



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월22일
(11) 등록번호 10-2136117
(24) 등록일자 2020년07월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/386 (2006.01) C01B 7/19 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 17/386 (2013.01)
C01B 7/19 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7037961(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2009년02월19일
심사청구일자 2019년01월25일
- (85) 번역문제출일자 2018년12월27일
- (65) 공개번호 10-2019-0002750
- (43) 공개일자 2019년01월08일
- (62) 원출원 특허 10-2018-7010791
원출원일자(국제) 2009년02월19일
심사청구일자 2018년04월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2009/034492
- (87) 국제공개번호 WO 2009/105521
국제공개일자 2009년08월27일
- (30) 우선권주장
61/030,371 2008년02월21일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US20070100173 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨
미국 델라웨어 19899, 윌밍턴, 마켓 스트리트 1007
- (72) 발명자
크납, 제프리, 피.
미국 19808 델라웨어주 윌밍턴 글랙센스 레인 910
- (74) 대리인
양영준, 심미성

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이선화

(54) 발명의 명칭 공비 증류에 의한 플루오르화수소로부터의 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 분리 방법

(57) 요약

공비 증류에 의한 HFC-1234ze 및 HF의 분리 방법이 본 명세서에 개시된다. 공비 증류에 의한 HFC1234ze, HFC-245eb 및/또는 245fa 및 HF의 분리 방법도 또한 개시된다.

(52) CPC특허분류
C07C 21/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

E-HFC-1234ze, HFC-245eb, HFC-245fa, HFC-1225ye, 및 HFC-1243zf를 포함하고, HF는 본질적으로 없는 조성물.

청구항 2

E-HFC-1234ze, HFC-245eb, HFC-245fa, HFC-1225ye, 및 HFC-1243zf를 포함하고, HF는 본질적으로 없는 냉매 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, HF의 양이 100 ppm 미만, 10 ppm 미만, 또는 1 ppm 미만 (몰 기준)인 조성물.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본원은 일반적으로 플루오로올레핀으로부터 HF를 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 플루오로올레핀의 화학적 제조로 원하는 플루오로올레핀과 플루오르화수소 (HF)의 혼합물을 생성할 수 있다. 플루오로올레핀과 HF의 분리가 항상 용이하게 달성되지는 않는다. 현행의 증류 및 경사분리 (decantation) 방법은 이들 화합물의 분리에 대하여 자주 비효율적이다. 수성 스크러빙 (aqueous scrubbing)이 효율적일 수 있으나, 대량의 스크러빙 용액의 사용이 요구되며, 과도한 폐기물뿐 아니라 이후에 건조되어야 하는 것은 생성물이 생성된다. 따라서, 플루오로올레핀으로부터 HF를 분리하는 새로운 방법이 필요하다.

발명의 내용

[0003] 일 실시형태에 있어서, 본 개시물은 a) HF 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 조성물을 제1 증류 컬럼에 공급하는 단계; b) 제1 증류물로서 HF 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 공비 조성물 및 제1 컬럼 바닥 조성물로서 i) HF 또는 ii) E-HFC-1234ze 중 하나를 제거하는 단계; c) 제1 증류물을 응축시켜, i) HF가 풍부한 상 및 ii) E-HFC-1234ze가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및 d) 제1 컬럼 바닥 조성물로서 제거되는 것과 같은 혼합물이 풍부한, i) HF가 풍부한 상 또는 ii) E-HFC-1234ze가 풍부한 상 중 하나의 제1 액체상을 제1 증류 컬럼으로 다시 재순환시키는 단계를 포함하여, HF 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 혼합물을 분리하는 방법을 제공한다.

[0004] 또다른 실시형태에 있어서, 본 개시물은 a) 플루오르화수소 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 혼합물을 제1 증류 컬럼에 공급하는 단계; b) 제1 증류물로서 플루오르화수소 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 공비 조성물을 제1 증류 컬럼으로부터 제거하는 단계; c) 플루오르화수소가 본질적으로 없는 E-HFC-1234ze를 제1 증류 컬럼의 바닥으로부터 회수하는 단계; d) 공비 조성물을 응축시켜, i) 플루오르화수소가 풍부한 상 및 ii) E-HFC-1234ze가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및 e) E-HFC-1234ze가 풍부한 상을 제1 증류 컬럼으로 재순환시키는 단계를 포함하여, 플루오르화수소 및 상기 E-HFC-1234ze를 포함하는 혼합물로부터 E-HFC-1234ze를 분리하는 방법을 제공하며, 여기서 혼합물 중의 E-HFC-1234ze는 플루오르화수소 및 E-HFC-1234ze의 공비혼합물 중의 이의 농도보다 더 큰 농도로 존재한다.

[0005] 또다른 실시형태에 있어서, 본 개시물은 a) 플루오르화수소 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 혼합물을 제1 증류 컬럼에 공급하는 단계; b) 증류물로서 E-HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 공비 또는 공비-유사 조성물을 제1 증류 컬럼으로부터 제거하는 단계; c) E-HFC-1234ze가 본질적으로 없는 플루오르화수소를 제1 증류 컬럼의 바닥으로부터 회수하는 단계; d) 공비 조성물을 응축시켜, E-HFC-1234ze가 풍부한 상 및 플루오르화수소가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및 e) HF가 풍부한 상을 제1 증류 컬럼으로 재순환시키는 단계를 포함하여, 플루오르화수소 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 혼합물로부터 플루오르화수소를 분리하는 방법을 제공하며, 여기서 혼합물 중의 플루오르화수소는 플루오르화수소 및 E-HFC-1234ze의 공비혼합물 중의 이의 농도보다 더 큰 농도로 존재한다.

[0006] 또다른 실시형태에 있어서, 본 개시물은 a) 엔트레이너 (entrainer)를 E-HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 혼합물에 가하여, 제2 혼합물을 형성하는 단계; b) 상기 제2 혼합물을 제1 증류 단계에서 증류시켜, HF, E-HFC-1234ze 및 엔트레이너를 포함하는 제1 증류 조성물 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 제1 바닥 조성물을 형성하는 단계; c) 상기 제1 증류 조성물을 응축시켜, i) HF가 풍부한 상 및 ii) 엔트레이너가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및 d) 임의로, 엔트레이너가 풍부한 상을 제1 증류 단계로 다시 재순환시키는 단계를 포함하여, E-HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 혼합물로부터 E-HFC-1234ze를 정제하는 방법을 제공하며, 여기서 HFC-1234ze는 E-HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물 중의 이의 농도보다 더 큰 농도로 상기 혼합물 중에 존재한다.

[0007] 또다른 실시형태에 있어서, 본 개시물은 a) 엔트레이너를 E-HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 혼합물에 가하여, 제2 혼합물을 형성하는 단계; b) 상기 제2 혼합물을 제1 증류 단계에서 증류시켜, HF, 엔트레이너 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 제1 증류 조성물 및 HF를 포함하는 제1 바닥 조성물을 형성하는 단계; c) 상기 제1 증류 조성물을 응축시켜, i) 엔트레이너가 풍부한 상 및 ii) HF가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및

[0008] d) 임의로, HF가 풍부한 상을 제1 증류 단계로 다시 재순환시키는 단계를 포함하여, E-HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 혼합물로부터 HF를 정제하는 방법을 제공하며, 여기서 혼합물 중의 HF는 HF 및 E-HFC-1234ze의 공비혼합물 중의 이의 농도보다 더 큰 농도로 존재한다.

[0009] 또다른 실시형태에 있어서, 본 개시물은 a) E-HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나의 혼합물을 추가의 E-HFC-1234ze가 제2 증류 단계로부터 공급되는 제1 증류 단계에 제시하여, E-HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물을 포함하는 제1 증류물 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 제1 바닥 조성물을 형성하는 단계; b) 상기 제1 증류물을 제2 증류 단계에 공급하여, E-HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물을 포함하는 제2 증류물 및 HF가 본질적으로 없는 E-HFC-1234ze를 포함하는 제2 바닥 조성물을 형성하는 단계; c) 상기 제2 증류물을 응축시켜, i) HF가 풍부한 상 및 ii) E-HFC-1234ze가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및 d) HFC-1234ze가 풍부한 상을 (c)로부터 제1 증류 단계로 다시 재순환시키는 단계를 포함하여, E-HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나의 혼합물로부터 E-HFC-1234ze를 분리하는 방법을 제공한다.

[0010] 또다른 실시형태에 있어서, 본 개시물은 a) 엔트레이너를 E-HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물에 가하여 제2 혼합물을 형성하는 단계; b) 상기 제2 혼합물을 제1 증류 단계에서 증류시켜, HF 및 엔트레이너를 포함하는 제1 증류 조성물, 및 E-HFC-1234ze 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 제1 바닥 조성물을 형성하는 단계; c) 상기 제1 증류 조성물을 응축시켜, i) 엔트레이너가 풍부한 상 및 ii) HF가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및 d) 엔트레이너가 풍부한 상을 제1 증류 단계로 다시 재순환시키는 단계를 포함하여, E-HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물로부터 HF를 분리하는 방법을 제공한다.

[0011] 상기의 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적이며, 첨부된 청구의 범위에 한정된 바와 같이 본 발명을 제한하지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0012] 실시형태들은 본 명세서에서 제시된 개념의 이해를 증진시키기 위하여 첨부된 도면에서 예시하였다.

<도 1>

도 1은 첨가되는 엔트레이너 없이, HF 및 HFC-1234ze를 분리하기 위한 공비 증류의 일 실시형태의 예시이다.

<도 2>

도 2는 첨가되는 엔트레이너와 함께, HF 및 HFC-1234ze를 분리하기 위한 공비 증류의 일 실시형태의 예시이다.

<도 3>

도 3은 HFC-1234ze가 엔트레이너로 작용하는 공비 증류 이후에, HFC-1234ze 및 HF가 엔트레이너로 작용하는 추가의 화합물을 첨가하지 않는 공비 증류에 의해 HFC-1234ze 및 HF를 포함하나, 이제 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb가 실질적으로 없는 혼합물로부터 분리되는 공정을 통하여 HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물로부터 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 분리하는 방법의 일 실시형태의 예시이다.

<도 4>

도 4는 추가의 엔트레이너가 증류에 공급되는 공비 증류를 통하여, HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물로부터 HFC-1234ze 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 분리하는 방법의 일 실시형태의 예시이다.

<도 5>

도 5는 HFC-1234ze가 엔트레이너로 작용하는 공비 증류 이후에, HFC-1234ze 및 HF가 엔트레이너가 첨가된 공비 증류에 의해 HFC-1234ze 및 HF를 포함하나, 이제 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb가 실질적으로 없는 혼합물로부터 분리되는 과정을 통하여 HFC-1234ze, HF 및 상기 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물로부터 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 분리하는 방법의 일 실시형태의 예시이다.

<도 6>

도 6은 제1 컬럼의 응축기를 떠나는 2가지 상의 혼합물을 가만히 따르고, HFC-1234ze가 풍부한 스트림 (stream) 및 HF가 풍부한 스트림으로 분리하고, 각각 HFC-1234ze 및 HF 컬럼에 공급하는 도 3에 나타난 과정의 또다른 실시형태를 예시한 것이다.

<도 7>

도 7은 제1 컬럼의 응축기를 떠나는 2개 상의 혼합물을 가만히 따르고, HFC-1234ze가 풍부한 스트림 및 HF가 풍부한 스트림으로 분리하고, 각각 HFC-1234ze 및 HF 컬럼에 공급하는 도 5에 나타난 과정의 또다른 실시형태를 예시한 것이다.

<도 8>

도 8은 3개의 컬럼 (20, 110 및 220)이 1개의 디칸터 (decanter)를 공유하는 도 6에 나타난 과정의 또다른 실시형태를 예시한 것이다.

숙련자는 도면에서 대상이 단순화 및 명료성을 위해 예시되며, 반드시 일정 비율로 그려진 것이 아님을 이해한다. 예를 들어, 도면의 대상 중 일부의 크기는 실시형태의 이해의 증진을 돕기 위해 다른 대상에 비해 확대될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 많은 태양 및 실시형태가 전술되었으며, 이들은 단지 예시적이며 제한적이지 않다. 본 명세서를 읽은 후에, 숙련자는 다른 태양 및 실시형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능성을 이해한다.
- [0014] 실시형태들 중 임의의 하나 이상의 실시형태의 다른 특징 및 잇점이 하기의 상세한 설명 및 청구의 범위로부터 명백해질 것이다.
- [0015] 1. 용어의 정의 및 설명
- [0016] 이하에서 설명되는 실시양태의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의하거나 또는 명확히 하기로 한다.
- [0017] 공비성 (azeotropic) 또는 공비 조성물 (azeotrope composition)은 일정한 조성에서 비등하여, 단일의 물질로서 거동하는 2개 이상의 물질의 정비점 (constant-boiling) 혼합물을 의미한다. 정비점 조성물은 공비성으로 특징지워지는데, 그 이유는 정비점 조성물이 개별 성분의 비점과 비교했을 때 최대 또는 최소 비점을 나타내기 때문이다. 공비성 조성물은 또한 일정한 온도에서 조성물의 함수로서 PTx 셀 중에 순수 성분의 증기압에 비한 증기압 측정의 최소 또는 최대에 의해 특징지워진다. 균질한 공비혼합물에 대하여, 증기상이 단일의 액체상과 평형인 경우, 증기 및 액체상의 조성은 동일하다. 그러나, 불균질한 공비혼합물에 대하여, 증기상이 2가지 액체상과 평형인 경우, 모든 3개의 평형상이 상이하나 일정한 조성을 가질 수 있다.
- [0018] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "공비-유사 조성물" (일반적으로 "근공비성 조성물"로도 언급됨)은 단일 물질로 거동하는 2가지 이상의 물질의 정비점 또는 실질적 정비점의 액체 혼합물을 의미한다. 공비-유사 조성물을 특징짓는 한 방법은 액체의 부분 증발 또는 증류에 의해 생성된 증기의 조성이 부분 증발 또는 증류를 통해서 실질적으로 변화하지 않는다는 것이다. 유사하게, 존재하는 액체상(들)의 조성은 부분 증발 또는 증류 중에 실질적으로 변화하지 않는다. 즉, 혼합물은 실질적인 조성 변화없이 비등/증류/환류한다. 이는 비등시 또는 증발시에 액체 조성이 상당한 정도로 변하는 비공비-유사 조성물과 대조될 것이다. 공비-유사 조성물을 특

징짓는 또다른 방법은 특정 온도에서 조성물의 기포점 증기압과 조성물의 이슬점 증기압이 사실상 동일하다는 것이다. 본 명세서에서, 이슬점 압력과 기포점 압력의 차이가 (기포점 압력을 기준으로) 3 퍼센트 이하라면, 조성물은 공비-유사인 것으로 간주된다.

- [0019] 고비점 공비혼합물은 이를 포함하는 화합물들 중 임의의 것이 임의의 주어진 압력에서 별개로 비등하는 온도보다 그 압력에 있어서 더 높은 온도에서 비등하는 공비성 또는 공비-유사 조성물을 의미한다. 대안적으로, 고비점 공비혼합물은 이를 포함하는 화합물들 중 임의의 것이 임의의 주어진 온도에서 별개로 가지는 증기압보다 그 온도에서 더 낮은 증기압을 갖는 임의의 공비성 또는 공비-유사 조성물을 의미한다.
- [0020] 저비점 공비혼합물은 이를 포함하는 화합물들 중 임의의 것이 임의의 주어진 압력에서 별개로 비등하는 온도보다 그 압력에 있어서 더 낮은 온도에서 비등하는 공비성 또는 공비-유사 조성물이다. 대안적으로, 저비점 공비혼합물은 공비혼합물을 포함하는 화합물들 중 임의의 것이 임의의 주어진 온도에서 별개로 가지는 증기압보다 그 온도에서 더 높은 증기압을 갖는 임의의 공비성 또는 공비-유사 조성물이다.
- [0021] 공비성 또는 공비-유사 조성물은 하기의 몇몇 기준에 의해, 선택된 조건에 따라 변할 수 있는 많은 가장 하에 나타날 수 있는 사실상 정비점의 혼합물로서 특징지워질 수 있다:
- [0022] * 조성물은 용어 "공비혼합물"이 동시에 한정적이고 제한적이기 때문에 두 화합물의 공비혼합물로서 정의될 수 있으며, 정비점 조성물일 수 있는 이러한 특유한 물질의 조성을 위해 그러한 둘 이상의 화합물의 유효량을 필요로 한다.
- [0023] * 상이한 압력들에서, 주어진 공비 조성물 또는 공비-유사 조성물의 조성은 비점 온도가 그러할 것처럼, 적어도 어느 정도는 변할 것임이 해당 분야의 숙련자에 의해 인지된다. 따라서, 두 화합물의 공비성 또는 공비-유사 조성물은 독특한 유형의 관계를 나타내나, 온도 및/또는 압력에 의존적인 가변성 조성을 가진다. 따라서, 공비혼합물 및 공비-유사 조성물을 정의하기 위하여, 고정된 조성보다는 조성 범위가 흔히 사용된다.
- [0024] * 두 화합물의 공비 조성물 또는 공비-유사 조성물은 특정 수치적 조성 (이는 이용가능한 분석 장비에 의해 제한되고, 그 장비만큼만 정밀함)에 의하여 본 발명의 범주를 과도하게 제한하지 않고, 주어진 압력에서의 비점에 의해 특징지워지는 조성을 한정하여, 식별할 수 있는 특징을 제공함으로써 특징지워질 수 있다.
- [0025] 당업계에서, 공비성 조성물의 각 성분의 비점과 중량 (또는 몰) 백분율 둘 다, 공비 조성물 또는 공비-유사 액체 조성물이 상이한 압력에서 비등되게 허용될 때 변할 수 있다고 인지된다. 따라서, 공비성 또는 공비-유사 조성물은 성분들 사이에 존재하는 독특한 관계 면에서 또는 특정 압력에서의 고정된 비점에 의해 특징지어지는 조성물의 각 성분의 정확한 중량 (또는 몰) 백분율 면에서 정의될 수 있다.
- [0026] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "공비혼합물"은 공비 조성물 및/또는 공비-유사 조성물을 언급하는 것을 의미한다.
- [0027] 엔트레이너가 제1 혼합물에 첨가되는 경우, 혼합물의 성분들과 하나 이상의 공비혼합물을 형성하여, 혼합물의 성분들의 분리를 촉진시키는 임의의 화합물을 의미한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "엔트레이너" 및 "엔트레이닝 제제(entraining agent)"는 상호호환적으로 사용되며, 동일한 의미를 갖는 것으로 이해될 것이다.
- [0028] 공비 증류는 증류 컬럼이 하나 이상의 공비성 또는 공비-유사 조성물이 형성되게 유발하도록, 혼합물의 성분들의 분리를 촉진시키는 조건 하에 작동되는 과정을 의미한다. 공비 증류는 분리될 혼합물의 성분만이 증류하는 경우, 또는 엔트레이너가 첨가되어 하나 초기 혼합물의 하나 이상의 성분과 공비혼합물을 형성하는 경우에 발생할 수 있다. 이러한 방식으로 작용하는, 즉, 다시말하면 혼합물의 분리될 성분들 중 하나 이상의 성분과 공비혼합물을 형성하여, 그들 성분의 증류에 의한 분리를 촉진시키는 엔트레이너는 더욱 일반적으로 공비제(azeotroping agent) 또는 공비성 엔트레이너(azeotropic entrainer)로 불리운다.
- [0029] 통상적인 증류 또는 공비 증류에서, 컬럼에서 빠져나오는 오버헤드 또는 증류물 스트림이 통상의 환류 응축기를 사용하여 응축될 수 있다. 이러한 응축된 스트림의 적어도 일부는 환류로서 컬럼의 상부로 귀환될 수 있으며, 나머지는 생성물로서 또는 선택적 처리를 위하여 회수된다. 증류물로서 컬럼의 상부로 귀환되는 응축된 물질 대 증류물로서 제거되는 물질의 비를 통상 환류비라 칭한다. 그 다음, 증류물로서 또는 증류 바닥 스트림으로서 컬럼에서 빠져나오는 화합물 및 엔트레이너는 통상적 증류를 사용한 분리를 위해 스트립퍼(stripper) 또는 제2 증류 컬럼으로 통과되거나, 경사분리와 같은 다른 방법에 의해 분리될 수 있다. 그 다음, 엔트레이너는 필요에 따라 재사용을 위하여 제1 증류 컬럼으로 다시 재순환될 수 있다.

