 크롬을 포함하는 촉매 조성물이 사용된다. 적합한 성분에는 할라이드, 예를 들어, CuF , $CuCl$, $CuCl_2$, $CuClF$, NiF_2 , $NiCl_2$, $NiClF$, CrF_3 , $CrCl_3$, $CrCl_2F$ 및 $CrClF_2$; 산화물, 예를 들어, CuO , NiO , 및 Cr_2O_3 ; 및 옥시할라이드, 예를 들어, 구리 옥시플루오라이드 및 크롬 옥시플루오라이드가 포함된다. 옥시할라이드는 예를 들어, 금속 산화물의 할로겐화와 같은 통상적인 절차에 의해 생성될 수 있다. 불소-함유 알킨을 제조하는 방법의 일 실시 형태에서, 구리 및 니켈을 포함하는 촉매 조성물이 사용된다. 불소-함유 알킨을 제조하는 방법의 다른 실시 형태에서, 구리, 니켈 및 크롬을 포함하는 촉매 조성물이 사용된다. 불소-함유 올레핀을 생성하는 방법의 다른 실시 형태에서, 니켈 및 크롬을 포함하는 촉매 조성물이 사용된다.
- [0018] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 촉매는 기타 성분을 포함할 수 있으며, 그 중 일부는 촉매 조성물의 활성 및/또는 지속성(longevity)을 개선하는 것으로 여겨진다. 그러한 촉매는 칼륨, 세슘, 루비듐, 또는 그 조합의 화합

물에 의해 촉진되는 촉매를 포함한다. 임의의 특정 이론으로 구애되지 않고자 함이 없이, 알칼리 금속 촉진제(promoter)는 시간에 따른 촉매 활성 하락률을 감소시키는 것으로 여겨진다.

- [0019] 촉매는 지지되거나 비지지될 수 있다. 금속 플루오라이드, 알루미늄 및 티타니아와 같은 지지체가 유리하게 사용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 촉매 지지체는 마그네슘 플루오라이드, 칼슘 플루오라이드, 스트론튬 플루오라이드 및 바륨 플루오라이드를 포함하는, II 족의 금속의 플루오라이드이다. 일 실시 형태에서, 지지체는 칼슘 플루오라이드이다. 일 실시 형태에서, 촉매는 칼슘 플루오라이드 상의, 칼륨 염에 의해 촉진된, 구리, 니켈 및 크롬 산화물(각각의 상기 산화물은 바람직하게는 동몰량으로 존재함)로 본질적으로 이루어진다.
- [0020] 일 실시 형태에서, 촉매는 총 촉매 중량을 기준으로 약 1 내지 20 중량%의, K, Cs, 및 Rb로부터 선택되는 알칼리 금속으로 촉진된, 약 1.3 내지 2.7 몰 CaF_2 상의, 약 1.0 몰 CuO , 및 0.2 내지 1.0 몰 NiO , 약 1 내지 1.2 몰 Cr_2O_3 을 비례적으로 포함한다. 일 실시 형태에서, K가 촉진제인 경우, 그 양은 총 촉매의 약 2 내지 20 중량%이다. 다른 실시 형태에서, 알칼리 금속의 양은 약 5 내지 15 중량%이다. 임의의 특정 이론에 의해 구애됨이 없이, 불소-함유 알켄의 제조를 위한 촉매 조성물에 알칼리 금속 촉진제를 첨가하는 것은 알켄의 생성에 대한 선택률(selectivity)을 증가시키지만 동시에 출발 물질의 전체 변환율을 감소시키며, 특히, 더 높은 수준의 알칼리 금속에서 그러한 것으로 여겨진다.
- [0021] 일 실시 형태에서, 촉매는 수성 매질로부터, 구리, 니켈 및 크롬(및 선택적으로 알루미늄 및 아연)의 염을, 칼슘 플루오라이드와 함께 그리고 그 상에 공침전시킴; 침전물을 세척하고, 가열하고 건조시켜 제조될 수 있다. 알칼리 금속 카르보네이트가 침전 공정에 사용되어 상응하는 불용성 구리, 니켈 또는 크롬 카르보네이트를 초기에 생성하는 경우, 알칼리 금속 반대 이온은 카르보네이트가 침전된 후의 세척 단계에서 씻겨나갈 수 있다.
- [0022] 침전, 세척 및 건조 후에, 침전된 촉매를 하소시킨다. 촉매는 375℃ 내지 650℃의 온도에서 하소된다. 일부 실시 형태에서, 촉매는 2시간 내지 16시간 동안 하소된다. 다른 실시 형태에서, 촉매는 2시간 내지 8시간 동안 하소된다. 다른 실시 형태에서, 촉매는 2시간 내지 4시간 동안 하소된다.
- [0023] 알칼리 금속 촉진제가 요구되는 실시 형태에서는, 구리, 니켈 및 크롬을 각각의 산화물로 변환시키기 위한 하소 전에, 이때 알칼리 금속 화합물(예를 들어, KOH , KF , K_2CO_3 또는 CsCO_3 또는 Rb 염)이 건조된 침전물 상에 침착된다. 임의의 용해성 구리, 니켈, 및 크롬 화합물이 사용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 구리, 니켈 및 크롬 염은 클로라이드 또는 니트레이트이다. 다른 실시 형태에서, 염은 니트레이트이다. 일 실시 형태에서, KOH , KF , K_2CO_3 , CsCO_3 또는 Rb 염과 같은 촉진제가 공침전 전에 첨가될 수 있다. 일 실시 형태에서, 촉진제는 하나를 초과하는 알칼리 금속 화합물의 혼합물로부터 제공될 수 있다.
- [0024] 일 실시 형태에서, 촉매는 과립화되거나, 펠렛으로 압착되거나, 또는 다른 바람직한 형상으로 형상화된다. 촉매는 촉매를 원하는 형태로 과립화하거나 스크래핑(scraping)하는 동안 촉매의 물리적 무결성(integrity)을 보장하는 데 도움을 주기 위해서 결합제 및 윤활제와 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 첨가제에는 탄소 및 흑연이 포함된다. 결합제 및/또는 윤활제가 촉매에 첨가되는 경우, 이들은 일반적으로 촉매의 중량의 약 0.1 내지 5 중량%로 포함된다.
- [0025] 일 실시 형태에서, 촉매는 승온에서 수소, 공기, 또는 산소로 처리되어 사용 전에 활성화된다. 본 발명의 방법에서 일정 기간 동안 사용된 후, 촉매의 활성이 감소될 수 있다. 그러한 때에는, 유기 물질의 부재 하에 촉매를 승온에서 수소, 공기 또는 산소로 처리하여 재활성화시킬 수 있다.
- [0026] 일 실시 형태에서, 구리/니켈/칼륨 촉매에서 구리:니켈:칼륨 및 세습으로부터 선택된 알칼리 금속의 몰 비는 약 0.1 내지 약 0.9 구리, 약 0.1 내지 약 0.9 니켈, 및 약 0.01 내지 약 0.3 칼륨이다. 일 실시 형태에서, 구리/니켈/칼륨 촉매에서 구리:니켈:칼륨의 몰 비는 0.5:0.4:0.1이다. 다른 실시 형태에서, 몰 비는 0.45:0.45:0.1이다. 또 다른 실시 형태에서, 몰 비는 0.3:0.6:0.1이다. 또 다른 실시 형태에서, 몰 비는 0.3:0.5:0.2이다. 또 다른 실시 형태에서, 몰 비는 0.5:0.45:0.05이다. 일 실시 형태에서, 전체 촉매 재료 대 지지체 재료의 중량비는 약 1:2 내지 약 2:1일 수 있다.
- [0027] 크롬 및 니켈을 포함하는 촉매의 실시 형태에서, 크롬 대 니켈의 몰 비는 1:9 내지 9:1이다. 다른 실시 형태에서, 크롬 대 니켈의 몰 비는 1:3 내지 3:1이다. 또 다른 실시 형태에서, 크롬 대 니켈의 몰 비는 1:2 내지 2:1이다.
- [0028] 일 실시 형태에서, 이 방법을 위한 접촉 시간은 약 2 내지 약 120초이다.

