(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0064564
(43) 공개일자 2017년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/087 (2006.01) *C07C 17/04* (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01) *C07C 21/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 17/087 (2013.01)
C07C 17/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7014940(분할)
(22) 출원일자(국제) 2008년08월22일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2015-7025789
원출원일자(국제) 2008년08월22일
심사청구일자 2015년10월19일
(85) 번역문제출일자 2017년05월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/074033
(87) 국제공개번호 WO 2009/026526
국제공개일자 2009년02월26일
(30) 우선권주장
60/957,193 2007년08월22일 미국(US)
12/196,207 2008년08월21일 미국(US)

(71) 출원인
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 테이버 로드 115
(72) 발명자
필립스, 스티븐
미국, 뉴욕 14218, 버팔로, 펠맨 플레이스 227
플레밍, 킴
미국, 뉴욕 14075, 햄버그, 센터 레인 드라이브 3617
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **플루오르화 올레핀을 제조하는 방법**

(57) 요 약

바람직하게는 적어도 하나의 식 (I)의 화합물을 적어도 하나의 식 (II)의 화합물로 전환하는 단계를 포함하는 히드로플루오로프로펜을 포함하는, 플루오르화 유기 화합물을 제조하는 방법.

단, 여기서 X^1은 Cl, Br 또는 I이고, 각 X^2는 독립적으로 H, Cl, F, Br 또는 I로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, n은 0, 1 또는 2이다.

(52) CPC특허분류
C07C 17/20 (2013.01)
C07C 21/18 (2013.01)
(72) 발명자
두베이, 라제쉬
미국, 뉴욕 14221, 윌리암스빌, 커벤트리 그린 써클 4253
보츠, 체릴
미국, 뉴욕 14120, 노스 토나완다, 썬 밸리 드라이브 864
무코패다이, 수딥
미국, 뉴욕 14221, 윌리암스빌, 노스우드 드라이브 1121

명 세 서

청구범위

청구항 1

식 (I):

$CF_3(CX^2X^2)_nCX^1=CH_2$ (I),

의 적어도 하나의 화합물을 식 (II):

$CF_3(CX^2X^2)_nCF=CH_2$ (II)

(단, 여기서 X^1은 Cl, Br 또는 I이고, 각 X^2는 독립적으로 H, Cl, F, Br 또는 I로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, n은 0, 1 또는 2임.)

의 적어도 하나의 화합물로 전환하는 단계를 포함하는 플루오르화 유기 화합물을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전환하는 단계는 상기 식 (I)의 적어도 하나의 화합물을 식 (I)의 화합물보다 큰 불소 치환도를 갖는 포화 화합물을 제조하기에 효과적인 조건에 노출시키는 단계, 및 증가된 불소 치환도를 갖는 상기 포화 화합물을 식 (II)의 하나 이상의 화합물을 함유하는 반응 생성물을 제조하기에 효과적인 조건에 노출시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 식 (I)의 적어도 하나의 화합물을 노출하는 단계는 플루오르화 반응을 포함하며, 상기 포화 화합물에 노출하는 단계는 탈염소화 반응을 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전환하는 단계는 상기 식 (I)의 적어도 하나의 화합물을 식 (B):

$CF_3(CX^2X^2)_nCYYCH_3$ (B)

(단, 여기서 X^2 및 n은 각각 청구항 1에 기재된 바와 같고, 각 Y는 독립적으로 F, Cl, Br 또는 I이되, 적어도 하나의 Y는 F임.)

에 따른 적어도 하나의 화합물을 제조하기에 효과적인 조건 하에서 플루오르화하는 단계 및 상기 식 (B)의 화합물을 식 (II)에 따른 적어도 하나의 화합물을 제조하기에 효과적인 조건에서 탈할로겐화시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 식 (II)의 화합물은 $CF_3CF=CH_2$을 포함하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 식 (I)의 화합물은 $CF_3CCl=CH_2$을 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 식 (B)의 화합물은 식 (B1):

$CF_3CF_nY_mCH_3$(B1)

(단, 여기서 Y는 F, Cl, Br 또는 I이고, n은 1 또는 2이고, m은 0 또는 1이고, 그리고 n+m=2임.)

의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 반응 생성물을 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 식 (B1)의 화합물은 $CF_3CF_2CH_3$ 및 $CF_3CFClCH_3$의 적어도 하나를 포함하는 방법.

청구항 9

3-탄소 올레핀을 염소 첨가제와 접촉시켜 식 (A)

$CF_3(CX^2\ X^2)_nCHClCH_2X^1$ (A),

에 따른 화합물을 제조하는 단계;

식 (A)에 따른 상기 화합물을 할로겐화시켜 식 (I)

$CF_3(CX^2X^2)_nCX^1=CH_2$(I),

에 따른 화합물을 형성하는 단계; 및

상기 식 (I)의 화합물을 식 (II)

$CF_3(CX^2X^2)_nCF=CH_2$(II)

에 따른 화합물로 전환하는 단계;를 포함하는 플루오르화 유기 화합물을 제조하는 방법.

