



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월10일

(11) 등록번호 10-1404981

(24) 등록일자 2014년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 17/266 (2006.01) C07C 17/269 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7012085

(22) 출원일자(국제) 2006년11월03일

심사청구일자 2011년10월31일

(85) 번역문제출일자 2008년05월20일

(65) 공개번호 10-2008-0064877

(43) 공개일자 2008년07월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/042935

(87) 국제공개번호 WO 2007/056127

국제공개일자 2007년05월18일

(30) 우선권주장

60/733,379 2005년11월03일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US2931840 A

전체 청구항 수 : 총 15 항

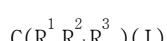
심사관 : 이선화

(54) 발명의 명칭 플루오르화 유기 화합물 제조방법

**(57) 요 약**

적어도 하나의 C3 플루오르올레핀을 생성하기에 효과적인 조건하에서,

화학식 (I)



의 화합물과 화학식 (II)



의 화합물을 접촉시키는 것을 포함하는, C3 플루오르화 올레핀의 제조방법이 개시되며, 여기서,  $R_a^1$ ,  $R_b^2$ , 및  $R_c^3$ 은 각각 독립적으로 H 또는 플루오르, 염소, 브롬 및 요오드로 구성되는 그룹으로부터 선택된 할로겐이며, 단, 화학식 (I)의 화합물은 적어도 3개의 할로겐 치환체를 가지며, 그리고 상기 적어도 3개의 할로겐 치환체는 적어도 하나의 플루오르를 포함하며; a, b 및 c는 각각 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이며 그리고  $(a+b+c) = 2$  또는 3이며, 그리고 n은 0 또는 1이다.

(72) 발명자

통 슈에 성

미국, 뉴욕 14068, 제츠빌, 바사르 드라이브 16

밴더풀이 미셸

미국, 뉴욕 14221, 애머스트, 액서터 로드 3

잔슨 로버트

미국, 뉴욕 10486, 란캐스터, 메이플 에버뉴 15

머켈 대니얼 씨.

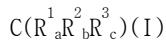
미국, 뉴욕 14224 웨스트 세네카, 글렌머 드라이브

64

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

화학식 (I)



의 화합물과 화학식 (II)



의 화합물을 접촉시키는 것을 포함하는, 테트라플루오로프로펜의 제조방법:

여기서,  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 H 또는 플루오르, 염소, 브롬 및 요오드로 구성되는 그룹으로부터 선택된 할로겐이며, 단, 화학식 (I)의 화합물은 적어도 3개의 할로겐 치환체를 가지며, 그리고 상기 적어도 3개의 할로겐 치환체는 적어도 하나의 플루오르를 포함하며; a, b 및 c는 각각 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이며, 상기 접촉 단계는 금속이 Ni, Pd, Sb, Al 및 Fe로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 금속계 촉매의 존재하에서 수행되어 적어도 하나의 테트라플루오로프로펜을 생성한다.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 화학식 (I)에서  $R^1$ 은 F이며, a는 3이며,  $R^2$ 는 Cl이며 그리고 b는 1인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 접촉 단계는 상기 화학식 (II) 화합물의 적어도 50%를 전환하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 접촉 단계는 상기 화학식 (II) 화합물의 적어도 70%를 전환하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 접촉 단계는 상기 화학식 (II) 화합물의 적어도 90%를 전환하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 접촉 단계는 하나 이상의 테트라플루오로프로펜에 대해 적어도 20% 선택성을 갖는 반응 산물을 생성하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 접촉 단계는 하나 이상의 테트라플루오로프로펜에 대해 적어도 40% 선택성을 갖는 반응 산물을 생성하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제 1항에 있어서, 상기 접촉 단계는 하나 이상의 테트라플루오로프로펜에 대해 적어도 70% 선택성을 갖는 반응 산물을 생성하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제 1항에 있어서, 상기 접촉 단계는 HFO-1234yf를 포함하는 반응 산물을 생성하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제 10항에 있어서, 상기 접촉 단계는 하나 이상의 HFO-1234yf에 대해 20% 선택성을 갖는 반응 산물을 생성하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제 10항에 있어서, 상기 접촉 단계는 하나 이상의 HFO-1234yf에 대해 70% 선택성을 갖는 반응 산물을 생성하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

제 2항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 화합물은  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ 을 포함하는 방법.

**청구항 15**

제 14항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 화합물은  $\text{CF}_3\text{Cl}$ 을 포함하는 방법.

**청구항 16**

제 15항에 있어서,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}:\text{CF}_3\text{Cl}$ 의 몰비는 1:1 내지 4:1 범위 내인 방법.

**청구항 17**

제 16항에 있어서,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}:\text{CF}_3\text{Cl}$ 의 몰비는 1.5:1 내지 2.5:1 범위 내인 방법.

**명세서****기술 분야**

[0001] 본 발명은 플루오르화 유기 화합물을 제조하는 신규한 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플루오르화 올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 하이드로플루오로카본(HFC's), 특히 테트라플루오로프로펜(2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜(HFO-1234yf) 및 1,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜(HFO-1234ze))과 같은 하이드로플루오로알켄은 효과적인 냉각제, 소화제, 열전달 매체, 추진제, 기포제, 발포제, 가스상 유전체, 살균 매개체, 중합 매체, 입자상 제거 유체, 매개 유체, 완충 연마제, 치환 건조제 및 동력 사이클 작용 유체로 알려져 있다. 지구 오존층을 손상시킬지도 모르는 클로로플루오로카본(CFCs) 및 하이드로클로로플루오로카본(HCFCs)과 달리, HFC는 염소를 포함하지 않고 있어 오존층을 손상시키지 않는다.