- [0030] 본 발명을 실시하는 데 사용될 수 있는 특정 조건은 많은 변수, 이를 테면 그 중에서도 특히 증류 컬럼의 직경, 공급점, 컬럼에서 분리 단계의 수에 따라 달라진다. 일 실시형태에 있어서, 증류 시스템의 작동 압력은 약 34.5 내지 3447.4 kPa (5 내지 500 psia) 범위일 수 있으며, 또다른 실시형태에 있어서, 약 137.9 내지 2757.9 kPa (20 내지 400 psia) 범위일 수 있다. 환류비의 증가는 보통 증류물 스트림 순도의 증가를 유발하나, 일반적으로 환류비는 1/1 내지 200/1의 범위이다. 컬럼의 상부에 인접하게 위치되는 응축기의 온도는, 보통 컬럼 상부에서 빠져나오는 증류물을 사실상 완전히 응축시키기에 충분하거나 또는 부분 응축에 의해 원하는 환류비를 달성하는 데 요구되는 온도이다.
- [0031] 통상의 증류와 관련된 문제점은 엔트레이너를 사용한 증류 과정에 의해 해결될 수 있다. 이 방법을 적용하는 데에서의 어려움은 어떤 화합물이 효과적인 엔트레이너일 것인지 예측하는 공지된 방법이 없고, 실험이 부족하다는 것이다.
- [0032] 플루오르화수소 (HF, 무수)는 상업적으로 구입할 수 있는 화합물이거나, 해당 분야에 공지된 방법에 의해 생성될 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 플루오로올레핀은 탄소, 불소 및 임의로 수소를 함유하고, 또한 적어도 하나의 이중 결합을 함유하는 화합물이다. 플루오로올레핀에는 그 중에서도 특히 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (HFC-1234ze, $CF_3CF=CH_2$), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (HFC-1234yf, $CF_3CF=CH_2$), 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜 (HFC-1225ye, $CF_3CH=CHF$) 및 3,3,3-트라이플루오로프로펜 (HFC-1243zf, $CF_3CH=CH_2$)이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 플루오로올레핀이 풍부한 상을 언급하는 경우에, 이는 단일의 플루오로올레핀을 의미하거나, 둘 이상의 플루오로올레핀의 혼합물을 의미할 수 있다.
- [0034] 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (HFC-1234ze, $CF_3CF=CH_2$)은 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판 (HFC-245fa, $CF_3CH_2CHF_2$) 또는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 (HFC-245eb, CF_3CHFCH_2F)의 데하이드로플루오리네이션 (dehydrofluorination)과 같은 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다. HFC-245fa는 예를 들어 미국 특허 제US 5,945,573호 또는 제US 6,376,727호에서와 같은 해당 분야에 기술된 방법에 의해 제조될 수 있다. HFC-245eb는 예를 들어 미국 특허 제5,396,000호에서와 같은 해당 분야에 기술된 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0035] HFC-1234ze는 그 중에서도 특히 냉매, 발포제, 에어로졸 추진제 및 살균제로 유용한 유익한 플루오로카본이다. HFC-1234ze는 2가지 이성체인 Z-HFC-1234ze 및 E-HFC-1234ze 중 어느 하나로 존재한다. 하기에, HFC-1234ze는 2가지 이성체 및/또는 2가지 이성체의 혼합물 중 어느 하나를 의미한다.
- [0036] HFC-1234ze는 미국 특허 제US 5,396,000호, 제US 5,679,875호, 제US 6,031,141호 및 제US 6,369,284호에 기재된 것과 같은 해당 분야에 공지된 방법에 의한 HFC-245fa 또는 HFC-245eb의 증기상 데하이드로플루오리네이션에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, HFC-1234ze는 HFC-245fa, HFC-245eb 또는 HFC-245fa 및 HFC-245eb의 혼합물을 승온에서, 예컨대 300°C 초과에서, 산화크롬 촉매에 통과시킴으로써 제조될 수 있다. 이 반응으로부터의 생성물 스트림은 HFC-1234ze, HF 및 임의의 미반응 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb를 함유한다.
- [0037] 미국 특허 공보 제2007-0100173 A1호는 E-HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물 및 공비-유사 (근공비혼합물로도 공지됨) 조성물을 개시하였다. 이들 공비혼합물 및 공비-유사 조성물은 HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 혼합물로부터 HFC-1234ze를 분리하는 방법에서 사용될 수 있다. 또한, HFC-1234ze가 HFC-245fa 또는 HFC-245eb의 데하이드로플루오리네이션에 의해 제조됨에 따라, 거기에 기술된 바와 같은 조성물이 HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물로부터 HFC-1234ze를 분리 또는 정제하기 위한 유사 방법에 사용될 수 있다.
- [0038] 용어 "엔트레이너"는 공비 증류 과정에서 HF 및 플루오로올레핀을 포함하는 혼합물로부터의 플루오로올레핀의 분리에 효과적인 임의의 화합물을 기술하기 위하여 본 명세서에서 사용된다. 플루오로올레핀, HF 및 가능한 하이드로플루오로카본 (이들 공비혼합물 중 적어도 하나의 비점이 플루오로올레핀/HF 공비혼합물의 비점보다 더 낮도록 하기 위한)을 포함하는 혼합물의 하나 이상의 성분과 공비혼합물을 형성하는 화합물이 유용한 엔트레이너로서 포함된다.
- [0039] 엔트레이너는 탄화수소, 클로로카본, 클로로플루오로카본, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 플루오로에테르, HFPO, SF_6 , 염소, 헥사플루오로아세톤 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0040] 탄화수소 엔트레이너는 1 내지 5개의 탄소 원자 및 수소를 함유하는 화합물을 포함한다. 탄화수소 엔트레이너는 선형, 분지형, 사이클릭, 포화 또는 불포화 화합물일 수 있다. 대표적인 탄화수소 엔트레이너에는 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 비닐아세틸렌, n-프로판, 프로필렌, 프로핀, 사이클로프로판, 사이클로프로펜, 프로파디엔, n-부탄, 아이소부탄, 1-부텐, 아이소부텐, 1,3-부타디엔, 2,2-다이메틸프로판, 시스-2-부텐, 트랜스-2-부텐, 1-부틴, n-펜탄, 아이소펜탄, 네오펀탄, 사이클로펜탄, 1-펜텐, 2-펜텐 및 이들의 혼합물이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 클로로카본 엔트레이너에는 염화메틸렌 (CH_2Cl_2) 및 염화메틸 (CH_3Cl)을 포함하나 이에 한정되지 않는 탄소, 염소 및 임의로 수소를 함유하는 화합물이 포함된다.
- [0042] 클로로플루오로카본 (CFC) 엔트레이너에는 탄소, 염소 및 불소를 지닌 화합물이 포함된다. 대표적인 CFC에는 다이클로로다이플루오로메탄 (CFC-12), 2-클로로-1,1,2-트라이플루오로에틸렌, 클로로펜타플루오로에탄 (CFC-115), 1,2-다이클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄 (CFC-114), 1,1-다이클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄 (CFC-114a), 1,1,2-트라이클로로-1,2,2-트라이플루오로에탄 (CFC-113), 1,1,1-트라이클로로-2,2,2-트라이플루오로에탄 (CFC-113a), 1,1,2-트라이클로로-1,2,3,3,3-펜타플루오로프로판 (CFC-215bb), 2,2-다이클로로-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 (CFC-216aa), 1,2-다이클로로-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로판 (CFC-216ba), 2-클로로-1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판 (CFC-217ba), 2-클로로-1,1,3,3,3-헵타플루오로프로펜 (CFC-1215xc) 및 이들의 혼합물이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 하이드로클로로플루오로카본 (HCFC) 엔트레이너에는 탄소, 염소, 불소 및 수소를 지닌 화합물이 포함된다. 대표적인 HCFC에는 다이클로로플루오로메탄 (HCFC-21), 1,1-다이클로로-3,3,3-트라이플루오로에탄 (HCFC-123), 1,1-다이클로로-1-플루오로에탄 (HCFC-141b), 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로에탄 (HCFC-124), 1-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄 (HCFC-124a), 2-클로로-1,1,1-트라이플루오로에탄 (HCFC-133a), 1-클로로-1,1-다이플루오로에탄 (HCFC-142b), 2-클로로-1,1-다이플루오로에틸렌 (HCFC-1122) 및 이들의 혼합물이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 하이드로플루오로카본 (HFC) 엔트레이너에는 탄소, 수소 및 불소를 함유하는 화합물이 포함된다. 대표적인 HFC에는 1,1,2-트라이플루오로에틸렌 (HFC-1123), 1,1-다이플루오로에틸렌 (HFC-1132a), 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜 (HFC-1225ye, Z- 또는 E- 이성체 중 하나, 또는 이들의 혼합물), 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 (HFC-1225zc), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (HFC-1234yf), 3,3,3-트라이플루오로프로펜 (HFC-1243zf), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (HFC-1234ze, Z- 또는 E- 이성체 중 하나, 또는 이들의 혼합물), 및 이들의 혼합물이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 퍼플루오로카본 (PFC) 엔트레이너에는 오직 탄소 및 불소만을 지닌 화합물이 포함된다. 대표적인 PFC에는 헥사플루오로에탄 (PFC-116), 옥타플루오로프로판 (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴 (PFBY-2), 헥사플루오로프로필렌 (HFP, PFC-1216), 헥사플루오로사이클로프로판 (PFC-C216), 옥타플루오로사이클로부탄 (PFC-C318), 데카플루오로부탄 (PFC-31-10, 임의의 이성체(들)), 2,3-다이클로로-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 (PFC-1316mxx), 옥타플루오로-2-부텐 (PFC-1318my, 시스 및 트랜스), 헥사플루오로부타디엔 (PFC-2316) 및 이들의 혼합물이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 플루오로에테르 엔트레이너에는 탄소, 불소, 임의로 수소 및 적어도 하나의 에테르 그룹 산소를 지닌 화합물이 포함된다. 대표적인 플루오로에테르에는 트라이플루오로메틸-다이플루오로메틸 에테르 (CF_3OCHF_2 , HFOC-125E), 1,1-다이플루오로다이메틸 에테르, 테트라플루오로다이메틸에테르 (HFOC-134E), 다이플루오로메틸 메틸 에테르 (CHF_2OCH_3 , HFOC-152aE), 펜타플루오로에틸 메틸 에테르 및 이들의 혼합물이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 엔트레이너로서 유용할 수 있는 기타 각종 화합물에는 HFPO, 염소 (Cl_2), 헥사플루오로아세톤, PMVE (퍼플루오로메틸비닐에테르), PEVE (퍼플루오로에틸비닐에테르) 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0048] 상술된 바와 같은 엔트레이너는 상업적으로 구입할 수 있거나, 해당 분야에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0049] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "본질적으로 없는"은 조성물이 약 100 ppm (몰 기준) 미만, 약 10 ppm 미만 또는 약 1 ppm 미만의 특정 성분을 함유하는 것을 의미한다. 조성물에 1개 초과 성분은 본질적으로 없다면, 이들 성분의 총농도는 약 100 ppm 미만, 약 10 ppm 미만, 또는 약 1 ppm 미만이다.

- [0050] 본 명세서에서 개시된 모든 과정들을 위한 공정 설비 및 관련 공급선, 유출선 및 관련 유닛 (unit)은 내플루오르화수소성 재료로 제작될 수 있다. 해당 분야에 잘 알려져 있는 전형적인 제작 재료에는 스테인레스강, 특히 오스테나이트 유형, 및 잘 알려진 고니켈 합금, 예를 들어 모넬 (Monel)® 니켈-구리 합금, 하스텔로이 (Hastelloy)® 니켈계 합금 및 인코넬 (Inconel)® 니켈-크롬 합금이 포함된다.
- [0051] 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 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 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 충족된다: 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).
- [0052] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소들 및 성분들을 설명하기 위해 채용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하고, 단수형은 그가 달리 의미하는 것이 명백하지 않으면 복수를 또한 포함한다.
- [0053] 원소의 주기율표 내의 칼럼 (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.
- [0054] 달리 정의되지 않으면, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 후술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허, 및 다른 참조 문헌은 특정 구절이 인용되지 않으면 전체가 참고로 본 명세서에 인용된다. 상충되는 경우에는, 정의를 포함한 본 명세서가 좌우할 것이다. 게다가, 재료, 방법 및 실시예는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0055] 2. 분리 과정 - 엔트레이너없이 공비 증류
- [0056] 일부 플루오로올레핀이 HF와 함께 공비 조성물을 형성하는 것이 발견되었다. 일반적으로, 플루오로올레핀/HF 공비 조성물은 상응하는 순수 화합물들 중 하나보다 더 낮은 온도에서 비등할 것이다. 이러한 플루오로올레핀/HF 공비혼합물의 몇몇의 예는 미국 특허 공개 번호 제2007-0100173 A1호, 제2007-0100174 A1호, 제2007-0099811 A1호, 제2007-0100175 A1호, 제2007-0100176 A1호 및 제2006-0116538 A1호에 개시되어 있다.
- [0057] 예상 외로, 소수의 경우에 플루오로올레핀 및 HF를 포함하는 공비 조성물이 응축되고/거나 냉각될 때 2가지 액체상을 형성할 수 있는 것으로 추정된다. 2가지의 상은 플루오로올레핀이 풍부한 상 및 HF가 풍부한 상을 포함한다. 이러한 상의 거동은 일반적으로 동일한 방식으로 상 분리되지 않는 많은 포화 하이드로플루오로카본에는 가능하지 않은, 2 가지 상의 액체-액체 분리 (이를 테면, 경사분리)를 사용하는 독특한 분리 계획을 허용한다.
- [0058] 일 실시형태에 있어서, 본 개시물은 a) HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 조성물을 제1 증류 컬럼에 공급하는 단계; b) 제1 증류물로서 HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 공비 조성물 및 제1 컬럼 바닥 조성물로서 i) HF 또는 ii) HFC-1234ze 중 하나를 제거하는 단계; c) 제1 증류물을 응축시켜, i) HF가 풍부한 상 및 ii) HFC-1234ze가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및 d) 제1 컬럼 바닥 조성물로서 제거되는 것과 동일한 화합물이 풍부한, i) HF가 풍부한 상 또는 ii) HFC-1234ze가 풍부한 상 중 하나의 제1 액체상을 제1 증류 컬럼으로 다시 재순환시키는 단계를 포함하여, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 혼합물을 분리하는 방법을 제공한다.
- [0059] 또한, 또다른 실시형태에 있어서, 상기 단락에 기재된 바와 같은 방법은 단계 (d)에서 제2 증류 구역으로 재순환되지 않은 i) HF가 풍부한 상 또는 ii) HFC-1234ze가 풍부한 상 중 하나의 제2 액체상을 공급하는 단계 및 단계 (b)에서 제1 컬럼 바닥 조성물로서 회수되지 않은 화합물을 제2 컬럼 바닥 조성물로서 회수하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0060] 또다른 실시형태에 있어서, a) 플루오르화수소 및 HFC-1234ze를 포함하는 혼합물을 제1 증류 컬럼에 공급하는 단계; b) 제1 증류물로서 플루오르화수소 및 HFC-1234ze를 포함하는 공비 조성물을 제1 증류 컬럼으로부터 제거하는 단계; c) 플루오르화수소가 본질적으로 없는 HFC-1234ze를 제1 바닥 조성물로서 제1 증류 컬럼으로부터 회수하는 단계; 및

