(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C07C 17/10 (2006.01)
C07C 17/42 (2006.01)
B01J 8/18 (2006.01)
B32B 5/02 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0057156
(43) 공개일자 2007년06월04일

(21) 출원번호 10-2007-7004571
(22) 출원일자 2007년02월26일
심사청구일자 2007년02월26일
번역문 제출일자 2007년02월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/030349
국제출원일자 2005년08월26일
(87) 국제공개번호 WO 2006/033771
국제공개일자 2006년03월30일

(30) 우선권주장 60/605,232 2004년08월26일 미국(US)

(71) 출원인 그레이트 레이크스 케미칼 코퍼레이션
미합중국 인디아나 웨스트 라파예드 윈그레이트 레이크스 불러바드 피.오.박스 2200

(72) 발명자 헤드릭 빅키
미국 인디아나 47923 브룩스톤 사우스 300 이스트 9262

(74) 대리인 박종혁
김정욱
정삼영
송봉식

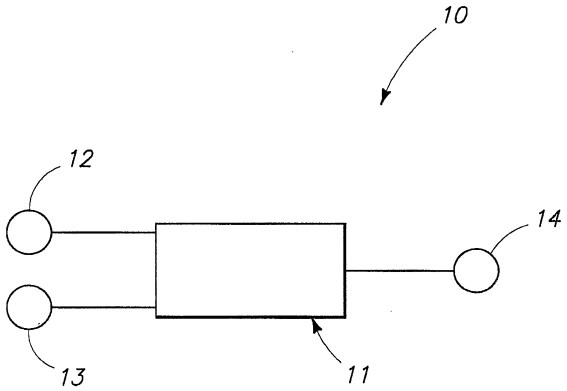
전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 화학적 제조 방법 및 시스템

(57) 요약

화학적 제조 방법 및 시스템. 불포화 할로카본의 할로겐을 치환하여 불포화 히드로할로카본을 제조하는 것을 포함하는 화학적 제조 방법이 제공된다. 제 1 저장소 및 제 2 저장소와 연결된 반응 구역을 포함하며, 제 1 저장소는 불포화 할로카본을 함유하고, 제 2 저장소는 수소화 시약을 함유하며, 반응 구역 내에서 제 1 저장소의 불포화 할로카본이 제 2 저장소의 수소화 시약에 노출되도록 구성된 화학적 제조 시스템이 제공된다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1.

불포화 할로카본의 할로겐을 치환하여 불포화 히드로할로카본을 제조하는 것을 포함하는 화학적 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 할로카본은 F, Cl, Br, 및 I 중 1가지 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 할로카본은 C-2 할로카본인 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 할로카본은 헤테로할로카본인 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 할로카본은 F와 Cl을 모두 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 할로카본은 F와 Br을 모두 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 7.

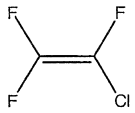
제 1 항에 있어서, 할로카본은 C_2F_3Cl인 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 할로카본은 C_2F_3Br인 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 9.

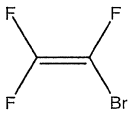
제 1 항에 있어서, 할로카본은



인 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 할로카본은



인 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서, 치환이

반응기 내에 할로카본을 제공하는 단계;

반응기 내에 수소화 시약을 제공하는 단계; 및

반응기로부터 히드로할로카본을 회수하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 할로카본 및 수소화 시약은 할로카본에 대한 수소화 시약의 몰비로 반응기 내에 제공되며, 몰비는 약 0.1 내지 약 11인 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 13.

제 11 항에 있어서, 할로카본과 수소화 시약은 0.1 이상의 몰비로 반응기 내에 제공되는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 14.

제 11 항에 있어서, 할로카본과 수소화 시약은 11 미만의 몰비로 반응기 내에 제공되는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 15.

제 11 항에 있어서, 할로카본과 수소화 시약은 1.8 이상의 몰비로 반응기 내에 제공되는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 16.

제 11 항에 있어서, 수소화 시약은 H를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 17.

제 11 항에 있어서, 수소화 시약은 H_2인 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 18.

제 11 항에 있어서, 반응기 내에 촉매 조성물을 제공하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서, 촉매 조성물은 촉매 지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 20.

제 18 항에 있어서, 촉매 조성물은 활성탄을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 21.

제 18 항에 있어서, 촉매 조성물은 Pd, Cu, 및/또는 Ni 중 1가지 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 22.

제 18 항에 있어서, 촉매 조성물은 Pd 및 Cu를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 23.