[0003] 하이드로플루오로알칸을 제조하는 여러가지 방법이 알려져 있다. 예를 들어, 미국특허 제 4,900,874(Ihara et al.)에는 수소 가스와 플루오르화 알코올을 접촉시켜 플루오르 함유 올레핀을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이는 상업적인 규모 제조를 위해 상태적으로 고수율 공정인 것으로 나타나 있음에도 불구하고, 고온에서 수소 가스의 취급은 어려운 안전 관련 문제를 일으킨다. 또한, 현지(온-사이트) 수소 설비를 짓는 것과 같이 수소

가스를 생산하는 비용은 다수 상황에서 상당히 고가일 수 있다.

[0004] 미국특허 제 2,931,840(Marquis)에는 메틸 클로라이드 및 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로디플루오로메탄의 열분해에 의해 플루오르 함유 올레핀을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 이러한 공정은 상대적으로 낮은 수율 공정이며, 그리고 상대적으로 많은 퍼센트의 유기 출발물질이 이러한 공정에서 꽤 많은 양의 카본 블랙을 포함하는 원치않는 그리고/또는 상대적으로 중요치않은 부산물로 전환된다. 카본 블랙은 원치않을 뿐만 아니라, 공정에 사용된 촉매를 비활성화시키는 경향이 있다.

[0005] 트리플루오로아세틸아세톤과 설퍼 테트라플루오라이드로부터 HFO-1234yf를 제조하는 방법이 Banks, et al., Journal of Fluorine Chemistry, Vol.

[0006] 82, Iss. 2, p. 171-174(1997)에 기술되어 있다. 또한 미국특허 제 5, 162,594호(Krespan)에는 테트라플루오로에틸렌을 또 다른 플루오르화 에틸렌과 액상에서 반응시켜 폴리플루오로올레핀 산물을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

[0007] 촉매화 수소 환원 반응은 미국 특허 제 5,545,777에 플루오르화 C3 탄화수소의 제조에 대해 기재되어 있다. 상기 특허는 이러한 것으로 화학식 (1)



[0009] 의 화합물이 촉매화 수소 환원에 의해 화학식 (2)

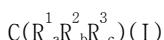


[0011] 의 화합물로 전환되는 반응을 나타내고 있다(여기서, a, b, c, x, y 및 z는 하기 조건을 만족하는 정수이다:  $a \geq 0$ ,  $b \geq 1$ ,  $c \geq 2$ ,  $x \geq 1$ ,  $y \geq 1$ ,  $z \geq 0$ ,  $a+b+c=8$ ,  $x=y+z$ ,  $b-y \geq 0$ , 그리고  $c-z \geq 2$ ). 상기 특허에 개시된 반응은  $a+b+c=8$ 이며, 그리고  $x=y+z$ 인 반응 산물을 요구하며, 개시된 반응 산물은 상술한 바와 같이 다수의 중요 적용처에 사용하기에 바람직한 것으로 발견된 C3 올레핀을 포함하지 않는다.

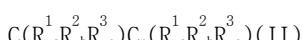
[0012] 앞선 가르침에도 불구하고, 본 출원인은 특정 하이드로플루오로카본, 특히 HFO-1234yf를 포함하는 플루오르화 프로펜과 같은 할로겐화 올레핀을 효율적으로 제조하는 방법이 계속적으로 요구됨을 인식하게 되었다.

### 발명의 상세한 설명

[0013] 본 출원인은 하이드로플루오로프로펜을 포함하는 플루오르화 유기 화합물을 제조하는 방법을 개발하였으며, 이는 바람직하게, 화학식 (I)



[0015] 의 화합물과 화학식 (II)



[0017] 의 화합물을 접촉시키는 것을 포함하며,

[0018] 여기서  $\text{R}_{\text{a}}^1$ ,  $\text{R}_{\text{b}}^2$ , 및  $\text{R}_{\text{c}}^3$ 는 각각 독립적으로 H 또는 플루오르, 염소, 브롬 및 요오드로 구성되는 그룹으로부터 선택된 할로겐이며, 단, 화학식 I의 화합물은 적어도 3개의 할로겐 치환체를 가지며, 그리고 상기 적어도 3개의 할로겐 치환체는 적어도 하나의 플루오르를 포함하며; a, b 및 c는 각각 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이며 그리고  $(a+b+c) = 2$  또는 3이며, 그리고 n은 0 또는 1이다.

[0019] 바람직한 구현으로, 본 발명의 방법은 이러한 접촉 단계를 적어도 하나의 폴리플루오르화 C2-C6 올레핀, 보다 바람직하게 폴리플루오르화 프로펜, 및 보다 바람직하게 적어도 하나의 테트라플루오르프로펜을 생성하기에 효과적인 조건하에서 수행한다.