- [0061] d) 제1 증류물을 응축시켜, i) 플루오르화수소가 풍부한 상 및 ii) HFC-1234ze가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및 e) HFC-1234ze가 풍부한 상을 제1 증류 컬럼으로 재순환시키는 단계를 포함하여, 플루오르화수소 및 상기 HFC-1234ze를 포함하는 혼합물로부터 HFC-1234ze를 분리하는 방법을 제공하며, 여기서 혼합물 중의 HFC-1234ze는 플루오르화수소 및 E-HFC-1234ze의 공비혼합물 중의 이의 농도보다 더 큰 농도로 존재한다.
- [0062] 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 a) 플루오르화수소가 풍부한 상을 제2 증류 컬럼에 공급하는 단계 및 b) HFC-1234ze가 본질적으로 없는 플루오르화수소를 제2 증류 컬럼의 바닥으로부터 회수하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0063] 또다른 실시형태에 있어서, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 제2 증류물은 2가지 액체상으로 재순환될 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 있어서, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 조성물이 HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물 농도보다 더 큰 HFC-1234ze의 농도를 가지는 경우, 제1 증류 컬럼은 과량의 HFC-1234ze를 컬럼의 바닥으로부터 제거하며, 공비 조성물은 증류물로서 컬럼의 상부에서 빠져나온다. 또다른 실시형태에 있어서, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 공비 조성물은 응축되고 냉각되어, HF가 풍부한 상 및 HFC-1234ze가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성할 수 있다.
- [0065] 일 실시형태에 있어서, HFC-1234ze가 풍부한 상은 제1 증류 컬럼으로 다시 재순환되며, HF가 풍부한 상은 제2 증류 컬럼에 공급된다. HF가 풍부한 상은 HF/HFC-1234ze의 공비 조성물 중의 양을 초과하여 HF를 가질 수 있으며, 과량의 HF가 제2 증류 컬럼 바닥으로부터 제거될 것이다.
- [0066] 이제 도 1을 참고하여, 본 방법의 일 실시형태가 예시된다. HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 조성물은 스트림 (100)을 통하여 제1 컬럼 (110)에 공급된다. 제1 컬럼은 저비점 HF/HFC-1234ze 공비혼합물에 접근되도록 하는 적절한 조건 하에서 작동된다. HF가 HF와 공비혼합물을 형성하는 데 필요한 양을 초과하여 이러한 제1 컬럼에 공급되기 때문에, HFC-1234ze가 스트림 (120)을 통하여 컬럼의 바닥 조성물로서 회수되는 한편, HF/HFC-1234ze 공비혼합물에 가까운 조성물은 스트림 (130)을 통하여 증류물로서 회수된다. 스트림 (130)은 (140)에서 응축되며, 스트림 (250)을 통하여 제2 컬럼 (210)으로부터 재순환되는 근공비성 조성물과 혼합되며, 합해진 스트림은 냉각기 (160)에서 과냉각 (sub-cooled)되고, 디칸터 (180)로 보내져, 여기서, 합해진 스트림 (170)이 별개의 HFC-1234ze가 풍부한 스트림 (190) 및 HF가 풍부한 스트림 (200)으로 분리된다. 스트림 (190)은 환류물로서 제1 컬럼으로 재순환된다. 스트림 (200)은 제2 증류 컬럼 (210)의 상부단에 공급되며, HF/HFC-1234ze 공비혼합물에 접근되도록 하는 조건 하에서 작동된다. HF가 저비점 HF/HFC-1234ze 공비혼합물을 형성하는 데 필요한 양을 초과하여 이러한 제2 컬럼에 공급되기 때문에, HF가 스트림 (220)을 통하여 컬럼의 바닥 조성물로서 회수되는 한편, HF/HFC-1234ze 공비혼합물에 가까운 조성물은 스트림 (230)을 통하여 증류물로서 회수된다. 스트림 (230)은 (240)에서 응축되며, 스트림 (150)을 통하여 제1 컬럼으로부터 근공비성 조성물과 혼합되며, 냉각기 (160)로 공급된 다음, 디칸터 (180)로 공급된다.
- [0067] 또다른 실시형태에 있어서, a) 플루오르화수소 및 HFC-1234ze를 포함하는 혼합물을 제1 증류 컬럼에 공급하는 단계; b) 제1 증류물로서 HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 공비 조성물을 제1 증류 컬럼으로부터 제거하는 단계; c) HFC-1234ze가 본질적으로 없는 플루오르화수소를 제1 증류 컬럼의 바닥으로부터 회수하는 단계; d) 제1 증류물을 응축시켜, HFC-1234ze가 풍부한 상 및 플루오르화수소가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및 e) HF가 풍부한 상을 제1 증류 컬럼으로 재순환시키는 단계를 포함하여, 플루오르화수소 및 HFC-1234ze를 포함하는 혼합물로부터 플루오르화수소를 분리하는 방법을 제공하며, 여기서 혼합물 중의 플루오르화수소는 플루오르화수소 및 HFC-1234ze의 공비혼합물 중의 이의 농도보다 더 큰 농도로 존재한다.
- [0068] 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 a) HFC-1234ze가 풍부한 상을 제2 증류 컬럼에 공급하는 단계; 및 b) 플루오르화수소가 본질적으로 없는 HFC-1234ze를 제2 증류 컬럼의 바닥으로부터 회수하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 플루오르화수소가 풍부한 상을 제1 증류 컬럼으로 재순환시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0069] 또다른 실시형태에 있어서, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 조성물은 HF 및 HFC-1234ze의 공비 조성물보다 더 큰 농도의 HF를 갖는다. 과량의 HF는 제1 증류 컬럼의 바닥으로부터 제거될 수 있으며, 공비 조성물은 증류물로서 빠져나간다. 또다른 실시형태에 있어서, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 공비 조성물은 응축되고 냉각되어, HF가 풍부한 상 및 HFC-1234ze가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성할 수 있다. 이러한 실시형태에 대하여, HF가 풍부한 상은 제1 증류 컬럼으로 다시 재순환되며, HFC-1234ze가 풍부한 상은 제2 증류 컬럼에 공급된다. HFC-1234ze가 풍부한 상이 HF/HFC-1234ze의 공비 조성물 중의 양을 초과하여 HFC-1234ze를 가질 수 있으므로, 과량

의 HFC-1234ze는 HF가 본질적으로 없는 HFC-1234ze로서 제2 증류 컬럼 바닥으로부터 제거될 수 있다.

- [0070] 다시 도 1을 참고하여, 본 공정의 또다른 실시형태가 예시된다. HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 조성물은 스트림 (100)을 통하여 제1 컬럼 (110)에 공급된다. 제1 컬럼은 저비점 HF/HFC-1234ze 공비혼합물에 접근되도록 하는 적절한 조건 하에서 작동된다. HF가 HFC-1234ze와 공비혼합물을 형성하는 데 필요한 양을 초과하여 이러한 제1 컬럼에 공급되기 때문에, HF가 스트림 (120)을 통하여 컬럼의 바닥으로부터 생성물 스트림으로서 회수되는 한편, HF/HFC-1234ze 공비혼합물에 가까운 조성물은 스트림 (130)을 통하여 증류물로서 회수된다. 스트림 (130)은 응축기 (140)에서 응축되며, 스트림 (250)을 통하여 제2 컬럼으로부터 재순환되는 근공비성 조성물과 혼합되며, 혼합된 스트림은 냉각기 (160)에서 과냉각되고, 디켄터 (180)로 보내져, 여기서, 혼합된 스트림 (170)이 별개의 HF가 풍부한 스트림 (190) 및 HFC-1234ze가 풍부한 스트림 (200)으로 분리된다. 스트림 (190)은 환류물로서 제1 컬럼으로 재순환된다. 스트림 (200)은 제2 증류 컬럼 (210)의 상부단에 공급되며, HF/HFC-1234ze 공비혼합물에 접근되도록 하는 조건 하에서 작동된다. HFC-1234ze가 저비점 HF/HFC-1234ze 공비혼합물을 형성하는 데 필요한 양을 초과하여 이러한 제2 컬럼에 공급되기 때문에, HFC-1234ze가 스트림 (220)을 통하여 컬럼의 바닥으로부터 회수되는 한편, HF/HFC-1234ze 공비혼합물에 가까운 조성물은 스트림 (230)을 통하여 증류물로서 회수된다. 스트림 (230)은 응축기 (240)에서 응축되며, 스트림 (150)을 통하여 제1 컬럼으로부터 근공비성 조성물과 혼합되며, 냉각기 (160)로 공급된 다음, 디켄터 (180)로 공급된다.
- [0071] 일 실시형태에 있어서, 제1 및 제2 증류 컬럼에 대한 작동 조건은 정제되는 HFC-1234ze 및 분리되는 조성물 중의 HF 및 HFC-1234ze의 상대적인 양에 따라 달라질 것이다.
- [0072] 일 실시형태에 있어서, 제1 및 제2 증류 컬럼은 약 -50℃ 내지 약 200℃의 상부 온도 및 약 -30℃ 내지 약 220℃의 바닥 온도와 함께, 약 101 kPa (14.7 psia) 내지 약 2068 kPa (300 psia)에서 작동될 수 있다. 또다른 실시형태에 있어서, 약 -25℃ 내지 약 100℃의 상부 온도 및 약 0℃ 내지 약 150℃의 바닥 온도와 함께, 압력은 약 345 kPa (50 psia) 내지 약 1724 kPa (250 psia) 범위일 것이다.
- [0073] 3. 분리 과정 - 엔트레이너와 함께 공비 증류
- [0074] 또다른 실시형태에 있어서, HF 및 HFC-1234ze의 혼합물로부터 HFC-1234ze를 분리하기 위한 공비 증류는 엔트레이너 화합물을 사용하여 수행될 수 있다. 엔트레이너를 포함하는 방법을 위해, 공비 조성물은 상술된 바와 같은 응축 및 냉각에 따른 상 분리를 필요로 하지 않는다.
- [0075] 일 실시형태에 있어서, 엔트레이너는 분리가 달리 효율적이지 않을 시스템을 위한 향상된 액체-액체상 분리를 제공하는 데 도움을 준다.
- [0076] 일 실시형태에 있어서, HFC-1234ze는 HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물 중의 이의 농도보다 더 큰 농도로 HF/HFC-1234ze 혼합물 중에 존재한다. 따라서, 일 실시형태에서
- [0077] a. 엔트레이너를 HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 혼합물에 첨가하여, 제2 혼합물을 형성하는 단계;
- [0078] b. 상기 제2 혼합물을 제1 증류 단계에서 증류시켜, HF, HFC-1234ze 및 엔트레이너를 포함하는 제1 증류 조성물, 및 HF 및 엔트레이너가 본질적으로 없는 HFC-1234ze를 포함하는 제1 바닥 조성물을 형성하는 단계;
- [0079] c. 상기 제1 증류 조성물을 응축시켜, i) HF가 풍부한 상 및 ii) 엔트레이너가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및
- [0080] d. 선택적으로, 엔트레이너가 풍부한 상을 제1 증류 단계로 다시 재순환시키는 단계를 포함하여, HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 혼합물로부터 HFC-1234ze를 정제하는 방법을 제공하며, 여기서 HFC-1234ze는 HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물 중의 이의 농도보다 더 큰 농도로 상기 혼합물 중에 존재한다.
- [0081] 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 HF가 풍부한 상을 제2 증류 단계에 공급하는 단계, 및 엔트레이너, HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 제2 증류 조성물과 HFC-1234ze 및 엔트레이너가 본질적으로 없는 HF를 포함하는 바닥 조성물을 형성하는 단계를 추가로 포함한다. 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 상기 제2 증류 조성물을 2가지 액체상으로 다시 재순환시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0082] HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 제1 조성물로부터 HFC-1234ze를 분리하는 방법은 상기 제1 조성물을 엔트레이너와 접촉시켜, 제2 조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 접촉이 제1 증류 컬럼 내에서 발생하거나, 제2 조성물이 예비-혼합 단계에서 증류 컬럼에 공급하기 전에 성분들을 혼합함으로써 형성될 수 있다.
- [0083] 제1 조성물 중에 HF 및 HFC-1234ze의 중량비는 조성물을 제조하는 수단에 따라 달라질 것이다. 일 실시형태에

있어서, HF는 조성물의 약 3 중량 퍼센트 내지 약 85 중량 퍼센트일 수 있고; HFC-1234ze는 약 97 중량 퍼센트 내지 약 15 중량 퍼센트일 수 있다.

- [0084] 또다른 실시형태에 있어서, HF는 약 5 중량 퍼센트 내지 약 50 중량 퍼센트일 수 있으며, HFC-1234ze는 약 95 중량 퍼센트 내지 약 50 중량 퍼센트일 수 있다.
- [0085] 또다른 실시형태에 있어서, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 조성물이 데하이드로플루오리네이션 반응기에서 생성되어, HF 대 HFC-1234ze의 50/50 몰비를 초래할 수 있다.
- [0086] 일 실시형태에 있어서, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 조성물은 원하는 양의 개별 성분을 조합하기 위한 임의의 편리한 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 원하는 성분의 양을 칭량하고 그 후 적절한 용기에서 그 성분들을 조합하는 것이다. 필요하다면, 교반이 사용될 수 있다.
- [0087] 대안적으로, HF 및 HFC-1234ze는 데하이드로플루오리네이션 반응기를 비롯한 반응기로부터의, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 유출물을 제1 증류 컬럼에 공급함으로써 제조될 수 있다. 엔트레이너는 제2 조성물이 증류 컬럼에서 직접 형성되도록 별개의 공급점에서 첨가될 수 있다. 대안적으로, 엔트레이너는 HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 제1 조성물과 혼합되어, 예비-혼합 단계에서 증류 컬럼 이전에 제2 조성물을 형성할 수 있다.
- [0088] 분리 방법의 일 실시형태에 있어서, HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 조성물은 제1 증류 컬럼으로 직접 공급된다. 또다른 실시형태에 있어서, HFC-1234ze 및 HF는 증류 컬럼 이전에 엔트레이너와 예비-혼합될 수 있다. 예비-혼합 단계는 냉각기 내에서 발생할 수 있다 (도 2에서 (160)). 그 다음, 냉각된 혼합물은 디캔터 (도 2에서 (180))로 공급된 다음, 증류 컬럼에 공급된다.
- [0089] 일 실시형태에 있어서, 제1 증류 조성물은 선택적으로 미량의 HFC-1234ze를 함유하는, HF 및 엔트레이너의 저비점 공비혼합물을 포함한다. 또한, 또다른 실시형태에 있어서는, HF가 본질적으로 없는 HFC-1234ze 및 선택적으로 미량의 엔트레이너는 제1 증류 컬럼의 바닥으로부터 회수될 수도 있다.
- [0090] 제1 증류 컬럼에 대한 작동 변수는 분리 방법에서 사용되는 엔트레이너에 따라 많이 달라질 것이다. 일반적으로, 제1 증류 컬럼은 약 -50°C 내지 약 100°C의 상부 온도 및 약 -30°C 내지 약 200°C의 바닥 온도와 함께 약 101 kPa (14.7 psia) 내지 약 3448 kPa (500 psia)의 압력에서 작동할 수 있다. 또다른 실시형태에 있어서, 제1 증류 컬럼은 약 -50°C 내지 약 50°C의 상부 온도 및 약 10°C 내지 약 150°C의 바닥 온도와 함께 약 690 kPa (100 psia) 내지 약 2758 kPa (400 psia)의 압력에서 작동할 것이다.
- [0091] 놀랍게도, 소수의 경우에 HF 및 엔트레이너로 사용되는 화합물의 공비혼합물이 응축 및 냉각에 따라 HF가 풍부한 액체 분획 및 엔트레이너가 풍부한 액체 분획으로 분리될 것으로 추정된다. 일 실시형태에 있어서, 제1 증류 조성물은 액체 분리 구역(예를 들어, 디캔터)에 공급될 수 있다. HF 및 엔트레이너의 공비혼합물을 포함하는 제1 증류 조성물은 하나는 HF가 풍부하며 다른 하나는 엔트레이너가 풍부한 2가지 액체상을 형성하도록 상분리될 수 있다. 더 낮은 밀도의 상은 액체 분리 구역의 상부로부터 회수될 수 있으며, 더 높은 밀도의 상은 액체 분리 구역의 바닥으로부터 회수될 수 있다. 엔트레이너가 풍부한 상 (더 높은 밀도이든지 더 낮은 밀도이든지 간에)은 제1 증류 컬럼으로 다시 공급될 수 있다. 일 실시형태에서는 HF가 풍부한 상이 제2 증류 컬럼에 공급될 수 있거나, 또는 또다른 실시형태에서는 HF가 풍부한 상이 분할되어 일부분이 제1 증류 컬럼으로 다시 보내질 수 있고 (더 많은 환류를 제공하고 제1 증류 컬럼이 적당하게 작동되도록 허용하기 위하여), 나머지는 제2 증류 컬럼에 공급될 수 있다. 제2 증류 컬럼은 바닥 조성물로서 HFC-1234ze 및 엔트레이너가 본질적으로 없는 HF의 회수를 허용한다. HFC-1234ze, HF 및 엔트레이너를 포함하는 상부 조성물은 액체 분리 구역으로 재순환될 수 있으며, 몇몇의 다른 방식으로 사용되거나 처리된다. 제2 증류 컬럼에 대한 작동 변수는 분리 방법에서 사용되는 엔트레이너에 따라 많이 달라질 것이다.
- [0092] 일반적으로, 제2 증류 컬럼은 약 -50°C 내지 약 100°C의 상부 온도 및 약 -30°C 내지 약 200°C의 바닥 온도와 함께, 약 101 kPa (14.7 psia) 내지 약 3448 kPa (500 psia)의 압력에서 작동할 수 있다. 또다른 실시형태에 있어서, 제1 증류 컬럼은 약 -25°C 내지 약 50°C의 상부 온도 및 약 0°C 내지 약 150°C의 바닥 온도와 함께, 약 690 kPa (100 psia) 내지 약 2758 kPa (400 psia)의 압력에서 작동할 것이다.
- [0093] 이제 도 2를 참고하면, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 조성물은 스트림 (100)을 통하여 제1 증류 컬럼 (110)에 공급된다. 엔트레이너가 풍부한 조성물은 또한 스트림 (190)을 통하여 컬럼 (110)의 상부단에 공급된다. 스트림 (100 및 190) 중의 HFC-1234ze의 합한 양이 저비점 HF/HFC-1234ze 공비혼합물을 형성하는 데 필요한 양을 초과한다면, 스트림 (120)을 통하여 컬럼 (110)의 바닥으로부터 HF 및 엔트레이너 둘 모두가 본질적으로 없는 HFC-1234ze가 회수된다. HF, HFC-1234ze 및 엔트레이너를 포함하나 스트림(190)에 비해 HFC-1234ze가 풍부한

3원 조성물은 제1 증류물 스트림 (130)으로서 제1 컬럼의 상부를 떠난다. 스트림 (130)은 응축기 (140)에 의해 응축되어 스트림 (150)을 형성하며, 제2 증류 컬럼으로부터의 응축된 제2 증류물 스트림 (250)과 혼합된다. 일 실시형태에 있어서, 추가의 엔트레이너는 필요에 따라 스트림 (260)을 통하여 첨가될 수 있다. 합한 스트림 (150, 250 및 260)은 냉각기 (160)에 공급된 다음, 디칸터 (180)에 공급되고, 여기서 과냉각된 액체 스트림 (170)은 엔트레이너가 풍부한 액체상 및 HF가 풍부한 액체상 조성물로 분리되어, 각각 스트림 (190 및 200)을 통하여 디칸터를 떠난다. HFC-1234ze는 대부분 엔트레이너가 풍부한 상으로 되는 2가지 액체상 사이에 분배된다. HF가 풍부한 조성물 스트림 (200)은 제2 증류 컬럼 (210)의 상부단에 공급된다. 스트림 (200) 중의 HF의 양이 저비점 HF/HFC-1234ze 공비혼합물을 형성하는데 필요한 양을 초과하기 때문에, HF는 스트림 (220)을 통하여 컬럼 (210)의 바닥으로부터 HFC-1234ze 및 엔트레이너 둘 모두가 본질적으로 없는 생성물 스트림으로서 회수된다. HF, HFC-1234ze 및 엔트레이너를 포함하나, 스트림 (200)에 비해 엔트레이너가 풍부한 3원 조성물은 제2 증류물 스트림 (230)으로서 제2 컬럼의 상부를 떠난다. 스트림 (230)은 응축기 (240)에서 응축되어, 스트림 (250)을 형성하며, 전술된 스트림 (150 및 260)과 합해진다.

