



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월29일
(11) 등록번호 10-0798734
(24) 등록일자 2008년01월22일

(51) Int. Cl.

C07C 17/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7004601

(22) 출원일자 2004년03월27일

심사청구일자 2005년10월05일

번역문제출일자 2004년03월27일

(65) 공개번호 10-2004-0045021

(43) 공개일자 2004년05월31일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/030729

국제출원일자 2002년09월27일

(87) 국제공개번호 WO 2003/029173

국제공개일자 2003년04월10일

(30) 우선권주장

09/966,158 2001년09월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010021951A

전체 청구항 수 : 총 24 항

(73) 특허권자

그레이트 레이크스 케미칼 코퍼레이션

미합중국 인디애나 웨스트 라파예트 원그레이트
레이크스 불러바드 피.오.박스 2200

(72) 발명자

이이쿠보유이치

미국인디애나주47906웨스트라파예트발로우스트리트2825

오웬스스티븐

미국테네시주37890화이트파인디어크리크트레일327
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김정옥, 박중혁, 정삼영

심사관 : 이준혁

(54) 클로로플루오로카본의 제조 및 정제를 위한 재료 및 방법

(57) 요약

본질적으로 이성체적으로 순수한 과할로젠화된 그리고 부분적으로 할로젠화된 화합물의 제조를 위한 방법 및 재료가 제공된다. 본 발명의 한가지 구체예는 본질적으로 이성체적으로 순수한 CFC-216aa의 제조를 위한 공정을 제공한다. 다른 구체예는 CFC-217ba와 HFC-227ea의 제조를 위한 공정을 포함한다. 본 발명의 특정한 구체예는 HF로부터, 다른 클로로플루오로카본으로부터 클로로플루오로카본의 분리 및 할로젠화 화합물의 이성체의 분리를 위한 분리 기술을 제공한다. 본 발명의 여전히 다른 구체예는 연장된 촉매 수명을 나타내는 촉매 합성 기술을 제공한다. 다른 구체예에서는, 본 발명은 이성체 혼합물의 정제를 위한 촉매 기술을 제공한다.

(72) 발명자

콘미첼

미국인디애나주46205웨스트라파예트코우트하우스아
파트먼트2비3029

브랜드스태드티스테판엠.

미국인디애나주46205인디애나폴리스엔.워싱턴볼러
마드3946

헤드릭비키이.

미국인디애나주47923브룩스톤사우스300이9262

복스자넷케이.

미국인디애나주46112브라운스버그엔900이6922

첵핑치엔존

미국인디애나주47906웨스트라파예트페퍼밀드라이브
아파트먼트1디3384

사카리아스줄리

미국아칸소71730엘도라도웨스트7번스트리트908

특허청구의 범위

청구항 1

150℃ 내지 450℃의 제 1 온도에서 크롬을 포함하는 제 1 촉매의 존재하에서, 하나 이상의 과할로젠화 또는 부분적으로 할로젠화된 C-3 탄화수소를 포함하는 C-3 반응물을 Cl_2 및 HF와 접촉시켜 C-3 과할로젠화 화합물을 포함하는 C-3 생성물을 형성하는 단계 및

제 1 온도와는 다르고 300℃ 내지 550℃인 제 2 온도에서 제 2 촉매의 존재하에서 C-3 생성물을 HF와 접촉시켜 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 의 제조 방법.

청구항 2

150℃ 내지 450℃의 제 1 온도에서 크롬을 포함하는 제 1 촉매의 존재하에서, 하나 이상의 과할로젠화 또는 부분적으로 할로젠화된 C-3 탄화수소를 포함하는 C-3 반응물을 Cl_2 및 HF와 접촉시켜 C-3 과할로젠화 화합물을 포함하는 C-3 생성물을 형성하는 단계;

제 1 온도와는 다르고 300℃ 내지 550℃인 제 2 온도에서 제 2 촉매의 존재하에서 C-3 생성물을 HF와 접촉시켜 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 를 형성하는 단계; 및

제 3 촉매의 존재하에서 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 를 HF와 접촉시켜 CF_3CClF_3 를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CF_3CClF_3 의 제조 방법.

청구항 3

150℃ 내지 450℃의 제 1 온도에서 크롬을 포함하는 제 1 촉매의 존재하에서, 하나 이상의 과할로젠화 또는 부분적으로 할로젠화된 C-3 탄화수소를 포함하는 C-3 반응물을 Cl_2 및 HF와 접촉시켜 C-3 과할로젠화 화합물을 포함하는 C-3 생성물을 형성하는 단계;

제 1 온도와는 다르고 300℃ 내지 550℃인 제 2 온도에서 제 2 촉매의 존재하에서 C-3 생성물을 HF와 접촉시켜 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 를 형성하는 단계;

제 3 촉매의 존재하에서 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 를 HF와 접촉시켜 CF_3CClF_3 를 형성하는 단계; 및

제 4 촉매의 존재하에서 CF_3CClF_3 를 H_2 와 접촉시켜 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ 를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ 의 제조 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, CF_3CClF_3 를 H_2 와 접촉시키는 동안, 제 4 촉매를 물과 접촉시키는 것을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서, 제 1 온도는 220℃ 내지 450℃이고, 제 2 온도는 470℃ 내지 550℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 2항에 있어서, 제 1 온도는 220℃ 내지 450℃이고, 제 2 온도는 470℃ 내지 550℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 3항 또는 제 4항에 있어서, 제 1 온도는 220℃ 내지 450℃이고, 제 2 온도는 470℃ 내지 550℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, C-3 반응물을 HF 및 Cl₂와 접촉시키는 동안, HF:Cl₂의 몰비는 0.75:1 내지 8:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 2항에 있어서, C-3 반응물을 HF 및 Cl₂와 접촉시키는 동안, HF:Cl₂의 몰비는 0.75:1 내지 8:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제 3항 또는 제 4항에 있어서, C-3 반응물을 HF 및 Cl₂와 접촉시키는 동안, HF:Cl₂의 몰비는 0.75:1 내지 8:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

제 1항에 있어서, C-3 반응물을 HF 및 Cl₂와 접촉시키는 동안, HF:Cl₂의 몰비는 4:1 내지 8:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 2항에 있어서, C-3 반응물을 HF 및 Cl₂와 접촉시키는 동안, HF:Cl₂의 몰비는 4:1 내지 8:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 3항 또는 제 4항에 있어서, C-3 반응물을 HF 및 Cl₂와 접촉시키는 동안, HF:Cl₂의 몰비는 4:1 내지 8:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

제 1항에 있어서, C-3 반응물을 HF 및 Cl_2 와 접촉시키는 동안, Cl_2 대 C-3 반응물의 몰비는 8:1 내지 10:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 34

제 2항에 있어서, C-3 반응물을 HF 및 Cl_2 와 접촉시키는 동안, Cl_2 대 C-3 반응물의 몰비는 8:1 내지 10:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 35

제 3항 또는 제 4항에 있어서, C-3 반응물을 HF 및 Cl_2 와 접촉시키는 동안, Cl_2 대 C-3 반응물의 몰비는 8:1 내지 10:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 36

제 1항에 있어서, 제 2 측매는 크롬 및 측매 지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 37

제 2항에 있어서, 제 2 촉매는 크롬 및 촉매 지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 38

제 3항 또는 제 4항에 있어서, 제 2 촉매는 크롬 및 촉매 지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 39

제 2항에 있어서, 제 3 촉매는 크롬 및 촉매 지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 40

제 3항 또는 제 4항에 있어서, 제 3 촉매는 크롬 및 촉매 지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 41

제 3항 또는 제 4항에 있어서, 제 4 촉매는 팔라듐 및 촉매 지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 42

제 4항에 있어서, 물은 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ 의 0.04 내지 12중량%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 43

제 42항에 있어서, 상기 양은 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ 의 0.8중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 합성 및 분리 방법은 물론이고 제조 방법을 지시한다. 보다 구체적으로는 본 발명은 지방족, 올레핀 또는 부분적으로 할로젠화된 탄화수소로부터 클로로플루오로카본 및 히드로플루오로카본의 선택적인 이성체를 제조하기 위한 방법을 지시한다.

배경 기술

- <2> 지구 온난화 염려의 시작 이후로, 클로로플루오로카본 제조업체들은 환경에 불리한 영향을 주지않고 충분히 할로젠화된 클로로플루오로카본과 실질적으로 동일하게 수행하는 화합물을 생산해야만 했다. 이러한 새로운 화합물의 도입을 통해서만이 그들의 환경적 영향이 완전히 이해되었다. 어떤 경우에는, 이들 새로운 화합물 중 일부는 시장에서 제거되었다. 이러한 타입의 이슈는 범람제, 소화, 추진체 및 냉각제 제조 산업을 클로로플루오로카본과 플루오로카본의 제조 공정이 경제적인 요구조건은 물론이고 환경적인 요구조건 둘다를 수용하기 위해 빠르게 발전하고 있는 역동적이고 항상 변화하는 시장으로 만든다.
- <3> 이러한 영역에서 일부 유용한 화합물은 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판 ($\text{CF}_3\text{-CFH-CF}_3$, HFC-227ea), 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로프로판($\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CHF}_2$, HFC-227ca) 및 헥사플루오로프로펜(헥사플루오로프로필렌, HFP, $\text{CF}_3\text{-CF=CF}_2$, FC-1216)과 같은 포화 및 불포화 플루오로카본 모두를 포함한다. 이들 화합물을 합성하는 잘 알려진 한가지 방법은 금속 함유 고체 촉매의 존재하에서 프로판, 프로필렌 또는 부분적으로 할로젠화된 C-3 탄화수소를, 플루오르화수소(HF) 및 염소(Cl_2)로 클로로플루오르화하는 것으로 시작한다. 이러한 클로로플루오르화 단계의 예는 Webster에 대한 미국 특허 No. 5,057,634 및 5,043,491에서 찾을 수 있다. Webster에 의해 교시된 바와 같이, 클로로플루오르화 단계는 (A) $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_3$; (B) $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$; (C) $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$; (D) 1,2-디클로로헥사플루오로프로판($\text{CF}_3\text{-CClF-CClF}_2$, CFC-216ba); (E)2,2-디클로로헥사플루오로프로판($\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CF}_3$, CFC-216aa); (F)1-클로로헵타플루오로프로판($\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{CClF}_2$, CFC-217ca); (G)2-클로로헵타플루오로프로판($\text{CF}_3\text{CClF}_2\text{CF}_3$, CFC-217ba); 및 (H)옥타플루오로프로판($\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_3$, FC-218)을 포함하여, 많은 포화된 과할로젠화 클로로플루오로카본을 생산한다. FC-218이 유용하고 다른 과할로젠화 반응 생성물로부터 분리될 수 있지만, 그것은 HFC-227ea, HFC-227ca 또는 FC-1216의 합성에서의 효율적이거나 경제적인 중간체가 아니다. '491 특허에서 지시된 바와 같이, 프로판을 HF 및 Cl_2 로 클로로플루오르화함으로써 생기는 우세한 반응 생성물은 CFC-216aa이고, 이것은 플루오르화되고 그후 할로젠제거되어 헥사플루오로프로펜(FC-1216)이 된다.
- <4> 독소적 염려는 물론이고 주로 환경적 염려로 인하여, 이성체적으로 순수한 클로로플루오로카본과 히드로플루오로카본에 대한 요구가 증가하고 있다. 이성체 순도는 물론이고 생산의 효율성이 심각하게 저하되었기 때문에, 상기한 것들과 같은 교시는 이러한 이슈와 염려를 처리하기 시작할 수 없다. 유사한 화학의 선행기술은 HFC-227ea의 독점적인 생산은 허용하지 못하고, 오직 FC-1216와의 혼합물 또는 부산물로서만을 허용한다. 연소 억제제에 대한 FC-1216의 부적당함은 이것을 실용적이거나 효율적인 경로로 만들지 못한다.
- <5> HFC-227ea 또는 HFC-227ca를 제조하기 위해 재생될 수 없는 클로로플루오르화의 한가지 이상의 부산물, 특히 FC-218와 일치않는 이성체를 제거하는, 비싸지 않은 C-3 반응물을 클로로플루오르화하는 방법을 개발할 필요성이 존재한다. 더욱이, 이들 반응에 사용된 촉매의 수명을 연장하기 위한 오랜 절실한 요구가 존재한다.
- <6> 게다가, 이들 단계로부터 발생된 반응 생성물은 정제를 필요로한다. Manogue의 미국 특허 No. 6,018,083과 Miller의 6,211,135는 각각 HF로부터 클로로플루오로카본 C_3ClF_7 (CFC-217)과 $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ (CFC-216)의 부분적인 분리(공비혼합물)를 교시한다. 이들 참고문헌은 종래의 증류 기술로 반응 생성물 혼합물을 분리하는 실질적인 어려움을 보여준다. 공비혼합물의 형성은 최종 생성물 또는 중간체 반응물로서 사용될 수 있는 순수한 생성물을 제조하기 위해서 이어지는 또는 고가의 증류 기술의 사용을 필요로한다. 공비혼합물을 형성하지 않고 클로로플루오르화 반응 생성물을 분리시키는 공정에 대한 요구가 남아있다.
- <7> 본 발명은 클로로플루오르화 반응에서 부산물로서 FC-218의 실질적인 제거를 초래하고 출발 물질을 원하는 이성체로 효율적으로 변환하는 촉매의 존재하에서 지방족, 올레핀 또는 부분적으로 할로젠화된 탄화수소의 클로로플루오르화를 위한 공정을 제공한다. 본 발명은 또한 반응 생성물 스트림의 효율적인 정제를 위한 공정을 제공한다.