[0020] 본 발명의 바람직한 접촉 단계는 촉매 반응을 포함하며, 이는 바람직한 구현으로 적어도 하나의 화학식 (I)의 화합물 및 적어도 하나의 화학식 (II)의 화합물을 상기 화학식 (II)의 화합물로, 바람직하게, 상기 화학식 (I)의 화합물의 적어도 약 50%, 보다 바람직하게 적어도 약 70%, 그리고 보다 바람직하게 적어도 약 90%로 전환

하기에 효과적인 조건하에서 반응 시스템에 도입하는 것을 포함한다. 또한 일반적으로 상기 전환 단계는 폴리플루오르화 C2-C6 올레핀에 대해, 보다 바람직하게 폴리플루오르화 프로펜, 그리고 보다 바람직하게 테트라플루오르프로펜에 대해 적어도 약 20% 선택성, 보다 바람직하게 적어도 약 40% 선택성, 그리고 보다 바람직하게 적어도 약 70% 선택성을 갖는 반응 산물을 생성한다. 매우 바람직한 구현으로, 상기 전환 단계는 HFO-1234yf에 대해 적어도 약 20% 선택성, 보다 바람직하게 적어도 약 40% 선택성, 그리고 보다 바람직하게 적어도 약 70% 선택성을 갖는 반응 산물을 생성한다.

[0021] 특정 바람직한 구현으로, 상기 전환 단계는 가스상에서, 액체상에서, 또는 이들의 조합에서 화학식 (I) 및 화학식 (II)의 화합물을 가스상 반응물과 반응시키는 것을 포함하며, 이는 바람직하게 촉매의 존재하에서 행해진다.

[0022] [바람직한 구현의 상세한 설명]

[0023] 본 발명의 바람직한 형태의 유익한 견지는 상대적으로 고 전환성 및 고 선택성 반응을 이용하여 원하는 플루오르올레핀, 바람직하게 C3 플루오르올레핀의 생성을 가능케하는 것이다. 또한, 본 발명의 방법의 바람직한 구현은 상대적으로 높은 수율을 가지며 그리고 상대적으로 긴 촉매 수명을 확보할 수 있는 반응을 제공한다.

[0024] 또한, 특정 바람직한 구현으로 본 발명의 방법은 상대적으로 매력적인 출발물질로부터 원하는 플루오르올레핀의 생산을 가능케 한다. 메탄 및 이의 유도체, 에탄 및 이의 유도체, 그리고 CFCs가 특정 구현에 유리한 출발물질일 수 있다. 왜냐하면 대부분의 이러한 산물은 상대적으로 취급이 용이하며, 그리고/또는 일반적으로 상업적인 양으로 용이하게 이용가능하며, 그리고/또는 다른 쉽게 이용가능한 물질로부터 쉽게 생성될 수 있기 때문이다.

[0025] 특정 바람직한 구현으로, 상기 접촉 단계는 하나 이상의 화학식 (I)의 화합물 및 하나 이상의 화학식 (II)의 화합물을 약 10:1의 화학식 (II):화학식 (I) 몰비로, 보다 바람직하게 약 1:1 내지 약 3:1의 화학식 (II):화학식 (I) 몰비로 접촉하는 것을 포함한다. 화학식 (I) 화합물이 CF<sub>3</sub>Cl을 포함하며, 화학식 (II) 화합물이 CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl을 포함하는 바람직한 구현에서, 반응기로의 CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl:CF<sub>3</sub>Cl 공급 몰비는 약 1:1 내지 4:1이며, 보다 바람직하게 약 1.5 내지 2.5:1이다. 다수의 바람직한 구현으로, 상기 접촉 단계는 단일 용기에서 일어나며, 일-단계 반응인 것으로 간주된다. 본 출원인은 예기치 않게, 다수의 구현에서 반응기로의 공급물에 공기 또는 다른 산소-함유 물질의 존재가 매우 바람직함을 발견하였다. 반드시 어느 특정 수행 이론으로 제한하는 것은 아니나, 공기 또는 이의 주요 성분의 부재하에서 촉매 표면에 탄소가 해롭게 증착되기 때문에 이러한 구현에서 잇점이 달성되는 것으로 사료된다. 어느 특정 수행 이론으로 규정하거나 제한하려는 것은 아니나, 특정 구현에서 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>(HFC-245cb)의 형성을 통해 반응이 진행되며, 이는 본 발명의 바람직한 반응 조건하에서 신속히 또는 후속적으로 즉시 HFO-1234yf로 디하이드로플루오르화된다. 이론으로 제한하려는 것은 아니나 이의 다른 견지는 본 발명의 이러한 구현의 메카니즘은 클로로디플루오로에탄(HCFC-142b) 및 클로르트리플루오로메탄(CFC-13)과 같은 유사 화합물에서 C-C1 결합의 이종 용해 분할(heterolytic cleavage)에 의해 개시되는 것으로 이해 및 사료된다.

[0026] 다른 구현으로, 특히, 화학식 (I)의 화합물이 메탄이거나 혹은 이의 할로겐화 유도체(메틸 클로라이드와 같은) 및 화학식 (II)의 화합물 중의 하나가 클로로플루오로히드로카본(HCFC) 또는 클로로플루오로카본(CFC), 바람직하게는 C1 및 C2 HCFCs 및/또는 CFC인 구현에서, 상기 접촉 단계는 화학식 (I) 및 화학식 (II)의 화합물의 산화적 커플링을 포함하는 것이 바람직하다. 바람직하게 상기 반응 산물은 고수율 및 고선택성으로, 테트라플루오르프로펜(들)을 포함하며, 보다 바람직하게 HFO-1234yf를 포함한다. 상술한 특정 구현과 같이, 특정 상황에서 촉매 수명 및 효율을 증가시키기 위해 반응기에 대한 공급 스트림에 공기 또는 그 주요 성분을 포함하는 것이 요구되고 매우 바람직하다.