- [0094] 대안적으로, 또다른 실시형태에 있어서, HF/HFC-1234ze 혼합물을 증류 컬럼 (110)에 직접 공급하는 것 대신에, 혼합물이 냉각기 (160)로 공급된 다음, 디칸터 (180)로 공급되어, 여기서 혼합물 상이 분리될 수 있다. 스트림 (190)은 HF, HFC-1234ze 및 엔트레이너의 혼합물을 제1 증류 컬럼 (110)으로 운반한다.
- [0095] 또다른 실시형태에 있어서, HF/HFC-1234ze 혼합물 중의 HF의 농도는 HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물 중의 이의 농도보다 더 크다. 따라서, 또다른 실시형태에서는
- [0096] a. 엔트레이너를 HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 혼합물에 첨가하여, 제2 혼합물을 형성하는 단계;
- [0097] b. 상기 제2 혼합물을 제1 증류 단계에서 증류시켜, HF, 엔트레이너 및 HFC-1234ze를 포함하는 제1 증류 조성물, 및 HFC-1234ze 및 엔트레이너가 본질적으로 없는 HF를 포함하는 제1 바닥 조성물을 형성하는 단계;
- [0098] c. 상기 제1 증류 조성물을 응축시켜, i) 엔트레이너가 풍부한 상 및 ii) HF가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및
- [0099] d. 선택적으로, HF가 풍부한 상을 제1 증류 단계로 다시 재순환시키는 단계를 포함하여, HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 혼합물로부터 HF를 정제하는 방법이 제공되며, 여기서 혼합물 중의 HF는 HF 및 HFC-1234ze의 공비혼합물 중의 이의 농도보다 더 큰 농도로 존재한다. 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 HF가 풍부한 상을 제2 증류 단계에 공급하는 단계, 및 엔트레이너, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 제2 증류 조성물, 및 엔트레이너가 본질적으로 없는 HFC-1234ze를 포함하는 바닥 조성물을 형성하는 단계를 추가로 포함한다. 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 상기 제2 증류 조성물을 2가지 액체상으로 다시 재순환시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0100] 이제 도 2를 참고하면, HF 및 HFC-1234ze를 포함하는 조성물은 스트림 (100)을 통하여 제1 증류 컬럼 (110)에 공급된다. HF가 풍부한 조성물은 또한 스트림 (190)을 통하여 컬럼 (110)의 상부단에 공급된다. 스트림 (100 및 190) 중의 HF의 합한 양이 저비점 HF/HFC-1234ze 및 HF/엔트레이너 공비혼합물을 형성하는 데 필요한 양을 초과한다면, 스트림 (120)을 통하여 컬럼 (110)의 바닥으로부터 HF가 HFC-1234ze 및 엔트레이너 둘 모두가 본질적으로 없이 회수된다. HFC-1234ze 및 엔트레이너가 풍부한 조성물은 스트림 (130)을 통하여 제1 증류물로서 회수된다. 스트림 (130)은 응축기 (140)에 의해 응축되어 스트림(150)을 형성하며 제2 증류 컬럼으로부터의 응축된 제2 증류물 스트림 (250)과 혼합된다. 일 실시형태에 있어서, 추가의 엔트레이너는 필요에 따라 스트림 (260)을 통하여 첨가될 수 있다. 합한 스트림 (150, 250 및 260)은 냉각기 (160)에 공급된 다음, 디칸터 (180)에 공급되고, 여기서 과냉각된 액체 스트림 (170)은 HF가 풍부한 액체상 및 엔트레이너가 풍부한 액체상 조성물로 분리되어, 각각 스트림 (190 및 200)을 통하여 디칸터를 떠난다. HFC-1234ze는 대부분 엔트레이너가 풍부한 상으로 되는 2가지 액체상 사이에 분배된다. 엔트레이너가 풍부한 조성물 스트림 (200)은 제2 증류 컬럼 (210)의 상부단에 공급된다. 스트림 (200) 중의 HFC-1234ze의 양이 저비점 엔트레이너/HFC-1234ze 공비혼합물을 형성하는데 필요한 양을 초과하기 때문에, HFC-1234ze는 스트림 (220)을 통하여 컬럼 (210)의 바닥으로부터 HF 및 엔트레이너 둘 모두가 본질적으로 없는 생성물 스트림으로서 회수된다. 엔트레이너, HFC-1234ze 및 HF를 포함하나, 스트림 (200)에 비해 엔트레이너가 풍부한 3원 조성물은 제2 증류물 스트림 (230)으로서 제2 컬럼의 상부를 떠난다. 스트림 (230)은 응축기 (240)에서 응축되어, 스트림 (250)을 형성하며, 전술된 스트림 (150 및 260)과 합해진다.
- [0101] 대안적으로, 또다른 실시형태에 있어서, HF/HFC-1234ze 혼합물을 증류 컬럼 (110)에 직접 공급하는 것 대신에,

혼합물은 냉각기 (160)로 공급된 다음, 디컨터 (180)로 공급되어, 여기서 혼합물 상이 분리될 수 있다. 그 다음, 스트림 (190)은 HF, HFC-1234ze 및 엔트레이너의 혼합물을 HF가 풍부한 상으로서 제1 증류 컬럼 (110)으로 운반한다.

[0102] 4. HFC-1234ze 및 HF로부터 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb의 분리

[0103] HFC-1234ze는 특정 HFC-245 (펜타플루오로프로판) 이성체의 데하이드로플루오리네이션에 의하여 생성될 수 있다. HFC-245는 데하이드로플루오리네이션에 따라 HFC-1234ze를 생성할 수 있는 펜타플루오로프로판의 임의의 이성체 및 펜타플루오로프로판의 임의의 이성체들의 임의의 조합체를 의미한다. 헥사플루오로프로판의 이성체에는 HFC-245fa (1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판) 및 HFC-245eb (1,1,1,2,2,3-헥사플루오로프로판)이 포함된다.

[0104] HFC-1234ze는 미국 특허 제5,895,825호, 제US 5,986,151호, 제US 6,031,141호 및 제US 6,548,719호에 기재된 것과 같은 해당 분야에 공지된 방법 및 또한 제WO 2004/018093호, 제WO 2004/018095호 및 제JP 1999/140002호에 개시된 방법에 의한 HFC-245fa 또는 HFC-245eb의 증기상 데하이드로플루오리네이션에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, HFC-1234ze는 HFC-245fa, HFC-245eb 또는 HFC-245fa 및 HFC-245eb의 혼합물을 승온에서, 예컨대 300°C 초과에서, 산화크롬 촉매에 통과시킴으로써 제조될 수 있다. 이 반응으로부터의 생성물 스트림은 HFC-1234ze, HF 및 임의의 미반응 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb를 함유한다.

[0105] 일 실시형태에 있어서,

[0106] a) 상기 혼합물을 제1 증류 단계에 제시하여, 여기서 추가의 E-HFC-1234ze가 제2 증류 단계로부터 공급되어, HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물을 포함하는 제1 증류물, 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 제1 바닥 조성물을 형성하는 단계;

[0107] b) 상기 제1 증류물을 제2 증류 단계에 공급하여, HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물을 포함하는 제2 증류물, 및 HF가 본질적으로 없는 HFC-1234ze를 포함하는 제2 바닥 조성물을 형성하는 단계;

[0108] c) 상기 제2 증류물을 응축시켜, i) HF가 풍부한 상 및 ii) HFC-1234ze가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및

[0109] d) HFC-1234ze가 풍부한 상을 (c)로부터 제2 증류 단계로 다시 재순환시키는 단계를 포함하여, HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나의 혼합물로부터 HFC-1234ze를 분리하는 방법을 제공한다. 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 HF가 풍부한 상을 제3 증류 단계에 공급하여, HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물을 포함하는 제3 증류물 및 HFC-1234ze가 본질적으로 없는 HF를 포함하는 제3 바닥 조성물을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0110] 이러한 실시형태에서, 공비 증류는 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb의 데하이드로플루오리네이션 반응으로부터 생성된 것 외에, 과량의 HFC-1234ze를 증류 컬럼에 제공하는 단계를 수반한다. 이러한 실시형태에 있어서, HFC-1234ze는 증류 방법에서 엔트레이너의 역할을 한다. HFC-1234ze의 적합한 총량이 컬럼에 공급된다면, 모든 HF는 HFC-1234ze 및 HF를 포함하는 공비 조성물로서 오버헤드에서 취해질 수 있다. 충분한 HFC-1234ze는 예컨대 추가의 HFC-1234ze를 데하이드로플루오리네이션 반응 생성물 스트림에서 빠져 나오는 양을 초과하여 증류 컬럼에 공급함으로써 제공될 수 있다. 따라서, 컬럼 바닥으로부터 제거되는 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb는 HF가 본질적으로 없을 수 있다.

[0111] 예를 들어, HF, HFC-1234ze 및 HFC-245fa를 포함하는 반응기 생성물 혼합물은 오버헤드 증류물로서 증류 컬럼으로부터 제거되는 HF/HFC-1234ze 공비혼합물과 HF/HFC-1234ze 공비혼합물을 형성하기 위한 조건 하에 작동하는 제1 증류 컬럼에 공급될 수 있다. 그 다음, 이 증류물 중의 HF는 다른 수단에 의하여, 예컨대 압력 변동 증류 (pressure swing distillation) 또는 본 명세서에 개시된 방법을 사용함으로써 HFC-1234ze로부터 분리되고 제거될 수 있다. 이렇게 수득된 HFC-1234ze의 일부는 제1 증류 컬럼에 공급된 모든 HF가 HF/HFC-1234ze 공비혼합물로서 컬럼으로부터 제거되어, HF가 본질적으로 없는 HFC-245fa 바닥 스트림을 생성하기에 충분한 양으로 제1 증류 컬럼으로 다시 재순환될 수 있다.

[0112] 분리될 조성물이 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 하나의 데하이드로할로게네이션 (dehydrohalogenation)에 의해 형성되는 경우, 임의의 미반응 HFC-245fa 또는 HFC-245eb를 반응기로 다시 재순환시켜, 이들이 HFC-1234ze로 전환될 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 그러나, HF 및 HFC-1234ze는 평형 반응을 저해하지 않게 하기 위하여 재순환되기 전에 상기 미반응 HFC-245fa 또는 HFC-245eb로부터 제거되는 것이 필요하다. 또한, HF가 냉매제로

서 또는 다른 용도에서의 사용이 가능하도록 HFC-1234ze로부터 제거되는 것이 필요하다.

- [0113] 이제 도 3을 참고하면, HF, HFC-1234ze 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 스트림이 스트림 (10)을 통하여 제1 증류 컬럼에 공급되며, 컬럼은 스트림 (50, 70 및 90)을 통하여 제거되는 저비점 HF/HFC-1234ze 공비혼합물에 접근되도록 하는 조건 하에서 작동한다. 충분한 추가의 HFC-1234ze가 스트림 (20)을 통하여 제2 컬럼 바닥으로부터 제1 컬럼으로 재순환되어, 모든 HF가 HFC-245eb 및/또는 HFC-245fa로부터 제거될 수 있게 한다. HFC-245eb 및/또는 HFC-245fa는 스트림 (40)을 통하여 이 컬럼으로부터 바닥 생성물로서 본질적으로 HFC-1234ze 및 HF 없이 수득된다.
- [0114] 스트림 (50) 중의 HF/HFC-1234ze 근공비성 조성물이 응축기 (60) 내에서 응축되며, 생성된 스트림 (70)은 환류물 (80) 및 증류물 (90) 스트림으로 분할된다. 증류물 스트림 (90)은 나타내고 표시된 바와 같이 스트림 (100)을 통하여 제2 증류 컬럼 (110)에 공급될 수 있고, 각각 제2 및 제3 컬럼으로부터의 증류물 스트림 (150 및 250)과 혼합되고, 냉각기 (160) 및 디칸터 (180)로 보내지거나, 스트림 (90)은 이들 두 목적지 사이에 나뉠 수 있다. 컬럼 (30)에서 모든 HF 오버헤드를 제거하기 위한 목적 때문에, 과량의 HFC-1234ze가 컬럼 (30)으로 재순환되어, 스트림 (50, 70, 80, 90 및 100)의 조성물이 공비 혼합물의 HFC-1234ze가 풍부한 면 위에 있게 만들 것이다. 따라서, 증류물 스트림 (90)이 스트림 (100)을 통해 제2 증류 컬럼으로 보내진다면, 이는 바닥 생성물로서 정제된 HFC-1234ze를 생성하는 컬럼으로 보내져야 한다.
- [0115] 일 실시형태에 있어서, 스트림 (260)을 통한 증류물 스트림 (90)은 각각 제2 및 제3 컬럼으로부터의 증류물 스트림 (150 및 250)과 혼합되고, 냉각기 (160)로 보내져, 과냉각된 스트림 (170)을 형성하고, 이는 디칸터 (180)로 공급된다. 디칸터에서, 스트림 (170)은 HFC-1234ze가 풍부한 액체 분획 및 HF가 풍부한 액체 분획으로 분리되며, 이는 스트림 (190 및 200)으로서 제거된다. 디칸터로부터의 HFC-1234ze가 풍부한 스트림은 스트림 (190)을 통해 19개의 이론단 (theoretical stage)을 포함하는 제2 증류 컬럼(110)에 공급되며, HFC-1234ze/HF 공비혼합물에 접근되도록 하는 조건 하에서 작동되며, 이는 증류물 스트림 (130)으로서 오버헤드 증류되고, 응축기 (140)에서 응축되고, 스트림 (150)을 통하여 제1 및 제3 컬럼으로부터의 증류물과 혼합된다. 컬럼 (110)은 스트림 (120)을 통하여 HF가 본질적으로 없는 HFC-1234ze의 바닥 스트림을 생성한다. HFC-1234ze 바닥 스트림 (120)의 일부는 전술될 바와 같이 스트림 (20)을 통하여 제1 컬럼으로 재순환되며, 나머지는 스트림 (125)을 통하여 제거되는 정제된 HFC-1234ze 생성물이 된다. 디칸터로부터의 HF가 풍부한 스트림은 스트림 (200)을 통하여 HFC-1234ze/HF 공비혼합물에 접근되도록 하는 조건 하에서 작동되는 제3 증류 컬럼 (210)에 공급되며, 이는 스트림 (230)과 같은 증류물로서 오버헤드 증류되고, 응축기 (240)에서 응축된 다음, 스트림 (250)을 통하여 제1 및 제2 컬럼으로부터의 증류물과 혼합된다. 컬럼 (210)은 스트림 (220)을 통하여 HFC-1234ze가 본질적으로 없는 HF의 바닥 스트림을 생성한다.
- [0116] 본 발명의 또다른 면에서, 엔트레이너는 HFC-1234ze로부터 HF의 분리 또는 HFC-1234ze 및 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb로부터 HF의 분리가 가능하게 되도록 첨가될 수 있다.
- [0117] 예를 들어, HF, HFC-1234ze, HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb의 혼합물은 임의의 실행 수단에 의해, 이를 테면 승온에서 HFC-245eb 또는 HFC-245fa 중 적어도 하나를 산화크롬 촉매에 공급함으로써 형성될 수 있다. HF, HFC-1234ze, HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb의 혼합물이 증류 컬럼에 공급될 수 있다. 그 다음, 적합한 엔트레이너는 또한 별개의 스트림으로서 증류 컬럼에 공급되거나, 이를 증류 컬럼에 공급하기 전에 HF/HFC-1234ze/HFC-245eb 및/또는 HFC-245fa 혼합물과 혼합함으로써 증류 컬럼에 공급된다. 그 다음, 증류 컬럼은 엔트레이너와 HF 사이에 저비점 공비 조성물을 형성하기에 충분한 조건 하에서 작동되며, HF 및 엔트레이너는 컬럼 증류물로서 제거되고, HFC-1234ze, HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb는 본질적으로 HF 없이 컬럼 바닥으로부터 회수된다. 그 다음, HFC-1234ze는 통상적인 증류를 비롯한 임의의 보통의 수단에 의하여 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb로부터 분리될 수 있으며, 이와 함께 HFC-1234ze는 생성물로서 회수되고, HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb는 선택적으로 반응 단계로 다시 재순환되어 HFC-1234ze를 생성한다.
- [0118] 따라서, 또다른 실시형태에에서는 HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물로부터 HF를 분리하는 방법이 제공된다. 이 방법은
- [0119] a. 엔트레이너를 HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물에 가하여 제2 혼합물을 형성하는 단계;
- [0120] b. 상기 제2 혼합물을 제1 증류 단계에서 증류시켜, HF 및 엔트레이너를 포함하는 제1 증류 조성물, 및 HFC-1234ze 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 제1 바닥 조성물을 형성하는 단계;

- [0121] c. 상기 제1 증류 조성물을 응축시켜, i) 엔트레이너가 풍부한 상 및 ii) HF가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및
- [0122] d. 엔트레이너가 풍부한 상을 제1 증류 단계로 다시 재순환시키는 단계를 포함하여, HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물로부터 HF를 분리하는 방법을 제공한다.
- [0123] 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 HF가 풍부한 상을 제2 증류 단계에 공급하는 단계, 및 엔트레이너 및 HF의 공비혼합물을 포함하는 제2 증류 조성물, 및 엔트레이너가 본질적으로 없는 HF를 포함하는 제2 바닥 조성물 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 상기 제2 증류 조성물을 2가지 액체상으로 다시 재순환시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0124] 이제 도 4를 참고하면, HF, HFC-1234ze 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 스트림이 스트림 (100)을 통하여 제1 증류 컬럼 (110)에 공급된다. 엔트레이너가 풍부한 스트림은 또한 스트림 (190)을 통하여 이 컬럼에 공급된다. 컬럼 (110)은 HF가 저비점 HF/엔트레이너 공비혼합물의 영향 때문에 엔트레이너와 함께 오버헤드 증류되도록 유발되는 조건 하에서 작동된다. HFC-1234ze 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb가 스트림 (120)을 통하여 컬럼 (110)으로부터 바닥으로서 엔트레이너 및 HF가 본질적으로 없이 수득될 수 있도록, 충분한 엔트레이너가 스트림 (190)을 통해 이러한 제1 컬럼에 공급된다. 그 다음, 스트림 (120) 중의 HFC-1234ze 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb는 선택적으로 통상의 증류에 의하여 서로 분리될 수 있으며, HFC-245fa 또는 HFC-245eb는 선택적으로 데하이드로플루오리네이션 반응기로 다시 재순환되어 HFC-1234ze를 형성한다. 스트림 (130)을 통해 제거되는 컬럼 (110)으로부터의 증류물은 본질적으로 컬럼 공급물 (100 및 190) 중의 본질적으로 모든 엔트레이너 및 HF를 함유하며, 선택적으로 일부 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 및/또는 HFC-1234ze를 함유한다. 제1 증류물 스트림 (130)은 응축기 (140)에 의해 응축되어 스트림 (150)을 형성하고, 그 다음 제2 증류 컬럼으로부터의 응축된 증류물 스트림 (250)과 혼합되고, 필요에 따라, 추가의 새로운 엔트레이너가 스트림 (260)을 통해 첨가된다. 이러한 혼합된 스트림은 냉각기 (160)에 의해 과냉각되며, 스트림 (170)을 통해 디캔터(180)로 보내지고, 여기서 이는 별개의 엔트레이너가 풍부한 액체 분획 및 HF가 풍부한 액체 분획으로 분리되며, 이는 각각 스트림 (190 및 200)을 통해 제거된다. 디캔터에 존재하는 대부분의 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 및 HFC-1234ze는 엔트레이너가 풍부한 상 분획으로 분할된다. 엔트레이너가 풍부한 분획은 스트림 (190)을 통하여 제1 증류 컬럼 (110)에 공급된다. HF가 풍부한 분획은 디캔터로부터 스트림 (200)을 통하여 8개의 이론단을 포함하는 제2 증류 컬럼 (210)에 공급되며, HFC-245fa 또는 HFC-245eb, HFC-1234ze 및 엔트레이너가 본질적으로 없는 HF의 바닥 스트림이 생성되고 스트림 (220)을 통해 제거되도록 하는 조건 하에서 작동된다. 컬럼 공급물 (스트림 (200))에 존재하는 본질적으로 모든 HFC-245fa 또는 HFC-245eb, HFC-1234ze 및 엔트레이너에 더하여, 생성물 스트림 (220)에서 회수되지 않은 HF를 함유하며, 스트림 (230)을 통해 제거되는 컬럼 (210)으로부터의 증류물은 응축기 (240)에 의해 응축되며, 스트림 (250)을 통해 제거된다. 응축된 증류물 스트림 (250)은 제1 컬럼으로부터의 응축된 증류물 스트림 (150) 및 필요에 따라 스트림 (260)을 통해 첨가되는 새로운 엔트레이너 둘 모두와 혼합되고, 냉각되고 추가의 분리를 위하여 디캔터에 공급된다.
- [0125] 또다른 실시형태에 있어서, HF와 균질의 공비혼합물을 형성하는 하이드로플루오로카본 (HFC)은 HFC-1234ze를 엔트레이너로서 사용하는 공비 증류 이후에, 엔트레이너로서 첨가된 화합물을 사용하는 공비 증류에 의한 HFC-1234ze 및 HF의 분리에 의해 HF, HFC 및 HFC-1234ze를 포함하는 혼합물로부터 분리될 수 있다. HF 및 HFC-1234ze는 HF-HFC-1234ze 공비혼합물이 HF-HFC 공비혼합물보다 더 낮은 비점을 가지는 한, 수행할 이러한 분리 방법을 위하여 감소된 온도에서 부분적으로 혼화성일 필요는 없다. 설명의 목적으로, HFC-1234ze는 HFC-1234ze이며, HFC는 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb이다.
- [0126] 이제 도 5를 참고하면, HF, HFC-1234ze 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 스트림은 스트림 (10)을 통하여 제1 증류 컬럼 (30)에 공급되고, 컬럼은 저비점 HF/HFC-1234ze 공비혼합물에 접근되도록 하는 조건 하에서 작동되며, 이는 스트림 (50, 70 및 100)을 통해 증류물로서 제거된다. 이러한 제1 컬럼은 근공비 증류물에 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb가 본질적으로 없도록 하는 방식으로 설계 및 작동될 수 있다. 제2 컬럼 바닥으로부터의 충분한 추가의 HFC-1234ze를 스트림 (20)을 통하여 제1 컬럼으로 재순환시켜, HFC-245eb 및/또는 HFC-245fa가 스트림 (40)을 통하여 컬럼 (30)으로부터의 바닥 생성물로서 본질적으로 HFC-1234ze 및 HF 없이 수득되도록, 본질적으로 모든 HF가 HF/HFC-1234ze 공비혼합물로서 오버헤드 증류될 수 있다. 그 다음, HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb는 선택적으로 HFC-1234ze의 생성을 위하여 반응기로 다시 재순환될 수 있거나, 추가로 정제된 다음 재순환될 수 있다. 이는 HFC로부터 HF를 제거하기 위한 엔트레이너로서의 HFC-1234ze의 용도를 보여준다.