단, 여기서 X^1은 Cl, Br 또는 I이고, 각 X^2는 독립적으로 H, Cl, F, Br 또는 I로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, n은 0, 1 또는 2이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 3-탄소 올레핀은 3,3,3-트리플루오로프로펜인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 플루오르화 유기 화합물을 제조하는 신규한 방법에 관한 것이며, 보다 특별하게는 플루오르화 올레핀을 제조하는 방법, 한층 더 특별하게는 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜(HFO-1234yf)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 히드로플루오로카본(HFCs), 특히, 테트라플루오로프로펜(특히 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜(HFO-1234yf)을 포함함)과 같은 히드로플루오로알켄은 냉매(refrigerants), 소화제(fire extinguishants), 열전달 미디어(heat transfer media), 추진제(propellants), 기포제(foaming agents), 발포제(blowing agents), 가스 유전체(gaseous dielectrics), 멸균제 캐리어(sterilant carriers), 중합 미디어(polymerization media), 입자상 물질 제거유체(particulate removal fluids), 캐리어 유체(carrier fluids), 버핑 연마제(buffing abrasive agents), 디스플레이스먼트 건조제(displacement drying agents) 및 파워 사이클 작업 유체(power cycle working fluids)로서 효과적이라고 개시되어 있다. 잠재적으로 지구 오존층을 손상시키는 클로로플로오로카본(CFCs) 및 히드로클로로플루오로카본(HCFCs)와 달리, HFC는 염소를 포함하지 않으며, 그로 인해 오존층에 대한 위험을 야기하지 않는다.

[0004] 히드로플루오로알켄을 제조하는 몇 가지 방법이 알려져 있다. 예를 들어, U.S. Pat. No. 4,900,874(Ihara et al)은 수소 가스를 플루오르화 알코올과 접촉시킴으로써 불소 함유 올레핀을 제조하는 방법을 개시한다. 이는 상대적으로 높은 수율 공정인 것으로 나타나지만, 상업적 규모의 제조를 위해서, 높은 온도에서 수소 가스를 취급하는 것은 안전 관련하여 어려운 문제를 야기한다. 또한, 현지 수소 공장을 건설하는 것과 같이 수소가스를 제조하는 비용이 여러 가지 상황에서 엄청나게 높을 수 있다.

[0005] 상기 '874 특허는 또한, 다음과 같이 플루오르화 알칸을 아연과 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 플루오르화 올레핀을 제조하는 방법을 배경기술로 개시하고 있다.

[0006] RfCF2CH2Cl + Zn → RfCF=CH2 + ZnClF

[0007] 그러나, 이 반응은 (1) 염소의 사용에 근거한 느린 반응속도를 갖는 것, (2) 이러한 반응에서 전형적으로 사용되는 유기 용매의 처리 필요성 및 (3) 할로겐화 아연의 부산물을 처리해야 하는 문제점을 포함하는 여러 가지 단점을 갖는 것으로서 확인된다.

[0008] U.S. Pat. No. 2,931,840 (Marquis)는 메틸 클로라이드 및 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로디플루오로메탄의 피롤리시스에 의해 불소 함유 올레핀을 제조하는 방법을 개시한다. 이 방법은 상대적으로 저 수율 공정이며, 매우 높은 퍼센트의 유기 출발 물질이 상당히 많은 양의 카본 블랙을 포함하여 이 공정에서 원하지 않으며, 그리고/또는 중요하지 않은 부산물로 전환된다. 상기 카본 블랙은 원하지 않을 뿐만 아니라, 상기 공정에서 사용되는 촉매를 탈활성화시키는 경향이 있다.

[0009] 트리플루오로아세틸아세톤 및 설퍼 테트라플루오라이드로부터 R-1234yf의 제조가 개시되어 있다. Banks, et al., Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Iss. 2, p. 171-174 (1997) 참조. 또한, U.S. Pat. No. 5,162,594 (Krespan)는 테트라플루오로에틸렌이 또 다른 플루오르화 에틸렌과 액상으로 반응하여 폴리플루오로올레핀 생성물을 생성시키는 방법을 개시한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) U.S. Pat. No. 4,900,874

(특허문헌 0002) U.S. Pat. No. 2,931,840

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) Banks, et al., Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Iss. 2, p. 171-174 (1997)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 앞선 가르침에도 불구하고, 출원인들은 특정 히드로플루오로카본, 특히 HFO1234yf와 같은 테트라플루오로프로펜을 효율적으로 제조하는 방법에 대한 계속적인 필요성을 인식한다.

과제의 해결 수단

[0015] 출원인들은 히드로플루오로프로펜을 포함하는 플루오리네이트화 유기 화합물을 제조하는 방법을 발견하였으며, 바람직하게는 식 (I):

[0016] $CH_3(CX^2X^2)nCX^1=CH_2$(I)

[0017] 의 적어도 하나의 화합물을 식 (II):

[0018] $CF_3(CX^2X^2)nCF=CH_2$ (II)

[0019] 의 적어도 하나의 화합물로 전환하는 단계를 포함한다. 단, 여기서, X^1은 Cl, Br 또는 I이고, X^2는 독립적으로 H, Cl, F, Br 또는 I로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, n은 0, 1 또는 2이다. 특히 바람직한 구현예로서, X^1은 Cl이고, n은 0이다.