[0027] 이러한 반응 단계는 가스상에서 수행되는 것이 일반적으로 바람직하며, 또는 일부 구현에서 아마 액체/가스상의 조합이 가능하며, 또한 상기 반응은 배치 와이즈, 연속 또는 이의 조합으로 수행될 수 있는 것이 예측된다.

[0028] 따라서, 바람직한 접촉 단계는 본 명세서에 담긴 전체적인 가르침의 견지로 광범위하게 다양한 공정 파라미터 및 공정 조건을 이용하여 수행될 수 있는 것으로 예측된다. 그러나, 상기 접촉 단계는 가스상 반응을 포함하는 반응 단계를 포함하는 것이 바람직하며, 바람직하게 탄소상에 지지된 또는 지지되지 않은 촉매, 바람직하게 금속계 촉매, 그리고 보다 바람직하게 니켈계 촉매(니켈 메쉬와 같은) 및/또는 탄소상의 팔라듐을 포함하는 팔라듐계 촉매의 존재하에서 가스상 반응을 포함하는 반응 단계를 포함한다. 현재로서 반드시 바람직하지 않지만, 탄소 또는 다른 적절한 지지체상의 이러한 촉매를 포함하는 안티모니계 촉매(SbF<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, 및 부분 플루오르화 SbCl<sub>3</sub> 또는 SbCl<sub>5</sub> 포함), 알루미늄계 촉매(AlCl<sub>3</sub>), 철계 촉매(FeCl<sub>3</sub>)가 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 다수의

다른 촉매들이 특정 구현 및 코스의 요구에 따라 사용될 수 있으며, 이들 촉매의 어느 둘 또는 그 이상, 또는 본 명세서에 명명되지 않은 다른 촉매가 조합으로 사용될 수 있는 것으로 기대된다.

[0029] 상기 가스상 침가 반응은 예를 들어, 가스 형태의 화학식 (I) 및 화학식 (II)의 화합물을 적절한 반응 용기 또는 반응기내로 도입함으로써 수행될 수 있다. 바람직하게 상기 용기는 하스텔로이, 인코넬, 모넬 및/또는 플루 오로폴리머 라이닝과 같이 부식에 내성인 물질들을 포함하여 구성된다. 바람직하게, 상기 용기는 예를 들어, 반응 혼합물을 원하는 반응 온도로 가열 및/또는 냉각하기 위한 적절한 수단이 장착되며, 적절한 침가 촉매로 패킹된 고정화 또는 유체 촉매 베드와 같은 촉매를 함유한다.

[0030] 사용되는 촉매 및 가장 원하여지는 반응 산물과 같은 관련 인자에 따라 광범위한 범위의 반응 온도 및 압력이 사용될 수 있는 것으로 예측되나, 일반적으로 반응 단계의 적어도 일부는 바람직하게 약 1-1500 psig, 보다 바람직하게 약 1-50 psig, 그리고 보다 바람직하게 약 1-10 psig의 압력으로 유지되는 반응기에 대해 약 5-1000°C, 그리고 보다 바람직하게 약 400-800°C, 그리고 보다 바람직하게 약 450-700°C의 반응 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0031] 바람직한 구현으로 화학식 (II) 화합물의 전환은 바람직하게 적어도 약 15%, 보다 바람직하게 적어도 약 40%이며, 그리고 테트라플루오로프로펜 화합물에 대한 선택성은 바람직하게 적어도 약 1%, 보다 바람직하게 적어도 약 5%, 그리고 보다 바람직하게 적어도 약 20%이다.

[0032] A. 접촉 단계 - 화학식 (II)는  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ 을 포함한다.

[0033] 본 출원인은 상기 바람직한  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ 과 같은 화학식 (II) 화합물이 상기 바람직한  $\text{CF}_3\text{Cl}$ 과 같은 화학식 (I)의 화합물과 반응되어 상기 바람직한  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2(\text{HFO}-1234yf)$ 과 같은 테트라플루오르화 화합물이 합성될 수 있음을 발견하였다. 특정 바람직한 구현으로, 상기 접촉 단계는 약 20 sccm의  $\text{CF}_3\text{Cl}$ 과 같은 화학식 (I)의 화합물의 흐름과 함께 약 50 sccm의  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ 과 같은 화학식 (II)의 특정 흐름이 공기 흐름(예, 약 20 sccm)과 함께 반응 용기내로 도입되는 타입의 반응을 포함하며, 이는 본 발명에 따른 적절한 양 및 타입의 촉매를 함유하는(본 단락에서 언급한 양의 가스 흐름에 대해, 1-인치 Monel 반응기에서 약 675°C에서 약 50cc의 촉매의 베드), 상대적으로 예를 들어, 약 400-800°C의 상승된 온도에서(바람직하게 특정 구현으로 약 450°C에서) 특정 작동되는 예열기를 포함할 수 있다. 특정 구현으로, 반응기에서의 배출 가스 혼합물은 KF 및  $\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 반응 도중에 형성되는 어느 HF를 중화하기 위해 20% 수성 KOH 용액을 통해 통과할 수 있다.