- [0029] 일 실시 형태에서, 수소 대 클로로플루오로알켄의 비는 약 1:1 내지 약 7.5:1이다. 다른 실시 형태에서, 수소 대 클로로플루오로알켄의 비는 약 1:1 내지 약 5:1이다. 다른 실시 형태에서, 수소 대 클로로플루오로알켄의 비는 약 5:1 내지 약 20:1이다.
- [0030] 일 실시 형태에서, 불소-함유 올레핀 및 불소-함유 알킨의 제조 방법은 내산성 합금 재료로 구성된 반응 용기 (reaction vessel) 내에서 클로로플루오로알켄을 수소와 반응시키는 것을 포함한다. 그러한 내산성 합금 재료에는 스테인리스강, 고니켈 합금, 예를 들어 모넬(Monel), 하스텔로이(Hastelloy) 및 인코넬(Inconel)이 포함된다. 일 실시 형태에서, 이 반응은 증기상에서 일어나게 한다.
- [0031] 일 실시 형태에서, 이 방법이 실행되는 온도는 적합한 촉매를 사용하여 염소 치환체를 수소로 대체시키기에 충분한 온도일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 이 방법은 약 100℃ 내지 약 450℃의 온도에서 수행된다. 이러한 온도 범위 내에서, 상이한 촉매는 다소 상이한 온도를 필요로 할 것으로 예상된다. 니켈 및 구리를 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 불소-함유 알킨을 생성하는 방법의 일 실시 형태에서, 방법은 350℃ 이상의 온도에서 수행된다.
- [0032] 일부 실시 형태에서, 탈염소수소화 반응을 위한 압력은 중요하지 않다. 다른 실시 형태에서, 이 방법은 대기압이나 자생 압력(autogenous pressure)에서 수행된다. 이 반응에서 형성된 과잉 압력의 염화수소의 환기를 위한 수단들이 제공될 수 있으며, 이 수단은 부산물의 형성을 최소화하는 데 이점을 제공할 수 있다.
- [0033] 반응의 추가 생성물은 부분 탈염소수소화 중간체; 포화 수소화 화합물; 다양한 부분 염소화 중간체 또는 포화 화합물; 및 염화수소 (HCl)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 클로로플루오로알켄이 2,3-다이클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 (CFC-1316mxx, E- 및/또는 Z-이성체)인 경우, E- 및/또는 Z-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 (E- 및/또는 Z-HFC-1336mzz)에 더하여 형성되는 화합물에는, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄 (HFC-356mff), 펜타플루오로부탄 (HFC-1345, 상이한 이성체들), 2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄 (HFC-346mdf), E 및/또는 Z-2-클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 (E- 및/또는 Z-HCFC-1326mxz), 및 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 (HFB)이 포함될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 출발 클로로플루오로알켄이 2,3-다이클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐인 경우, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐이 주 생성물이 된다.
- [0034] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는다", "갖는"이라는 용어 또는 이들의 임의의 다른 변형은 배타적이지 않은 포함을 커버하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 기구는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 기구에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 또한, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참(또는 존재함)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음), A는 거짓(또는 존재하지 않음)이고 B는 참(또는 존재함), A 및 B 모두가 참(또는 존재함).
- [0035] 또한, 단수형("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 기술된 부재 및 성분을 기술하는 데 이용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 표현은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.
- [0036] 원소의 주기율표 내의 컬럼(column)에 대응하는 족(group) 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition(2000-2001)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기(New Notation)" 규정을 사용한다.
- [0037] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 기재되는 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료는 본 명세서에 후술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허, 및 다른 참고문헌은 특정 구절이 인용되지 않는 한 그 전체가 참고문헌으로 본 명세서에 도입된다. 상충되는 경우에는, 정의를 포함한 본 명세서가 좌우할 것이다. 또한 재료, 방법, 및 실시예는 단지 예시적인 것이며 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [0038] 실시예
- [0039] 본 명세서에 기술된 개념은 하기의 실시예에서 추가로 기술될 것이며, 이는 특허청구범위에 기술되는 본 발명의 범주를 한정하지 않는다.