[0021] *하나의 넓은 견지로서, 넓은 범위의 다양한 반응 조건이 상기 전환 단계에서 사용될 수 있다고 생각된다. 예를 들어, 상기 전환단계는 특정 구현예에서 촉매를 포함하거나 촉매 없는 가스상 반응, 촉매를 포함하거나 촉매 없는 액상 반응, 및 이들 둘의 조합을 포함할 수 있다. 그러나, 출원인은 상기 전환 단계가 적어도 제1 반응단계에 이어서 식 (I)의 화합물의 상대적으로 높은 전체적인 전환 정도 및 식 (II)의 화합물에 대한 상대적으로 높은 전체적인 선택도를 달성하기 위한 제2 반응단계를 포함하는 특정 구현예에 따라 예외적인 결과가 얻어질 수 있음을 발견하였다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 하나의 유리한 견지는 상대적으로 매력적인 출발물질로부터 원하는 플루오로올레핀, 바람직하게는 C3 플루오로올레핀의 제조를 가능하게 하며, 보다 바람직한 견지에서 본 방법은 원하는 생성물로의 높은 선택성의 정도를 제공하면서도 출발물질의 매우 바람직한 전환 정도를 달성할 수 있다. 클로로플루오로올레핀, 및 바람직하게는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HFCO-1233xf)는 이러한 생성물은 상대적으로 저렴하고, 상대적으로 취급이 용이하며, 일반적으로 상업적 규모로 용이하게 입수할 수 있거나 또는 다른 쉽게 입수할 수 있는 물질로부터 용이하게 제조할 수 있기 때문에 많은 구현예에서, 유리한 출발물질이다. 예를 들어, 이러한 생성물, 특히, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜은 3,3,3-트리플루오로프로펜의 불포화 비말단 탄소(non-terminal carbon)에 염소를 첨가하여 $CFaCHClCH_2Cl$을 제조하고, 결국, 원하는 반응물인 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로 전환됨으로써 형성될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 그러므로, 특정 구현예에서, 본 방법은 식 (A)의 화합물을 제조하기에 효과적인 조건하에서 트리플루오로프로펜과 같은 플루오리네이트화 C3 올레핀을 할로겐 첨가제, 바람직하게는 염소 첨가제와 반응시킴으로써 식 (I)의 화합물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0026] $CF_3(CX^2X^2)_nCHXCH_2X^1$ (A)

[0027] 단, 여기서 X^1, X^2 및 n은 각각 상기한 바와 같다. 바람직한 구현예로서, X는 Cl이고, n은 0이다. 그리고 나서 식 (A)의 화합물은 바람직하게는 히드로할레겐화 반응에 의해 식 (I)의 화합물로 전환된다.

[0028] 식 (I)의 화합물이 제공되면, 상기한 타입의 어떠한 단계에 의해, 다른 공정 단계에 의해, 또는 상기 화합물의 단순한 구매에 의해 식 (II)의 화합물로 전환된다. 비록 반드시 바람직한 것은 아니지만, 상기 전환 단계는 반응 조건들의 단일 세트 또는 범위를 사용하는 반응 조건 하에서 일어날 수 있으며, 이러한 단계는 반드시 한정의 방법으로는 아니지만, 때때로 이하에서 편의상 하나의 단계 반응으로 언급된다. 이러한 하나의 단계 반응은 바람직하게는 첨가 및 교환(an addition and an exchange)과 같은 둘 이상의 반응 메커니즘을 포함한다. 바람직하게는, 상기 하나의 단계 공정은 디히드로할로겐화 등과 같은 교환반응에 이어서 플루오르화 등과 같은 추가적인 반응을 포함한다.

[0029] 그러나, 출원인들은 특정한 이러한 하나의 단계 반응 구현예에서 식 (I)의 화합물의 전환 및/또는 식 (II)의 화합물에 대한 선택도가 상대적으로 낮다는 것을 알았다. 출원인들은 식 (I)의 화합물을 반응 조건의 제1 세트 또는 범위에 노출시키고, 그리고 나서 상기 반응 생성물 또는 이들의 적어도 일부를 식 (II)의 화합물을 생성하는 적어도 제2 세트의 반응조건에 노출시키는 단계를 포함하는 본 방법이 일반적으로 바람직하다는 것을 발견하였다. 이러한 구현예는 반드시 한정하는 방법은 아니지만, 편의상 간혹 이하에서 다단계 반응 공정으로 언급된다. 이러한 다단계 반응은 바람직하게는 첨가 및 교환과 같은 둘 이상의 반응 메커니즘을 포함한다. 바람직하게는 다단계 공정은 디히드로할로겐화 등과 같은 교환 반응에 이어서 플루오르화 등과 같은 추가적인 반응을 포함한다. 다단계 공정의 각 단계들은 멀티 스테이지 반응기(multi-stage reactor)와 같은 단일 반응으로 또는 연속적으로, 병렬적으로 또는 이들 둘의 일부의 조합으로 작동하는 복수의 반응기에서 모두 수행될 수 있다.

[0030] 본 발명의 상기 멀티 스테이지 반응 공정의 바람직한 견지로서, 상기 식 (I)의 화합물은 식 (I)의 화합물보다 큰 불소 치환의 정도를 갖는 포화 화합물을, 바람직하게는 식 (B)에 따른 적어도 하나의 화합물을 상대적으로 높은 전환 속도로 그리고/또는 높은 선택 속도로 제조하기에 효과적이고 바람직한 조건에 노출된다.