## 실시예

### 촉매 제조

[0035] 촉매 제조에 대한 특정 바람직한 방법을 하기에 설명하며, 본 설명에 따라 제조된 촉매는 하기 실시예에 기재된 실험에 사용 및 적용되었다.

### 촉매 A

[0037] 약 50cc Ni-메쉬를 반응기에 장입한 다음, 약 6시간동안 약 650°C에서 20sccm의  $\text{H}_2$ 로 환원하였다. 이 예비-환원된 촉매는 바람직하게 본 발명에 따른 특정 구현의 반응에 사용된다.

### 촉매 B

[0039] 약 50cc Ni-메쉬가  $\text{H}_2$  전처리없이 촉매로서 사용되었다.

### 촉매 C

[0041] 약 1.5gm 내지 2.0gm의 Ni(II) 헥사플루오로아세틸아세토네이트 하이드레이트를 약 200cc의 메탄올에 약 55°C에

서 용해한 다음, 50cc의 건조 활성탄(1/8-인치 실린더)를 전구체 용액과 차츰 혼합하였다. 메탄올은 진공하에서 실온에서 서서히 증발되었으며, 그 다음 진공하에서 약 100°C에서 10시간동안 오븐에서 건조되었다.

[0042] 건조된 덩어리는 그 다음 1-인치 Monel 반응기내로 장입되고, 그 다음 550°C에서 6시간동안, 그 다음 650°C에서 2시간동안 20sccm의 H<sub>2</sub>로 환원되었다. 그 다음 상기 촉매를 최종적으로 700°C에서 20sccm의 N<sub>2</sub>하에서 약 1/2시간동안 하소하였다.

#### 촉매 D

[0044] 약 5gm의 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>를 시트르산 합성 방법을 이용하여 제조하였다. 화학량론적인 양(stoichiometric amounts)의 니켈 및 란타늄 니트레이트를 수용액에 용해하였다. 소 초과량의 시트르산을 첨가한 후, 그 용액을 격렬한 교반에 의해 약 70°C에서 증발시켜 점성 시럽을 생성하였다. 이 시럽에 약 50ml의 메탄올 및 약 50cc의 건조 활성탄을 첨가하였다. 그 다음 그 결과물인 물질을 약 180°C의 오븐에서 약 1시간동안 건조한 다음, 500°C에서 2시간동안, 그 다음 약 900°C에서 약 6시간동안 하소하였다. 상기 촉매를 최종적으로 약 25sccm의 H<sub>2</sub>로 약 750°C에서 8시간동안 환원하였다.

#### 촉매 E

[0046] 전구체로서 3gm의 Pd(II) 아세틸아세토네이트를 이용하고, 촉매 C를 제조하기위해 사용된 방법을 사용하여 Pd/C를 제조하였다.

#### 촉매 F

[0048] 분말 BaO를 Aldrich로부터 얻었으며 약 20sccm의 N<sub>2</sub>하에서 약 12시간동안 약 450°C에서 건조한 후 사용하였다.

#### 촉매 G

[0050] 분말 50cc BaO를 무수 용매에 분산시킨 다음, 그 혼합물에 메탄올에 용해된 약 1.3gm의 Ni의 콜로이드 용액을 첨가하였다. 용매를 진공하의 실온에서 서서히 증발시킨 다음, 진공하의 약 100°C 오븐에서 10시간동안 건조하였다. 건조된 덩어리를 그 다음 1-인치 Monel 반응기내로 장입한 다음, 약 550°C에서 6시간동안 건조하고, 그 다음 20sccm의 N<sub>2</sub>하에서 700°C에서 1/2시간동안 하소하였다.

#### 촉매 H

[0052] 약 50cc의 분말 CaO를 무수 용매에 분산시킨 다음, 메탄올에 용해된 약 1.3gm의 Ni의 콜로이드 용액을 그 혼합물에 첨가하였다. 용매를 진공하의 실온에서 서서히 증발시킨 다음, 진공하의 약 100°C 오븐에서 10시간동안 건조하였다. 건조된 덩어리를 그 다음 1-인치 Monel 반응기내로 장입한 다음, 약 550°C에서 6시간동안 건조하고, 그 다음 20sccm의 N<sub>2</sub>하에서 700°C에서 1/2시간동안 하소하였다.

#### 촉매 I

[0054] 약 50cc의 분말 MgO를 무수 용매에 분산시킨 다음, 메탄올에 용해된 약 1.3gm의 Ni의 콜로이드 용액을 그 혼합물에 첨가하였다. 용매를 진공하의 실온에서 서서히 증발시킨 다음, 진공하의 약 100°C 오븐에서 10시간동안 건조하였다. 건조된 덩어리를 그 다음 1-인치 Monel 반응기내로 장입한 다음, 약 550°C에서 6시간동안 건조하고, 그 다음 20sccm의 N<sub>2</sub>하에서 700°C에서 1/2시간동안 하소하였다.

#### 실시예 - 섹션 A

[0056] 하기 표 1은 반응물  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ 과  $\text{C}_2\text{F}_6$ 의 제 1 혼합물과, 그리고  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  및  $\text{CF}_3\text{Cl}$ 을 포함하는 반응물의 제 2 혼합물을 이용하여 실질적으로 동일한 조건하에서 실험한 결과를 나타낸다.  $\text{CF}_3\text{Cl}$ 과  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  사이의 반응은 약 72%의  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  전환 수준으로 약 16몰%  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf)를 생성하였다.  $\text{CF}_3\text{Cl}$ 이  $\text{C}_2\text{F}_6$ 으로 대체된 반응에 대해서는, 단지 미량의 HFO-1234yf가 획득되었다. 또한 공기의 존재하에서  $\text{CO}_2$ 는 주된 부산물중의 하나이었으며, 한편 카본 블랙은 공기 또는 그 주요 성분들의 부재하에서 주된 부산물중의 하나이었다.