[0040] 이들 실시예에서, 하기 약호 또는 부호가 사용될 수 있다:

[0041] CT = 접촉 시간(contact time)

[0042] t-1336 = E-1336mzz = E-CF₃CH=CHCF₃

[0043] c-1336 = Z-1336mzz = Z- CF₃CH=CHCF₃

[0044] 356mff = CF₃CH₂CH₂CF₃

[0045] 1345 = C₄H₃F₅

[0046] 346mdf = CF₃CHC1CH₂CF₃

[0047] 1326 = E- 및/또는 Z-CF₃CH=CC1CF₃

[0048] t-1326mxz = Z-1326mxz = Z-CF₃CH=CC1CF₃

[0049] c-1326mxz = E-1326 mxz = E-CF₃CH=CC1CF₃

[0050] 1316mxx = E/Z-CF₃CC1=CC1CF₃

[0051] t-1316mxx = E-1316mxx = E-CF₃CC1=CC1CF₃

[0052] c-1316mxx = Z-1316mxx = Z-CF₃CC1=CC1CF₃

[0053] 1418mxx = E/Z-CF₃CC1=CC1CF₂CF₃

[0054] 1438mzz = E/Z-CF₃CH=CHCF₂CF₃

[0055] 171-14mccxx = E/Z - CF₃CF₂CF₂CC1=CC1CF₂CF₂CF₃

[0056] 173-14mcczz = E/Z - CF₃CF₂CF₂CH=CHCF₂CF₂CF₃

[0057] t-172-14 = E-CF₃CF₂CF₂CC1=CHCF₂CF₂CF₃

[0058] c-172-14 = Z- CF₃CF₂CF₂CC1=CHCF₂CF₂CF₃

[0059] HFB = CF₃C≡CCF₃

[0060] 실시예 1

[0061] 실시예 1은 구리, 니켈 및 칼륨을 포함하는 촉매의 제조 방법을 설명한다.

[0062] 375 mL의 물에 용해된 172.5 g (0.72 몰)의 Cu(NO₃)₂·4H₂O의 용액, 및 375 mL H₂O에 용해된 218.25 g (0.625 몰)의 Ni(NO₃)₂·6H₂O의 용액을 함께 혼합한 다음 3 L H₂O에 용해된 261 g (3.3 몰)의 NH₄HCO₃에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 1시간 동안 교반하고 하룻밤 그대로 두었다가 (종이 필터로) 여과하였다. 고형물을 2 L의 물이 담긴 비이커 안에 넣고, 교반하고 다시 여과하였다. 혼합된 카르보네이트를 진공에서 24시간 동안 90℃에서 건조하였다. 그 다음, 파쇄하였다. 그리하여 219 g의 CuCO₃ /NiCO₃를 얻었다. 130 mL의 물에 용해된 22 g의 K₂CO₃의 용액을 제조하였다. 이러한 용액을 CuCO₃ /NiCO₃의 혼합물에 부었다. 생성된 혼합물을 가끔 교반하면서 90℃ 오븐에서 건조하였다. 그 다음, 샘플을 400℃에서 2시간 동안 하소시켰다. 유도결합 플라즈마 질량분석법(inductively coupled plasma mass spectrometry)은 11.2% K, 27.2% Ni 및 34.7% Cu의 함량을 나타내었다.

[0063] 실시예 2

[0064] 실시예 2는 칼슘 플루오라이드 상에 구리, 니켈, 크롬 및 칼륨을 포함하는 촉매의 제조 방법을 설명한다.

[0065] 수성 칼슘 니트레이트 (2.7 몰)를 수성 칼륨 플루오라이드 (5.4 몰)와 혼합하고, 가열하고, 100℃에서 잠시 교

반하여 CaF_2 의 슬러리를 형성하였다. 이러한 슬러리에 구리 니트레이트 (1 몰), 니켈 니트레이트 (1 몰) 및 크롬 니트레이트 (1 몰)를 고체로서 첨가하였다. 슬러리를 70 내지 80℃에서, CaF_2 이외의 염이 용해될 때까지 교반하였다. 그 다음, 수성 수산화칼륨으로서 0.1 몰의 KOH를 1시간에 걸쳐 첨가하고 혼합물을 잠시 끓였다. 슬러리를 40 내지 50℃로 냉각하고 여과하였다. 고형물을 철저히 세척하여 칼륨 함량을 불검출 수준까지 감소시켰다. 건조 후에, 9 중량% 칼륨을 포함하는 촉매를 제공하기에 충분한 양으로 수산화칼륨을 용액으로서 첨가하였다. 다시 건조 후에, 촉매를 600℃에서 8 내지 16시간 동안 하소시킨 다음, 과립화하고 1 내지 2 mm 입자로 스크리닝하였다. 촉매를 1 내지 5 중량% "스테로텍스(Sterotex)" 분말형 윤활제 (스토클리-반 캠프 (Stokely-Van Camp)의 계열사인, 미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 캐피탈 시티 프로덕츠 컴퍼니(Capital City Products Co.)의 식용 수소화 식물유에 대한 등록상표)와 혼합하여 스톡스 정제기(Stokes tablet machine)로부터 3.2 mm \times 3.2 mm (1/8" \times 1/8") 원통형 펠렛을 얻었다.

[0066] 실시예 3

[0067] 실시예 3은 칼슘 플루오라이드 상에 구리, 니켈 및 칼륨을 포함하는 촉매의 제조 방법을 설명한다.

[0068] 500 mL의 H_2O 중의 94의 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 용액을 500 mL의 H_2O 중의 118 g의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 용액에 첨가하여 슬러리를 형성하였다. 이러한 슬러리에, 1 L의 물 중에, 116.5 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 및 145.5 g의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 용액을 첨가하였다. 생성된 슬러리를 교반한 후에, 1 L의 물에 용해된 176 g의 NH_4HCO_3 의 용액을 첨가하였다. 교반한 후에, 생성된 필터 케이크(filter cake)를 5 L의 물로 세척한 다음 120℃에서 건조하였다. 건조된 물질을 20 메시로 과쇄하여, 130.9 g의 분말을 얻었다. 13.2 g의 K_2CO_3 를 75 mL의 물에 용해시키고 교반하면서 분말에 첨가하였다. 그 다음, 비이커를 건조 오븐에 넣었다. 촉매를 건조될 때까지 30 내지 45분마다 교반하였다. 그 다음, 분말을 400℃에서 2시간 동안 하소시켰다. 분말을 압착하고 펠렛화하였다.