발명의 상세한 설명

<8> 발명의 개요

- <9> 본 발명의 한가지 구체예는 상당량 또는 심지어 검출가능한 양의 FC-218 또는 원치않는 이성체의 형성없이, C-3 반응물을 HF 및 Cl₂로 클로로플루오르화함으로써 CFC-216aa 중간체를 제조하는 신규하고 매우 선택적인 방법을 포함하는, HFC-227ea의 제조 공정을 지시한다.
- <10> 본 발명에 따르면, C-3 반응물은 제 1 온도에서 금속을 함유하는 촉매의 존재하에서, 제 1 단계에서 플루오르화 수소 및 염소로 클로로플루오르화된다. 이러한 제 1 단계로부터의 반응 생성물은 그후 제 2 온도에서 플루오르화 수소로 플루오르화되어 FC-218을 형성하지 않고, 예기치않게 높은 수율의 CFC-216aa를 초래한다.
- <11> 본 발명의 한가지 양태는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족, 올레핀 또는 부분적으로 할로젠화된 탄화수소와 같은 C-3 반응물의 클로로플루오르화에 의해 CFC-216aa 중간체를 제조하는 방법을 제공하고, 여기서 공정은 CFC-216aa 반응 생성물에 대한 새롭고 예상치않은 선택성을 제공한다.
- <12> 본 발명의 또다른 양태는 FC-218 또는 원치않는 이성체의 형성 없이, CFC-217ba를 제조하고 이어서 뛰어난 선택성과 수율을 갖는 HFC-227ea를 제조하기 위한 CFC-216aa 중간체의 제조 방법을 제공한다.
- <13> 본 발명의 또다른 구체예는 금속 함유 촉매의 존재하에서 CFC-217ba를 H₂와 접촉시킴으로써 CFC-217ba를 히드로탈할로젠화하여 HFC-227ea를 제조하기 위한 공정 단계를 포함한다. 본 발명의 또다른 구체예에 따르면, 히드로탈할로젠화 단계는 촉매 수명을 연장시키기 위해 물의 첨가와 함께, 단지 기술된 바와 같이 제공된다.
- <14> 본 발명은 또한 이성체 혼합물을 클로로플루오로카본과 조합하고 이어서 혼합물을 증류에 의해 분리시킴으로써 이성체 HFC-227ea와 HFC-227ca를 분리시키기 위한 공정을 제공한다. 한가지 구체예에서 클로로플루오로카본은 CFC-217ba이다.
- <15> 본 발명에 따르는 또다른 공정은 할로젠화 반응 생성물을 HF와 클로로플루오로카본으로의 정제를 제공한다. 보다 구체적인 구체예에서, 할로젠화 반응 생성물은 CFC-216aa를 포함한다.
- <16> 반응 생성물이 물과 조합되고 충분한 온도로 냉각되어 가스상 그리고 상부 및 하부 액상을 형성하는, 할로젠화 반응 생성물을 분리시키기 위한 여전히 또다른 공정이 제공된다. 한가지 구체예에 따르면, 가스상은 6개 이상의 플루오르 원자를 갖는 C-3 클로로플루오르화 화합물을 주로 함유하고, 상부 액상은 주로 수성 액상이고 하부 액상은 6개 미만의 플루오르 원자를 갖는 C-3 클로로플루오르화 화합물을 함유한다.
- <17> 본 발명에 따르는 추가적인 공정은 할로젠화 반응 생성물로부터의 C-3 클로로플루오르화 화합물을 분리시키는 것을 제공한다. 본 발명의 한가지 구체예는 할로젠화 반응 생성물을 3상; 즉, 상부 가스상 및 상부 및 하부 액상으로 분리시키기 위해 반응 생성물을 충분한 온도로 조절하는 것을 포함하고, 이때 상부 가스상은 주로 HCl를 포함하고, 상부 액상은 HF를 함유하고 하부 액상은 주로 산-없는 C-3 클로로플루오르화 화합물을 함유한다.
- <18> 본 발명의 여전히 또다른 공정에서 혼합물의 이성체 순도를 종합적으로 증가시키기 위한 방법이 제공된다. 한가지 구체예에 따르면, C-3 클로로플루오르화 화합물 이성체의 이성체 혼합물은 촉매의 존재하에서 이성체 순도를 증가시키기에 충분한 온도로 가열된다. 보다 특정한 구체예에서, C-3 클로로플루오르화 화합물 이성체는 CFC-217ba와 CFC-217ca이다.
- <19> 여전히 또다른 본 발명의 구체예에서 이성체 혼합물 내에서 이성체를 선택적으로 할로젠화하기 위한 공정이 제공된다. 특정한 구체예에서, 이성체 혼합물은 적어도 하나의 이성체를 할로젠화하기 위한 충분한 온도에서 촉매의 존재하에서 Cl₂에 노출된다. 바람직하게는 이성체 혼합물은 이성체 HFC-227ea와 HFC-227ca를 포함한다.
- <20> 본 발명의 상기 및 다른 구체예, 양태, 대안 및 이점은 도면과 함께하는 본 발명의 하기의 상세한 설명으로부터 보다 명확해질 것이다.

실시예

<62> 실시예 1: FeCl₃/활성화 카본 촉매 제조:

<63> 철(III) 클로라이드 헥사히드레이트(20 그램)를 탈이온수(300 cc)에 용해시켰다. 용액을 그후 혼합하고 200 그램의 활성 탄소 펠릿에 의해 흡수시키고 밤새 공기-건조시켰다.

<64> 실시예 2: CrCl₃/활성화 카본 촉매 제조

- <65> 크롬(III) 클로라이드 헥사히드레이트(12.6 그램)를 탈이온수(100 cc)에 용해시켰다. 용액을 혼합하고 75 그램의 활성 탄소 펠릿에 의해 흡수시키고 밤새 공기-건조시켰다.
- <66> 실시예 3: NiCl₂/활성화 카본 촉매 제조
- <67> 니켈 (II) 클로라이드 헥사히드레이트(13.8 그램)를 탈이온수(100 cc)에 용해시켰다. 용액을 혼합하고 75 그램의 활성 탄소 펠릿에 의해 흡수시키고 밤새 공기-건조시켰다.
- <68> 실시예 4 : 금속 클로라이드/카본 촉매 활성화 방법:
- <69> 클로로플루오르화 촉매는 클로로플루오르화 리액터를 사용하여 HF로 활성화시켰다. 하기의 설명은 클로로플루오르화 촉매 활성화를 위한 3가지 방법에 대한 상세한 과정을 준다.
- <70> (a)실시예 1의 FeCl₃/탄소 촉매를 단계 I과 단계 II 리액터 둘다에 첨가하였고 각각의 리액터에서의 촉매는 N₂로 건조시키고 HF/N₂로 플루오르화하여 9시간동안 250℃에서 촉매중의 활성 금속의 HF 몰당 약 1.5 내지 약 3몰의 범위로 화학양론 과잉의 HF를 제공하였다. 단계 I 리액터에서의 금속 함유 촉매는 그후 HF/N₂로 더욱 활성화되어 또다른 14시간동안 285℃에서 촉매중의 활성 금속의 몰당 약 1.5 내지 약 3몰의 HF의 범위로 화학양론 과잉의 HF를 제공하였다. 단계 II 리액터에서 금속 함유 촉매는 그후 HF/N₂로 더욱 활성화되어 또다른 14시간동안 465℃에서 촉매중에 활성 금속의 몰당 약 1.5 내지 약 3몰의 HF의 범위로 화학양론 과잉의 HF를 제공하였다.
- <71> (b)N₂로 금속 함유 촉매를 건조시키고 HF/N₂로 플루오르화하기 위해 방법(a)에서 상기 논의된 동일한 과정을 수행하였다. 금속 함유 촉매는 12시간동안 HF/N₂와 함께 2중량% O₂로, 그다음 O₂ 없이 또다른 2시간동안 더욱 활성화하여, 촉매중의 활성 금속의 몰당 약 1.5 내지 약 3몰의 HF의 범위로 화학양론 과잉의 HF를 제공하였다.
- <72> (c)2중량%의 O₂ 대신에 2중량%의 Cl₂를 사용하는 것을 제외하고는 촉매 활성화를 위해서 방법(b)에서 상기에 기술된 것과 동일한 과정을 수행하였다.
- <73> 여기서 예시된 모든 반응에 대해, 명시된 두개의 41.6 cc, 12.7 mm(OD)를 제외하고는, 세라믹 섬유, 복사 열 전기 오븐으로 가열된 Inone[®] 리액터 튜브가 리액터로 이용되었다. 튜브는 반응 실시예를 수행하기 위해 단독으로 또는 앞뒤로 일렬이 되어 이용되었다.
- <74> 비제한 예 5는 본 발명에 따라 클로로플루오르화의 결과를 설명한다.
- <75> 실시예 5 : C-3 반응물의 클로로플루오르화
- <76> 단계 I를 하기 표 1에 지시된 매개변수에 따라 수행하였다. 단계 I의 반응 생성물을 단계 II 리액터로 운반하였다. 단계 II 반응은 또한 표 1에 지시된 매개변수에 따라 수행되었다.
- <77> 단계 I과 같이, 단계 II를 금속 함유 촉매를 함유하는 고정-베드 리액터로 수행하였다. 특정 타입의 촉매는 하기 표 1에서 기술된다. 단계 I과 단계 II에 사용된 플루오르화수소는 증발되어 무수 HF 가스를 제공하는 무수 액체 HF 였다.
- <78> 본 실시예의 결과는 하기 표 1에 주어진다.