[0032] $*CF_3(CX^2X^2)_nCYYCH_3$ (B)

[0033] 여기서, X^2 및 n은 각각 상기한 바와 같으며, 각 Y는 독립적으로 F, Cl, Br 또는 I이되, 단 적어도 하나의 Y는 F이다. 식 (I)의 화합물이 식 (B)의 화합물로 전환되는 보다 바람직한 반응은, 반드시 한정하고자 하는 것은 아니지만, 때때로 이하에서 편의상 불소 첨가반응이라고 기재된다.

[0034] 바람직하게는, 반응조건의 제1 세트로부터의 상기 반응 생성물의 적어도 일부, 그리고, 바람직하게는 식 (B)의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 반응생성물은 그 후에 하나 이상의 소정의 플루오로올레핀을 함유하는 반응생성물, 바람직하게는 하나 이상의 식 (II)의 화합물을 상대적으로 높은 전환 속도 및/또는 선택도로 제조하기에 효과적이고, 바람직한 조건에 노출된다. 식 (B)의 화합물이 식 (II)의 화합물로 전환되는 보다 바람직한 반응은, 반드시 한정하고자 하는 것은 아니지만, 때때로 이하에서 편의상 디히드로플루오르화 반응이라고 기재된다. 각 바람직한 단계의 보다 바람직한 견지를 반드시 이에 한정하는 것은 아니지만 이들 단계에 대하여 편의상 사용되는 주제로서 사용되는 명칭으로 이하에 기재한다.

[0036] **I. 단일단계 전환반응**

[0037] 단일단계 전환은 여기에 포함된 가르침 전체의 관점에서 폭넓은 다양한 공정변수 및 공정 조건을 사용하여 수행

될 수 있는 것으로 고려된다. 그러나, 특정 구현예에서 단일단계 반응은 바람직하게는 지지되거나 또는 벌크한 촉매, 바람직하게는 금속촉매, 보다 바람직하게는 $FeCl_3$, 크로뮴옥사이드, 크로뮴플루오라이드, 크로뮴옥시플루오라이드, Ni(Ni 메쉬를 포함함), $NiCl_2$, CrF_3, V_2O_5, MgO, 및 이들의 혼합물과 같은 하나 이상의 전이금속계 촉매(특히 바람직한 하나 이상의 전이금속 할라이드 촉매를 포함하여)의 존재 하에서, 가스상 반응을 포함하는 것이 바람직하다. 기타 촉매는 카본계(활성 카본과 같은) 및 카본 지지된 촉매, 안티모니계 촉매(SbF_5, Sb/Cl_4 및 Sb/Cl_5와 같은), 티타늄계 촉매($TiCl_4$와 같은), 알루미늄계 촉매(AlF_3 및 Al_2O_3와 같은)를 포함한다. 많은 기타 촉매가 예를 들어, 팔라듐계 촉매($PdMl_2O_3$와 같은), 백금계 촉매, 로듐계 촉매 및 루테늄계 촉매(Ru/Al_2O_3와 같은)를 포함하는 특별한 구현예의 필요에 따라 사용될 수 있을 것으로 예상된다. 물론, 둘 이상의 이들 촉매 또는 여기에 기재되지 않은 기타 촉매가 혼합되어 사용될 수 있다.

[0038] 일반적으로, 촉매는 플루오리네이트화 및/또는 클로리네이트화되는 것이 바람직하다. 바람직한 구현예로서, 촉매의 플루오르화는 대략의 반응온도 및 압력에서 촉매를 HF 스트림에 노출시키는 단계를 포함한다.

[0039] 상기 단일단계 전환 반응은 예를 들어, 가스상 형태의 식 (I)의 화합물을 적합한 반응 용기 또는 반응기에 도입함으로써 수행될 수 있다. 바람직하게, 상기 용기는 Hastelloy, Inconel, Monel 및/또는 플루오로폴리머 라이닝으로서 내부식성인 재료로 이루어진다. 바람직하게는, 상기 용기는 촉매, 예를 들어, 적합한 수단으로 적합한 촉매로 채워진 고정 또는 유체 촉매 베드의 촉매를 함유하여 반응 혼합물을 소정 반응 온도로 가열한다.

[0040] 폭넓은 다양한 반응 온도는 사용되는 촉매 및 최적의 반응 생성물과 같은 관련 인자에 따라 사용될 수 있는 것으로 생각되지만, 일반적으로 단일단계 전환반응을 위한 반응온도는 약 20 내지 약 600℃, 바람직하게는 약 50 내지 약 550℃, 보다 바람직하게는 약 300 내지 약 550℃인 것이 보다 바람직하다.

[0041] 일반적으로, 또한 사용되는 특정 촉매 및 최적의 반응생성물과 같은 관련 인자에 따라 폭넓은 다양한 반응 압력이 사용될 수 있는 것으로 생각된다. 예를 들어, 반응 압력은 초대기압, 대기압 또는 그 이하의 진공일 수 있으며, 약 0 내지 약 10psig의 반응기 압력이 특정 구현예에서 보다 바람직하다.