[0069] 실시예 4

[0070] 실시예 4는 구리, 니켈 및 세슘을 포함하는 촉매의 제조 방법을 나타낸다.

[0071] 172.5 g (0.72 몰)의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 375 mL의 물에 용해시키고, 218.25 (0.625 몰)의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 375 mL H_2O 에 용해시켰다. 이러한 두 용액을 함께 혼합하고 3 L H_2O 에 용해된 261 g (3.3 몰)의 NH_4HCO_3 의 용액에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 1시간 동안 교반하고 하룻밤 그대로 두었다가 (종이 필터로) 여과하였다. 고형물을 2 L의 물이 담긴 비이커 안에 넣고, 교반하고 다시 여과하였다. 고형물을 진공에서 24시간 동안 90℃에서 건조한 다음 과쇄하였다. 그리하여 약 220 g의 CuCO_3 / NiCO_3 를 얻었다.

[0072] 40 g의 Cs_2CO_3 를 125 mL의 물에 용해시켰다. 이 용액을 220 g의 CuCO_3 / NiCO_3 에 넣고 교반하였다. 젖은 혼합물을 오븐에 넣고 가끔 교반하면서 건조하였다. 생성된 고형물을 과쇄하고 400℃에서 하소시켰다.

[0073] 실시예 5

[0074] 실시예 5는 K/Ni/Cu를 사용하여 CFC-1316mxx를 HFC-1336mzz로 변환시키는 것을 나타낸다.

[0075] 과쇄하여 12/20 메시로 체질한, 6 cc (9.51 g)의 실시예 1의 K/Ni/Cu 촉매로 인코넬 튜브 (1.59 cm (5/8 인치) OD)를 충전하였다. 촉매를 수소 (최대 20 sccm, $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3$)로 4.0시간 동안 260℃에서, 그 다음 16.5시간 동안 350℃에서 처리하였다. 온도를 325℃로 낮춘 다음, 수소를 8.8 sccm ($3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$)로 낮추었다. 89℃로 설정된 증발기를 통해 CFC-1316mxx를 0.44 mL/시간으로 공급하여, 약 29초의 총 접촉 시간을 제공하였다. 24시간 작동 후에, CFC-1316mxx의 변환율은 약 41%였고, Z-2,3-다이하이드로헥사플루오로-2-부텐에 대한 선택율은 75%였다. 주요 공생성물은 헥사플루오로-2-부틴이었고, 이것은 재활용하여 원하는 생성물로 변환시킬 수 있다. 부틴을 포함하여, 선택율은 Z-2,3-다이하이드로헥사플루오로-2-부텐에 대해 약 90%였다.

[0076] 이러한 상태를 202시간의 실행 동안 유지하였고, 그 후에 변환율이 약 19%로 떨어졌다. 이 시점에 표 1에 표시된 바와 같이, 300℃에서 공기로 촉매를 재생하였다.

표 1

분	공기 (sccm)	N2 (sccm)
15	0	50
15	2.5	45
15	5	45
15	10	40
15	20	30
15	30	20
15	40	10
15	40	5
60	40	0

[0077]

[0078]

앞서 설명한 바와 같이 촉매를 수소로 처리한 다음, 온도를 325℃로 설정하였다. 그 다음, 수소 유량을 8.8 sccm ($3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$)로 조정하였다. 2.4 sccm ($4.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3$)의 N₂의 스위프(sweep)를 사용하여 89℃로 설정된 증발기를 통해 CFC-1316mxx를 0.44 mL/시간으로 공급하였다. 23시간 작동 후에, CFC-1316mxx의 변환율은 약 35%였고, Z-2,3-다이하이드로헥사플루오로-2-부텐에 대한 선택률은 75%였으며 전체 선택률 (부틴 포함)은 88%였다. 이러한 촉매를 2회의 재생을 포함하여 378시간 동안 실행시켰다. 이러한 실행 동안, 부틴 형성률은 명백히 촉매 활성의 하락률의 표시인, 시간당 $2.9 \times 10^{-4}\%$ 의 증가를 나타내었다.

[0079]

실시예 6

[0080]

실시예 6은 K/Ni/Cu를 사용하여 CFC-1316mxx를 HFC-1336mzz로 변환시키는 것을 나타낸다.

[0081]

과쇄하여 12/20 메시로 체질한, 실시예 1로부터의 8 cc (12.95 g)의 K/Ni/Cu An의 촉매로 인코넬 튜브 (1.59 cm (5/8 인치) OD)를 충전하였다. 촉매를 수소 (최대 20 sccm, $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3$)로 4.0시간 동안 260℃에서, 그 다음 16.5시간 동안 350℃에서 처리하였다. 그 다음, 온도를 325℃로 낮춘 다음, 수소 유량을 8.8 sccm ($3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$)로 낮추었다. 89℃로 설정된 증발기를 통해 CFC-1316mxx를 0.19 mL/시간으로 공급하여, 약 60초의 총 접촉 시간을 제공하였다. 24시간 작동 후에, CFC-1316mxx의 변환율은 약 27%였고, Z-2,3-다이하이드로헥사플루오로-2-부텐에 대한 선택률은 72%였다. 이러한 상태 하에서는 매우 적은 헥사플루오로-2-부틴이 형성되었다. 공기 재생 없이 이러한 상태에서 266시간의 작동 후에, CFC-1316mxx의 변환율은 13%였고, Z-2,3-다이하이드로헥사플루오로-2-부텐에 대한 선택률은 82%였다. 이러한 실행 동안, 부틴 형성률은 촉매 활성의 하락률의 표시인 것으로 보이는, 시간당 $8.0 \times 10^{-6}\%$ 증가를 나타내었다.

[0082]

실시예 7

[0083]

본 실시예는 Cs/Ni/Cu를 사용하여 CFC-1316mxx를 HFC-1336mzz로 변환시키는 것을 나타낸다.