표 1

금속 함유 화물 촉매 시스템으로 단계 I과 단계 II									
촉매	반응물 중 HF/Cl ₂ /C ₃ H ₈ (cc/분)	반응물 비 (HF/Cl ₂ /C ₃ H ₈)	단계 I 반응 조건		단계 II 반응 조건		결과*		
			온도 (°C)	정류 시간 (초)	온도 (°C)	정류 시간 (초)	%CFC-216aa	%CFC-216ba	
FeCl ₃ /할로젠화 탄소									
탄소	109.1/44.8/3.2	49/20/1	400	6.4	450	5.8	79.8	nd	
CrCl ₃ /할로젠화 탄소									
탄소	106.5/43.9/2.5	48/20/1	300	7.8	480	5.9	81.9	6.3	
NiCl ₂ /할로젠화 탄소									
탄소	137.3/31.1/2.5	61/14/1	300	7	480	5.3	39.6	8.6	

nd = 검출되지 않음 **% GC 영역

- <79>
- <80> 상기 표 1에서 설명한 바와 같이, 철과 크롬 염화물 촉매는 본 발명에 따라 금속 함유 촉매로 사용하기에 특히 적합하다. 특히, 철 촉매를 이용할 때, 검출가능한 수준의 원치않는 CFC-216ba 이성체는 발견되지 않았다.
- <81> 비제한 예 6은 본 발명의 반응 효율을 증명한다.
- <82> 실시예 6 : 질량 균형 증명:
- <83> 단계 I은 HF:Cl₂:C-3 반응물, 6:9:1의 몰비로 약 280°C의 온도에서 수행되었다. 단계 I 리액터에서의 체류 시간은 약 10초였다. 단계 I의 반응 생성물은 단계 II 리액터로 운반되었다. 단계 II 반응은 465°C에서 수행되었다. 단계 I과 같이, 단계 II를 고정 베드 리액터로 수행되었다. 할로젠화 리액터 둘다(단계 I과 단계 II)에서 사용된 클로로플루오르화 촉매는 지지된 크롬 함유 촉매였다.
- <84> 반응 생성물은 지배적으로 CFC-216aa, 플루오르화수소 및 염화수소 가스를 함유하였고, HCl 제거를 위한 스트립 칼럼의 중심 부분안으로 운반되었다.
- <85> 클로로플루오르화 반응 생성물은 가스 크로마토그래피에 의한 분석을 위해 수집되었다. 특정 화합물의 양은 크로마토그래픽 영역 퍼센트에 의해 지시된다. 이것과, 하기의 실시예에 있어서, 면적 퍼센트는 본 발명의 이점들을 증명하는데 일관되게 이용된다.

<86> 반응 생성물을 분석을 위해 수집하고 하기 표 2에 보고하였다.

표 2

본 발명의 반응물과 생성물의 질량 균형		
총 공급 재료	C ₃ H ₈	3.1 kg
	Cl ₂	46 kg
	HF	8.7 kg
수집된 총 생성물	HCl	41 kg
	C ₃ Cl ₂ F ₆	11 kg
	언더플루오르화합물	3.4 kg
회수		~95%

<87>

<88> 표 2에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 (질량 균형)은 대략 반응물의 95% 회수에서 양호하다.

<89> 비제한 실시예 7은 본 발명의 출발 물질 선택의 융통성을 증명한다.

<90> 실시예 7: 변화하는 출발 물질 및 시약 비율의 사용

<91> Tandem Incone[®] 파이프를 지지된 산화크롬 촉매로 충전되었다. 액체 HF를 증발시키고 HF 증기를 그후 인-라인 정지 혼합기를 통해 프로필렌/프로판 가스와 혼합시키고 그다음 표 3에서 아래에 나타난 매개변수들에 따라, 단계 I 파이프의 상부에서 Cl₂와 혼합하였다. 단계 I 파이프로부터의 반응 생성물은 단계 II 파이프로 운반되었고 단계 II 반응 생성물은 HCl, Cl₂ 및 광 성분들을 HF, CFC-216aa 및 스트립 칼럼의 하부으로부터 제거된 무거운 성분들로부터 분리시키기 위해 스트립 칼럼안으로 공급되었다. 스트립 칼럼 하부 성분들은 그후 상 분리장치로 공급되어 가스 크로마토그래피에 의한 분석을 위해, C₃Cl₂F₆를 포함하는 유기 물질들로부터 HF를 분리시켰다. 회수된 또는 재순환 HF는 단계 I 파이프 증발기로 다시 공급되었다. 플루오르화중에 있는 유기 물질을 수집하고 더나아간 플루오르화를 위해 단계 I 파이프로 다시 재순환되었다.

<92> C-3 반응물로서 프로판 또는 프로펜을 사용하는 결과는 하기 표 3에 주어지고, 본 발명을 위해 미가공 재료(C-3 반응물)로서 프로펜(C₃H₆, 수행 A 및 B) 또는 프로판(C₃H₈, 수행 C 및 D)이다. 변화는 비율의 반응물을 사용하는 결과와 희석제의 첨가의 효과는 하기 표 4에 나타낸다. 표 4에 지시된 수행 조건 동안에 관찰된 발열은 도 2에 증명된다.

표 3

C-3 반응물로서 프로판 또는 프로필렌의 사용

실시예	단계 I 온도 (°C)	단계 II 온도 (°C)	압력 (Pa)	유속						비 (몰)		G.C.% C ₃ Cl ₃ F ₆
				HF (g/분)	Cl ₂ (g/분)	C ₃ H ₆ (g/분)	HF/C ₃ H ₆	Cl ₂ /C ₃ H ₆				
A	227.8	465	4.8	29.77	28.38	2.27	27.54	7.40			71.95	
B	275	465	4.8	30.2	31.17	2.12	29.92	8.7			72.21	
				유속						비 (몰)		
				HF (g/분)	Cl ₂ (g/분)	C ₃ H ₆ (g/분)	HF/C ₃ H ₆	Cl ₂ /C ₃ H ₆				
C	282.5	465	4.8	28.46	31.28	2.02	31.00	9.60			68.38	
D	282.7	465	4.8	30.6	31.02	2.27	29.66	8.47			71.96	

<93>

<94>

상기 표 3에서 증명된 바와 같이, 본 발명은 출발 물질에 상관없이 동일하게 효과적이다. C-3 반응물로서 할로겐화중에 있는 화합물의 선택은 유사한 결과를 증명할 것이라고 결론내렸다.

표 4

실험 조건	단계 I 반응 매개변수				단계 II 반응 매개변수				결과		
	혼합제 (X)	온도 (°C)	정확 시간 (초)	몰 비 (X:HF:Cl ₂ :PROP)	몰 비 HF:Cl ₂	온도 (°C)	정확 시간 (초)	MOLES HF: 프로판	가스 스트림 중의 % CFC-216aa	가스 스트림 중의 % CFC-216aa	선택성 (%)
A	없음	200	10.2	0:4.7:7.4:1.0	0.64	450	3.7	15.1	51.0	4.16	56.4
B	CFC-217ba	200	9.7	1.6:4.8:6.3:1.0	0.77	450	3.6	15.2	55.5	5.79	73.8
C	CFC-217ba	200	10.1	4.0:5.1:7.9:1.0	0.65	450	3.7	19.2	61.6	nd	87.5
D	없음	200	9.2	0:5.3:4.4:1.0	1.20	450	3.4	13.3	13.17	1.74	32.2
E	HFC-227ea	200	11.0	4.3:4.6:9.1:1.0	0.50	450	3.9	20	32.01	18.57	69.9
F	CFC-217ba	260	9.2	2.9:4.4:6.1:1.0	0.72	450	3.7	16.1	72.1	nd	85.1
G	없음	200	10.7	0:17.5:4.3:1.0	4.04	450	3.9	36.2	39.6	nd	48.5

<95>

<96>

C와 F에 대한 특정한 참조와 함께, 상기 표 4에서 증명된 바와 같이, 본 발명은 CFC-216aa에 대해 매우 선택적이다. 도 2에서와 같이, 표 4는 관찰된 발열이 원치않는 이성체의 형성과 일치한다는 것을 증명한다.

<97>

하기 비제한 실시예 8에서, 본 발명에 따라 명시된 순서로 시약들을 조합하는 이점이 증명된다.

<98>

실시예 8: 미가공 재료 혼합 효과:

<99>

두가지 시험은 (1) 정지 혼합기를 사용하여 먼저 HF를 C₃H₈와 혼합하고 그다음, 단계 I 리액터 전에 또다른 혼합기에서 HF/C₃H₈ 혼합물과 Cl₂를 혼합하고; (2) 먼저 정지 혼합기를 사용하여 HF를 Cl₂와 혼합하고, 그다음, 단계 I 리액터전에 또다른 혼합기에서 HF/Cl₂ 혼합물을 C₃H₈에 첨가함으로써 수행되었다. 이 실시예의 반응 매개변수와 결과는 하기 표 5에 열거되어 있다.

표 5

본 발명에 따른 생성물 조성에 대한 혼합의 영향

실시에	단계 I 온도 (°C)	단계 II 온도 (°C)	압력 (Pa)	유속			비 (몰)		C ₃ Cl ₂ F ₆ (GC 영역 %)
(a) 혼합 HF/C ₃ H ₈	274.6	(b) 혼합 Cl ₂	4.8	HF (g/분)	Cl ₂ (g/분)	C ₃ H ₈ (g/분)	HF/C ₃ H ₆	Cl ₂ /C ₃ H ₆	
8A	274.6	465	4.8	34.39	38.09	2.02	37.45	11.69	61.86
8B	274.5	465	4.8	36.40	36.52	1.97	40.65	11.49	60.49
(a) 혼합 HF/Cl ₂		(b) 혼합 C ₃ H ₈							
8C	274.8	465	4.8	32.90	35.18	1.89	38.30	11.54	63.01
8D	275.7	465	4.8	32.63	34.62	1.89	37.98	11.35	63.34

<100>

<101>

표 5가 증명하는 바와 같이, 반응물의 조합은 C₃Cl₂F₆의 총체적인 선택성에서 아무런 역할을 하지 않는다. 비록 변환이 증가되는 것처럼 보이지만, 그것은 아마도 반응물의 혼합의 순서라기 보다는, 리액터에서 증가된 체류 시간으로 인한 것이다.

<102>

본 발명에 따르는 또다른 공정은 할로젠화 반응 생성물의 정제를 제공한다. 본 발명의 목적을 위해, 할로젠화 반응 생성물은 위에서 기술한 바와 같은 그러한 생성물을 포함하고 염소 및/또는 플루오르 원자가 탄소 원자 백본을 따라 수소 또는 할로젠 원자를 대신하는 반응의 반응 생성물을 언급한다. 대부분의 경우에 이들 반응의 생성물은 HF와 유기 클로로플루오르화 화합물을 포함한다. 본 발명의 또다른 구체예에서, C-3 클로로플루오르화 화합물은 6개 이상의 플루오르 원자를 가진다.