[0057] [표 A1]

[0058] R1234yf 생성율에 대한 다른 출발물질의 영향<sup>a</sup>

반응	T, °C	P, psig	Conv. mol%	R1234yf mol%	부산물 mol%
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ + $\text{CF}_3\text{Cl}$ + 공기	675	2.6	72	16	$\text{CO}_2$ (20%); C(5%); R1132(12%); R143a(8%); R1131(12%); R134a(3%); R1243(1%); 미지(unknown)(11%)
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ + $\text{C}_2\text{F}_6$ + 공기	675	2.8	57	1.5	$\text{CO}_2$ (42%); C(10%); R115a(15%); R114a(21%); R22(2%); R1112a(1%); R113a(1%); R123a(2%), 미지(4.5%)

[0060] <sup>a</sup>반응 조건:  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ , 50 SCCM;  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , 20 SCCM; 공기, 15 SCCM; 촉매, G; 촉매의 양, 50 cc; 전환은 전환된 CFC의 몰과 초기에 취해진 CFC의 몰의 비를 100으로 곱한 것이며; 1234yf% = 1234yf로 전환된 CFC의 몰 / 초기에 취해진 CFC의 총 몰 × 100.

[0061] 표 A2는 반응시 반응 온도, 압력, 흐름 속도, 및 촉매의 조성과 같은 공정 파라미터의 영향을 나타낸다. 산물 HFO-1234yf로의 최고 전환율(즉, 약 16%)은 표 2에 주어진 조건, 촉매 G를 이용한 운행(Run) 2를 이용하여 획득되었다.

[0062] [표 A2]

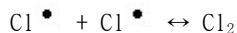
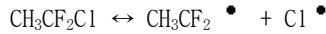
[0063] 공기 및 촉매의 존재하에서  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ 과  $\text{CF}_3\text{Cl}$ 의 반응<sup>a</sup>

운행(Run)	T, °C	P, psig	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ , SCCM	$\text{CF}_3\text{Cl}$ , SCCM	공기, SCCM	촉매	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ 의 전환율, mol%	1234yf로 의 전환율, mol%
1	600	3	50	20	15	G	57	7
2	675	3	50	20	15	G	72	16
3	700	3	50	20	15	G	83	12
4	675	10	50	20	15	G	73	14
5	675	15	50	20	15	G	75	12
6	675	3	30	20	15	G	62	9
7	675	3	70	20	15	G	53	16
8	675	3	50	20	15	G	68	16
9	675	3	50	40	15	G	63	16
10	675	3	50	20	5	G	53	9
11	675	3	50	20	40	A	57	3
12	675	3	50	20	15	B	49	1
13	675	3	50	20	15	C	80	9
14	675	3	50	20	15	D	83	11
15	675	3	50	20	15	E	57	0
16	675	3	50	20	15	F	68	6
17	675	3	50	20	15	H	58	8

18	675	3	50	20	15	I	84	12
----	-----	---	----	----	----	---	----	----

[0065] <sup>a</sup>촉매 A는 Ni-메쉬 환원되며; B는 Ni-메쉬이며; C는 Ni/C이며; D는 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>이며; E는 Pd/C이며; F는 BaO이며; G는 Ni/BaO이며; H는 Ni/CaO이며; I는 Ni/MgO임.

[0066] 어느 특정 이론으로 제한하려는 것은 아니나, 반응 메카니즘은 다음과 같은 것으로 사료된다:



[0072] B. 접촉 단계 - 화학식 (I)은  $\text{CH}_4$  및/또는  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 임.

[0073] 본 출원인은 바람직한  $\text{CH}_4$  및  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 과 같은 화합물이 화학식 (II)의 화합물과 반응하여  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf)와 같은 화합물을 합성할 수 있음을 발견하였다. 특정 바람직한 구현으로, 상기 접촉 단계는 30sccm의 메탄 또는  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 과 같은 화학식 (I)의 화합물의 흐름과 함께 50sccm의  $\text{CF}_3\text{CFHCl}$ 과 같은 화학식 (II)의 특정 흐름이 공기 흐름(예, 약 20sccm)과 함께 반응 용기내로 도입되는 타입의 반응을 포함하며, 상기 반응 용기는 본 발명에 따라 적절한 양 및 타입의 촉매(본 단락에서 언급된 양의 가스 흐름에 대해, 약 350-675°C에서 1-인치 Monel 반응 기에서 유지된 10cc의 니켈 촉매의 베드)를 함유하며, 예를 들어, 약 400-800°C와 같이 상대적으로 상승된 온도에서(바람직하게, 특정 구현으로 약 450°C에서) 작동하는 예열기를 포함할 수 있다. 특정 구현으로, 반응기로부터의 배출 가스 혼합물은 20% 수성 KOH 용액을 통해 통과하여 KF 및  $\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 반응 도중에 형성된 어느 HF를 중화할 수 있다.

[0074] 촉매 제조에 대한 특정 바람직한 방법은 하기에 기재되며, 본 기재에 따라 제조된 촉매가 하기 실시예에 기술된 실험에 사용 및 적용되었다.