[0127] 도 3에 대해 기술된 바와 같이, 제1 컬럼으로부터의 증류물은 제2 증류 컬럼에 공급되고, 제2 및 제3 컬럼으로부터의 증류물 스트림과 혼합되고, 냉각된 다음, 디칸터로 보내지거나 이들 두 종착지 사이에 분할될 수 있다. 본 실시형태에 있어서, 제1 컬럼 (30)으로부터의 증류물은 스트림 (100)을 통해 제2 컬럼 (110)에 공급된다. 엔트레이너가 풍부한 스트림은 또한 스트림 (190)을 통해 제2 컬럼에 공급된다. 증류 컬럼 (110)은 스트림 (130)을 통하여 제거되는 증류물이 컬럼 공급물 (100 및 190) 중의 본질적으로 모든 엔트레이너 및 HF를 함유하는 조건 하에서 작동되며, HF와 엔트레이너가 본질적으로 없는 HFC-1234ze 바닥 생성물을 생성하며, 이는 스트림 (120)을 통해 제거된다. HFC-1234ze 바닥 스트림 (120)의 일부는 전술된 바와 같이 스트림 (20)을 통해 제1 컬럼으로 재순환되며, 나머지는 스트림 (125)을 통해 제거되는 정제된 HFC-1234ze 생성물이 된다. 증류물 스트림 (130)은 응축기 (140)에 의해 응축되어, 스트림 (150)을 형성하고, 이는 이후에 제2 증류 컬럼으로부터의 응축된 증류물 스트림 (250)과 혼합되고, 필요에 따라 새로운 엔트레이너가 스트림 (260)을 통해 첨가된다. 이러한 합해진 스트림은 냉각기 (160)에 의해 냉각되며 스트림 (170)을 통해 디칸터 (180)로 보내지고, 여기서 이는 별개의 엔트레이너가 풍부한 액체 분획 및 HF가 풍부한 액체 분획으로 분리되고, 이는 각각 스트림 (190 및 200)을 통해 제거된다. 디칸터에 존재하는 대부분의 HFC-1234ze는 엔트레이너가 풍부한 상 분획으로 분할된다. 디칸터의 엔트레이너가 풍부한 분획은 스트림 (190)을 통해 컬럼 (110)에 공급된다. 디칸터의 HF가 풍부한 분획은 스트림 (200)을 통하여 제3 증류 컬럼 (210)에 공급되며, HFC-1225zc 및 엔트레이너가 본질적으로 없는 HF로 이루어진 바닥 생성물을 생성하는 조건 하에서 작동되며, 이는 스트림 (220)을 통해 제거된다. 컬럼 (210)으로부터의 증류물은 스트림 (230)을 통해 제거되며, 컬럼 공급물 (스트림 (200))에 존재하는 본질적으로 모든 HFC-1234ze 및 엔트레이너 및 생성물 스트림 (220)에서 회수되지 않은 임의의 HF를 함유하고, 이 컬럼 (210)으로부터의 증류물은 응축기 (240)에 의해 응축되며, 스트림 (250)을 형성한다. 응축된 증류물 스트림 (250)은 제2 컬럼으로부터의 응축된 증류물 스트림 (150) 및 필요에 따라 스트림 (260)을 통해 첨가되는 새로운 엔트레이너 둘 모두와 합해진 다음, 냉각되고, 추가의 분리를 위하여 스트림 (170)을 통해 디칸터로 공급된다.

[0128] 일 실시형태에 있어서, HFC-1234ze 및 선택적으로 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb로부터의 HF의 분리를 위한 엔트레이너에는 다음이 포함된다: CFC-115 (클로로펜타플루오로에탄), CFC-114 (1,2-다이클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄), CFC-114a (1,1-다이클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄), HCFC-21 (다이클로로플루오로메탄), HCFC-124 (1-클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄), HCFC-124a (1-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄), HCFC-133a (1-클로로-2,2,2-트라이플루오로에탄), HCFC-142b (1-클로로-1,1-다이플루오로에탄), HCFC-1122 (1-클로로-2,2-다이플루오로에틸렌), HFC-1123 (트라이플루오로에틸렌), 1,1-다이플루오로에틸렌 (HFC-1132a), 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 (HFC-1225zc), 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜 (HFC-1225ye), 3,3,3-트라이플루오로프로펜 (HFC-1243zf), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (HFC-1234yf), PFC-218 (옥타플루오로프로판), PFC-C216 (헥사플루오로사이클로프로판), 시스- 및 트랜스-PFC-1318 (옥타플루오로-2-부텐), PFC-1216 (헥사플루오로프로펜, HFP), PFC-C318 (옥타플루오로사이클로부탄), PFC-31-10my (데카플루오로부탄), PFC-2316 (헥사플루오로부타디엔), PEVE (피플루오로에틸비닐 에테르), PMVE (피플루오로메틸비닐 에테르), SF₆ (설퍼 헥사플루오라이드), Cl₂ (염소), 사이클로프로판, C₂H₆ (에탄), 프로판, n-부탄, 아이소부탄, 2,2-다이메틸프로판, 1-부텐, 아이소부텐, 1,3-부타디엔, 시스- 및 트랜스-2-부텐, 1-부틴, 비닐아세틸렌, 헥사플루오로아세톤, 1,1-다이플루오로다이메틸 에테르, 펜타플루오로에틸메틸 에테르, 테트라플루오로다이메틸 에테르 및 이들의 혼합물.

[0129] 또다른 실시형태에 있어서, HFC-1234ze 및 선택적으로 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb로부터의 HF의 분리에 효율적인 엔트레이너에는 n-프로판 및 에탄이 포함된다.

[0130] 또다른 실시형태에 있어서,

[0131] a) HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나의 혼합물을 제1 증류 단계에 제시하여, 여기서 추가의 HFC-1234ze가 제2 증류 단계로부터 공급되어, HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물을 포함하는 제1 증류물, 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 제1 바닥 조성물을 형성하는 단계;

[0132] b) 상기 제1 증류물을 제2 증류 단계에 공급하여, HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물을 포함하는 제2 증류물, 및 HF가 본질적으로 없는 HFC-1234ze를 포함하는 제2 바닥 조성물을 형성하는 단계;

[0133] c) 상기 제2 증류물을 응축시켜, i) HF가 풍부한 상 및 ii) HFC-1234ze가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및

[0134] d) HFC-1234ze가 풍부한 상을 (c)로부터 제1 증류 단계로 다시 재순환시키는 단계를 포함하여, HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나의 혼합물로부터 HFC-1234ze를 분리하는 방법이 제공된다. 또다른

실시형태에 있어서, 이 방법은 HF가 풍부한 상을 제3 증류 단계에 공급하여, HFC-1234ze 및 HF의 공비혼합물을 포함하는 제3 증류물 및 HFC-1234ze가 본질적으로 없는 HF를 포함하는 제3 바닥 조성물을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0135] 또다른 실시형태에에서는 HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물로부터 HF를 분리하는 방법이 제공된다. 이 방법은

[0136] a. 엔트레이너를 HFC-1234ze, HF 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물에 첨가하여 제2 혼합물을 형성하는 단계;

[0137] b. 상기 제2 혼합물을 제1 증류 단계에서 증류시켜, HF 및 엔트레이너를 포함하는 제1 증류 조성물, 및 HFC-1234ze 및 HFC-245fa 또는 HFC-245eb 중 적어도 하나를 포함하는 제1 바닥 조성물을 형성하는 단계;

[0138] c. 상기 제1 증류 조성물을 응축시켜, i) 엔트레이너가 풍부한 상 및 ii) HF가 풍부한 상의 2가지 액체상을 형성하는 단계; 및

[0139] d. 엔트레이너가 풍부한 상을 제1 증류 단계로 다시 재순환시키는 단계를 포함한다.

[0140] 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 HF가 풍부한 상을 제2 증류 단계에 공급하는 단계, 및 엔트레이너 및 HF의 공비혼합물을 포함하는 제2 증류 조성물 및 엔트레이너가 본질적으로 없는 HF를 포함하는 제2 바닥 조성물 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또다른 실시형태에 있어서, 이 방법은 상기 제2 증류 조성물을 2가지 액체상으로 다시 재순환시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0141] 도 3, 5, 6 및 7에 대하여 기술되고 예시된 바와 같은 임의의 실시형태에 있어서, 엔트레이너는 HFC-245eb 또는 HFC-245cb 중 적어도 하나로부터 플루오르화수소를 제거하는 것에 도움이 되도록 제1 증류 단계에 첨가될 수 있다. 이러한 변이는 청구범위의 범주 내에 포함되는 것으로 의도된다.

[0142] 5. HFC-1234ze 및 HFC-1234yf의 공동 생성물로부터의 생성물의 분리

[0143] HFC-1234yf/HF 공비혼합물이 또한 HFC-1234yf 및 HFC-1234ze의 공동 생산에 이롭게 사용될 수도 있음이 밝혀졌다. HFC-1234yf는 HFC-245eb (CF₃CHFCH₂F, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판) 및/또는 HFC-245cb (CF₃CF₂CH₃, 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판)의 데하이드로플루오리네이션으로부터 생성될 수 있다. HFC-245eb 및/또는 HFC-245cb 및 HFC-245fa 및/또는 HFC-245eb가 적절한 데하이드로플루오리네이션 촉매를 함유하며 적절한 온도에서 작동되는 반응기에 동시 공급된다면, HFC-1234yf, HFC-1234ze, HF, 미반응 HFC-245eb 및/또는 HFC-245cb 및 미반응 HFC-245fa를 포함하는 혼합물이 생성될 것이다. 데하이드로플루오리네이션 반응은 PCT 공개 번호 제 WO2008/002500호 (출원 번호 제PCT/US07/14645호)에 상세히 기술되어 있다. HFC-1234yf로부터의 HFC-1234ze의 분리는 통상적인 증류 방법에 의해서는 어려울 것이다.

[0144] 일 실시형태에 있어서, a) HFC-245eb 및/또는 HFC-245cb, 및/또는 HFC-245fa, HFC-1234ze, HFC-1234yf 및 HF의 혼합물을 제1 증류 컬럼에 공급하는 단계; b) HFC-1234yf 및 HF를 포함하는 공비 조성물을 제1 증류 조성물로서 제거하는 단계; 및 c) HFC-245eb 및/또는 HFC-245cb, 및/또는 HFC-245fa 및 HFC-1234ze를 포함하는 조성물을 제1 바닥 조성물로서 제거하는 단계를 포함하여, HFC-1234ze로부터 HFC-1234yf를 분리하는 방법이 제공된다.

[0145] 또다른 실시형태에 있어서, 제1 바닥 조성물은 본질적으로 HF 없이, HFC-245eb 및/또는 HFC-245cb 및/또는 HFC-245fa 및 HFC-1234ze를 포함할 수 있다. 이러한 실시형태를 위하여, 혼합물 중의 모든 HF와 공비혼합물이 되도록 충분한 HFC-1234yf가 제시되어야 한다. 일 실시형태에 있어서, 정제된 HFC-1234yf는 혼합물과 함께 증류 컬럼에 공급될 수 있다. 또다른 실시형태에 있어서, 제1 증류 조성물은 본 명세서에서 기술된 바와 같이 응축되어 2가지 액체상을 형성하고, 디칸터에 공급될 수 있다. 그 다음, 디칸터로부터의 HFC-1234yf가 풍부한 상은 제1 증류 컬럼으로 다시 공급될 수 있다.

[0146] 또다른 실시형태에 있어서, HFC-245eb 및/또는 HFC-245cb, 및/또는 HFC-245fa 및 HFC-1234ze를 포함하는 제1 바닥 조성물은 예컨대 통상적인 분별 증류와 같은 임의의 공지의 수단에 의해 분리될 수 있다.

[0147] 일 실시형태에 있어서, 제1 증류 조성물은 본 명세서에 기술된 바와 같은 과정에 의해 HFC-1234yf 및 HF를 분리하여, HF가 본질적으로 없는 HFC-1234yf를 생성하기 위하여 처리될 수 있다.

[0148] 일 실시형태에 있어서, 오직 HFC-245eb만이 데하이드로플루오리네이션 반응기에 공급된다. 이러한 실시형태에 있어서, 데하이드로플루오리네이션 반응기로부터의 공급물 중에 함유된 HFC-1234yf는 HFC-245eb, HFC-1234ze, HFC-1234yf 및 HF를 함유하는 공급 혼합물로부터 HF를 제거하기 위한 엔트레이너로서 사용되며, 그 이유는

HF/HFC-1234yf 공비혼합물이 공급 혼합물 중의 모든 HF 공비혼합물 중 가장 낮은 비점을 가지기 때문이다.

- [0149] 이제 도 6을 참고하면, 미반응 HFC-245eb, HF, HFC-1234yf 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 데하이드로플루오리네이션 반응기를 떠나는 공급물 스트림 (10)은 제1 증류 컬럼 (20)에 공급된다. 컬럼 (20)은 공급물 중의 본질적으로 모든 HFC-245eb, 공급물 중의 대부분의 E-HFC-1234ze 및 상대적으로 소량의 HFC-1234yf가 본질적으로 HF 없이, 스트림 (30)을 통해 컬럼의 바닥으로부터 제거되도록 작동된다. 스트림 (30)은 선택적으로 추가 정제가 수행되거나, 데하이드로플루오리네이션 반응기로 재순환될 수 있다. 본질적으로 모든 HF, 대부분의 HFC-1234yf 및 선택적으로 다양한 양의 HFC-245eb 및/또는 E-HFC-1234ze는 스트림 (40)을 통하여 컬럼의 상부로부터 제거되며, 응축기 (50)에서 응축되고, 냉각기 (60)에서 냉각되고, 제1 디캔터 (70)로 공급되며, 여기서 제1의 HF가 풍부한 상 및 제1의 플루오로올레핀이 풍부한 상 분획이 형성된다. 제1의 플루오로올레핀이 풍부한 상 분획은 스트림 (90)을 통해 제거되며, 두 부분으로 나뉜다. 제1 부분은 스트림 (95)을 통하여 환류물로서 제1 컬럼 (20)으로 귀환되고, 남아있는 부분은 스트림 (100)을 통하여 제2 증류 컬럼 (110)으로 보내진다. 스트림 (95)의 유속은 스트림 (95)이 충분한 추가의 HFC-1234yf를 함유하도록 조절되며, 이는 저비점 HF/HFC-1234yf 공비혼합물의 존재 때문에, 스트림 (10)에 존재하는 본질적으로 모든 HF가 컬럼 (20)의 상부로부터 증류될 수 있게 하기 위함이다.
- [0150] 스트림 (100) (디캔터 (70)로부터의 제1의 플루오로올레핀이 풍부한 상의 일 부분)은 제2 증류 컬럼 (110)에 공급되며, 여기서 이는 스트림 (120)을 통해 제거되는 HF가 본질적으로 없는 플루오로올레핀 바닥 생성물 및 스트림 (130)을 통해 제거되는 HF/HFC-1234yf 공비혼합물에 가까운 증류 조성물로 분리된다.
- [0151] 제1의 HF가 풍부한 상 분획 (제1 디캔터 (70)로부터의)은 스트림 (80)을 통하여 제3 증류 컬럼 (210)에 공급되며, 이와 함께 제2의 HF가 풍부한 상 분획이 스트림 (200)을 통하여 제2 디캔터 (180)로부터 공급된다. 제3 증류 컬럼 (210)에 대한 두 공급물 (스트림 (80 및 200))은 HF/HFC-1234yf 공비혼합물에 비하여 과량의 HF를 함유하는 조성을 가져, 컬럼 (210)에서 HFC-1234yf가 본질적으로 없는 HF 바닥 생성물이 수득되고 스트림 (220)을 통해 제거될 수 있게 한다. 제3 컬럼으로부터의 증류물은 HF/HFC-1234yf 공비혼합물에 가까운 조성을 가지며, 스트림 (230)을 통해 제거된다. 컬럼 (110 및 210)으로부터의 증류물 (스트림 (130 및 230))은 응축기 (140 및 240)에서 응축되어, 각각 스트림 (150 및 250)을 형성하고, 함께 혼합되고, 먼저 제2 냉각기 (160)에 보내진 다음, 제2 디캔터 (180)로 보내지고, 여기서, 제2의 플루오로올레핀이 풍부한 액체상 분획 및 제2의 HF가 풍부한 액체상 분획이 형성된다. 제2의 플루오로올레핀이 풍부한 분획은 스트림 (190)을 통해 디캔터 (180)로부터 제거되고, 추가의 분리를 위해 제2 컬럼 (110)에 공급된다. 제2의 HF가 풍부한 분획은 스트림 (200)을 통해 디캔터 (180)로부터 제거되며, 추가의 분리를 위해 제3 컬럼 (210)에 공급된다.
- [0152] 또다른 실시형태에 있어서, 컬럼 (20)은 공급물 스트림 (10) 중의 본질적으로 모든 E-HFC-1234ze가 HF 및 HFC-1234yf와 함께 증류하여, HFC-245eb 스트림이 본질적으로 HF, HFC-1234yf 및 E-HFC-1234ze 없이 스트림 (30)을 통하여 컬럼의 바닥으로부터 제거되게 야기하는 조건 하에서 작동될 수 있다.
- [0153] 또다른 실시형태에 있어서, 컬럼 (20)은 공급물 스트림 (10) 중의 본질적으로 모든 E-HFC-1234ze가 컬럼 (20)으로부터 바닥에서 취해지게 야기하는 조건 하에서 작동될 수 있다. 본 실시형태에 대한 결과는 본질적으로 E-HFC-1234ze 없이 HFC-1234yf를 생성하는 것일 것이다.
- [0154] [실시예]
- [0155] 본 명세서에서 설명된 개념은 하기의 실시예에서 추가로 설명될 것이며, 이러한 실시예는 청구의 범위에서 기술되는 본 발명의 범주를 제한하지 않는다.
- [0156] 실시예 1
- [0157] 탄소질 촉매로 HFC-245fa의 HFC-1234ze (E 및 Z 이성체)로의 데하이드로플루오리네이션
- [0158] 하스텔로이 니켈 합금 반응기 (2.54 cm (1.0") OD X 2.169 cm (0.854") ID X 23.9 cm (9.5") L)에 실질적으로 본 명세서에 참고로 인용되는 미국 특허 제4,978,649호에 기술된 바와 같이 제조되는 구형 (8 메시(mesh)) 3차원 매트릭스 다공성 탄소질 물질 14.32 g (25 ml)을 채웠다. 반응기의 패킹된 부분을 반응기의 바깥에 클램핑된 12.7 cm (5") X 2.54 cm (1") 세라믹 밴드 히터(ceramic band heater)로 가열하였다. 반응기 벽과 히터 사이에 위치한 열전쌍으로 반응기 온도를 측정하였다. 반응기를 탄소질 물질로 충전한 후, 질소 (10 ml/분)를 반응기를 통과시키고 1시간의 기간 동안 온도를 200℃로 상승시키고 추가 4시간 동안 이 온도로 유지하였다. 이어서, 반응기 온도를 원하는 작업 온도로 상승시키고 HFC-245fa와 질소의 유동을 반응기를 통해 개시하였다.