<103>

도 4를 언급하면, 본 발명의 구체예에 따라 HF를 C-3 클로로플루오르화 화합물 반응 생성물로부터 분리시키기 위해, 클로로플루오르화 반응 생성물의 온도는 상 분리장치(28)내에서 반응 생성물을 각각의 상부 상과 하부 액상으로 분리시키기 위해 충분한 점으로 감소된다. 한가지 구체예에 따라, 이러한 분리를 달성하기에 사용된 온도는 약 -30°C 내지 약 -10°C 이다. 바람직한 구체예에서 온도는 약 -20°C이다.

<104>

(6개 이상의 플루오르 원자를 가질 수 있는) C-3 클로로플루오르화 화합물로부터 HF의 분리를 완성하기 위해, 상부 상(클로로플루오르화 반응 생성물의 온도를 낮춤으로써 형성된)이 제거되어 본질적으로 유기 없는 HF를 얻

고 및/또는 동시에 하부 상은 제거되어 본질적으로 유기 없는 C-3 클로로플루오르화 화합물을 얻는다. 이러한 분리는 공업 규모로 유닛 작동 또는 배치 작동으로 연속적으로 수행될 수 있다. 화학 공학 분야의 당업자들은 이러한 액체/액상 분리를 수행하는데 필요한 장치의 타입을 일상적으로 선택할 수 있을 것이다.

<105> HF를 C-3 클로로플루오르화 화합물로부터 분리하기 위한 이러한 공정의 뚜렷한 이점들 중의 하나는 고가의 증류가 필요하지 않다는 것이다. HF/C-3 클로로플루오르화 화합물 공비혼합물의 제조도 존재하지 않는다. 증류 공정 및 HF/클로로플루오르카본 공비혼합물의 제조와 관련된 문제점들은 여기에 참고문헌에 의해 포함된, 미국 특허 No. 6,211,135 에서 논의된다. 이제 도 4를 언급하면, 본 발명의 과정 동안에 낮은 온도에서, HF 상(30)은 유기 C-3 클로로플루오르화 화합물이 사실상 거의 없고 마찬가지로 C-3 클로로플루오르화 화합물을 갖는 유기 상(32)은 거의 HF가 없다는 것이 발견되었다. 더욱이, 본 발명에 따른 분리가 두개의 생성물 스트림을 초래하기 때문에, 어느 하나의 생성물은 더나아간 정제없이 추가적인 반응 단계들로 보내지거나 또는 이전 반응 단계로 돌아가거나 재순환될 수 있다.

<106> 본 발명의 상 분리가 액상으로 수행되기 때문에, 물질을 액상으로 유지하기에 충분한 어떠한 압력이 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예는 낮은 온도 및 대기압을 사용한다. 그러나, HF와 유기 C-3 클로로플루오르화 화합물의 결과의 비공비 혼합물은 시스템의 온도에 의존하는 다른 온도에서 존재한다.

<107> HF/유기 분리를 제공하는 본 발명은 하기에서 기재한 실시예 9에 의해 증명된다.

<108> 실시예 9 : HF/유기 상 분리:

<109> HF, Cl₂ 및 CFC-216aa를 포함하는 클로로플루오르화 반응 생성물을 본 발명에 따라 정제하였다. 반응 공급 스트림은 산 없는 기반에서 75중량% CFC-216aa를 함유하는 반응 생성물 스트림과 함께 0.04 kg/s Cl₂, 0.003 kg/s 프로판, 0.006 kg/s HF 및 0.084 kg/s 재순환된 HF를 포함한다. HCl은 증류에 의해 제거되고 증류 칼럼의 하부(HF 및 유기 클로로플루오르화 반응 생성물)를 냉각시키고 757 리터 액상 분리 탱크로 보내어 거기서 냉각시켰다. 상 분리장치에서 혼합물의 증기압은 21.8°C에서 1.97 Pa이었다. 혼합물은 2상, 즉 하부 상과 상부 상으로 분리하였다. 하부 상은 유기 액상을 포함하였고 그것을 가만히 따라내고 세정하고 정제하여 순수한 CFC-216aa를 제조하였다. 상부 상은 HF 액상을 포함하였고 이것을 가만히 따라내고 이전에 반응 단계로 재순환되었다. 유기 상을 분석하였고 결과는 하기 표 6과 7에 나타낸다.

표 6

본 발명의 공정에 따라 HF로부터 제거된 유기 상을 클로로플루오르화

	영역 % Cl ₂	영역 % HF	영역 % HCl	영역 % 유기
분리된 유기 상	1.21	0.3872	0.6097	97.79

<110>

표 7

본 발명에 따라 HF로부터 분리된 할로겐화 유기물

할로겐화 유기물	전체 유기물의 백분율
CCl ₃ F-CClF ₃	검출되지 않음
가벼운것	0.05
C ₃ Cl ₂ F ₆	64.59
C ₃ Cl ₃ F ₃	11.82
C ₃ Cl ₄ F ₄	5.75
무거운것	3.65

<111>

<112> 이 실시예가 유기상을 증명하는 바와 같이, 일단 본 발명의 구체예에 따라 분리되면, 본질적으로 산이 없다. 이것은 고가의 비효율적인 증류에 대한 필요성 없이 특정 클로로플루오르화 반응 생성물의 즉각적인 단리를 허용한다. 더욱이, 표 7은 다른 할로겐화 유기물도 본 발명에 따라, HF로부터 분리될 수 있다는 것을 증명한다. 이들 클로로플루오르화 반응 생성물은 여기서 다음에 기술되는 바와 같이, 본 발명의 또다른 공정에 따라 분리될 수 있다.

<113> 본 발명에 따른 또다른 공정은 6개 미만의 플루오르 원자를 갖는 C-3 클로로플루오르화 화합물로부터 6개 이상의 플루오르 원자를 갖는 C-3 클로로플루오르화 화합물의 분리이다. 이러한 분리 공정은 제조하려고 하는 클로로플루오르화 화합물의 화합물 순도를 유지하기 위해 매우 유용하다.

- <114> 본 발명의 한가지 구체예에 따르면, 6개 이상의 플루오르 원자를 갖는 C-3 클로로플루오르화 화합물과 6개 미만의 플루오르 원자를 갖는 C-3 클로로플루오르화 화합물을 포함하는 용액이 제공된다. 이러한 용액은 클로로플루오르화 반응의 반응 생성물 또는 정제된 반응 생성물 또는 클로로플루오르화 반응 후에 상분리 또는 증류 생성물로부터 유도된다. 본 발명의 한가지 구체예에서, 6개 이상의 플루오르 원자를 갖는 C-3 클로로플루오르화 화합물은 CFC-216aa를 포함한다. 하지만, 본 발명은 이러한 혼합물의 공급원으로 제한되지 않는다. 발명에 따르면, 용액은 물과 접촉시켜 유기물과 물의 혼합물을 형성한다. 이것은 다양한 블렌딩 또는 혼합 장치를 사용하여 수행될 수 있고, 장치의 특정한 타입은 중요하지 않고 당업자들은 이 혼합물의 제조에 적합한 장치를 인지할 것이다.
- <115> 탈이온수를 용액에 첨가하여 혼합물을 얻는 것이 바람직하다. 그러나, 다양한 염 농도 및/또는 pH 수준을 갖는 다른 형태의 물이 사용될 수 있다. 또다른 구체예에 따라, 클로로플루오르화 화합물을 포함하는 용액과 혼합된 물은 칼륨 히드록시드와 같은 염기성 화합물을 포함할 수 있다. 당업자들은 염기성인 화합물은 다른 화합물보다 더욱 알칼리성이라는 것을 이해할 것이다. 이들은 당업자들에게 물에 첨가될 때 물의 pH를 그것의 중성 pH로부터 중성 pH보다 더 높은값까지 높이는 화합물로서 알려져있다.
- <116> 본 발명의 한가지 구체예에 따르면, 혼합 후에, 이 물 혼합물의 온도는 그후 충분한 온도로 조절되어 물 혼합물을 3개 이상의 상, 즉 6개 이상의 플루오르 원자를 갖는 C-3 클로로플루오르화 화합물을 함유하는 상부 가스상, 상부 수성상 및 6개 미만의 플루오르 원자를 갖는 C-3 클로로플루오르화 화합물을 함유하는 하부 액상을 포함하는 3개 이상의 상으로 분리시킨다. 상기한 3개의 뚜렷한 상들을 얻기에 충분한 온도는 약 25℃ 내지 약 75℃이다. 이들 3개의 상을 얻기 위해 사용된 바람직한 온도는 약 50℃이다.
- <117> C-3 클로로플루오르화 화합물을 분리시키는 상기 공정은 비용 집약적이고 비효율적인 증류에 대한 필요성을 완화시킨다. C-3 클로로플루오르화 화합물의 분리는 상 분리 업계의 당업자들에게 공지된 기술을 적용하여, 연속적인 상 분리 공정으로서 또는 배치 상 분리 공정으로서 수행될 수 있다. 상부 가스상은 제거되어 6개 이상의 플루오르 원자를 갖는 본질적으로 순수한 C-3 클로로플루오르화 화합물을 얻을 수 있는 반면, 동시에, 또는 대안으로서, 배치 공정에서, 6개 미만의 플루오르 원자를 갖는 C-3 클로로플루오르화 화합물을 함유하는 하부 액상은 제거되어 상부 수성 상의 제거 뒤에 남겨나 또는 수성상의 제거를 허용할 수 있다. 제거할 때, 이들 상은 더욱 가공되거나 최종 생성물로서 보유될 수 있다. 본 발명의 한가지 구체예에 따르면, 6개 이상의 플루오르 원자를 갖는 클로로플루오르화 화합물은 존재하는 플루오르 원자의 수를 증가시키기 위해 추가 반응 단계로 운반된다.
- <118> 실시예 10: 플루오르화 화합물의 분리:
- <119> 단계 I과 II의 다양한 제조 수행으로부터의 미정제 C₃Cl₂F₆의 용기는 C₃Cl₂F₆ 및 다수의 다른 미확인 플루오르화 중에 있는 화합물 및 가능한 소량의 H₂O, HF, Cl₂ 및 HCl을 함유하였다.
- <120> 대략 73 kg의 미정제 C₃Cl₂F₆를 가열된 실린더로부터 57 리터 Halar[®] 라이닝된 스크러버 탱크로 공급하였다. 스크러버 탱크는 레벨 계기와 피부 온도 열전쌍을 갖는 외부 열 기록부를 함유하였다. 탱크 안으로의 공급 라인 은 딥 튜브를 통하였다.
- <121> 탱크는 초기에 5% KOH/수용액으로 채워졌고 탱크의 온도는 50℃로 가열되었다. 혼합물은 3개의 상: 상부, 주로 가스상; 상부 액체, 주로 수성상; 및 하부 주로 유기상으로 분리되었다. 상부 가스상은 증기 스트림으로서 제거되었고 Halar[®] 라이닝된 스크러버로 공급되었다. 배출 가스는 스케일에서 냉각된 수집 실린더 안으로 공급된 분자체 드라이어 베드로 개방되었다. C₃Cl₂F₆의 세정의 완료시에, 하부 상으로부터 수집된 플루오르화되는중의 유기물은 대략 9.1 kg의 물질이었다. 이러한 유기 액체의 주성분은 CCl₄F₄과 C₃Cl₃F₅ 및 C₃Cl₂F₆이었다.