[0042] 특정 구현예에서, 질소와 같은 불활성 희석 가스가 식 (I)의 화합물 및 HF와 같은 플루오르화제를 혼합하여 사용될 수 있다. 이러한 희석제가 사용될 때, 일반적으로 식 (I) 화합물과 희석제의 몰비는 약 1:2 내지 약 50:1인 것이 바람직하다. 촉매 사용량은 이러한 구현예에서 존재하는 특별한 파라미터에 따라 변화할 것으로 생각되며, 본 기술분야의 기술자는 여기에 포함된 가르침의 관점에서 과도한 실험을 수행하지 않고도 작동 가능한 범위를 결정할 수 있을 것으로 생각된다.

[0043] 바람직하게는 이러한 하나의 단계 반응 조건에서, 전환은 적어도 약 5%, 보다 바람직하게는 적어도 약 10%, 그리고, 보다 더 바람직하게는 적어도 약 20%이다. 바람직하게는 HFO-1234yf에 대한 선택도는 적어도 약 70%, 보다 바람직하게는 적어도 약 80%, 그리고, 보다 더 바람직하게는 적어도 약 90%이다.

[0045] **II. 다단계 전환 반응**

[0046] 상기한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 견지는 제1 반응 단계 및 적어도 제2 반응 단계를 포함하는 전환 공정을 포함한다. 제1 반응 단계의 바람직한 구현예는 불소 첨가반응을 포함하며, 제2 반응 단계의 바람직한 형태는 디히드로할로겐화 반응을 포함한다. 이들 각각의 바람직한 단계를 이하에서 상세하게 기재한다.

[0048] **A. 불소 첨가**

[0049] 바람직한 구현예로서, 식 (I)의 반응 화합물은 히드로플루오로클로로올레핀, 보다 바람직하게는 히드로플루오로클로로프로펜 및 보다 더 바람직하게는 $CF_3CCl=CH_2$ 이다. 나아가 불소 첨가제는 식 X^1X^1의 화합물인 것이 바람직하며, 여기서 각 X^1은 독립적으로 H, Cl, F, I 또는 Br이며, 적어도 하나의 X^1은 F이다. 바람직하게는, 상기 불소 첨가제는 하나 이상의 ClF, F_2 및 HF를 포함한다.

[0050] $CF_3CF=CH_2$ (HFO-1234yf)의 제조에 우선적으로 관련되는 구현예로서, 일반적으로 식 (I)의 화합물은 적어도 하나의 식 (B1)의 화합물을 제조하기에 효과적인 조건 하에서 반응되는 것이 바람직하다.

[0051] $CF_3CF_nY_mCH_3$(B1),

[0052] 여기서 Y는 F, Cl, Br 또는 I이고, n은 1 또는 2이고, m은 0 또는 1이며, 그리고 n+m = 2이다. 바람직한 구현예로서, 제1 반응 단계는 적어도 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판(HFC-245cb) 및 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244)를 포함하는 반응생성물을 제조한다.

[0053] 특정한 바람직한 구현예에서, 불소 첨가단계는 바람직하게는 과량으로, 보다 바람직하게는 반응 화학량론적으로 요구되는 함량의 적어도 1.5배의 양의 불소화제를 식 (I)의 화합물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 보다 바람직한 구현예로서, 상기 불소 화합물 첨가제는 HF를 포함하고, 식 (I)의 화합물은 $CF_3CCl=CH_2$를 포함한다.

[0055] *일반적으로, 연속 가스상 반응은 불소 첨가단계에서 바람직하다. 그러나, 특정한 구현예에서, 이러한 반응단계는 액상에서 또는 기체 및 액체의 혼합상태에서 수행될 수 있는 것이 바람직하다고 생각되며, 상기 반응은 또한 배치, 반 연속 또는 이들의 조합으로 수행될 수 있는 것으로 생각된다.

[0056] 그러므로, 할로겐 첨가단계는 여기에 포함된 전체적인 가르침의 관점에서 광범위한 다양한 공정 파라미터 및 공정 조건을 사용하여 수행될 수 있다. 그러나, 특정 구현예에서, 이러한 단일단계 반응은 바람직하게는 촉매, 바람직하게는 금속촉매, 가장 바람직하게는 안티모니계 촉매의 존재 하에서 기상반응을 포함하는 것이 바람직하다. 매우 바람직한 구현예에서, 상기 촉매는 반응기 내의 전체 촉매, 적어도 하나의 안티모니할라이드, 보다 바람직하게는 하나 이상의 안티모니클로라이드, 그리고 더욱 바람직하게는 안티모니펜타클로라이드($SbCl_5$) 기준으로 적어도 약 30중량%의 비로 포함한다. 특히 바람직한 구현예로서, 상기 촉매는 카본상에 50중량% $SbCl_5$를 포함한다. 기타 촉매가 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매는 (예를 들어, $FeCl_3$ 및 $TiCl_4$와 같은 전이금속할라이드 촉매를 포함하는) 하나 이상의 전이금속계 촉매 및 Sn_4Cl과 같은 주석계 촉매를 포함할 수 있다. 모든 촉매는 벌크 상태로 사용될 수 있으며, 그리고/또는 예를 들어, 카본에 지지될 수 있다. 많은 다른 촉매가 특별한 구현예의 필요에 따라 사용될 수 있다. 물론, 둘 이상의 이들 촉매 또는 여기에 기재되지 않은 기타 촉매가 혼합으로 사용될 수 있다.