[0159] 반응기 총 유출물의 일부를 유기 생성물 분석을 위하여 질량 선택 검출기가 장착된 기체 크로마토그래피 (GC-MS)를 사용하여 온-라인으로 샘플링하였다. 유기 생성물 및 또한 HF와 같은 무기산을 함유하는 반응기 유출물의 대부분을 중화를 위해 수성 부식제로 처리하였다.

[0160] GC 영역%로 수득된 결과를 표 1에 요약하였다.

표 1

반응기 온도 (°C)	HFC-245fa 공급 (ml/분)	N ₂ 공급 (ml/분)	몰 퍼센트			
			E-HFC-1234ze	Z-HFC-1234ze	HFC-245fa	미공지
200	10	20	0.1	ND	99.6	0.3
250	10	20	0.8	ND	99.0	0.2
300	10	20	8.9	ND	90.9	0.2
350	10	10	31.6	5.7	62.3	0.4
350	10	5	42.4	8.7	48.3	0.6

[0161] ND = 검출되지 않음

[0162] 실시예 2

[0163] 플루오르화된 (fluorided) 알루미늄아 촉매로 HFC-245fa의 HFC-1234ze (E 및 Z 이성체)로의 데하이드로플루오리네이션

[0164] 38.1 cm (15 in) x 0.95 cm (3/8 in) 하스텔로이 튜브를 12-20 메시로 분쇄한 감마-알루미늄아 7.96 그램 (13c)으로 채웠다. 촉매를 질소 퍼지(purge) (50 sccm, 8.3×10^{-7} m³/s) 하에서 15분 동안 200°C로 가열함으로써 활성화시켰다. 온도를 10분 동안 325°C로 올리고, 20분 동안 400°C로 올린 다음, 60분 동안 300°C로 낮추었다. 질소를 35 sccm (5.8×10^{-7} m³/s)로 낮추고, HF 무수 증기를 12 sccm (2.0×10^{-7} m³/s)로 35분 동안 공급하였다. 그 다음, 온도를 60분 동안 325°C로, 60분 동안 350°C로, 90분 동안 375°C로, 30분 동안 400°C로, 40분 동안 425°C로 올렸다. 그 다음, 20분 동안 질소를 25 sccm (4.2×10^{-7} m³/s)으로 낮추고, HF를 20 sccm (3.3×10^{-7} m³/s)으로 올렸다. 그 다음, 20분 동안 질소를 15 sccm (2.5×10^{-7} m³/s)으로 낮추고, HF를 28 sccm (4.7×10^{-7} m³/s)으로 올렸다. 그 다음, 20분 동안 질소를 5 sccm (8.3×10^{-8} m³/s)으로 낮추고, HF를 36 sccm (6.0×10^{-7} m³/s)으로 올렸다. 그 다음, 질소를 차단하고, 121분 동안 HF를 40 sccm (6.7×10^{-7} m³/s)으로 올렸다.

[0165] 반응기의 온도를 375°C로 맞추고, HFC-245fa를 5.46 ml/시간 (20.80 sccm, 3.5×10^{-7} m³)의 유속 및 5.2 sccm (8.7×10^{-8} m³)의 질소 유속에 공급하였다. 유출물을 GC로 분석하고, 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

성분	GC 영역%
E-HFC-1234ze	71.4
HFC-245fa	15.2
Z-HFC-1234ze	12.1
미공지	1.3

[0166]

[0167] 실시예 3

[0168] 엔트레이너 없이 HF로부터의 E-HFC-1234ze의 분리를 위한 공비 증류

[0169] 실시예 3은 HF가 엔트레이너 없이 공비 증류에 의하여 E-HFC-1234ze로부터 분리될 수 있는 것을 나타낸다. 이 제 도 1을 참고하면, HF 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 조성물이 스트림 (100)을 통해 제1 컬럼 (110)에 공급된다. 제1 컬럼은 8개의 이론단을 포함하며, 저비점 HF/E-HFC-1234ze 공비혼합물에 접근되도록 하는 적절

한 조건 하에서 작동된다. HF가 이 제1 컬럼에 E-HFC-1234ze와 공비혼합물을 형성하는 데 필요한 양을 초과하여 공급되기 때문에, HF는 스트림 (120)을 통하여 컬럼의 바닥으로부터 생성물 스트림으로서 회수되며, HF/E-HFC-1234ze 공비혼합물에 가까운 조성물은 스트림 (130)을 통하여 증류물로서 회수된다. 스트림 (130)은 응축기 (140)에서 응축되며, 스트림 (250)을 통하여 제2 컬럼으로부터 재순환된 근공비성 조성물과 혼합되고, 혼합된 스트림은 냉각기 (160)에서 과냉각되고, 디켄터 (180)로 보내지며, 여기서 혼합된 스트림 (170)은 별개의 HF가 풍부한 스트림 (190) 및 E-HFC-1234ze가 풍부한 스트림 (200)으로 분리된다. 스트림 (190)은 환류물로서 제1 컬럼으로 재순환된다. 스트림 (200)은 19개의 이론단을 포함하는 제2 증류 컬럼 (210)의 상부단에 공급되며, HF/E-HFC-1234ze 공비혼합물에 접근되도록 하는 조건 하에서 작동된다. E-HFC-1234ze가 저비점 HF/HFC-1234ze 공비혼합물을 형성하는 데 필요한 양을 초과하여 이러한 제2 컬럼에 공급되기 때문에, E-HFC-1234ze는 스트림 (220)을 통하여 컬럼의 바닥으로부터 생성물 스트림으로서 회수되는 한편, HF/HFC-1234ze 공비혼합물에 가까운 조성물은 스트림 (230)을 통하여 증류물로서 회수된다. 스트림 (230)은 응축기 (240)에서 응축되며, 스트림 (150)을 통한 제1 컬럼으로부터의 근공비성 조성물과 혼합되며 냉각기 (160)로 공급된 다음, 디켄터 (180)로 공급된다.

[0170] 표 3의 데이터는 측정 및 예측된 열역학적 성질을 사용하여 계산하였다.

표 3

성분 또는 변수	제 1 증류 컬럼 공급물	제 1 컬럼 증류물	제 1 증류 컬럼 바닥 (HF 생성물)	HF가 풍부한 상 (디켄터로부터의)	E-HFC-1234ze가 풍부한 상 (디켄터로부터의)	제 2 증류물	제 2 증류 컬럼 바닥 (E-HFC-1234ze 생성물)
스트림 번호	100	130	120	190	200	230	220
HF, 중량%	14.9	8.0	100	15.5	1.7	5.5	1ppm
E-HFC-1234ze, 중량%	85.1	92.0	10ppm	84.5	98.3	94.5	100
온도, °C	30.0	48.9	102	-40.0	-40.0	49.2	54.0
압력, kPa (psia)	1137.6 (165)	1103.2 (160)	1103.2 (160)	1096.3 (159)	1096.3 (159)	1103.2 (160)	1103.2 (160)

[0171]

[0172] 실시예 4

[0173] 엔트레이너로서 프로판을 사용하여 HF로부터의 E-HFC-1234ze의 분리를 위한 공비 증류

[0174] 실시예 4는 HF가 엔트레이너로서 프로판을 사용하는 공비 증류에 의하여 E-HFC-1234ze로부터 분리될 수 있는 것을 나타낸다.

[0175] 이제 도 2를 참고하면, HF 및 E-HFC-1234ze를 포함하는 조성물이 스트림 (100)을 통하여 9개의 이론단을 포함하는 제1 컬럼 (110)에 공급된다. HF가 풍부하고 프로판이 희박한(lean) 조성물이 또한 스트림 (190)을 통하여 컬럼 (110)의 상부단에 공급된다. 스트림 (100 및 190) 중의 HF의 혼합 양이 저비점 HF/프로판 및 HF/E-HFC-1234ze 공비혼합물을 형성하기 위해 필요한 양을 초과하기 때문에, HF는 컬럼 (110)의 바닥으로부터 E-HFC-1234ze 및 프로판이 본질적으로 없는 생성물 스트림으로서 스트림 (120)을 통하여 회수된다. 혼합 공급물 (100 및 190)에 비해 E-HFC-1234ze 및 프로판이 풍부한 3원 조성물은 스트림 (130)을 통하여 증류물로서 회수된다. 스트림 (130)은 응축기 (140)에 의해 응축되어 스트림 (150)을 형성하며, 제2 증류 컬럼으로부터의 응축된 증류물 스트림 (250) 및 필요에 따라 스트림 (260)을 통해 첨가되는 추가의 프로판 둘 모두와 혼합된다. 혼합된 스트림 (150, 250 및 260)은 냉각기 (160)로 보내진 다음, 디켄터 (180)로 보내지고, 여기서 과냉각된 액체 스트림 (170)은 각각 스트림 (190 및 200)을 통해 제거되는 HF가 풍부한 액체상 분획 및 프로판이 풍부한 액체상 분획으로 분리된다. 디켄터에 존재하는 E-HFC-1234ze는 주로 프로판이 풍부한 액체상 분획으로 분배된다. 스트림 (190)은 제1 컬럼으로 재순환된다. 디켄터 중의 HF가 희박한 액체상 분획은 스트림 (200)을 통하여 제2 증류 컬럼 (210)의 상부단에 공급된다. 컬럼 (210)은 25개의 이론단을 포함한다. 스트림 (200) 중의 E-HFC-

1234ze의 양이 저비점 프로판/ E-HFC-1234ze, E-HFC-1234ze/HF 및 프로판/E-HFC-1234ze/HF 공비혼합물을 형성하기 위해 필요한 양을 초과하기 때문에, 즉, 스트림 (200)의 조성물이 이들 세 공비 조성물 및 순수한 E-HFC-1234ze에 의해 경계지어진 증류 영역에 있기 때문에, E-HFC-1234ze는 컬럼 (210)의 바닥으로부터 HF 및 프로판 둘 모두가 본질적으로 없는 생성물 스트림으로서 스트림 (220)을 통해 회수된다. 스트림 (200)에 비해 프로판 및 HF가 풍부한 동일한 증류 영역 중의 3원 조성물은 스트림 (230)을 통해 증류물로서 제2 컬럼의 상부를 떠난다. 스트림 (230)은 응축기 (240)에 의해 응축되어, 스트림 (250)을 형성하고, 전술된 바와 같은 스트림 (150 및 260)과 합해진다.

[0176] 표 4의 데이터는 측정 및 측정된 열역학적 성질을 사용하여 계산하였다.

표 4

성분 또는 변수	제 1 증류 컬럼 공급물	제 1 증류물	제 1 증류 컬럼 바닥 (HF 생성물)	HF가 풍부한 상 (디캔터로부터의)	프로판이 풍부한 상 (디캔터로부터의)	제 2 증류물	제 2 증류 컬럼 바닥 (E-HFC-1234ze 생성물)
스트림 번호	100	130	120	190	200	230	220
HF, 중량%	14.9	8.0	100	15.6	0.79	1.3	<1 ppm
HFC-1234ze, 중량%	85.1	90.4	1 ppm	81.2	76.2	59.3	100
프로판, 중량%	0	1.6	<1ppm	3.2	23.0	39.3	1 ppm
온도, °C	25.0	35.4	88.6	-20.0	-20.0	18.4	41.2
압력, kPa (psia)	792.9 (115)	792.9 (115)	792.9 (115)	792.9 (115)	792.9 (115)	792.9 (115)	792.9 (115)

[0177]

[0178] 실시예 5

[0179] 본 실시예는 HF가 E-HFC-1234ze 및 HFC-245fa로부터 분리될 수 있는 하나의 방법을 보여준다. 본 실시예에서의 공급 혼합물의 조성물은 이를 태면 부분 전환되어 작동되는 데하이드로플루오리네이션 반응기로부터 수득될 수 있는 것이며, 즉, 이는 등몰량의 HF 및 E-HFC-1234ze를 함유한다.

[0180] 이제 도 4를 참고하면, HF, E-HFC-1234ze 및 HFC-245fa를 포함하는 스트림은 스트림 (100)을 통하여 제1 증류 컬럼 (110)에 공급된다. 엔트레이너가 풍부한 스트림은 또한 스트림 (190)을 통하여 이러한 컬럼에 공급된다. 이 실시예에서는 프로판이 엔트레이너로서 사용된다.

[0181] 컬럼 (110)은 34개의 이론단을 포함하며, HF가 저비점 HF/프로판 공비혼합물의 영향 때문에 엔트레이너와 함께 오버헤드 증류되도록 야기하는 조건 하에서 작동된다. 컬럼 (110)으로부터 바닥으로서 프로판 및 HF가 본질적으로 없는 E-HFC-1234ze 및 HFC-245fa가 스트림 (120)을 통하여 수득될 수 있도록, 충분한 프로판이 스트림 (190)을 통해 제1 컬럼에 공급된다. 그 다음, 스트림 (120) 중의 E-HFC-1234ze 및 HFC-245fa는 선택적으로 통상의 증류에 의해 서로 분리될 수 있으며, HFC-245fa는 선택적으로 데하이드로플루오리네이션 반응기로 다시 재순환되어 HFC-1234ze를 형성한다. 스트림 (130)을 통해 제거된 컬럼 (110)으로부터의 증류물은 컬럼 공급물 (100 및 190) 중의 본질적으로 모든 프로판 및 HF와, 선택적으로 일부 HFC-245fa 및/또는 E-HFC-1234ze를 함유한다. 제1 증류물 스트림 (130)은 응축기 (140)에 의해 응축되어 스트림 (150)을 형성하고, 그 다음 제2 증류 컬럼으로부터의 응축된 증류물 스트림 (250)과 혼합되고, 필요에 따라, 추가의 새로운 프로판이 스트림 (260)을 통해 첨가된다. 이러한 합해진 스트림은 냉각기 (160)에 의해 과냉각되며, 스트림 (170)을 통해 디캔터(180)로 보내지고, 여기서 이는 별개의 엔트레이너가 풍부한 액체 분획 및 HF가 풍부한 액체 분획으로 분리되며, 이는 각각 스트림 (190 및 200)을 통해 제거된다. 디캔터에 존재하는 대부분의 HFC-245fa 및 E-HFC-1234ze는 프로판이 풍부한 상 분획으로 분할된다. 프로판이 풍부한 분획은 스트림 (190)을 통하여 제1 증류 컬럼 (110)에 공급된다. HF가 풍부한 분획은 디캔터로부터 스트림 (200)을 통하여 8개의 이론단을 포함하는 제2 증류 컬럼 (210)에 공급되며, HFC-245fa, E-HFC-1234ze 및 프로판이 본질적으로 없는 HF의 바닥 스트림이 생성되고 스트림 (220)을 통해 제거되도록 하는 조건 하에서 작동된다. 컬럼 (210)으로부터의 증류물은 컬럼 공급물 (스트림 (200))에 존재하는 본질적으로 모든 HFC-245fa, E-HFC-1234ze 및 프로판에 더하여, 생성물 스트림 (220)에서 회수되지 않은 HF를 함유하며, 스트림 (230)을 통해 제거되며, 이 컬럼 (210)으로부터의 증류물은 응축기 (24

0)에 의해 응축되고, 스트림 (250)을 통해 제거된다. 응축된 증류물 스트림 (250)은 제1 컬럼으로부터의 응축된 증류물 스트림 (150) 및 필요에 따라 스트림 (260)을 통해 첨가되는 새로운 엔트레이너 둘 모두와 혼합된 다음, 냉각되고 추가의 분리를 위하여 디캔터에 공급된다.

[0182] 표 5의 데이터는 측정 및 예측된 열역학적 성질을 사용하여 계산함으로써 획득하였다.