표 8

본 발명에 따라 언더플루오르화 분리의 분리의 결과

선택된 상	구성요소
증기	본질적으로 순수한 C ₃ Cl ₂ F ₆
바닥	~6% C ₃ Cl ₂ F ₆ 및 ~94% 언더플루오르화 화합물

<122>

<123>

표 8에서 증명하는 바와 같이, 플루오르화되는 중의 화합물은 본 발명에 따라 C₃Cl₂F₆로부터 효율적으로 분리될

수 있다.

- <124> 도 5에서 보여준 바와 같이, 본 발명은 $C_3Cl_2F_6$ 의 CFC-217ba로의 선택적인 플루오르화를 위한 제 3 반응 단계(단계 III)를 제공한다. 이 단계에서 일어나는 우세한 반응은 하기와 같다:
- <125> $C_3Cl_2F_6 + HF \rightarrow CF_3-CFCl-CF_3 + HCl$
- <126> 바람직하게는, 단계 III는 금속 함유 촉매 위에서 과잉의 무수 HF로 가스상에서 진행된다. 본 발명의 한가지 구체예에 따르면, 단계 III의 반응물은 흐름 제어하에서 증발기(들)(34)로 공급된다. 이들 증발된 반응물은 리액터(36)로 공급되는 CFC-216aa를 포함한다.
- <127> 단계 III에서 이성체 형성은 선택적인 플루오르화에 의해 제어될 수 있다. 바람직하지 않은 CFC-216ba가 2개의 염소 원자를 함유하기 때문에 그것은 기술적으로 "중점" 재료가 아니다. 선택적인 플루오르화에 의해, CFC-216ba는 CFC-217ba를 초래하지만 CFC-216aa는 쉽게 CFC-217ca로 변환하지 않는다는 것이 증명되었다. 이성체 형성은 또한 변환에 의해 영향을 받는다.
- <128> 한가지 구체예에 따라, 이전에 기술한 단계 II 반응으로부터 회수된 높은 수율 CFC-216aa 클로로플루오르화 생성물은 플루오르화수소와 혼합되고 금속 함유 촉매와 접촉된다. 단계 III의 체류 시간은 약 2초 내지 약 60초, 그리고 바람직하게는 약 20초 내지 약 30초의 범위에 있다.
- <129> 도 5를 언급하면, 한가지 구체예에 따라, 리액터(36)는 적절한 고체 지지체상의 금속 함유 촉매를 갖는 고정 베드 리액터이다. 금속 함유 촉매는 플루오르화수소로 C-3 클로로플루오르화 탄화수소를 플루오르화하기에 유용한 것으로 공지된 어떠한 촉매가 될 수 있다.
- <130> CFC-217ba의 합성을 위한 바람직한 촉매는 지지된 금속 함유 촉매이다. 철, 아연, 크롬 및 그들의 혼합물과 같은 금속은 $C_3Cl_2F_6$ 를 CFC-217ba로 변환을 위한 촉매로서 특히 유용하다. 단, 온도, 접촉 시간 및 다른 반응 조건이 적절하게 선택된다면, 허용가능한 결과는 다른 금속 함유 촉매로 얻어질 수 있다.
- <131> 적절한 촉매는 건조되고 예를 들어 9시간동안 250℃에서 HF/ N_2 로 처리되고, 그다음 465℃에서 화학양론 과잉의 HF, 예를 들어 촉매중에 활성 금속의 몰당 약 1.5-3몰의 HF를 사용하여 예를 들어 또다른 14시간동안 HF/ N_2 로 처리되는, 지지된 촉매이다. 이 촉매 활성화 공정은 약 0.5중량% 내지 약 5중량%, 예를 들어 2중량%의 농도에서 O_2 또는 Cl_2 를 포함할 수 있다.
- <132> 촉매는 아래에 기술된 하기 방법들(a),(b), 또는 (c) 중의 한가지에 따라 활성화될때 특히 효과적이다:
- <133> (a)촉매는 N_2 로 건조되고, 9시간동안 250℃에서 HF/ N_2 로 플루오르화된다. 촉매는 그다음 465℃에서 또다른 14시간동안 HF/ N_2 로 더욱 활성화된다.
- <134> (b)동일한 과정이 방법(a)에서 상기한 바와 같이 촉매 건조와 플루오르화를 위해 수행된다. 촉매는 그후 12시간동안 HF/ N_2 와 함께 2중량% O_2 로, 그다음 또다른 2시간동안 O_2 없이 더욱 활성화 된다.
- <135> (c) O_2 대신에 2중량% Cl_2 를 사용하는 것을 제외하고, 촉매 활성화를 위해 상기 방법(b)에서 상기한 바와 동일한 과정이 사용된다.
- <136> 비제한 실시예 11과 12는 본 발명에 적합한 촉매의 제조를 증명하고 비제한 실시예 13은 본 발명에 적합한 촉매의 활성화를 증명한다.
- <137> 실시예 11: $FeCl_3$ /활성화 탄소 촉매:
- <138> 철(III) 클로라이드 헥사히드레이트(3.78)몰을 탈이온수(1000 cc)에 용해시켰다. 용액을 혼합하고 1000 그램의 활성 탄소 펠릿에 의해 흡수시키고 밤새 공기 건조시켰다.
- <139> 실시예 12 : $CrCl_3$ /활성화 탄소 촉매:
- <140> 크롬(III) 클로라이드 헥사히드레이트(5.14 moles)를 탈이온수(2100 cc)에 용해시켰다. 용액을 혼합하고 3000 그램의 활성 탄소 펠릿에 의해 흡수시키고 밤새 공기 건조시켰다.
- <141> 실시예 13 : 금속 클로라이드/카본 촉매 활성화 방법:

- <142> 촉매는 HF로 플루오르화 리액터를 사용하여 활성화하였다. 하기의 설명은 플루오르화 촉매 활성화의 3가지 방법을 위한 상세한 과정을 제공한다.
- <143> (a) 실시예 11의 FeCl_3 /탄소 촉매를 단계 III 리액터에 첨가하였고(여기서, 리액터는 이전에 기술된 그러한 리액터와 동일하다) 촉매를 N_2 로 건조시키고 250°C 에서 9시간동안 HF/N_2 로 플루오르화하여 촉매중의 활성 금속의 몰당 약 1.5 내지 약 3 몰의 HF의 범위로 화학양론 과잉의 HF를 제공한다. 촉매는 그후 465°C 에서 또다른 14시간동안 HF/N_2 로 더욱 활성화하여 촉매중의 활성 금속의 몰당 약 1.5 내지 약 3 몰의 HF의 범위로 화학양론 과잉의 HF를 제공한다.
- <144> (b) N_2 로 건조하고 HF/N_2 로 플루오르화하는 금속 함유 촉매에 대해 방법(a)에서 상기 논의된 동일한 과정을 수행하였다. 금속 함유 촉매는 HF/N_2 와 함께 2중량% O_2 로 12시간동안, 그다음 O_2 없이 또다른 2시간동안 더욱 활성화되어, 촉매중의 활성 금속의 몰당 약 1.5 내지 약 3몰의 HF의 범위로 화학양론 과잉의 HF를 제공한다.
- <145> (c) 2중량% O_2 대신에 2중량% Cl_2 를 사용하는 것을 제외하고 촉매 활성화를 위해 방법(b)에서 상기한바와 동일한 과정을 수행하였다.
- <146> 단계 III에서 이용된 HF:C-3 반응물 몰비는 C-3 반응물의 몰당 약 1-30 몰의 HF의 범위에 있고 약 200°C 내지 약 550°C 의 온도에서, 바람직하게는 약 485°C 에서 반응 압력은 약 1-53 Pa의 범위이고, 바람직하게는 약 8 Pa이다. 이전 단계 I와 II와 같이, 단계 III는 회석제를 반응물과 조합할 수 있다.
- <147> 비제한 실시예 14로서, 본 발명의 구체예에 따른 반응은 하기에 나타낸다.
- <148> 실시예 14: 단계 III ($\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6 \rightarrow \text{CFC-217ba}$):
- <149> 51 mm I.D. \times 1.3mm 길이 Incone[®] 파이프 리액터는 전기 히터에 의해 485°C 로 가열하였다. 리액터는 증류 칼럼에 연결되고, 이것은 시스템 압력을 5 Pa에서 유지하는 압력 제어 밸브를 가졌다. 리액터는 지지된 산화크롬 촉매로 충전되었다.
- <150> 13.88 g/분 HF 과 6.05 g/분 CFC-216aa 를 증발기안으로 공급하였다. 가스 혼합물을 리액터로 운반되고, 생성물을 제거하고 증류 칼럼으로 공급하여 HCl, CFC-217ba 및 광 성분으로 분리하였다. HF가 아닌 플루오르-함유 가스를 사용하여 단계 III 반응이 수행될 수 있다는 것이 이해된다.
- <151> 더 무거운 단계 III 반응 생성물은 CFC-217ba 반응 생성물로부터 분리되었다. CFC-217ba 반응 생성물은 미반응된 $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ 을 포함하였다. 질량 균형 결과는 아래 표 9에 나와있다.

표 9

질량 균형 결과		
총 공급 재료:	$\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ (99.7%) =	9.4 kg
	HF =	0.9 kg
총 수집된 생성물:	HCl =	1.2 kg
	HF =	0.13 kg
	C_3ClF_7 =	4.1 kg
	$\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ =	3.3 kg
회수		84.8%

- <152>
- <153> 표 9에서 상기 증명되는 바와 같이, 대략 85%의 반응물은 더욱 정련되고, 회수되거나 정제될 수 있는 생성물로서 회수된다.
- <154> 비제한 실시예 15는 본 발명의 공정에 대한 촉매 선택의 영향을 증명한다.
- <155> 실시예 15: 촉매의 비교
- <156> 단계 III 반응은 하기 표 10에서 명기한 촉매 매개변수를 이용한다는 것을 제외하고 상기 실시예 14에서 기술된

바와 같이 수행되었다. 12시간 기간에 걸쳐, 다중 반응 생성물 샘플을 취했다. 평균 C_3ClF_7 선택성이 하기 표 10에 나와있다.

표 10

평균 C_3ClF_7 선택성%(12 시간 평균)

산화크롬			염화크롬	
방법(a)에 의해 활성화됨	방법(b)에 의해 활성화됨	방법(c)에 의해 활성화됨	방법(b)에 의해 활성화됨	방법(c)에 의해 활성화됨
82.74	82.29	84.10	76.19	81.40

이들 결과로부터 보이듯이, 본 발명에 따른 단계 III 공정은 원하는 $C_3Cl_2F_6$ 를 선택적으로 플루오르화하여, 변환하는 화학 및 활성화의 촉매를 사용하여 증가된 $CClF_7$ 제조를 초래한다.

본 발명에 따르는 플루오르화의 융통성을 더욱 증명하기 위해, 수많은 촉매가 사용되었다. 이들 촉매는 상기한 실시예 1로부터 4까지 상술된 동일한 일반 제조법에 따라 제조되었다. 이들 촉매와 반응 매개변수는 하기 표 11에 나타낸다.