[0084]

12/20으로 과립화한 11cc의 실시예 4의 촉매로 하스텔로이 튜브 (1.59 cm OD \times 1.46 cm ID \times 25.4 cm L (.625" OD \times .576 ID \times 10"L))를 충전하였다. 반응기의 패킹된 부분을 반응기의 바깥에 클램핑된 12.7 cm \times 2.5 cm (5.0" \times 1") 세라믹 밴드 가열기로 가열하였다. 반응기 벽 및 가열기 사이에 위치한 열전쌍으로 반응기 온도를 측정하였다. 질소의 20 sccm ($3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 유동 하에서 30분 동안 26℃로 반응기를 가열하여 반응기 내의 촉매를 활성화시켰다. 그 다음, 질소의 유동을 점진적으로 (3시간 이내에) 감소시키면서, 수소의 유동을 20sccm ($3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)로 증가시켰다. 수소 유동을 20sccm ($3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)에서 유지하고, 반응기를 350℃로 가열하였다. 이러한 상태를 하룻밤 (약 16시간) 유지하였다. 그 다음, 시험 직전에 반응기를 250℃로 냉각하였다.

[0085]

1316mxx의 탈염소수소화를 275 내지 325℃ 범위의 온도에서, 30초의 접촉시간 및 7:1의 수소 대 1316mxx의 비를 사용하여 조사하였다. 반응의 생성물을 GCMS로 분석하여 표 2에 열거한 몰 농도를 얻었다.

표 2

H2/131 6의 비	접촉 시간 (초)	온도 (°C)	헥사플루 오로 부틴	t- 133 6	c- 1336	t- 1326 mxz	t- 1316 mxx	c- 1316 mxx
7:1	30	275	15.9	0.24	19.2	6.0	31.7 5	25.5
7:1	30	325	38.8	0.94	25.7	5.41	14.5	13.7

[0086]

[0087]

실시예 8 K/Cu/Ni/CaF₂

[0088]

Ca(NO₃)₂·4H₂O ((134.5 g, 0.57 몰), 757 mL의 H₂O에 용해됨)의 용액 및 KF·2H₂O ((108.1 g, 1.15 몰), 757 mL의 H₂O에 용해됨)의 용액을, 1419 mL의 물이 담긴 반응 용기에 동시에 첨가하여 슬러리를 형성하였다. 30분 교반한 후에, 1000 mL의 물 중의 Ni(NO₃)₂·6H₂O (154.9 g, 0.53 몰) 및 Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (121.7 g, 0.52 몰)의 용액, 및 1419 mL의 물 중의 K₂CO₃ (200 g, 1.45 몰)의 용액을 슬러리에 동시에 첨가하였다.

[0089]

슬러리를 여과하고 5 L의 물로 2회 세척하였다. 그 다음, 필터 케이크를 오븐에서 건조하였다. 그 다음, 건조된 케이크를 2시간 동안 375°C에서 하소시켜서 119 g의 촉매를 얻었다. 흑연 (M-970) (5 g)을 촉매에 첨가하고 이것을 650°C에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0090]

KF (9.7 g)를 30 mL의 물에 용해시켰다. 이러한 용액을 상기에서 제조된 65 g의 촉매와 혼합하였다. 이 혼합물을 오븐에 넣고 가끔 교반하면서 건조하였다.

[0091]

그 다음, 촉매를 석영 보트(quartz boat)에서 환원시켰다. 촉매를 석영 튜브에 넣은 다음, 모두 실온에서, 500 sccm N₂로 30분 동안, 이어서 100 sccm의 He로 30분 동안 퍼징하였다. 그 다음, 분당 5°C의 속도로 촉매를 260°C까지 가열하였다. 260°C에서, 10분마다 10%의 증분으로 He:H₂ 비를 100:0으로부터 0:100으로 변화시켰다. 그 다음, 샘플을 분당 5°C의 속도로 400°C까지 가열하고, 이러한 상태를 4시간 동안 유지하였다. 유동하는 H₂ 중에서 냉각한 후에, 샘플을 500 sccm N₂로 퍼징하고, 30°C 미만의 온도를 유지하면서 O₂의 유량을 1%로부터 5%로 증가시켜, N₂/O₂에서 패시베이팅(passivating)하였다.

[0092]

촉매에 대한 수소화 테이터를 표 3에 요약한다.

[0093]

실시예 9 Cr/Ni/Cu/CaF₂

[0094]

Ca(NO₃)₂·4H₂O ((250 g, 1.06 몰), 757 mL의 H₂O에 용해됨)의 용액 및 KF·2H₂O ((122.5 g, 2.11 몰), 757 mL의 H₂O에 용해됨)의 용액을 1419 mL의 물이 담긴 반응 용기에 동시에 첨가하여 슬러리를 만들었다. 30분 교반한 후에, 1000 mL의 물 중의 Cr(NO₃)₃·9H₂O (362g (0.905 몰), Ni(NO₃)₂·6H₂O (154.9 g, 0.53 몰) 및 Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (121.7g, 0.52 몰)의 용액, 및 1419 mL의 물중 K₂CO₃ (453.6 g, 3.29 몰)의 용액을 슬러리에 동시에 첨가하였다.

[0095]

슬러리를 여과하고 5 L의 물로 2회 세척하였다. 필터 케이크를 오븐에서 건조하고, 케이크를 2시간 동안 375°C에서 하소시켰다. 283 g의 촉매를 얻었다. 흑연 (M-970) (11.3g)을 촉매에 첨가하고 이것을 다시 650°C에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0096]

그 다음, 촉매를 석영 보트에서 환원시켰다. 촉매를 석영 튜브에 넣은 다음, 모두 실온에서, 500 sccm N₂로 30분 동안, 이어서 100 sccm의 He로 30분 동안 퍼징하였다. 그 다음, 샘플을 분당 5°C의 증가 속도로 260°C까지 가열하였다. 260°C에서 He:H₂ 비를 10분마다 10%의 증분으로 100:0으로부터 0:100으로 변화시켰다. 그 다음, 샘플을 분당 5°C의 속도로 400°C까지 가열하고, 수소 하에서 이러한 상태를 4시간 동안 유지하였다. 유동하는 H₂ 중에서 냉각한 후에, 샘플을 500 sccm N₂로 퍼징하고, 30°C 미만의 온도를 유지하면서 O₂의 백분율을 1%로부터 5%로 천천히 증가시켜, N₂/O₂에서 패시베이팅하였다.