표 5

성분 또는 변수	공급물	제 1 컬럼 바닥	제 1 증류물	프로판이 풍부한 상	HF가 풍부한 상	제 2 컬럼 바닥	제 2 증류물
스트림 번호	100	120	130	190	200	220	230
HF, 중량%	6.4	<1 ppm	3.2	0.2	43.7	100	34.1
HFC-245fa, 중량%	57.1	61.0	11.5	11.9	11.1	2 ppm	13.0
E-HFC-1234ze, 중량%	36.5	39.0	29.1	30.0	43.6	<1 ppm	51.0
프로판 중량%	0	1 ppm	56.2	57.9	1.6	<1 ppm	1.9
온도, °C	30.0	59.5	17.2	-35.0	-35.0	88.9	66.5
압력, kPa (psia)	1137.6 (165)	799.8 (116)	792.9 (115)	792.9 (115)	792.9 (115)	799.8 (116)	792.9 (115)

[0183]

[0184] 실시예 6

[0185] 본 실시예는 HF, E-HFC-1234ze 및 HFC-245eb가 엔트레이너로서 E-HFC-1234ze를 사용하여 분리될 수 있는 방법을 보여준다. 이러한 혼합물에 대한 하나의 가능한 공급원은 일부 변환되어 작동되는 HFC-245eb 데하이드로플루오리네이션 과정에 있다.

[0186] 이제 도 3을 참고하면, HF, E-HFC-1234ze 및 HFC-245eb를 포함하는 스트림은 스트림 (10)을 통하여 40개의 이론단을 포함하는 제1 증류 컬럼 (30)의 33번째 단에 공급되며, 컬럼은 컬럼의 상부에서 저비점 HF/E-HFC-1234ze 공비혼합물에 접근되도록 하는 조건 하에서 작동되며, 이는 스트림 (50)을 통하여 증기로서 컬럼의 상부로부터 제거된다. 충분한 추가의 E-HFC-1234ze가 스트림 (20)을 통하여 제2 컬럼 바닥으로부터 제1 컬럼 (30)의 12번째 단으로 재순환되어, 본질적으로 모든 HF가 HFC-245eb로부터 제거되는 것을 가능하게 한다. 스트림 (40)을 통하여 제1 컬럼 (30)으로부터 바닥 생성물로서 수득되는 HFC-245eb는 E-HFC-1234ze 및 HF가 본질적으로 없으며, 그 자체는 데하이드로플루오리네이션 반응 과정으로 재순환될 수 있다.

[0187] 증기 스트림 (50) 중의 HF/E-HFC-1234ze 근공비성 조성물은 응축되며, 환류물 (80) 및 증류물 (90) 스트림으로 나뉜다. 도 3에서, 증류물 스트림 (90)은 스트림 (100)을 통하여 제2 증류 컬럼 (110)에 공급되거나 증류물 스트림 (150 및 250)과 함께 혼합되어 냉각기 (160)로 보내지거나, 이들 두 종착지 사이에 나뉠 수 있다.

[0188] 본 실시예를 위하여, 증류물 스트림 (90)은 스트림 (100)을 통하여 컬럼 (110)으로 직접 공급되지 않는다. 대신에, 스트림 (90)은 스트림 (260)을 통하여 각각 제2 및 제3 컬럼으로부터의 증류물 스트림 (150 및 250)과 혼합되며, 냉각기 (160)로 보내지고, 과냉각된 스트림 (170)을 형성하며, 이는 디캔터 (180)로 공급된다. 디캔터에서, 스트림 (170)은 E-HFC-1234ze가 풍부한 액체 분획 및 HF가 풍부한 액체 분획으로 분리되고, 이들은 각각 스트림 (190 및 200)으로서 제거된다. 디캔터로부터의 E-HFC-1234ze가 풍부한 스트림은 스트림 (190)을 통해 19개의 이론단을 포함하는 제2 증류 컬럼(110)에 공급되며, E-HFC-1234ze/HF 공비혼합물에 접근되도록 하는 조건 하에서 작동되고, 이는 증류물 스트림 (130)으로서 오버헤드 증류되고 응축기 (140)에서 응축되고 스트림 (150)을 통하여 제1 및 제3 컬럼으로부터의 증류물과 혼합된다. 컬럼 (110)은 스트림 (120)을 통하여 HF가 본질적으로 없는 E-HFC-1234ze의 바닥 스트림을 생성한다. E-HFC-1234ze 바닥 스트림 (120)의 일부는 전술될 바와 같이 스트림 (20)을 통하여 제1 컬럼으로 재순환되며 나머지는 스트림 (125)을 통하여 제거되는 정제된 E-HFC-1234ze 생성물이 된다. 디캔터로부터의 HF가 풍부한 스트림은 스트림 (200)을 통하여 9개의 이론단을 포함하는 제3 증류 컬럼 (210)에 공급되며, 이 컬럼은 E-HFC-1234ze/HF 공비혼합물에 접근되도록 하는 조건 하에서 작동

되고, 이는 스트림 (230)과 같은 증류물로서 오버헤드 증류되고 응축기 (240)에서 응축된 다음 스트림 (250)을 통하여 제1 및 제2 컬럼으로부터의 증류물과 혼합된다. 컬럼 (210)은 스트림 (220)을 통하여 E-HFC-1234ze 및 HFC-245eb가 본질적으로 없는 HF의 바닥 스트림을 생성한다.

[0189] 표 6의 데이터는 측정 및 예측된 열역학적 성질을 사용하여 계산함으로써 획득하였다.

표 6

성분 또는 변수	공급물	제 1 바닥	제 1 증류물	제 2 바닥	제 2 증류물	E-HFC-1234ze 가 풍부한 상	HF 가 풍부한 상	제 3 바닥	제 3 증류물
스트림 번호	10	40	90	120	130	190	200	220	230
HF, 중량%	4.0	<1 ppm	4.7	1 ppm	5.9	1.7	15.5	100	7.8
HFC-245eb, 중량%	71.3	100	1 ppm	1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	<1 ppm
E-HFC-1234ze, 중량%	24.7	3 ppm	95.3	100	94.1	98.3	84.5	1 ppm	92.2
온도, °C	27.7	61.1	12.6	37.9	33.7	-40.0	-40.0	84.9	33.5
압력, kPa (psia)	420.6 (61)	379.2 (55)	379.2 (55)	723.9 (105)	723.9 (105)	723.9 (105)	723.9 (105)	723.9 (105)	723.9 (105)

[0190]

[0191] 실시예 7

[0192] 본 실시예는 HF와 공비혼합물을 형성하는 HFC-245fa 및 HF와 공비혼합물을 형성하며 이와 부분적으로 혼화성인 E-HFC-1234ze 가 둘 모두, 첨가되는 엔트레이너로서 n-프로판을 사용하는 공비 증류에 의하여 HF, HFC-245fa 및 E-HFC-1234ze 를 포함하는 혼합물로부터 분리될 수 있는 방법을 보여준다.

[0193] 이제 도 7을 참고하면, HF, E-HFC-1234ze 및 HFC-245fa를 포함하는 혼합물은 스트림 (10)을 통하여 40개의 이론단을 포함하는 제1 증류 컬럼 (20)의 상부로부터 25번째 단에 공급된다. 스트림 (10)에 존재하는 HFC-245fa는 공급 혼합물 중의 E-HFC-1234ze 를 엔트레이너로서 사용하는 이러한 제1 증류 컬럼 (20)에서 공비 증류에 의하여 HF 및 E-HFC-1234ze 로부터 분리된다. 그러나, 데하이드로플루오리네이션 과정으로부터의 등물의 HF/E-HFC-1234ze 혼합물은 모든 HF가 오버헤드 증류되도록 야기하기에 충분한 E-HFC-1234ze를 함유하지 않는다. 결과적으로, 모든 HF가 HFC-245fa로부터 증류되도록 야기하기에 충분한 양의 추가의 E-HFC-1234ze 가 제1 컬럼 (20)의 상부에 환류물로서 첨가되는 제2의 E-HFC-1234ze가 풍부한 스트림 (95)을 통해 첨가된다. 컬럼 (20)은 저비점 HF/E-HFC-1234ze 공비혼합물에 접근되도록 하는 조건 하에서 작동되며, 이는 스트림 (40)을 통하여 증류물로서 제거된다. 본질적으로 HF가 없는, HFC-245fa를 포함하는 혼합물은 스트림 (30)을 통하여 컬럼의 바닥으로부터 제거되며, 필요에 따라 데하이드로플루오리네이션 반응 단계로 귀환될 수 있다.

[0194] 증기 스트림 (40)은 제1 응축기 (50) 및 제1 냉각기 (60)에서 응축되고 냉각된 다음, 제1 디켄터 (70)로 보내지며, 여기서 HF가 풍부한 액체상 분획 및 E-HFC-1234ze가 풍부한 액체상 분획이 형성되고 각각 스트림 (80 및 90)을 통하여 제거된다. 스트림 (90)을 통해 제거되는 E-HFC-1234ze가 풍부한 디켄터 액체상의 일부는 환류물로서 및 전술된 추가의 E-HFC-1234ze 의 공급원으로서, 스트림 (95)을 통하여 제1 컬럼으로 귀환되며, 나머지 부분은 스트림 (100)을 통하여 제2 증류 컬럼 (19개의 이론단 포함) (110)의 상부단에 공급되고, 여기서 이는 본질적으로 HF가 없이 스트림 (120)을 통해 제거되는 E-HFC-1234ze 바닥 생성물 및 스트림 (130)을 통해 제거되는 증류 조성물로 분리된다. 제1 디켄터의 HF가 풍부한 상 분획은 스트림 (80)을 통해 제3 증류 컬럼 (210)에 공급된다. 제3 컬럼으로의 공급물 (스트림 (80 및 200)) 둘 모두는 본질적으로 E-HFC-1234ze 및 프로판 이 없는 HF 바닥 생성물이 컬럼 (210)에서 수득되고 스트림 (220)을 통해 제거될 수 있도록, 공비혼합물 중의 이의 양에 비하여 과량의 HF를 함유하는 조성을 갖는다. 제3 컬럼으로부터의 증류물은 합해진 공급물 (80 및 200)에 비하여 E-HFC-1234ze 및 프로판이 풍부하며, 스트림 (230)을 통해 제거된다. 이전의 실시예에서와 같이, 컬럼 (110 및 210)으로부터의 증류물 (스트림 (130 및 230))은 응축기 (140 및 240)에서 응축되어, 각각 스트림 (150 및 250)을 형성하고, 필요에 따라 스트림 (260)을 통해 첨가되는 추가의 프로판과 함께 혼합되고, 먼저 제

2 냉각기 (160)로 보내진 다음, 제2 디캔터 (180)로 보내지며, 여기서 별개의 프로판이 풍부한 액체상 분획 및 HF가 풍부한 액체상 분획이 형성된다. 프로판이 풍부한 분획은 스트림 (190)을 통해 디캔터 (180)로부터 제거되며, 추가의 분리를 위하여 제2 컬럼 (110)에 공급된다. HF가 풍부한 분획은 스트림 (200)을 통해 디캔터 (180)로부터 제거되며, 추가의 분리를 위해 제3 컬럼 (210)에 공급된다.

[0195] 표 7의 데이터는 측정 및 예측된 열역학적 성질을 사용하여 계산함으로써 획득하였다.

표 7

성분 또는 변수	공급물	제 1 바닥	제 1의 HF가 풍부한 상	E-HFC-1234ze가 풍부한 상	제 2 바닥	제 2 증류물	프로판이 풍부한 상	제 2의 HF가 풍부한 상	제 3 바닥	제 3 증류물
스트림 번호	10	30	80	90	120	130	190	200	220	230
HF, 중량%	5.0	<1ppm	15.5	1.7	<1ppm	0.25	0.2	41.4	100	8.3
HFC-245fa, 중량%	66.7	100	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm
E-HFC-1234ze, 중량%	28.3	<1ppm	84.5	98.3	100	41.3	48.4	57.0	1ppm	91.4
프로판, 중량%	0	0	0	0	10 ppm	58.4	51.4	1.6	<1ppm	0.32
온도, °C	37.0	53.6	-40.0	-40.0	16.2	-8.4	-40.0	-40.0	60.7	12.7
압력, kPa (psia)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)

[0196]

[0197] 본 발명의 다른 실시형태에 있어서, (a) 응축기 (140 및 240)가 단일 유닛으로 합해질 수 있거나, (b) 도 8에 나타난 바와 같이 냉각기 (60 및 160)가 단일 유닛으로 합해질 수 있고, 디캔터 (70 및 180)가 한 유닛으로 합해질 수 있거나, 또는 (c) 3개의 응축기 (50, 140 & 240)가 단일 유닛으로 합해질 수 있고, 냉각기 (60 및 160)가 단일 유닛으로 합해질 수 있고, 디캔터 (70 및 180)가 한 유닛으로 합해질 수 있다.

[0198] 실시예 8

[0199] HFC-1234ze 및 HFC-1234yf로의 HFC 245eb의 데하이드로플루오리네이션

[0200] 촉매 제조

[0201] 하스텔로이(Hastelloy®) 튜브 (2.54 cm (1") OD X 2.169 cm (.854) ID X 25.4 cm (10")L)를 12-20 메시로 분쇄된 감마-알루미나 25 cc (16.68 g) 로 채웠다. 반응기의 패킹된 부분을 반응기의 바깥에 클램핑된 12.7 cm (5.0") X 2.54 cm (1") 세라믹 밴드 히터로 가열하였다. 반응기 벽과 히터 사이에 위치한 열전쌍으로 반응기 온도를 측정하였다. 촉매를 50 sccm (8.33×10^{-7} m³/s)의 질소 유동 하에 200°C에서 밤새 가열함으로써 건조시켰다. 그 다음, 질소 유동을 5 sccm (8.33×10^{-8} m³/s)으로 감소시키고, 20 sccm (3.33×10^{-7} m³/s) CFC-12 (다이클로로다이플루오로메탄)의 유동을 시작하고, 60분 동안 유지하였다. 온도를 325°C로 상승시키고, 이 온도에서 추가로 60분 동안 유지하였다. CFC-12 유동을 중지시키고, 50 sccm (8.33×10^{-7} m³/s)의 질소 유동 하에 반응기 온도를 400°C로 상승시키고, 이 온도에서 추가 60분 동안 유지하였다. 그 다음, 반응기를 원하는 작동 온도에 이르게 하였다.

[0202] 생성물 분석을 위한 일반적인 절차

[0203] 다음의 일반적인 절차는 플루오르화 반응의 생성물을 분석하기 위하여 사용되는 방법을 예시하는 것이다. 반응

기 총 유출물의 일부를 유기 생성물 분석을 위하여 질량 선택 검출기가 장착된 기체 크로마토그래피 (GC/MS)를 사용하여 온-라인으로 샘플링하였다. 불활성 탄소 지지체 상에 Krytox® 퍼플루오르화된 폴리에테르를 함유하는 6.1 m (20 ft.) 길이 x 0.32 cm (1/8 in.) 직경 튜브의 기체 크로마토그래피를 사용하였다. 헬륨 유동은 30 ml/분 (5.0 x 10⁻⁷ m³/초)이었다. 기체 크로마토그래피 조건은 3분의 초기 지속 기간에 대하여 60℃이었고, 이후에 6℃/분의 속도로 200℃까지로 온도를 프로그래밍하였다.

[0204] 테하이드로플루오리네이션 반응

[0205] 상기와 같이 제조된 플루오르화된 알루미나 촉매를 함유하는 반응기에 다양한 반응기 온도에서, HFC-245eb 및 질소 증기를 공급하였다. 질소 대 HFC-245eb의 비는 0.67:1이었고, 접촉 시간은 처음의 4개의 분석에 대하여 36초였다. 5번째 분석에 대하여, 질소 대 HFC-245eb의 비는 1:1이었고, 접촉 시간은 90초였다. 반응기를 떠나 는 생성물을 GC/MS로 분석하고, 몰 퍼센트로 나타낸 결과를 표 8에 요약하였다.

표 8

반응기 온도, °C	반응기 산출 농도, 몰%			
	HFC-1234yf	E-HFC-1234ze	Z-HFC-1234ze	HFC-245eb
200	ND	ND	ND	99.9
300	14.3	3.6	0.8	81.2
350	28.2	9.5	2.3	60.0
400	45.4	18.9	4.4	31.3
400	52.0	22.0	5.4	20.4

ND = 검출되지 않음

[0206]

[0207] 실시예 9

[0208] 실시예 9는 HFC-245eb의 증기상 테하이드로플루오리네이션에 의한 플루오로올레핀 HFC-1234yf 및 E-HFC-1234ze의 공동생산을 위한 분리 과정을 설명한다. 공정에 대한 공급물은 HFC-1234yf에 대한 90% 선택성 및 E-HFC-1234ze에 대한 10% 선택성과 함께, HFC-245eb의 75% 전환으로 추정된다. 본 실시예의 목적을 위하여, 증류 과정에 대한 공급물에 존재하는 소량의 Z-HFC-1234ze 이성체는 무시하였다.

[0209] 테하이드로플루오리네이션 반응기로부터의 공급물에 함유된 HFC-1234yf는 HFC-245eb, E-HFC-1234ze, HFC-1234yf를 함유하는 공급 혼합물로부터 HF를 제거하기 위한 엔트레이너로서 사용하였다. HF/HFC-1234yf 공비혼합물이 공급 혼합물 중의 다른 임의의 HF 공비혼합물보다 더 낮은 비점을 갖기 때문에, 이것이 가능하다.

[0210] 이제 도 6을 참고하면, 미반응 HFC-245eb, HF, HFC-1234yf 및 E-HFC-1234ze를 포함하는, 테하이드로플루오리네이션 반응기를 떠나는 공급물 스트림 (10)은 40개의 이론단을 포함하는 제1 증류 컬럼 (20)의 상부로부터 30번째 단에 공급된다. 컬럼 (20)은 공급물 중의 본질적으로 모든 HFC-245eb, 대부분의 E-HFC-1234ze 및 공급물 중의 비교적 소량의 HFC-1234yf가 본질적으로 HF 없이, 스트림 (30)을 통하여 컬럼의 바닥으로부터 제거되도록 작동된다. 스트림 (30)은 선택적으로 추가 정제가 수행되거나, 테하이드로플루오리네이션 반응기로 재순환될 수 있다. 본질적으로 모든 HF, 대부분의 HFC-1234yf 및 선택적으로 다양한 양의 HFC-245eb 및/또는 E-HFC-1234ze는 스트림 (40)을 통하여 컬럼의 상부로부터 제거되며, 응축기 (50)에서 응축되고, 냉각기 (60)에서 냉각되고, 제1 디칸터 (70)로 공급되며, 여기서 제1의 HF가 풍부한 상 및 제1의 플루오로올레핀이 풍부한 상 분획이 형성된다. 제1의 플루오로올레핀이 풍부한 상 분획은 스트림 (90)을 통해 제거되며, 두 부분으로 나뉜다. 제1 부분은 스트림 (95)을 통하여 환류물로서 제1 컬럼으로 귀환되고, 남아있는 부분은 스트림 (100)을 통하여 제2 증류 컬럼 (110)으로 보내진다. 스트림 (95)의 유속은 스트림 (95)이 충분한 추가의 HFC-1234yf를 함유하여, 저비점 HF/HFC-1234yf 공비혼합물의 존재 때문에, 스트림 (10)에 존재하는 본질적으로 모든 HF가 컬럼 (20)의 상부로부터 증류될 수 있게 되도록 조절된다.