표 11

다른 촉매 시스템으로 $C_3Cl_2F_6$ 를 $CFC-217ba$ 로											
촉매	작동 조건			CFC-217ba에 대한 선택성 변환	%GC						
	온도(°C)	점속 시간(초)	물비 C_2ClF_4		CFC-13	CFC-218	CFC-115	CFC-217ba	CFC-114	CFC-216aa	CFC-216ba HCF-226da
$NiCl_2/ZnCl_2/AC^*$	300	27.7	3.2	20.1	0.08	0.01	0.04	0.34	1.01	71.89	7.97
	400	29.6	3	46.5	18.25	3.81	0.16	3.97	6.81	45.21	8.32
	450	18.9	5.3	43.9	0.64	0.01	0.07	8.72	0.86	78.92	9.60
	400	19.7	5.7	42.4	0.34	0.03	0.22	33.23	0.61	52.35	n/d
활성화 탄소	450	18.4	5.3	28.7	0.60	0.03	0.05	17.02	0.50	78.86	n/d
	480	10.1	5	56.6	0.81	0.38	0.36	51.23	0.89	43.26	2.80
	300	10.4	6.5	21.0	0.01	0.00	0.01	0.69	0.64	71.20	7.80
	400	19.1	4.2	21.8	0.13	0.01	0.13	11.22	0.67	72.40	5.85
$ZnCl_2/AC$	450	9.2	5.2	14.6	0.81	0.00	0.09	6.67	0.61	79.36	8.74
	480	19.6	5	73.3	1.24	0.39	0.69	59.86	0.68	30.25	2.81
	400	11.2	6.2	87.6	0.79	3.74	0.17	70.89	0.35	14.54	1.47
	450	10.3	6.2	99.9	6.88	6.69	1.92	64.62	6.88	0.22	0.91
2% $FeCl_3/AC$	300	10.6	6.5	15.3	0.02	0.00	0.00	0.90	0.49	76.31	8.38
	400	19.5	4.2	38.9	0.16	0.02	0.10	16.08	0.52	72.96	n/d
	450	19.5	4	48.4	0.61	0.16	0.29	35.58	0.60	57.24	n/d
	480	19.7	5	89.5	1.46	0.97	0.76	71.05	0.88	18.69	0.84
$CrCl_3/AC$	300	10.5	6.5	52.1	0.05	0.00	0.04	2.05	1.63	61.92	7.15
	400	20.0	5.7	34.5	0.44	0.04	0.42	29.85	3.27	59.86	n/d
	450	18.9	4	66.4	0.60	0.13	0.34	39.81	1.53	45.75	2.49
	480	18.8	3.8	74.2	1.81	0.47	0.77	58.97	1.27	26.32	2.32
KF/AC	400	19.6	4.2	19.6	0.23	0.01	0.09	15.10	0.21	63.71	3.11
	450	19.6	4	84.3	1.46	0.40	0.46	77.18	0.55	15.92	0.72
	480	19.4	5	79.2	1.94	1.56	0.66	75.04	0.87	12.23	1.72
	400	16.1	2.5	35.2	3.46	0.07	2.39	12.93	n/d	64.82	n/d
Chrome Gel @**	480	18.98	9.5	85.94	n/d	4.07	0.20	72.36	n/d	14.05	0.84

n/d=감출되지 않음

*AC=활성화 탄소, 41 cc, 400-600 톤에서 수행, 모든 다른 촉매 제조는 0.5 O.D., 34cc, 400-600 톤에서 수행된다

표 11의 결과가 증명하듯이 다양한 촉매와 반응 매개변수가 유용하다고 입증되었다. 특히 철, 아연 및 크롬 클

로라이드 촉매 시스템이 유용하다.

<162> 단계 III 반응의 반응 생성물은 본 발명의 또다른 공정에 따라 정제될 수 있다. 본 발명의 공정은 할로젠화 반응 생성물로부터 C-3 클로로플루오르화 화합물을 분리시키기 위해 제공된다. 본 발명에서 계획된 할로젠화 반응 생성물은 상기한 단계 III의 반응 생성물을 포함한다. 이러한 반응 생성물은 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 클로로플루오르화 화합물을 포함할 것이다. 본 발명의 한가지 구체예에 따르면, 할로젠화 반응 생성물은 CFC-217ba를 포함한다. 따라서, C-3 클로로플루오르화 화합물, HCl 및 HF를 포함하는 할로젠화 반응 생성물이 제공된다. 이러한 타입의 할로젠화 반응 생성물은 전형적으로 클로로플루오로카본 상에서 플루오르를 염소로 할로젠 교환으로부터 기인할 것이다.

<163> 본 발명의 한가지 구체예에 따라, 할로젠화 반응 생성물의 온도는 HCl을 함유하는 상부 가스상, HF를 함유하는 상부 액상 및 본질적으로 산 없는 C-3 클로로플루오르화 화합물을 함유하는 하부 액상을 포함하는, 3개 이상의 상으로 반응 생성물을 분리시키기 위해 충분히 낮아진다. 반응 생성물을 3개 이상의 상으로 분리시키기에 충분한 온도는 약 20℃ 내지 약 75℃이다. 바람직하게는, 온도는 약 25℃ 이다. 이전에 기술된 분리와 같이, 이러한 분리를 수행하는데 사용되는 특정한 장치는 중요하지 않다. 충분히 수행하는 장치의 예는 온도 조절된 탱크와 연속적인 상 분리장치를 포함한다.

<164> 본 발명에 따른 공정은 C-3 클로로플루오르화 화합물로부터 HF와 HCl의 연속 및/또는 배치 분리를 허용한다. 이는 반응 생성물로부터 HF와 HCl을 제거하는 것이 종종 필요하기 때문에, 어떠한 공업적 할로젠화 반응 설계 또는 소규모 반응 설계에서 요구된다. 전형적으로, 이것은 HCl의 개별적인 제거와 HF의 이어지는 증류를 필요로 하는 값비싼 노력이다.

<165> 실시예 16: C_3ClF_7 의 불균질 상 분리

<166> HF와 $C_3Cl_2F_6$ 의 플루오르화 반응은 산 없는 기반으로 대략 40-45 중량% C_3ClF_7 와 50-55 중량% $C_3Cl_2F_6$ 를 함유하는 반응 생성물 스트림을 포함하였다. 반응 생성물을 냉각시키고 직접 3.9 리터 액상 분리 탱크로 보냈다. 상 분리장치에서 혼합물의 증기압은 25℃에서 6.5 Pa이었다. 반응 생성물은 3개의 상으로 분리하였다. 상부 가스는 주로 HCl 가스였다. 하부 액체 유기상을 가만히 따라버리고 정제하여 본질적으로 순수한 C_3ClF_7 를 제조하였다. 상부 HF 풍부 액상을 가만히 따라버리고 재순환된 HF로서 직접적으로 다시 펌핑될 수 있지만, 본 실시예의 목적을 위하여, 그것은 폐기하였다. 하부 상은 주로 유기물을 함유하였고 이것은 54중량% CFC-216와 42중량% C_3ClF_7 를 측정하였다. 하부 상 조성의 명세는 하기 표 12에 보여진다:

표 12

불균질 분리의 바닥 상의 함량		
%HF	%HCl	% 유기물
1.5	2.5	96.0

<167> 상부 증기 상 가스 스트림은 주로 HCl을 함유하였고 간단한 증류를 위해 증류 칼럼으로 직접 공급되었다. 압력은 이러한 증류 압력 제어장치를 통해 전체 시스템에 대해 제어되고 HCl을 상부 바깥으로 증류해냈다. HF상 조성은 하기 표 13에 나타낸다:

표 13

불균질 분리의 최상부 액상의 함량		
%HF	%HCl	% 유기물
89.24	4.20	6.56

<169> 표 12와 13이 증명하는 바와 같이, HF, HCl 및 유기 플루오르화 반응 생성물은 1-단계 공정으로 효과적으로 분리될 수 있다. 이러한 공정은 그것이 고가의 다-단계 증류 및 분리 기술과 관련된 고비용을 취소하기 때문에 매우 유용하다.

<171> 본 발명에 따라 일단 분리된 반응 화합물은 최종 생성물로서 사용되거나 더 나아가 공정을 위한 반응 체계로 돌아갈 수 있다. 본 발명에 따라 이렇게 분리된 화합물은 매우 높은 순도를 가지므로 그들은 더 정제하지 않고 즉시 다음 단계로 진행할 수 있다.

<172> 본 발명의 여전히 또다른 공정에 따라, 할로젠화 유기 화합물은 H_2 와 촉매로 접촉시켜 히드로탈할로젠화 반응 생

성물을 형성한다. 바람직한 구체예에서 할로젠화 유기 화합물은 CFC-217ba를 포함하는 단계 III 반응 생성물이다. 따라서, 할로젠화 유기 화합물은 수소와 미리혼합하고 충분한 온도에서 금속 함유 촉매로 접촉시켜 히드로탈할로젠화 반응 생성물을 제조한다. 여전히 또다른 구체예에서 히드로탈할로젠화 반응 생성물은 HFC-227ea를 포함한다. 이러한 구체예의 반응은 하기에 나타낸다:

<173> $C_3ClF_7 + H_2 \rightarrow HFC-227ea + HCl$

<174> 만일 원한다면 약간의 물 과잉의 H_2 가 사용될 수 있지만 반드시 필요한 것은 아니다. H_2 :할로젠화 유기 화합물 물비는 약 0.2:1 내지 약 10:1, 선택적으로 약 1.2:1의 범위에 있다.

<175> 이제 도 6을 언급하면, 히드로탈할로젠화는 알루미늄이나 또는 다른 적절한 지지체와 같은, 내화 산화물 지지체 위에서 팔라듐과 같은 적절한 촉매를 함유하는 고정 베드 리액터(42)에서 수행되고, 이 경우 리액터는 약 30℃ 내지 약 275℃, 바람직하게는 약 185℃의 온도에서 작동한다. 대안으로서는, 활성 탄소와 같은 고체 지지체상에 염화제2철($FeCl_3$)이 사용될 수 있고 이 경우 리액터는 약 200℃ 내지 약 600℃, 바람직하게는 약 450℃ 내지 약 500℃의 온도에서 작동된다.

<176> 리액터(42)에서의 압력은 약 1.2 Pa 내지 약 15 Pa, 바람직하게는 약 7.9Pa의 범위에 있어야 한다. 반응은 0.9-7.9 Pa의 범위의 압력에 크게 둔감하지만, 그러나 반응 선택성은 더 낮은 압력에 의해 약간 촉진된다. 리액터(42)에서의 체류 시간은 약 10초 내지 약 90초, 바람직하게는 약 15 내지 60초의 범위에 있어야 한다.

<177> 어떠한 히드로탈할로젠화 촉매가 사용될 수 있지만, Pt와 Pd와 같은 가장 활성인 촉매가 양호한 선택인데 그 이유는 원하는 생성물에 더하여, 그들은 존재하는 어떠한 이중 결합을 가로질러 수소의 첨가 또는 염소 대신에 수소로 치환을 초래하기 때문이다. 이용될 수 있는 촉매는 리액터에 충전될때, Cu, Ni, Cr, Ru, Rh 또는 그들의 조합과 같은 통상적인 수소화 촉매를 포함한다. 촉매가 지지되는지 아닌지 여부는 중요하지 않다. 그러나, 금속 플루오라이드, 탄소 및 티타니아와 같이, 100℃ 이하의 수소화 온도에서 할로카본, HF 및 산소에 비반응성인 지지체가 사용될 수 있다.