[0075] 촉매 제조

[0076] 촉매 A1

[0077] 약 100cc Ni-메쉬가 촉매로서 사용된다.

[0078] 촉매 B1

[0079] 약 100cc Ni-메쉬를 반응기에 장입한 다음, 20 SCCM의  $\text{H}_2$ 로 650°C에서 6시간동안 환원시킨다. 이러한 예비-환원 된 촉매를 반응에 사용한다.

[0080] 촉매 C1

[0081] 약 1.5 내지 2.0gm의 Ni(II) 헥사플루오로아세틸아세토네이트 하이드레이트를 200cc의 메탄올에 약 55°C에 용해한 다음, 약 100cc의 건조 활성탄(1/8-인치 실린더)을 전구체 용액과 차츰 혼합하였다. 메탄올은 진공하에서 실온에서 서서히 증발되었으며, 그 다음 진공하에서 약 100°C에서 10시간동안 오븐에서 건조되었다.

[0082] 건조된 덩어리는 그 다음 1-인치 Monel 반응기내로 장입되고, 그 다음 550°C에서 6시간동안, 그 다음 650°C에서 2시간동안 20sccm의 H<sub>2</sub>로 환원되었다. 그 다음 상기 촉매를 최종적으로 700°C에서 20sccm의 N<sub>2</sub>하에서 약 1/2시간동안 하소하였다.

### [0083] 촉매 D1

[0084] 약 5gm의 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>를 시트르산 합성 방법을 이용하여 제조하였다. 화학량론적인 양(stoichiometric amounts)의 니켈 및 란타늄 니트레이트를 수용액에 용해하였다. 소 초과량의 시트르산을 첨가한 후, 그 용액을 격렬한 교반에 의해 약 70°C에서 증발시켜 점성 시럽을 생성하였다. 이 시럽에 약 50ml의 메탄올 및 약 100cc의 건조 활성탄을 첨가하였다. 그 다음 그 결과물인 물질을 약 180°C의 오븐에서 약 1시간동안 건조한 다음, 500°C에서 2시간동안, 그 다음 약 900°C에서 약 6시간동안 하소하였다. 상기 촉매를 최종적으로 약 25sccm의 H<sub>2</sub>로 약 750°C에서 8시간동안 환원하였다.

### [0085] 촉매 E1

[0086] 전구체로서 3gm의 Pd(II) 아세틸아세토네이트를 이용하고, 촉매 E를 제조하기위해 사용된 방법을 사용하여 Pd/C를 제조하였다.

### [0087] 촉매 F1

[0088] 분말 BaO를 Aldrich로부터 얻었으며 약 20sccm의 N<sub>2</sub>하에서 약 12시간동안 약 450°C에서 건조한 후 사용하였다.

### [0089] 촉매 G1

[0090] 분말 BaO를 무수 용매에 분산시킨 다음, 그 혼합물에 메탄올에 용해된 약 1gm의 Ni의 콜로이드 용액을 첨가하였다. 용매를 진공하의 실온에서 서서히 증발시킨 다음, 진공하의 약 100°C 오븐에서 10시간동안 건조하였다.

[0091] 건조된 덩어리를 그 다음 1-인치 Monel 반응기내로 장입한 다음, 약 550°C에서 6시간동안 건조하고, 그 다음 20sccm의 N<sub>2</sub>하에서 700°C에서 1/2시간동안 하소하였다.

### [0092] 실시예 - 섹션 B

[0093] 표 B1은 실질적으로 동일한 조건하에서 다른 출발 CFCs를 이용하여 실험한 결과를 나타낸다. 메탄과 CF<sub>3</sub>CFHCl 사이의 반응은 22% CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>(HFO-1234yf)를 생성하였다. HFO-1234yf로의 유사한 전환율은 메틸 클로라이드가 메탄 대신에 반응물로서 사용된 경우에 달성되었다. 약 12%의 전환율은 CF<sub>2</sub>HCl이 반응물 중 하나로서 사용된 한정된 반응물에서 달성되었다. 공기의 존재하에서 CO<sub>2</sub>는 주된 부산물이었으며; 카본 블랙은 공기의 부재하에서 주된 부산물이었다.

### [0094] [표 B1]

### [0095] HFO-1234yf 생성 속도에 대한 다른 출발 반응의 영향<sup>a</sup>

반응	T, °C	P, psig	CFC의 전환율 mol%	CFC의 1234yf로의 전환율 mol%	부산물 mol%
CF <sub>3</sub> CFHCl + CH <sub>4</sub> + 공기	650	1.6	75	22	CF <sub>3</sub> CFH <sub>2</sub> (16%); C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> H(6%); CF <sub>3</sub> Cl(4%); CHF <sub>3</sub> (10%); CC <sub>14</sub> (3%); CHCl <sub>3</sub> (1%); CO <sub>2</sub> (28%), 및 C(6%); 미지 (5%)