- [0097] 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.
- [0098] 실시예 10 K/Cu/Ni/Cr
- [0099] 1000 mL의 물 중의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362g (0.905 몰), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (154.9 g, 0.53 몰) 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (121.7g, 0.52 몰)의 용액, 및 1419 mL의 물 중의 K_2CO_3 (453.6 g, 3.29 몰)의 용액을 700 mL의 물이 담긴 반응 용기에 첨가하였다. 슬러리를 여과하고, 5 L의 물로 2회 세척하였다. 그 다음, 필터 케이크를 오븐에서 건조한 후, 2시간 동안 650℃에서 하소시켜 249 g의 촉매를 얻었다. 흑연 (M-970) (10 g)을 촉매에 첨가하고 이것을 다시 650℃에서 2시간 동안 하소시켰다.
- [0100] 그 다음, 촉매를 석영 보트에서 환원시켰다. 촉매를 석영 튜브에 첨가한 다음, 샘플을, 모두 실온에서, 500 sccm N_2 로 30분 동안, 이어서 100 sccm의 He 로 30분 동안 퍼징하였다. 그 다음, 샘플을 분당 5℃로 260℃까지 가열하였다. 260℃에서, $\text{He}:\text{H}_2$ 비를 10분마다 10%의 증분으로 100:0으로부터 0:100으로 변화시켰다. 그 다음, 샘플을 분당 5℃로 400℃까지 가열하고, 수소 하에서 이러한 상태를 4시간 동안 유지하였다. 유동하는 H_2 하에서 냉각한 후에, 샘플을 500 sccm N_2 로 퍼징하고, 30℃ 미만의 온도를 유지하면서, O_2 의 백분율을 1%로부터 5%로 천천히 증가시켜, N_2/O_2 에서 패시베이팅하였다.
- [0101] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.
- [0102] 실시예 11 K/Cu/Ni/CaF₂
- [0103] 이러한 촉매는 존슨 매티 코퍼레이션(Johnson Matthey Corp)으로부터 입수하였고, 칼슘 플루오라이드 지지체 상에 약 10% K 및 약 1:1 비의 Cu/Ni를 함유하였다.
- [0104] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.
- [0105] 실시예 12 K/Cr/Ni/Cu/CaF₂
- [0106] 이러한 촉매는 바스프 코퍼레이션(BASF Corp.)으로부터 입수하였고, 칼슘 플루오라이드 지지체 상에 10% K 및 약 1:1:2 비의 Cu/Ni/Cr를 함유하였다.
- [0107] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.
- [0108] 실시예 13 K/Ni/Cr/CaF₂
- [0109] 757 mL의 H_2O 에 용해된 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (250 g, 1.06 몰)의 용액 및 757 mL의 H_2O 에 용해된 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (122.5 g, 2.11 몰)의 용액을, 1419 mL의 물이 담긴 반응 용기에 동시에 첨가하였다. 30분 교반한 후에, 1000 mL의 물 중의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362g, 0.905 몰) 및 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (309.8 g, 1.06 몰)의 용액, 및 1419 mL의 물 중의 K_2CO_3 (453.6 g, 3.29 몰)의 용액을 슬러리에 동시에 첨가하였다.
- [0110] 슬러리를 여과하고 5 L의 물로 2회 세척하였다. 필터 케이크를 오븐에서 건조한 후, 2시간 동안 375℃에서 하소시켰다. 252 g의 촉매를 얻었다. 흑연 (M-970) (10 g)을 촉매에 첨가하고 이것을 다시 1000℃에서 2시간 동안 하소시켰다.
- [0111] 그 다음, 촉매를 석영 보트에서 환원시켰다. 촉매를 석영 튜브에 넣은 다음, 모두 실온에서, 500 sccm N_2 로 30분 동안, 이어서 100 sccm의 He 로 30분 동안 퍼징하였다. 샘플을 분당 5℃로 260℃까지 가열하였다. 260℃에서, $\text{He}:\text{H}_2$ 비를 10분마다 10%의 증분으로 100:0으로부터 0:100으로 변화시켰다. 그 다음, 샘플을 분당 5℃로 400℃까지 가열하고, 이러한 상태를 4시간 동안 유지하였다. 유동하는 H_2 중에서 냉각한 후에, 샘플을 500 sccm N_2 로 퍼징하고, 30℃ 미만의 온도를 유지하면서 O_2 를 1%로부터 5%로 천천히 증가시켜, N_2/O_2 에서 패시베이팅하였다.
- [0112] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.
- [0113] 실시예 14 K/Ni/Cr