[0057] 출원인은 촉매, 특히 그리고 바람직하게는 안티모니클로라이드계 촉매의 전처리가 특정의 바람직한 구현예에서 매우 바람직하다는 것을 발견하였다. 바람직한 구현예에서 전처리 단계는 상기 촉매를 적어도 하나의 할로겐 함유 분자, 바람직하게는 F 및/또는 Cl을 함유하는 적어도 하나의 분자에 노출시키는 단계를 포함한다. 바람직한 구현예로서, 상기 촉매는 바람직하게는 약 50℃보다 큰 온도에서, 그리고 바람직하게는 적어도 2시간의 기간, 더욱 바람직하게는 적어도 4시간의 기간 동안 전처리 가스를 촉매의 활성표면에 흘림으로써 전처리된다.

[0058] 특정의 바람직한 구현예에서, 상기 전처리 가스는 HF 및/또는 Cl_2를 포함한다. 상기 전처리는 여러 가지 형태를 취할 수 있으나, 바람직한 구현예에서, 상기 전처리는 상기 촉매를 먼저 HF를 포함하는, 바람직하게는 필수적으로 HF로 이루어지는 가스로 처리하고, 나아가 상기 촉매를 HF 및 Cl_2를 포함하는, 바람직하게는 필수적으로 HF 및 Cl_2로 이루어지는 제2 가스로 처리하는 단계를 포함한다. 또한, 일반적으로 전처리 후에, 상기 촉매를 질소와 같은 불활성 가스로 쓸어 유리 할로겐, 특히 유리 염소를 상기 촉매로부터 실질적으로 제거하는 것이 바람직하다.

[0059] 한편, 사용되는 촉매 및 최적의 반응 생성물과 같은 관련 인자에 따라 폭넓은 다양한 반응 온도가 사용될 수 있으나, 일반적으로, 불소 첨가단계에 대한 상기 반응 온도는 약 20 내지 약 600℃, 바람직하게는 약 50 내지 550℃, 그리고 보다 바람직하게는 약 300 내지 약 550℃인 것이 바람직하다.

[0060] 일반적으로, 사용되는 특정 촉매 및 최적의 반응생성물과 같은 관련 인자에 따라 폭넓은 다양한 반응 압력이 사용될 수 있다. 상기 반응 압력은 예를 들어, 초대기압, 대기압 또는 그 이하의 진공일 수 있으며, 약 0 내지 10psig의 반응 압력이 특정 구현예에서 바람직하다.

[0062] **B. 불소화제의 분리**

[0063] 비록, 특정 구현예에서, 본 발명의 제2 반응단계로의 실질적인 추가적 공정이 없이 제1 반응단계로부터의 반응생성물이 도입될 수 있다고 생각되더라도 일반적으로 상기 제2 반응 스테이지에 반응 생성물을 도입하기 전에

상기 반응 스트림으로부터 미반응 개시물질 및/또는 원하지 않는 기타 부산물의 제거를 위해 연결된 중간 공정 단계를 사용하는 것이 바람직하다. 소정의 식 (B)의 화합물을 제2 반응 스테이지에 도입하기 전에, 예를 들어, HF와 같은 미반응된 불소 첨가제가 반응 생성물로부터 상기 제1 반응 단계에서 바람직하게 제거된다고 생각된다. 이 제거 단계는 예를 들어, 반응 생성물을 분리 또는 추출 유닛, 바람직하게는 NaF, KF 및 Al_2O와 같은 스크러빙제를 포함하는 충전 칼럼(packed column)에 도입하여 반응 생성물 스트림으로부터 불소화제(바람직하게는 HF)를 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 구현예에서, 상기 스크러빙 칼럼은 높은 흡수 성능을 얻기 위해서 약 50 내지 약 75℃의 온도에서 유지된다. 선택적으로, 수성 KOH와 같은 스크러버 용액은, 바람직하게는 20중량% 내지 60중량%의 농도로 사용되어 불소화제 (바람직하게는 HF)를 반응 생성물 스트림으로부터 제1 반응 단계에서 스크러빙할 수 있다.

[0065] **C. 디히드로할로겐화**

[0066] 본 발명의 방법은 바람직하게는 제1반응 단계에서 제조된 식 (B)의 화합물을 디히드로할로겐화제와 접촉시켜 플루오로올레핀, 바람직하게는 C3 또는 C4 플루오로올레핀, 보다 바람직하게는 식 (II)의 화합물, 보다 더 바람직하게는 테트라플루오로프로펜을 제조하는 단계를 포함한다.

[0067] 특정한 바람직한 구현예에서, 본 디히드로할로겐화 단계는 적어도 약 40%, 보다 바람직하게는 적어도 약 55%, 보다 더 바람직하게는 적어도 약 70%의 평균 전환을 제공하기에 효과적인 조건 하에서 수행된다. 특정한 바람직한 구현예에서, 상기 전환은 적어도 약 90%, 보다 바람직하게는 약 100%이다. 나아가 특정한 바람직한 구현예에서, 식 (II)의 화합물을 제조하는 식 (B)의 화합물의 전환은 적어도 약 25%, 보다 바람직하게는 적어도 약 40%, 보다 바람직하게는 적어도 약 70%, 보다 더 바람직하게는 적어도 약 90%의 식 (II) 선택도를 제공하기에 효과적인 조건하에서 수행된다.