<178> 이제 도 7을 언급하면, 고가의 귀금속은 촉매 수명에 대한 염려를 초래하였다. 초기 시험은 촉매가 5일 내에 활성 강하와 함께 다소 취약하다는 것을 증명하였다. 다행히도, 반응 스트림에 소량의 물을 첨가하면 촉매 수명이 연장된다는 것을 발견하였다. 물의 첨가는 촉매가 15일의 초과해서 수행하도록 허용한다. 화학은 0.8%의 최소치 이상으로 존재하는 물의 양에는 특별히 민감하지는 않다. 이러한 공정 향상은 다양한 촉매로 유리하게 시험할 것이라는 것을 결정하였다. 한가지 특정한 구체예에서, 물을 H_2 과 할로젠화 유기 화합물에 첨가하고 촉매와 접촉시켰다. 추가의 물은 할로젠화 유기 화합물의 약 0.04 내지 약 12 중량%이고, 바람직하게는 할로젠화 유기 화합물의 약 0.8 중량%이다. 바람직한 구체예의 이전 설명은 이제 비제한 실시예를 통해 더욱 예증될 것이다.

<179> 실시예 17 : 단계 IV ($C_3ClF_7 \rightarrow HFC-227ea$:

<180> 전기 히터에 의해 가열된 12.7 mm I.D \times 0.6 mm 길이의 스테인레스 강 파이프를 사용하여 표 14와 15 그리고 하기 도 7에 기술된 바와 같이 물질들을 조합하였다. 미정제 유기 가스는 그후 물로 세척되어 산을 제거하고 가스는 가스 크로마토그래피에 의해 분석된다. 표 14는 변화하는 온도에서 변화하는 촉매로 이러한 선택적인 히드로탈할로젠화의 결과를 증명한다. 표 15는 본 발명에 따르는 촉매 수명의 연장을 증명한다.

표 14

다른 금속 및 촉매 지지체로 C ₃ ClF ₇ 를 HFC-227ea의 수소화						
금속 촉매 조성	지지체	첨가제	접촉 시간(초)	H ₂ /C ₃ ClF ₇	온도 (C)	% 결과 - HFC-227ea
						변환
다른 지지체 / 표면	5% Pd	활성화 탄소	16.6	1.5	150	5.8 67.5
					180	16.4 69.5
	1% Pd	활성화 탄소	19.1	2	150	12.2 83.6
					180	47.9 89.8
					200	78.8 91.2
					225	96.8 87.6
					250	99.8 87.0
	1% Pd	활성화 탄소	36.7	1.8	150	26.7 83.5
					180	67.3 90.2
					200	72.0 90.0
					225	92.8 87.1
	0.5% Pd	활성화 탄소	15.4	1	150	3.1 74.4
					180	5.8 66.9
					200	9.6 75.8
	0.5% Pd	활성화 탄소	20.3	2.1	250	45.8 90.2
					275	68.7 88.2
					300	85.5 86.1
					325	95.5 80.0
다른 금속	2.0% Cu/ 0.6% Pd	활성화 탄소	18.6	2	150	13.4 86.4
					180	50.8 89.3
					200	74.8 87.9
					225	87.6 83.7
					250	97.7 80.7
	2.0% Cu/ 0.6% Pd	활성화 탄소	37	1.8	180	42.7 87.8
					200	67.5 85.4
					225	83.4 85.9
					250	98.3 83.4
	2.0% Cu/ 0.6% Pd	활성화 탄소	10.2	2.4	150	7.1 46.8
					180	15.3 67.5
					200	28.2 76.9
					225	54.0 78.5
					250	80.0 77.9
					275	95.0 75.9
다른 금속	0.5% Ru	알루미나	22.4	1.3	150	2.5 22.4
					180	4.0 32.5
					200	5.0 39.4
	0.5% Rh	알루미나	23.6	1.5	150	12.9 67.1
					180	26.0 77.5
					200	26.6 83.6
	0.5% Pt	알루미나	23.1	1.5	150	2.8 44.5
					180	6.1 50.8
					200	14.3 80.3
첨가제	0.5% Pd	알루미나 4.4% H ₂ O	21.9	1.4	180	63.1 98.1
	0.5% Pd	알루미나 1.8% H ₂ O	21.9	1.4	180	73.8 97.2
	0.5% Pd	알루미나 없음	22.1	1.4	180	59.5 96.9
	0.5% Pd	#1310-없음	없음 21	1.4	180	96.6 95.7

표 14가 증명하는 바와 같이, 본 발명의 선택성은 최적 온도 매개변수 미만에서 수행될 때 실질적으로 동일하다. 이것은 선택된 이성체의 선택적인 제조를 허용한다.

표 15와 도 7은 변화하는 수준의 물 첨가에서 본 발명의 촉매 수명 연장 효율성을 증명한다. 표 15에서 나타난 모든 변환은 180°C에서 0.9-1.5:1 사이의 H₂ 대 C₃ClF₇ 몰비, Al 촉매상의 0.5% Pd 위에서 20-30초의 접촉 시간을 가지고 수행되었다.

표 15-1

측매 수명 연장			
450 ppm H ₂ O	수행 시간 (일)	% 변환 C ₃ ClF ₇	% 선택성 HFC-227ea
	0.1	94.90	97.31
	0.2	93.87	97.31
	0.3	84.70	97.13
	0.96	80.90	97.92
	1.03	79.94	99.35
	1.05	79.98	96.91
450ppm H ₂ O	수행 시간 (일)	% 변환 C ₃ ClF ₇	% 선택성 HFC-227ea
	0.1	93.67	95.61
	0.7	96.63	96.00
	0.8	95.53	95.79
	1.1	90.69	97.30
	1.7	78.82	97.15
	2.1	81.26	97.72
	3.0	49.15	95.84
	4.1	44.07	78.73
0.29% H ₂ O	수행 시간 (일)	% 변환 C ₃ ClF ₇	% 선택성 HFC-227ea
	0.1	95.81	96.09
	0.3	98.40	95.54
	1.2	98.36	96.40
	1.3	98.40	96.44
	1.3	98.31	96.26
	1.3	96.58	96.13
	4.1	96.53	96.30
	4.2	95.88	95.76
	4.3	95.87	95.89
	4.3	95.77	95.74
	5.0	96.48	95.78
	5.1	94.84	95.79
	5.2	92.59	95.36
	5.3	91.89	97.39

<184>

표 15-2

	11.2	56.68	96.36
	11.9	57.05	96.40
	12.1	55.97	96.35
	12.3	55.96	96.33
	12.9	54.04	96.22
	12.9	54.30	96.22
0.8% H ₂ O	수행 시간 (일)	% 변환 C ₃ ClF ₇	% 선택성 HFC-227ea
	0.0	90.10	94.47
	0.7	93.60	95.35
	0.8	94.19	95.81
	1.0	92.39	95.65
	1.9	99.60	96.96
	2.0	96.71	96.59
	4.7	99.73	96.00
	4.8	98.96	97.89
	5.0	97.93	96.00
	5.0	98.16	96.10
	5.8	98.27	96.08
	6.0	97.96	95.95
	6.9	96.76	95.64
	7.8	90.03	94.96
	8.7	96.52	95.42
	9.0	94.70	95.20
	11.7	97.19	97.90
	12.0	93.80	97.45
	12.8	91.60	97.51
	13.0	91.49	97.48
	14.0	96.78	96.04
	15.0	95.11	95.83
	15.1	94.57	94.96

<185>

<186>

본 발명에 따른 할로젠화수소제거 반응에서 물을 이용하여 증가된 촉매 수명을 증명하기 위해, 상기 표 17에서 증명된 바와 같이 물의 첨가와 함께 상기한 바와 같이 촉매, H₂ 및 C₃ClF₇을 제조하였다. 특히 도 7로부터, 물의 첨가가 변환과 선택성에 영향을 주지 않고, 촉매 수명을 상당히 증가시킨다는 것이 확실히 명백하다.

<187>

단계 I, II 및 III과 같이, 단계 IV에서의 원치않는 이성체의 제어 및 감소는 선택적인 반응에 의해 달성될 수 있다. 실시예 18은 단계 I-IV이 순서대로 이용될때 전체 공정을 통해 이러한 이성체 제어를 증명한다. 물론 본 발명의 단계들의 조합은 하기의 조합: I, II 및 III(본질적으로 이성체적으로 순수한 CFC-217ba의 제조); 및 I, II 및 IV (본질적으로 이성체적으로 순수한 HFC-227ea의 제조); 및 I와 II(본질적으로 이성체적으로 순수한 CFC-216aa의 제조)을 포함한다. 다양한 공급원으로부터의 데이터는 모두 심지어 90% 변환에서조차도 이성체 함량의 효과적인 감소가 존재한다는 것을 보여주었다.

<188>

실시예 18: 단계 I-IV:

<189>

이전의 실시예에서 기술된 타입의 리액터는 일련으로 놓여있고 앞서 기술된 바와 같이 제조되었다. 특정 반응 조건은 하기 표 16에 나타난다.

16

단계 1-N에 서의 이성질체 선택은

[illegible]

• p/n = 검출되지 않음

상기 표 16에서 증명하는 바와 같이, 각각의 단계에서 원하는 이성체에 대한 선택성은 단계들이 조합될때를 통해 완수된다. 지금까지 단계 II 다음에 단계 IV를 수행함으로써 3 단계를 통해, 4가지 단계 공정이 마찬가지로 HFC-227ea를 제조할 수 있다는 것이 명백하다. 상기 표 16에서 보여준 바와 같이 CFC-217ba은 단계 II 다음에 제조된다.

본 발명의 또다른 양태에 따르면, HFC-227ea와 HFC-227ca의 이성체의 혼합물의 분리를 위한 공정이 제공된다. 이 혼합물은 다른 공급원들로부터 나올 수 있지만, 혼합물이 상기한 바와 같은 히드로탈할로젠화 반응으로부터 생길 것이라는 것이 예상된다. 본 발명의 한가지 구체예에 따르면, 이들 이성체의 혼합물은 클로로플루오로카본과 조합된다. 바람직하게는, 클로로플루오로카본은 C_3ClF_7 이다. HFC-227 이성체와 클로로플루오로카본을 포함하는 이 용액은 HFC-227ea가 순수한 이성체로서 효과적으로 증류될 수 있도록하는 조건 하에서 작동되는 다단계 증류 칼럼으로 공급된다. 증류는 당업자들에게 공지된 바와 같이, 액체가 증기로 변환되고 그다음 증기가 액체로 응축되는 분리 공정이다. 후자는 증류된 물질(증류액)이라고 부르고 증발되는 액체 물질은 충전 또는 증류제(distillant)이다. 증류는 따라서 증발, 기화, 및 응축의 조합이다.

<193> 증류의 통상적인 목적은 혼합물의 성분들의 정제 또는 분리이다. 이것은 증기의 조성이 보통 그것이 얻어지는 액체 혼합물의 조성과 다르기 때문에 가능하다. 알코올은 발효 공정에서 제조된 물, 연료유, 및 알데히드로부터 그것을 분리하기 위해 여러 세대에 걸쳐 그렇게 정제되었다. 휘발유, 등유, 연료유 및 윤활유는 증류에 의해 석유로부터 제조된다. 그것은 해수로부터 염을 제거하는데 있어서의 주요 작업이다. 유감스럽게도, 이성체 혼합물은 전형적으로 증류에 의해 분리될 수 없다.

<194> 본원 이성체 분리 공정의 구체예는 약 0.1 내지 약 10 그리고 바람직하게는 약 1 내지 7의 클로로플루오로카본 대 HFC-227ea의 비의 사용을 포함한다. 이 혼합물을 증류할때 본질적으로 순수한 HFC-227ea은 증류된 물질로서 회수된다. 이러한 공정을 수행하는데 필요한 장치는 당업자들에게 분명할 것이다. 업계에 공지된 분별 증류 칼럼은 본 발명의 공정을 수행하는데 손쉽게 유용할 것이다.