제 22 항에 있어서, Pd는 조성물 중 약 0.6%(wt/wt) 이상인 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 24.

제 22 항에 있어서, Cu는 조성물 중 약 5.5%(wt/wt) 이상인 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 25.

제 18 항에 있어서, 촉매 조성물은 Ni를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 26.

제 25 항에 있어서, Ni는 조성물 중 약 5%(wt/wt) 이상인 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 27.

제 11 항에 있어서, 반응기는 니켈 합금으로 구성되는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 28.

제 11 항에 있어서,

반응기 내에서 할로카본과 수소화 시약을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계; 및

혼합물의 일부분을 약 300℃ 이상으로 가열하는 단계

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 29.

제 28 항에 있어서, 일부분을 약 150℃ 내지 약 400℃로 가열하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 30.

제 28 항에 있어서, 일부분을 약 400℃ 이상으로 가열하는 것을 특징으로 하는 화학적 제조 방법.

청구항 31.

제 1 저장소 및 제 2 저장소와 연결된 반응 구역을 포함하며, 제 1 저장소는 불포화 할로카본을 함유하고, 제 2 저장소는 수소화 시약을 함유하며, 반응 구역 내에서 제 1 저장소의 불포화 할로카본이 제 2 저장소의 수소화 시약에 노출되도록 구성된 화학적 제조 시스템.

청구항 32.

제 31 항에 있어서, 반응 구역은 촉매 조성물을 수용하고 있으며, 촉매 조성물은 Cu, Pd, 및 Ni 중 1가지 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 33.

제 32 항에 있어서, 촉매 조성물은 0.6%(wt/wt) 이상의 Pd를 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 34.

제 32 항에 있어서, 촉매 조성물은 5.5%(wt/wt) 이상의 Cu를 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 35.

제 32 항에 있어서, 촉매 조성물은 5.0%(wt/wt) 이상의 Ni를 포함하는 것을특징으로 하는 시스템.

명세서

기술분야

우선권 주장

본 출원은, 2004년 8월 26일자 출원된 "화학적 제조 방법"을 제목으로 하는 미국 가 특허출원 제60/605,232호와 2005년 8월 26일자 출원된 "화학적 제조 방법"을 제목으로 하는 국제특허출원 제------호에 대한 우선권을 주장하며, 이 두 출원은 본원에 참고자료로서 포함된다.

기술분야

본 발명은 화학적 제조 방법 및 시스템의 분야에 관한 것이며, 더 구체적으로는 수소화 올레핀의 제조에 관한 것이다.

배경기술

수소화 올레핀은, 예를 들어 제거반응에 의한 것을 포함하여, 수많은 방법으로 제조될 수 있다. 올레핀, 특히 할로겐화 올레핀의 수소화는, 올레핀에 수소를 첨가할 때 대체로 수소가 이중결합을 가로질러 첨가되며 그 결과 화합물이 포화된다는 단점으로 인해 어렵다는 것이 판명되었다. 화합물을 포화시키지 않고 올레핀에 수소를 첨가할 수 있다면 유리할 수 있다. 본 발명은 올레핀을 수소화하는 화학적 제조 방법 및 시스템을 제공한다.

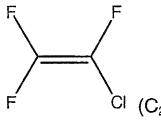
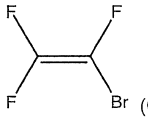
발명의 개요

불포화 할로카본의 할로겐을 치환하여 불포화 히드로할로카본을 제조하는 것을 포함하는 화학적 제조 방법이 제공된다.

또한, 제 1 저장소 및 제 2 저장소와 연결된 반응 구역을 포함하며, 제 1 저장소는 불포화 할로카본을 함유하고, 제 2 저장소는 수소화 시약을 함유하며, 반응 구역 내에서 제 1 저장소의 불포화 할로카본이 제 2 저장소의 수소화 시약에 노출되도록 구성된 화학적 제조 시스템이 제공된다.

발명의 상세한 설명

화학적 제조 방법 및 시스템이 할로카본 저장소(12) 및 수소화 시약 저장소 (13)와 연결된 반응 구역(11)을 포함하는 시스템(10)을 나타낸 도면을 참조하여 설명된다. 시스템(10)은 생성물 회수 저장소(14)를 더 포함한다.