$\text{CF}_3\text{CFHCl}$ + $\text{CH}_3\text{Cl}$ + 공기	675	3.2	82	23	$\text{CO}_2$ (22%); $\text{CF}_3\text{CFH}_2$ (10%); $\text{CF}_3\text{Cl}$ (9%), $\text{CF}_2\text{C}_{12}$ (6%), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ (5%), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ (2%); $\text{C}_2\text{F}_6$ (2%), C(8%); $\text{CCl}_4$ (2%); 미지(5%)
$\text{CF}_3\text{CFHCl}$ + $\text{CH}_3\text{Cl}$	715	5	100	1	C(62%); $\text{CF}_3\text{H}$ (2%); $\text{CF}_3\text{Cl}$ (18%); $\text{CF}_3\text{CFH}_2$ (8%); 미지(9%)
$\text{CF}_3\text{CFCl}_2$ + $\text{CH}_4$ + 공기	650	6	83	12	$\text{CF}_3\text{CFHCl}$ (21%); $\text{CF}_3\text{CFH}_2$ (4%); $\text{CO}_2$ (36%), C(6%); $\text{CF}_3\text{H}$ (4%); $\text{CF}_3\text{Cl}$ (12%); 미지(5%)
$\text{CF}_2\text{HC}$ + $\text{CH}_3\text{Cl}$ + 공기	690	3	100	2	C(26%), $\text{CO}_2$ (40%), $\text{C}_2\text{F}_4$ (2%), $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ (2%), $\text{CHF}_3$ (5%), $\text{CF}_3\text{Cl}$ (6%), $\text{CF}_4$ (3%); 미지 14%
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ + $\text{CH}_4$ + 공기	600	3	16	1	$\text{CO}_2$ (60%), C(10%); $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (2%), $\text{CHF}_3$ (14%), $\text{C}_2\text{F}_4$ (4%), $\text{C}_2\text{F}_6$ (9%)
$\text{CHF}_3$ + $\text{CH}_3\text{Cl}$	650	5	42	1	C(60%), $\text{CH}_3\text{F}$ (24%), $\text{CH}_2\text{F}_2$ (4%), $\text{C}_2\text{F}_4$ (2%); $\text{CCl}_4$ (2%), 미지(7%)

[0097] -메쉬; 촉매의 양, 100cc; 전환은 전환된 CFC의 몰과 초기에 취해진 CFC의 몰의 비율  $\times 100$ 이며; 1234yf% = 1234yf로 전환된 CFC의 몰 / 초기에 취해진 CFC의 총 몰  $\times 100$ .

[0098] 하기 표 B2는 반응 온도, 압력, 흐름 속도, 및 촉매의 조성과 같은 다른 공정 파라미터의 영향을 나타낸다. 바람직한 산물 (HFO-1234yf)로의 최고 전환율(즉, 약 26%)은 표 2에 주어진 조건, 촉매 D1 또는 촉매 G1을 이용한 운행(Run) 17 또는 20을 이용하여 획득되었다.

[0099] [표 B2]

[0100] 공기의 존재하에서  $\text{CF}_3\text{CFHCl}$  및  $\text{CH}_4$ 의 반응에 대한 파라미터 연구

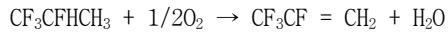
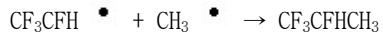
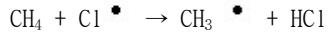
[0101]

운행 (Run)	T, °C	P, psig	$\text{CF}_3\text{CFHCl}$ , SCCM	$\text{CH}_4$ , SCCM	공기, SCCM	촉매	$\text{CF}_3\text{CFHCl}$ 의 전 환 mol%	1234yf로의 전환, mol%
1	550	1.6	50	30	20	A1	46	4
1	650	1.6	50	30	20	A1	75	22
2	700	2	50	30	20	A1	93	21
3	750	1.8	50	30	20	A1	100	12
4	650	10	50	30	20	A1	75	22
5	650	15	50	30	20	A1	78	20
6	650	2	30	30	20	A1	79	21
7	650	2	70	30	20	A1	62	19
8	650	2	100	30	20	A1	36	9
9	650	2	50	20	20	A1	69	18
10	650	2	50	40	20	A1	78	23
11	650	2	50	60	20	A1	82	19
12	650	2	50	30	10	A1	75	17
13	650	2	50	30	40	A1	83	15
14	650	2	50	30	60	A1	84	9
15	650	2	50	30	20	B1	100	25
16	650	2	50	30	20	C1	98	18
17	650	2	50	30	20	D1	82	26
18	650	2	50	30	20	E1	69	6
19	650	2	50	30	20	F1	67	16
20	650	2	50	30	20	G1	75	26

[0102] A1은 Ni-메쉬이며; B1은 Ni-메쉬 환원된 것이며; C1은 Ni/C이며; D1은  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 이며; E1은 Pd/c이며; F1은  $\text{BaO}$ 이며; G1은 Ni/BaO임.

[0103] 어느 특정 수행 이론으로 제한하려는 것은 아니나, 반응은 하기의 자유 라디칼 경로를 통해 진행되는 것으로 여

격진다.



[0108] 본 발명의 몇몇 특정 구현으로 기재되었으나, 여러 변환, 변형, 및 개선이 당업자에게 쉽게 이루어질 것이다. 본 명세서에 의해 자명하게 이루어지는 바와 같은 이러한 변환, 변형, 및 개선은 본 명세서에 표현적으로 언급되지 않았지만 본 설명의 일부인 것으로 의도되며, 본 발명의 정신 및 범위내에 있는 것으로 의도된다. 따라서, 상술한 기재는 실시예를 통해서만 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하 청구항에 정의된 바와 같이 그리고 이의 균등범위로 한정된다.