[0068] 이 반응 단계는 액상 또는 가스상 또는 가스 및 액체상의 혼합으로 수행될 수 있으며, 상기 반응은 배치식, 연속식 또는 이들의 혼합으로 수행될 수 있다고 생각된다. 그러나, 특정의 매우 바람직한 구현예에서, 상기 제2 단계 반응은 가스상에서 실질적으로 수행된다.

[0069] 그러므로, 디히드로할로겐화 반응 단계는 여기에 포함된 모든 가르침의 견지에서 폭넓은 다양한 공정 파라미터 및 공정 조건을 사용하여 수행될 수 있다. 그러나, 본 반응 단계는 바람직하게는 촉매, 바람직하게는 탄소, 한층 더 바람직하게는 활성 카본의 존재하에서, 가스상 반응을 포함하는 것이 특정 구현예에서 바람직하다. 기타 촉매가 단독으로 또는 또 다른 것 또는 바람직한 활성 카본 촉매와 함께 사용된다. 예를 들어, (Sb/Cl_5와 같은) 안티모니계 촉매 및/또는 (AlF_3 및 Al_2O_3와 같은) 알루미늄계 촉매가 또한 제2 반응 스테이지에서 본 발명의 특정 구현예에 유리하도록 사용될 수 있다고 생각된다. 예를 들어, 팔라듐계 촉매, 백금계 촉매, 로듐계 촉매 및 류테늄계 촉매를 포함하여, 많은 다른 촉매가 특별한 구현예의 요구에 따라 사용될 수 있다고 예상된다.

[0070] 바람직한 가스상 디히드로할로겐화 반응은 예를 들어, 가스 형태의 식 (b)의 화합물을 적합한 반응 용기 또는 반응기에 도입함으로써 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 용기는 Hastelloy, Inconel, Monel 및/또는 플루오로폴리머 라이닝과 같은 내식성인 재료로 이루어진다. 바람직하게는, 상기 용기는 소정의 반응 온도까지 반응 혼합물을 가열하는 수단을 가지며, 촉매, 예를 들어, 적합한 디히드로할로겐화 촉매로 채워진 고정 또는 유체 촉매 베드를 함유한다.

[0071] 사용된 촉매 및 최적의 반응 생성물과 같은 관련 인자에 따라 폭넓은 다양한 반응 온도가 사용될 수 있다고 생각되지만, 일반적으로 디히드로할로겐화 단계를 위한 반응 온도는 약 100℃ 내지 약 300℃, 바람직하게는 약 120℃ 내지 약 200℃, 그리고 보다 더 바람직하게는 약 140℃ 내지 약 190℃인 것이 바람직하다.

[0072] 일반적으로, 또한 사용된 특정 촉매 및 최적의 반응 생성물과 같은 관련 인자에 따라 폭넓은 다양한 반응 압력이 사용될 수 있다. 상기 반응 압력은 예를 들어, 초대기압, 대기압 또는 이하의 진공일 수 있다. 약 0 내지 약 100psig의 압력이 특정 구현예에서 바람직하다.

[0073] 특정 구현예에서, 질소와 같은 불활성 희석 가스가 식 (B)의 화합물과 혼합되어 사용될 수 있다고 생각된다. 이러한 희석제가 사용되는 경우, 일반적으로 식 (B)의 화합물은 식 (B)의 화합물 및 희석제의 혼합 중량을 기준으로 약 5 내지 95중량% 포함하는 것이 바람직하다.

[0074] 촉매 사용의 함량은 각 구현예에 존재하는 특별한 파라미터에 따라 변화할 것이라고 생각된다.

[0075] 식 (II)의 원하는 생성물이 HFO-1234yf인 구현예에 대하여, 식 (B)의 화합물은 식 (B1)의 적어도 하나의 화합물, 특히 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판(HFC-245cb) 및/또는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0076] $CF_3CF_nY_mCH_3$ (B1),

[0077] 여기서, Y, n 및 m은 식 (B1), 과 관련하여 상기한 바와 같다.

[0078] 출원인들은 이러한 구현예에서, 활성 카본을 촉매로서 사용하는 것이 바람직하다는 것을 알았다. 나아가, 일반적으로 약 100℃ 내지 약 700℃의 온도에서 상기 반응의 적어도 실질적인 부분을 수행하는 것이 바람직하다. 특정의 바람직한 구현예로서, 약 100 내지 약 250℃, 보다 바람직하게는 약 140 내지 190℃의 반응기 온도가 사용된다. 다른 구현예에서, 상기 반응기 온도는 약 400 내지 600℃로 유지된다.

[0079] 바람직하게는, 전체적인 전환, 즉, 식 (I)의 화합물의 양 반응 스테이지를 고려하는 전환은 적어도 약 50%, 보다 바람직하게는 약 65%, 그리고 한층 더 바람직하게는 적어도 약 90%이다. 바람직하게는, 식 (II)의 화합물, 특히, HFO-1234yf에 대한 전체적인 선택도는 적어도 약 50%, 보다 바람직하게는 적어도 약 70%, 그리고 보다 더 바람직하게는 적어도 약 75%이다.

[0081] **실시예**

[0082] 본 발명의 추가적인을 다음 실시예에 제공하지만, 이는 청구항을 한정하는 것으로 구성되어서는 안 된다.