저장소(12)의 할로카본은 C-2 할로카본일 수 있으며, 전형적인 구체예에서는 할로카본이 헤테로할로카본일 수 있다. 예를 들어, 단지 예로서, 할로카본은 F와 Cl을 모두 포함할 수 있고, 다른 예에서는 할로카본이 F와 Br을 모두 포함할 수 있다. 전형적인 구체예에서, 할로카본은 또한 예를 들어,  (C_2F_3Cl, CTFE) 및/또는  (C_2F_3Br, BTFE) 일 수 있다.

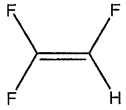
전형적인 구체예에 따라, 수소화 시약 저장소(13)로부터 수소화 시약이 반응 구역(11)에 제공될 수 있다. 전형적인 구체예에 따라, 수소화 시약은 H, 예를 들어 H_2를 포함할 수 있다. 반응 구역(11)은 별도의 도관을 통해 저장소(13 및 14)와 연결될 수 있고, 각 도관은 반응 구역(11)으로의 저장소 내용물의 흐름을 제어하도록 구성된다. 도관에는, 예를 들어 유량계가 장착될 수 있다. 할로카본과 수소화 시약은 유량계를 이용하여 할로카본에 대한 수소화 시약의 몰비로 반응 구역에 제공될 수 있다. 예를 들어서, 할로카본에 대한 수소화 시약의 몰비는 약 0.66 내지 약 11일 수 있다. 다른 예로서, 몰비는 최소 약 0.66일 수 있고, 및/또는 몰비는 11 미만일 수 있다. 다른 전형적인 구체예에서, 몰비는 최소 약 1.8일 수 있다.

반응 구역(11)은 단일 및/또는 다수의 반응기를 포함할 수 있다. 반응 구역 (11) 내의 반응기는 니켈-합금으로 구성될 수 있는데, 예를 들어 압력 게이지, 압력제거 밸브, 기체공급용 마테슨 가스 로타미터(Matheson Gas rotometer) 및/또는 기화기가 장착된 34cc 부피(OD=0.5", 길이=14.125", 벽 두께=0.035")의 Inconel® (Tevo Industries, 미국 오하이오 44087 트윈스버그 라베나 알디. 9337) 관이다.

반응 구역(11)은 반응기 내의 촉매 조성물을 포함할 수 있다. 촉매 조성물은 촉매 지지체를 포함할 수 있고, 및/또는 촉매 조성물은 활성탄을 포함할 수 있다. 반응 구역(11) 내에 제공된 촉매 조성물은 Pd, Cu 및/또는 Ni 중 1가지 이상을 포함할 수 있고, 및/또는 촉매 조성물은 Pd와 Cu를 모두 포함할 수 있다. 촉매 조성물이 Pd와 Cu를 모두 포함하는 경우, 조성물은 최소 약 0.6%(wt/wt)의 Pd를 포함할 수 있고, 및/또는 조성물은 최소 약 5.5%(wt/wt)의 Cu를 포함할 수 있다. 다른 구체예에 따라, 촉매 조성물은 니켈을 포함할 수 있으며, 니켈은 조성물 중 최소 약 5%(wt/wt)일 수 있다. 추가의 촉매 조성물은, Pricat CZ 29/4, Al_2O_3, ZnO, CuO(Synetix, 영국 티에스23 1엘비 클리블랜드 빌링엄 피오 박스 1); 다케다 탄소 상 7% $FeCl_3$(Life-Environment Company, 일본 도쿄 103-8868 주오쿠 니혼바시 2-쵸메 12-10); $FeCl_3$(자체제작) 및/또는 $ZnCl_2$(자체제작); 및 0.6% Pd/5.5% Cu 및/또는 Ni(Engelhard, 1.5mm 탄소 상 5% Ni)와 같은 Engelhard(Chemical Catalysts Group, 미국 사우스캘리포니아 29678 세네카 엔젤하드 드라이브 554)로부터 획득된 것들을 포함한다.

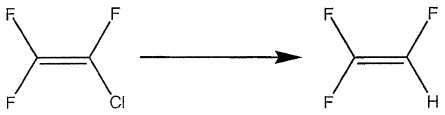
저장소(12 및 13)로부터 각각 할로카본 및/또는 수소화 시약을 제공하기 전에, 반응 구역(11)의 반응기가 촉매 조성물로 충전되고, 촉매 조성물을 활성화하는 온도로 가열되거나 및/또는 촉매 조성물을 활성화할 만큼 충분한 시간 동안 환원제에 노출될 수 있다. 촉매 조성물의 활성화는, 예를 들어 약 1시간 내지 약 24시간에 걸쳐 수행될 수 있다. 대체로, 반응기 내의 촉매 조성물은 활성화 동안 약 150℃ 내지 약 300℃로 가열될 수 있다. 또, 촉매 조성물은 본 발명의 방법 동안 약 150℃ 내지 400℃의 온도에서 간헐적으로 재활성화될 수 있다.