- [0114] 1500 mL의 물 중의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362 g (0.905 몰) 및 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (309 g, 1.06 몰)의 용액, 및 1419 mL의 물 중의 K_2CO_3 (453.6 g, 3.29 몰)의 용액을, 700 mL의 물이 담긴 반응 용기에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 여과하고 5 L의 물로 2회 세척하였다. 그 다음, 필터 케이크를 오븐에서 건조하고, 2시간 동안 375℃에서 하소시켰다. 170g의 촉매를 얻었다. 흑연 (M-970) (6.83 g)을 촉매에 첨가하고 이것을 다시 650℃에서 2시간 동안 하소시켰다.
- [0115] 그 다음, 촉매를 석영 보트에서 환원시켰다. 촉매를 석영 튜브에 넣었다. 샘플을, 모두 실온에서, 500 sccm N_2 로 30분 동안, 이어서 100 sccm의 He 로 30분 동안 퍼징하였다. 샘플을 분당 5℃의 속도로 260℃까지 가열하였다. 260℃에서, $\text{He}:\text{H}_2$ 비를 10분마다 10%의 증분으로 100:0으로부터 0:100으로 변화시켰다. 그 다음, 샘플을 분당 5℃의 속도로 400℃까지 가열하고, 이러한 온도 및 수소 하에서 4시간 동안 유지하였다. 유동하는 H_2 중에서 냉각한 후에, 샘플을 500 sccm N_2 로 퍼징하고, 30℃ 미만의 온도를 유지하면서, O_2 수준을 1%로부터 5%로 천천히 증가시켜, N_2/O_2 에서 패시베이팅하였다.
- [0116] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.
- [0117] 실시예 15 Cu/Ni/CaF₂
- [0118] 이러한 촉매는 존슨 매티 코포레이션으로부터 입수하였고, 칼슘 플루오라이드 지지체 상에 약 1:1 비의 Cu/Ni를 함유하였다.
- [0119] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.
- [0120] 실시예 16 Cs/Cu/Ni/CaF₂
- [0121] 이러한 촉매는 존슨 매티 코포레이션으로부터 입수하였고, 칼슘 플루오라이드 지지체 상에 약 10% Cs, 및 약 1:1 비의 Cu/Ni를 함유하였다.
- [0122] 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.
- [0123] 실시예 17 K/Ni/Cu
- [0124] 1000 mL의 물 중의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (232 g, 0.79 몰) 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (182.5g, 0.79 몰)의 용액, 및 2000 mL의 물 중의 K_2CO_3 (300 g, 2.175 몰)의 용액을, 1000 mL의 물이 담긴 반응 용기에 동시에 첨가하였다.
- [0125] 생성된 슬러리를 여과하고 5 L의 물로 2회 세척하였다. 그 다음, 필터 케이크를 오븐에서 건조한 다음, 2시간 동안 375℃에서 하소시켰다. 124 g의 촉매를 얻었다. 흑연(M-970) (5 g)을 촉매에 첨가하고 이것을 다시 650℃에서 2시간 동안 하소시켰다.
- [0126] KF (11 g)를 30 mL의 물에 용해시키고 교반하면서 상기에서 제조된 75 g의 촉매에 첨가하였다. 이 혼합물을 오븐에 넣고 가끔 교반하면서 100℃에서 건조하였다.
- [0127] 그 다음, 촉매를 석영 보트에서 환원시켰다. 촉매를 석영 튜브에 넣고, 모두 실온에서, 500 sccm N_2 로 30분 동안, 이어서 100 sccm의 He 로 30분 동안 퍼징하였다. 그 다음, 샘플을 분당 5℃의 속도로 260℃까지 가열하였다. 260℃에서, $\text{He}:\text{H}_2$ 비를 10분마다 10%의 증분으로 100:0으로부터 0:100으로 변화시켰다. 그 다음, 샘플을 분당 5℃의 속도로 400℃까지 가열하고, 이러한 온도에서 수소 하에 4시간 동안 유지하였다. 유동하는 H_2 중에서 냉각한 후에, 샘플을 500 sccm N_2 로 퍼징하고, 30℃ 미만의 온도를 유지하면서, O_2 수준을 1%로부터 5%로 천천히 증가시켜, N_2/O_2 에서 패시베이팅하였다.
- [0128] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.
- [0129] 실시예 18 Cr/Ni
- [0130] 시판 크롬-니켈 촉매의 샘플을 에이오에이 막삼-치르치크(AOA Maxam-Chirchiq)로부터 입수하였다.
- [0131] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 4에 요약한다.

- [0132] 실시예 19 K/Cr/Ni
- [0133] 6.5 g의 KF를 25 mL의 물에 용해시키고, 에이오에이 막삼-치르치크로부터 입수한 42 g의 시판 크롬-니켈 촉매 (실시예 18 참조)에 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 가끔 교반하면서 100℃에서 하룻밤 건조하였다. 그 다음 촉매를 환원시켰다.
- [0134] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 4에 요약한다.
- [0135] 실시예 20 K/Cr/Ni
- [0136] 실시예 19의 절차에 따라, 50 g의 크롬 니켈 촉매를 15 g의 KF로 함침시키고 환원시켰다.
- [0137] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 4에 요약한다.
- [0138] 실시예 21. K/Cr/Ni
- [0139] 실시예 19의 절차에 따라, 50g의 크롬 니켈 촉매를 3.75 g의 KF로 함침시키고 환원시켰다.
- [0140] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 4에 요약한다.
- [0141] 실시예 22 Cu/Ni/Cr/CaF₂
- [0142] $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ((317.7 g, 1.347 몰), 757 mL의 H_2O 에 용해됨)의 용액, 및 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ((155.6 g, 2.7 몰), 757 mL의 H_2O 에 용해됨)의 용액을 1419 mL의 물이 담긴 반응 용기에 동시에 첨가하였다. 30분 교반한 후에, 1500 mL의 물 중의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362 g (0.905 몰), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (309.8 g, 1.06 몰) 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (182.5g, 0.79 몰)의 용액, 및 1419 mL의 물 중의 K_2CO_3 (508 g, 4 몰)의 용액을 반응 슬러리에 동시에 첨가하였다.
- [0143] 슬러리를 여과하고 5 L의 물로 2회 세척하였다. 필터 케이크를 오븐에서 건조한 다음, 케이크를 2시간 동안 375℃에서 하소시켰다. 390 g의 촉매를 얻었다. 흑연 (M-970) (15.6 g)을 촉매에 첨가하고 이것을 650℃에서 2시간 동안 하소시켰다.
- [0144] 그 다음, 촉매를 석영 보트에서 환원시켰다. 촉매를 석영 튜브에 넣고, 모두 실온에서, 500 sccm N_2 로 30분 동안 퍼징하고, 이어서 100 sccm의 He로 30분 동안 퍼징하였다. 그 다음, 샘플을 분당 5℃의 속도로 260℃까지 가열하였다. 260℃에서, $\text{He}:\text{H}_2$ 비를 10분마다 10%의 증분으로 100:0으로부터 0:100으로 변화시켰다. 그 다음, 샘플을 분당 5℃의 속도로 400℃까지 가열하고, 이러한 온도에서 수소 하에 4시간 동안 유지하였다. 유동하는 H_2 중에서 냉각한 후에, 샘플을 500 sccm N_2 로 퍼징하고, 30℃ 미만의 온도를 유지하면서 O_2 수준을 1%로부터 5%로 천천히 증가시켜, N_2/O_2 에서 패시베이션하였다.
- [0145] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.
- [0146] 실시예 23 K/Cu/Ni/Cr/CaF₂
- [0147] 실시예 22에서 제조된 100 g의 촉매를 환원 전에 12 g의 KF로 함침시킨 다음, 실시예 22에 기재된 바와 같이 환원시켰다.
- [0148] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.
- [0149] 실시예 24 Cu/Ni/Cr
- [0150] 1500 mL의 물 중의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362g, 0.905 몰), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (309 g, 1.06 몰) 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (21.7, 0.52 몰)의 용액, 및 1419 mL의 물 중의 K_2CO_3 (508 g, 4 몰)의 용액을, 1419 mL의 물이 담긴 반응 용기에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 여과하고 5 L의 물로 2회 세척하였다. 필터 케이크를 오븐에서 건조한 다음 이것을 2시간 동안 375℃에서 하소시켰다. 294 g의 촉매를 얻었다. 흑연 (M-970) (11.76)을 촉매에 첨가하고 이것을 다시 650℃에서 2시간 동안 하소시켰다.
- [0151] 그 다음, 촉매를 석영 보트에서 환원시켰다. 촉매를 석영 튜브에 넣고, 모두 실온에서, 500 sccm N_2 로 30분 동안 퍼징하고, 이어서 100 sccm의 He로 30분 동안 퍼징하였다. 그 다음, 샘플을 분당 5℃의 속도로 260℃까지