[0083] 이들 실시예는 $CF_3CCl=CH_2$를 사용하여 $CF_3CF=CH_2$ (1234yf)를 제조하는 제1 스테이지에서 가스상 플루오르화, 가스상 디히드로플루오르화를 설명한다.

[0084] 22인치(1/2 인치 직경)의 Monel 튜브 반응기를 아래 표 1에 구체적으로 기재된 바와 같이 120cc의 촉매로 채웠다. 상기 반응기를 히터 내부에 설치하고, 반응기 내부 중간에 위치된 열전대(thermocouples)를 사용하여 온도를 관찰하였다. 상기 반응기의 입구를 예열기에 연결하고, 전기 가열을 통해 약 300℃로 유지하였다. 유기 공급물(특히 HFCO-1233xf)을 약 70℃로 유지된 실린더로부터 상기 반응기에 도입하였다. 불소 첨가제, HF는 실질적으로 일정한 압력 45psig에서 실린더에 유지되고, 예열 후에 상기 반응기로 도입되었다. 모든 반응은 약 0 내지 약 100psig 범위의 실질적으로 일정한 압력에서 수행되었다. 특정 실시예에서, N_2를 희석제로 사용하여 예열 후에 실린더로부터 반응기에 공급되었다. 상기 반응기 온도를 표에 나타낸 온도가 되게 하였다. 제1 반응기의 촉매를 먼저 50g/h HF로 약 65℃로 약 4시간 동안 예열하고, 그 후에, 50g/h HF 및 200sccm의 Cl_2의 혼합물로 약 65℃에서 약 4시간 동안 예열하였다. 예열 후, 유기 반응물을 도입하기 전에 50sccm의 질소 가스를 약 40분의 기간 동안 상기 촉매에 도입하여 유리 염소를 촉매 표면으로부터 쓸어 내렸다. 많은 구현예에서, 촉매 전처리의 부존재시 반응 속도가 원하지 않게 낮다는 것이 관찰되었다.

[0085] 상기한 바와 같이 제1 반응 스테이지로부터 배출되는 반응 혼합물은 (NaF, KF, 또는 Al_2O_3와 같은) HF 제거제를 함유하는 충전 칼럼으로 통과되어 미반응 HF를 반응 생성 스트림으로부터 제거되며, 상기 충전 칼럼은 약 50℃ 내지 약 75℃의 온도로 유지되었다.

[0086] HF의 제거 후, 상기 반응 스트림을 약 400 내지 약 600℃의 온도로 유지된 120cc의 활성 카본(바람직하게는, Calgon Corp.에 의해 제공된 활성 카본)을 함유하는 제2 반응기에 도입하였다. 바람직하게는 상기 제2 반응 스테이지를 나가는 상기 반응 생성물을 처리하여 예를 들어, HF 또는 HCl의 원하지 않는 부산물을 제거하였다. 생성물을 수집하기 위해 상기 스크러버 용액으로부터의 유출물을 농축하였다. 원하는 생성물 $CF_3CF=CH_2$(1234yf)를 증류에 의해 상기 혼합물로부터 격리하였다.

[0087] 그 결과를 아래 표 1에 나타낸다.

표 1

[0089]

Ex.#	촉매 (반응기 1)	반응기 1 온도, ℃	촉매 (반응기 2)	반응기 2 온도, ℃	1234yf의 % 전환율	1234yf의 % 선택도
1	50wt% $SbCl_5$/C	152	Calgon 활성 탄소	400	83	55
2	50wt% $SbCl_5$/C	155	Calgon 활성 탄소	450	86	57
3	50wt% $SbCl_5$/C	153	Calgon 활성 탄소	500	89	59
4	50wt% $SbCl_5$/C	148	Calgon 활성 탄소	500	88	60
5	50wt% $SbCl_5$/C	156	Calgon 활성 탄소	550	90	77
6	50wt% $SbCl_5$/C	175	Calgon 활성 탄소	550	93	77

[0090] 제2 반응기에 도입되기 전에 제1 반응기로부터의 반응 생성물 스트림으로부터 분리되지 않은 HF에 추가적 실시예를 수행하였다. 본 실시예는 이러한 구현예에 대한 선택성은 중간 분리단계가 수행된 실질적으로 많은 이러한 구현예에 대한 것보다 실질적으로 적다라고 여겨지는 한, 중간 분리 단계를 수행하는 것의 바람직함을 설명한다. 예를 들어, 모든 반응조건은 상기한 바와 실질적으로 동일하면서, 중간 분리단계 없는, 추가적인 실시예에서, HFO-1234yf에 대한 선택도는 대략 단지 50%인 것으로 밝혀졌다.

[0091] 그러므로, 발명의 몇 가지 특별한 구현예를 나타내면, 다양한 변형, 개조 및 개선이 이 분야에서 기술자에게 용이하게 일어날 것이다. 본 개시에 의해 자명한 것으로서, 이러한 변형, 개조 및 개선은 여기에 명확하게 기재하지 않았으나, 상세한 설명의 일부인 것으로 여겨지며, 본 발명의 범위 및 사상 내에 존재하는 것으로 여겨진다. 따라서, 앞의 기재는 단지 예시의 방법에 의한 것이며, 한정하는 것이 아니다. 본 발명은 다음 청구항 및 그 균등물로 정의되는 것에 의해서만 한정된다.