할로카본 및 수소화 시약은 반응기 내에 혼합물로 형성될 수 있으며, 혼합물의 일부분이 최소 300℃까지 가열될 수 있다. 전형적인 구체예에 따라, 일부분은 약 300℃에서 약 400℃까지 가열될 수 있다. 또한, 일부분은, 예를 들어 약 400℃ 이상 가열될 수 있다. 또한, 반응 구역 내의 온도는 할로카본에 대한 환원 시약의 몰비를 0.1 내지 10.0으로 제공할 때 150℃ 내지 475℃일 수 있다. 반응물은 약 2초에서 약 20초까지의 접촉 시간을 제공하도록 반응 구역(11) 내에 체류할 수 있으며, 환원 시약의 유속은 25-100cc/분일 수 있고, 할로카본의 유속은 8-140cc/분일 수 있다.

반응기를 떠난 생성물은 포획될 수 있고, 및/또는 더 나아가 생성물 회수 저장소(14) 내에서 가공될 수 있다. 저장소(14)는, 예를 들어 10% KOH 세정기, 드리에리트(Drierite) 관 및/또는 드라이아이스/아세톤 트랩 같은 장치를 포함할 수 있다. 전형적인 생성물은 제한은 없지만, C-2 히드로할로카본을 포함하는 불포화 히드로할로카본을 포함한다. 예를 들어, 단지 예로서, 히드로할로카본은 F와 H를 모두 포함할 수 있다. 전형적인 구체예에서, 히드로할로카본은, 예를 들어 트리플루오로에틸렌(C_2F_3H, TriFE) 및/또는 를 포함한다. 이와 같이, 시스템(10)을 사용하여, 불포화 할로카본의 할로겐을 치환하여 불포화 히드로할로카본을 제조할 수 있다.

전형적인 반응식 1 및 반응식 2는 도면의 시스템(10)을 이용하여 수행될 수 있는 전형적인 반응을 나타낸다.

반응식 1



상기 반응식 1에 따라, Inconel 관이 활성탄 상 0.6% Pd/5.5% Cu 촉매로 충전되고 400℃로 유지될 수 있다. CTFE에 대한 H_2의 몰비가 4.5로 되도록 반응물이 관에 제공되고, 9.6초의 접촉 시간 동안 촉매에 노출될 수 있다. 기체 크로마토그래피에 의해 측정한 바, CTFE의 TriFE로의 전환율은 약 30.3%이고, 선택성은 83.5%일 수 있다.

다른 구체예에 따라, Inconel 관이 Ni(Engelhard, 1.5mm 탄소 상 5% Ni) 촉매로 충전되고 350℃로 유지될 수 있다. CTFE에 대한 H_2의 몰비가 0.66으로 되도록 반응물이 관에 제공되고, 11.2초의 접촉 시간 동안 촉매에 노출될 수 있다. 기체 크로마토그래피에 의해 측정한 바, CTFE의 TriFE로의 전환율은 약 50.1%이고, 선택성은 61.1%일 수 있다.

반응식 2



상기 반응식 2에 따라, Inconel 관이 활성탄 상 0.6% Pd/5.5% Cu 촉매로 충전되고 300℃로 유지될 수 있다. BTFE에 대한 H_2의 몰비가 4.5로 되도록 반응물이 관에 제공되고, 19.6초의 접촉 시간 동안 촉매에 노출될 수 있다. 기체 크로마토그래피로 측정한 바, BTFE의 TriFE로의 전환율은 약 72.3%이고, 선택성은 87.0%일 수 있다.

또 다른 구체예에 따라, Inconel 관이 Ni(Engelhard, 1.5mm 탄소 상 5% Ni) 촉매로 충전되고 400℃로 유지될 수 있다. BTFE에 대한 H_2의 몰비가 1.8로 되도록 반응물이 관에 제공되고, 12.9초의 접촉 시간 동안 촉매에 노출될 수 있다. 기체 크로마토그래피에 의해 측정한 바, BTFE의 TriFE로의 전환율은 약 96.8%이고, 선택성은 90.7%일 수 있다.

도면의 간단한 설명

도면은 구체예에 따른 조성물을 제조하는 전형적인 시스템이다.

도면

도면1