[0211] 스트림 (100)은 제2 증류 컬럼 (110) (19개의 이론 플레이트 포함)의 상부 플레이트에 공급되며, 이와 함께 제2의 플루오로올레핀이 풍부한 상 분획이 제2 디칸터 (180)로부터 스트림 (190)을 통하여 공급된다. 합해진 스트림 (100 및 190)은 스트림 (120)을 통해 제거되는, 본질적으로 HF가 없는 플루오로올레핀 바닥 생성물 및 스트림 (130)을 통해 제거되는 HF/HFC-1234yf 공비혼합물에 가까운 증류 조성물로 분리된다. 이는 컬럼 (110)에 대한 합해진 공급물이 HF/HFC-1234yf 공비 조성물에 비하여 과량의 HFC-1234yf를 함유하기 때문에 발생한다.

[0212] 제1 디캔터 (70)로부터의 제1의 HF가 풍부한 상 분획은 스트림 (80)을 통하여 제3 증류 컬럼 (210) (9개의 이론 플레이트 포함)의 상부단에 공급되며, 이와 함께 제2의 HF가 풍부한 상 분획이 스트림 (200)을 통하여 제2 디캔터 (180)로부터 공급된다. 제3 증류 컬럼에 대한 두 공급물 (스트림 (80 및 200))은 HF/HFC-1234yf 공비혼합물에 비하여 과량의 HF를 함유하는 조성을 가져, 컬럼 (210)에서 HFC-1234yf가 본질적으로 없는 HF 바닥 생성물이 수득되고 스트림 (220)을 통해 제거될 수 있게 된다. 제3 컬럼으로부터의 증류물은 HF/HFC-1234yf 공비혼합물에 가까운 조성을 가지며, 스트림 (230)을 통해 제거된다. 컬럼 (110 및 210)으로부터의 증류물 (스트림 (130 및 230))은 응축기 (140 및 240)에서 응축되어, 각각 스트림(150 및 250)을 형성하고, 함께 혼합되고, 먼저 제2 냉각기 (160)에 보내진 다음, 제2 디캔터 (180)로 공급되고, 여기서, 제2의 플루오로올레핀이 풍부한 액체상 분획 및 제2의 HF가 풍부한 액체상 분획이 형성된다. 제2의 플루오로올레핀이 풍부한 분획은 스트림 (190)을 통해 디캔터 (180)로부터 제거되고, 추가의 분리를 위해 제2 컬럼 (110)에 공급된다. 제2의 HF가 풍부한 분획은 스트림 (200)을 통해 디캔터 (180)로부터 제거되며, 추가의 분리를 위해 제3 컬럼 (210)에 공급된다.

[0213] 표 9의 데이터는 측정 및 측정된 열역학적 성질을 사용하여 계산함으로써 수득하였다.

표 9

성분 또는 변수	공급물	제 1 바닥	제 1의 HF가 풍부한 상	제 1의 플루오로-올레핀이 풍부한 상	제 2 바닥	제 2 증류물	제 2의 플루오로 올레핀이 풍부한 상	제 2의 HF가 풍부한 상	제 3 바닥	제 3 증류물
스트림 번호	10	30	80	90	120	130	190	200	220	230
HF, 중량%	11.2	<1ppm	45.8	2.5	1 ppm	5.7	2.5	45.8	100	7.6
HFC-245eb, 중량%	25.0	78.1	0	0	0	0	0	0	0	0
HFC-1234yf, 중량%	57.4	2.0	54.2	97.5	100	94.3	97.5	54.2	1 ppm	92.4
E-HFC-1234ze, 중량%	6.4	19.9	140 ppm	120 ppm	150 ppm	70 ppm	100 ppm	130 ppm	<1ppm	230 ppm
온도, °C	30.0	48.6	-40.0	-40.0	5.6	2.8	-40.0	-40.0	60.7	3.3
압력, kPa (psia)	461.9 (67)	448.2 (65)	448.2 (65)	448.2 (65)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)	379.2 (55)

[0214]

[0215] 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.

[0216] 상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 아래의 청구의 범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적이라기보다 예증적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.

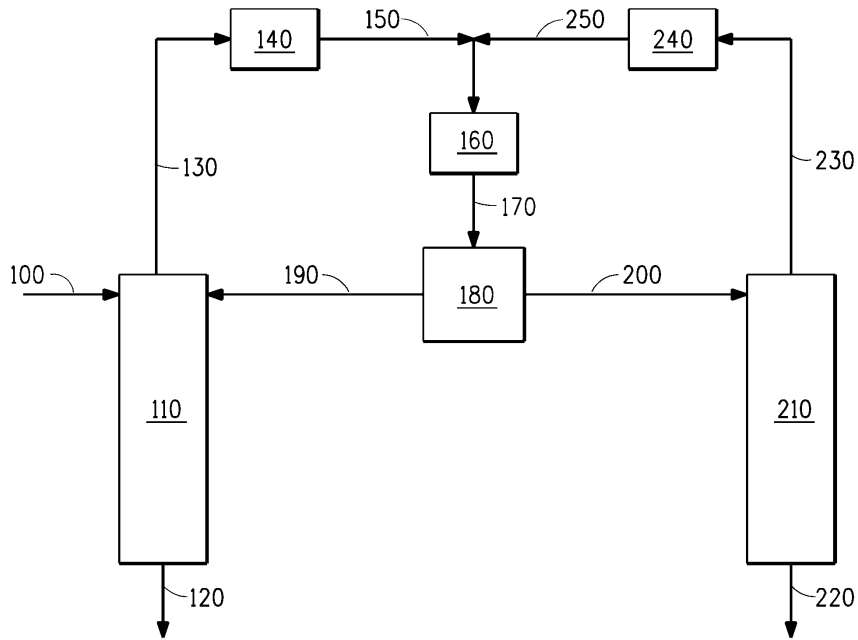
[0217] 이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시형태에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점, 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 청구의 범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안 된다.

[0218] 소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 실시형태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시예와 관련하여 설명된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 아울러, 범위로 기재된 값의 참조는 그러

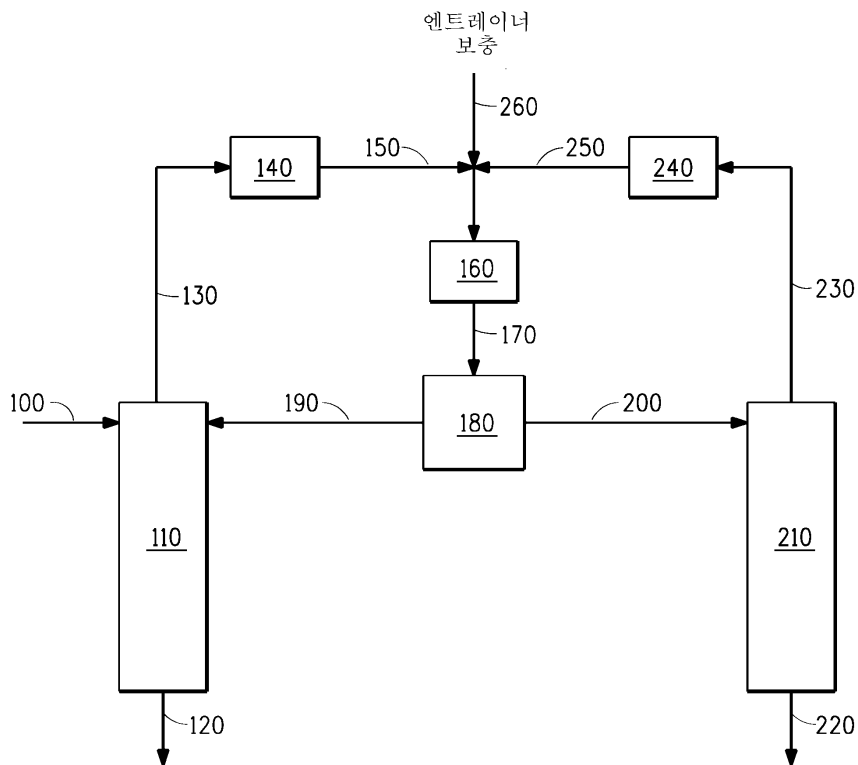
한 범위 내의 각각의 모든 값을 포함한다.

도면

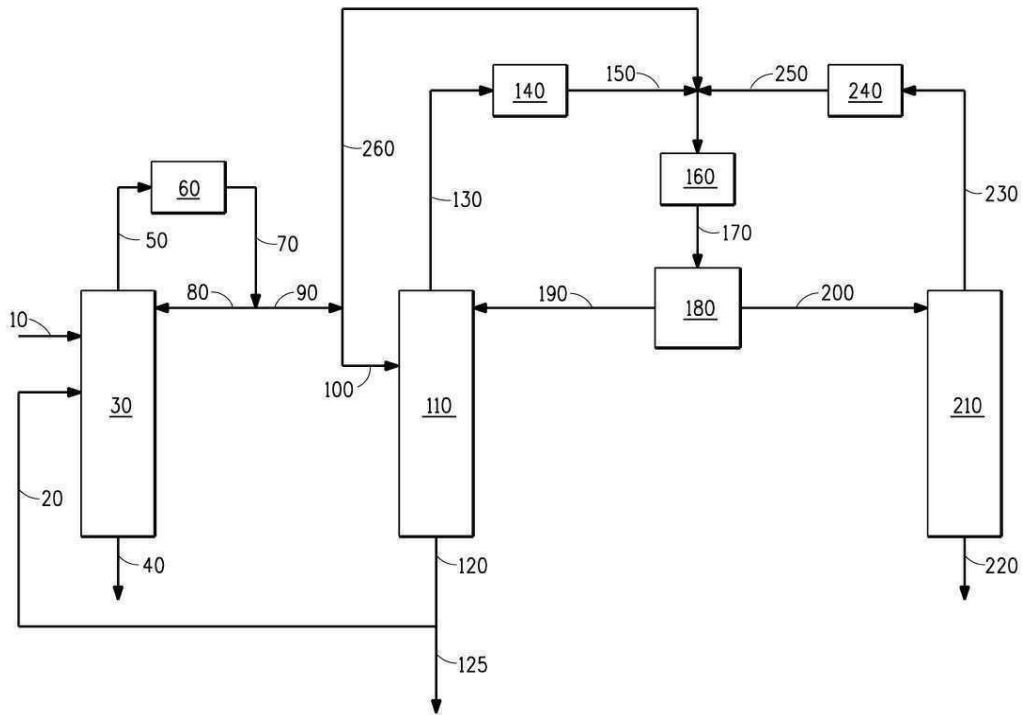
도면1



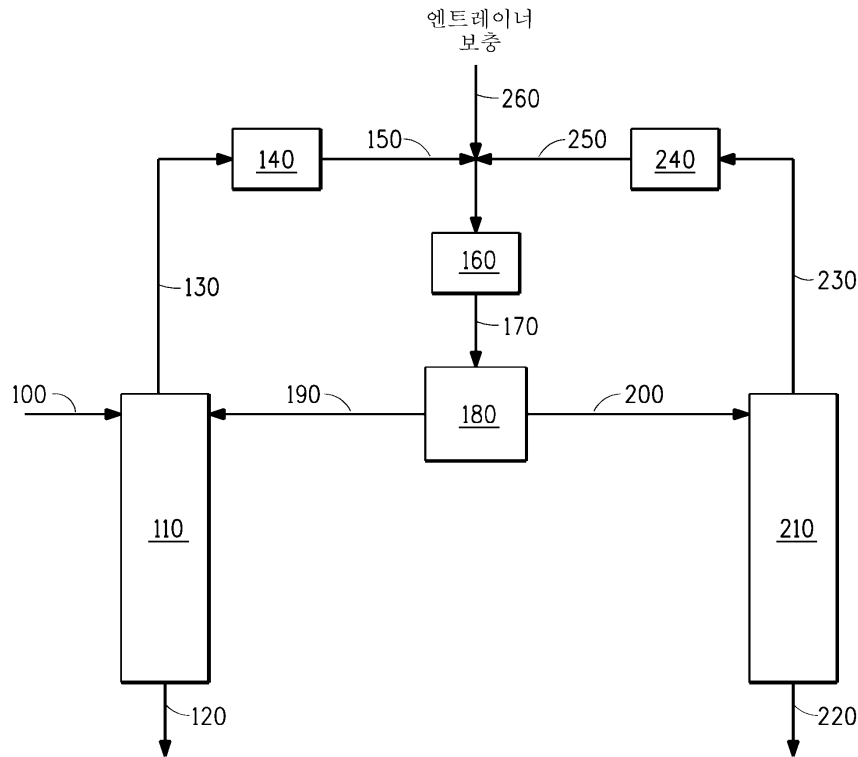
도면2



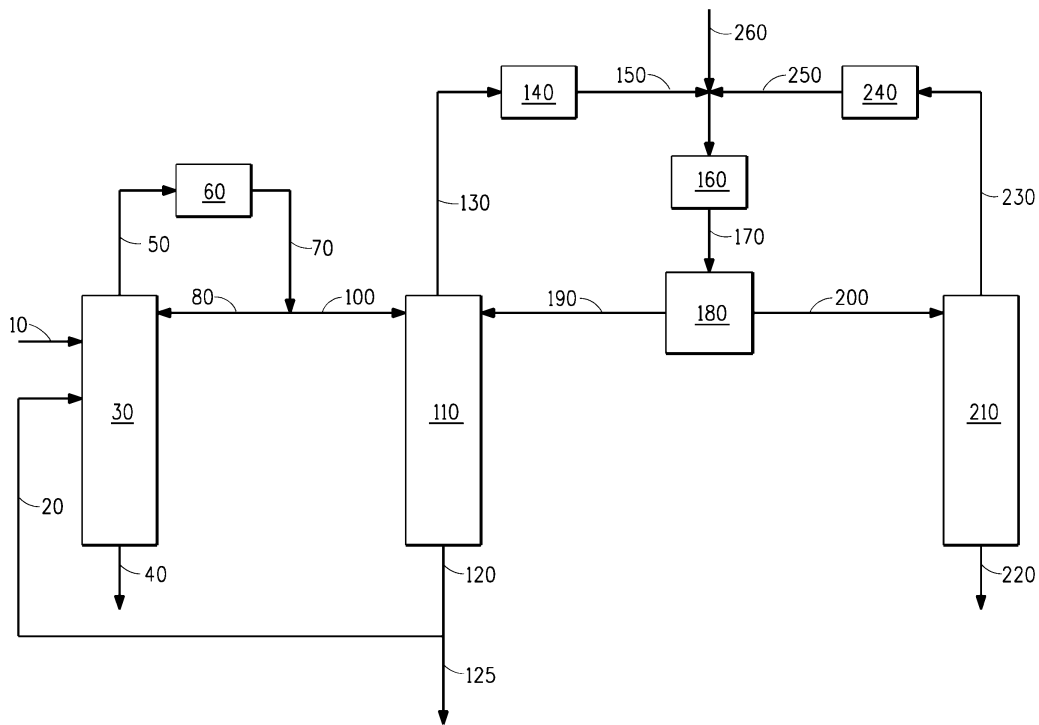
도면3



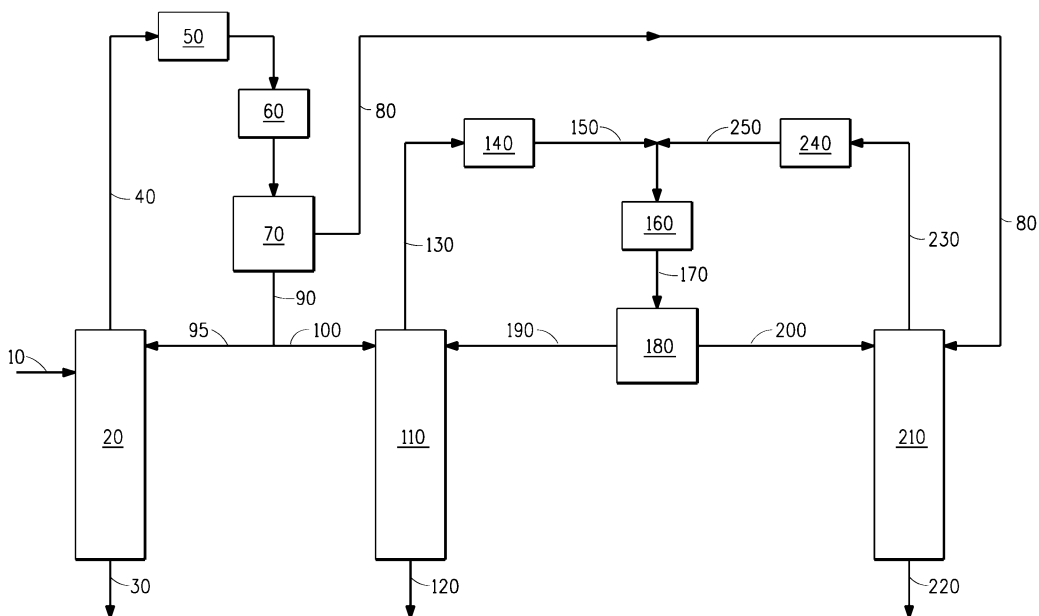
도면4



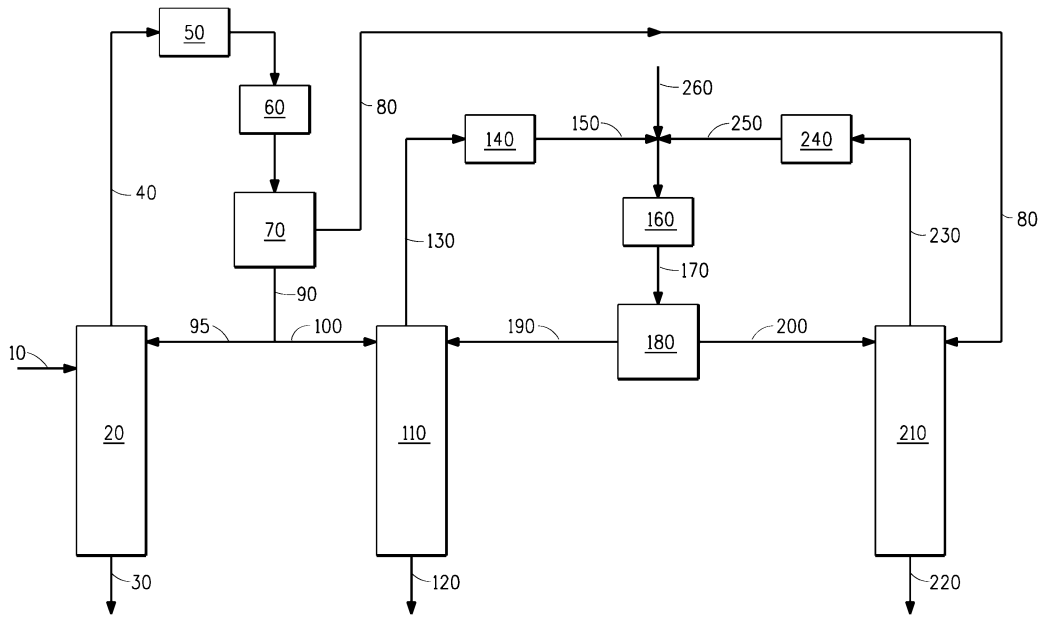
도면5



도면6



도면7



도면8