가열하였다. 260℃에서, He:H₂ 비를 10분마다 10%의 증분으로 100:0으로부터 0:100으로 변화시켰다. 그 다음, 샘플을 분당 5℃의 속도로 400℃까지 가열하고, 이러한 온도에서 수소 하에 4시간 동안 유지하였다. 유동하는 H₂ 중에서 냉각한 후에, 샘플을 500 sccm N₂로 퍼징하고, 30℃ 미만의 온도를 유지하면서 O₂ 수준을 1%로부터 5%로 천천히 증가시켜, N₂/O₂에서 패시베이팅하였다.

[0152] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.

[0153] 실시예 25 K/Ni/Cu

[0154] 이러한 촉매는 존슨 매트 코포레이션으로부터 입수하였고, 약 5% K 및 약 1:1 비의 Cu/Ni를 함유하였다.

[0155] 이러한 촉매에 대한 수소화 데이터를 표 3에 요약한다.

[0156] CFC-1316mxx의 헥사플루오로부틴으로의 변환

[0157] 파쇄하여 12/20 메시로 체질한 4 cc의 촉매로 인코넬 튜브 (1.59 cm (5/8 인치) OD)를 충전하였다. 모든 촉매를 활성화시키는 데 하기 일반 절차를 사용하였다. 촉매 베드(catalyst bed)의 온도를 260℃로 증가시키고 질소 (20 sccm, $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{초}$)로 30분 동안 퍼징하였다. 그 다음, 질소의 유동을 10 sccm ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{초}$)로 감소시키고 15분 동안 H₂를 10 sccm ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{초}$)로 공급하였다. 그 다음, 질소의 유동을 8 sccm ($1.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{초}$)로 낮추고 15분 동안 H₂의 유동을 12 sccm ($2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{초}$)로 증가시켰다. 그 다음, 질소의 유동을 6 sccm ($1.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{초}$)로 낮추고 15분 동안 H₂의 유동을 14 sccm ($2.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{초}$)로 증가시켰다. 그 다음, 질소의 유동을 4 sccm ($6.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{초}$)로 낮추고 15분 동안 H₂의 유동을 16 sccm ($2.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{초}$)로 증가시켰다. 그 다음, 질소의 유동을 2 sccm ($3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{초}$)로 낮추고 15분 동안 H₂의 유동을 18 sccm ($3.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{초}$)로 증가시켰다. 그 다음, 질소의 유동을 중단하고 15분 동안 H₂의 유동을 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{초}$)로 증가시켰다. 그 다음 온도를 400℃로 증가시키고 유동을 추가로 120분 동안 계속하였다. 이러한 활성화 기간 후에, 촉매 베드 온도를 하기 표에 명시된 반응 조건으로 변화시켰다.

[0158] 하기 표의 데이터는 3.9의 H₂/1316mxx 비 및 20초의 접촉 시간 (25℃에서 계산됨)에서 얻었다. 반응기 유출물의 일부를 일련의 밸브에 통과시키고 GCMS로 분석하였다. 하기 표는 이러한 상태에서의 13 내지 17시간의 연속적인 작동으로부터의 마지막 5회 주입의 평균이다.

표 3

헥사플루오로-2-부틴의 합성

	1316mxx	선택물	선택물	선택물	선택물	온도
실시예	변환율	Z-1336	부틴	E-1336	E,Z-1326	(℃)
8	38%	9%	80%	0%	5%	398
9	32%	3%	68%	1%	10%	402
10	36%	4%	66%	1%	11%	399
11	42%	10%	75%	1%	5%	401
12	45%	5%	71%	1%	8%	406
13	47%	22%	53%	2%	8%	398
14	52%	29%	36%	2%	7%	401
15	54%	12%	74%	1%	6%	400
16	25%	10%	63%	3%	7%	398
17	47%	10%	74%	1%	7%	400
22	31%	4%	65%	1%	14%	400
23	36%	4%	63%	1%	13%	401
24	26%	2%	64%	1%	17%	400
25	45%	10%	73%	1%	10%	399

[0159]

표 4

1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-부텐의 합성

1316mxx		선택물	선택물	선택물	선택물	온도	
실시예	변환율	Z-1336	부틴	E-1336	E,Z-1326	(℃)	%K
18	90%	33%	2%	5%	8%	401	0%
21	99%	64%	0%	7%	6%	399	5%
19	67%	68%	1%	7%	8%	400	10%
20	40%	71%	1%	6%	10%	399	20%

[0160]

[0161]

전반적인 설명 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 설명된 것에 더하여 하나 이상의 추가의 작용이 수행될 수 있음을 알아야 한다. 또한, 작용들이 나열된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다.

[0162]

상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시 형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 아래의 특허청구범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적이라기보다 예시적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.

[0163]

이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시 형태에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점, 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 특허청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안 된다.

[0164]

소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 실시 형태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시 형태와 관련하여 설명된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 또한, 범위로 기재된 값의 임의의 언급은 그러한 범위 내의 각각의 모든 값을 포함한다.