<195> 실시예 19: HFC-227ca로부터 HFC-227ea의 증류 분리:

<196> HFC-227 이성체의 분리를 증명하기 위해, 표준 증류 장치를 하기 표 17과 18에 나타낸 매개변수에 따라 이용하고 구성하였다. 지시된 바와같이, 표 17은 클로로플루오로카본이 있는 증류를 설명하고 표 18은 클로로플루오로카본 없는 증류를 설명한다.

표 17

C₃ClF₇ 로 증류

칼럼 조건						
온도 (°C)			분리(g/분)			
압력 (psig)	오버헤드	바닥	공급(g/분)	오버헤드	바닥	환류 비
61.8	29.4	36	2.93	2.21	0.45	25

분리 결과-GC 형태

	HFC-134a	FC-218	HFC-227ca	HCFC-124	HFC-227ea	HFC-236fa	미지	CFC-217ba	CFC-217ca
Feed	0.00258	0.00987	0.07504	0.01	83.33046	0.159881	0.11694	16.11326	0.14152
오버헤드 분리	0.00295	0.00392	0.01548	검출되지 않음	99.97741	검출되지 않음	검출되지 않음	0.00573	검출되지 않음
바닥분리	검출되지 않음	검출되지 않음	0.12677	0.01923	57.10056	0.45827	0.30565	41.63464	0.35488

비 HFC-227ea/HFC-227ca	공급	1110
	오버헤드	6458
	바닥	450
이성질체 감소 비 (오버헤드/공급)		5.8

<197>

표 18

C₃ClF₇ 로 증류

칼럼 조건						
온도 (°C)			분리(g/분)			
압력 (psig)	오버헤드	바닥	공급(g/분)	오버헤드	바닥	환류 비
45.5	21.8	22.4	3.591	3.461	0.45	23

분리 결과-GC 형태

	HFC-134a	FC-218	HFC-227ca	HCFC-124	HFC-227ea	HFC-236fa	미지	CFC-217ba	CFC-217ca
공급	0.00296	0.0687	0.0271	검출되지 않음	99.95139	검출되지 않음	검출되지 않음	0.00928	검출되지 않음
오버헤드 분리	0.00328	0.00671	0.01195	검출되지 않음	99.98003	검출되지 않음	검출되지 않음	검출되지 않음	검출되지 않음
바닥분리	검출되지 않음	검출되지 않음	0.07773	검출되지 않음	99.86733	검출되지 않음	검출되지 않음	0.0549	검출되지 않음

비 HFC-227ea/HFC-227ca	공급	3688
	오버헤드	8367
	바닥	1285
이성질체 감소 비 (오버헤드/공급)		2.3

<198>

<199> 표 17과 18에 나타낸 바와 같이, 클로로플루오로카본의 첨가는 증류를 통해, HFC-227 이성체를 분리하는 능력을 상당히 증가시킨다.

<200> 본 발명은 또한 원치않는 이성체를 선택적으로 파괴하여, 그로인해 이성체의 혼합물에서 전체적인 이성체 순도를 증가시키는 공정을 제공한다. 한가지 구체예에 따르면, 이 공정은 C-3 클로로플루오르화 이성체의 혼합물을 제공하는 것을 포함한다. 본 발명의 또다른 구체예에서, C-3 클로로플루오르화 이성체는 CFC-216aa와 CFC-216ba이다. 본 발명의 여전히 또다른 구체예에서, C-3 클로로플루오르화 화합물 이성체는 CFC-217ba와 CFC-217ca이다. 본 발명에 따라 정제될 수 있는 다른 이성체 혼합물은 당업자들에게 분명할 것이다.

<201> 본 발명에 따르면, 클로로플루오르화 이성체는 촉매의 존재하에서 충분한 온도로 가열되어 적어도 하나의 클로

로플루오르화 이성체의 양을 줄인다. 이성체들은 촉매의 존재하에서 위에서 기술한 반응 단계 I, II 및 III과 유사한 방식으로 가열된다. 한가지 구체예에 따르면, 사용되는 촉매는 크롬 함유 촉매이다. 이성체 순도를 증가시키기에 적절한 온도는 약 250 내지 약 350℃로 밝혀졌다. 보다 바람직한 온도는 약 280℃이다. 본 발명의 비제한 실시예로서 이제 설명될 것이다.

실시예 20 : CFC-216ba의 선택적인 파괴

본 발명에 따르면, 96:1의 CFC-216aa 대 CFC-216ba의 상대비를 갖는 CFC-216aa와 CFC-216ba의 혼합물이 제공되었다. 이 혼합물은 예비 플루오르화 Chrom-gel®(Englehard에 의해 제공됨)의 존재하에서 하기 표 19에 나타난 결과를 갖는 약술한 다양한 온도에서 가열되었다.

표 19

CFC-216ba 이성질체의 선택적인 파괴

반응 온도 (°C)	CFC-216aa:CFC-216ba 의 상대비
325	257:1
250	325.03:1
250	309.53:1

표 19로부터 쉽게 볼 수 있듯이, 본 발명에 따른 공정은 원치않는 이성체 CFC-216ba에 대한 바람직한 이성체, CF C-216aa의 비율을 효과적으로 두배로 한다. 250℃에서 비율 측정들 사이의 차이는 허용가능한 분석적 오차로 믿어진다.

여전히 또다른 본 발명의 구체예를 증명하기 위해, 비제한 실시예 21이 제공된다.

실시예 21 : CFC-217ca의 선택적인 파괴:

본 발명에 따라, 81:1의 CFC-217ba 대 CF C-217ca의 상대비를 갖는 CF C-217ba와 CFC-217ca의 혼합물이 제공되었다. 이 혼합물은 예비-플루오르화 Chrom-gel® 촉매의 존재하에서 하기 표 20에 나타난 결과와 함께 하기에 약술한 다양한 온도에서 가열되었다.

표 20

CFC-217ca 이성질체의 선택적인 파괴

반응 온도 (°C)	CFC-217ba:CFC-217ca 의 상대비
250	252.79:1
280	548.11:1

표 20에서 쉽게 볼 수 있듯이, 본 발명에 따른 공정은 바람직한 이성체, CFC-217ba 대 원치않는 이성체, CFC-217ca의 비를 효과적으로 적어도 두배로 만들었고 일부 경우에는 그 비를 4배 이상으로 만들었다. 일단 이러한 방식으로 정제되면 결과의 이성체는 본 발명의 단계 IV에 따라 히드로탈할로겐화를 위한 우수한 반응물이다.

이전에 기술된 선택적인 파괴 공정을 유지하면서, 이성체 혼합물 내에서 특정 이성체를 선택적으로 할로겐화하기 위한 공정이 또한 제공된다. 이성체 선택적인 반응은 이성체적으로 순수한 생성물이 요구될때 중요한 역할

을 한다. 본 발명의 한가지 구체예에 따르면, C-3 플루오르화 이성체의 혼합물이 제공되고 이들 이성체는 촉매의 존재하에서 적어도 하나의 이성체를 할로겐화하기에 충분한 온도에서 G와 접촉된다.

<212> 본 발명의 한가지 구체예에 따르면 C-3 플루오르화 이성체의 혼합물은 HFC-227ea와 HFC-227ca를 함유한다. 다른 하이드로할로겐화 화합물도 본 발명에 따라 또한 선택적으로 할로겐화될 수 있다는 것이 예상된다. 본 발명에 따르는 선택적인 할로겐화에 적합한 하이드로할로겐화 화합물은 당업자들에게 분명할 것이다.

<213> 본 발명의 여전히 또다른 구체예에 따르면 촉매는 활성화 탄소이다. 선택적으로 할로겐화하는데 사용되는 촉매의 특정 타입과 제조는 단계 I-IV에서 상기한 촉매들과 일치한다.

<214> 본 발명의 한가지 양태는 이성체 혼합물을 충분한 온도로 가열시키는 것을 제공한다. 한가지 구체예에 따르면 온도는 약 200℃ 내지 약 350℃이다. 보다 바람직한 구체예에 따르면, 온도는 약 300℃이다.

<215> 본 발명의 여전히 또다른 구체예에 따르면 Cl₂ 대 이성체 혼합물의 몰비는 약 0.16:1 내지 약 3:1이고 바람직하게는 약 2.5이다.

<216> 비제한 실시예 22를 통해, 본 발명의 구체예가 이제 증명될 것이다.

<217> 실시예 22 : HFC-227ea의 선택적인 할로겐화

<218> 본 발명을 증명하는데 이용된 반응물의 특정 양과 타입 및 리액터의 조건이 하기 표 21에 나와있다. 반응 생성물은 CFC-217의 이성체에 대해 모니터링되었다.

표 21

HFC-227ea의 선택적인 염소화

불완전물질%: CFC-227ea 99.8678 CFC-227ea 0.0749						
불완전물질% 조건:	반응 조건		결과 (%)			
	리액터 온도 (C)	정류 시간(초)	Cl ₂ /HFC-227 몰	변환	선택성	CFC-217ea
불완전물질% 조건:	250	13.3	2.01	24.49	98.85	0.0628
	300	12.8	1.81	54.46	98.91	0.0223
	325	11.9	1.48	48.15	96.78	0.0744
	325	21.9	2.69	98.91	97.91	nd*
	350	13.2	1.97	65.51	96.2	0.0548
	325	22.3	2.91	98.14	98.25	0.0063
	200	38.5	0.16	3.23	71.21	0.0981
300	21.8	0.55	44.81	96.51	0.0701	
*nd = 반응가능하지 않음						
불완전물질%: CFC-227ea 99.5013 CFC-227ea 0.1411						
불완전물질% 조건:	반응 조건		결과 (%)			
	리액터 온도 (C)	정류 시간(초)	Cl ₂ /HFC-227 몰	변환	선택성	CFC-217ea
불완전물질% 조건:	300	16.3	0.174692697	18.3	96.8	0.1255
	300	15.8	0.34	46.8	98.6	0.0899
	300	14.8	0.328435145	55.6	98.5	0.0829
	300	26.9	0.84	79.2	98.7	0.0341

표 21이 증명하는 바와 같이, 본 발명은 원치않는 이성체의 함량을 훨씬 더 줄이는데 사용될 수 있다. 일단 감소되면 보다 이성체적으로 순수한 반응 생성물은 재생되거나 더욱 정련될 수 있다고 예상된다.

삭제

도면의 간단한 설명

- <21> 도 1은 본 발명의 한가지 구체예의 개략도이다.
- <22> 도 2는 본 발명의 공정 중에 관찰된 등온선의 그래프이다.
- <23> 도 3은 본 발명의 구체예의 블럭 선도이다.
- <24> 도 4는 본 발명의 구체예의 블럭 선도이다.
- <25> 도 5는 본 발명의 구체예의 블럭 선도이다.
- <26> 도 6은 본 발명의 구체예의 블럭 선도이다.
- <27> 도 7은 본 발명에 따라 관찰된 단계 IV의 구체예에서 관찰된 증가된 촉매 수명의 그래프이다.

- <28> 바람직한 구체예의 설명
- <29> 삭제
- <30> 이제 도 1을 언급하면, 본 발명은 3개 이상의 탄화수소 원자를 갖는 지방족, 올레핀, 또는 부분적으로 할로젠화된 탄화수소로부터 클로로플루오로프로판과 플루오로프로판의 제조를 위한 공정을 제공한다. 본 발명의 다른 구체예는 이성체와 반응 생성물 정제는 물론이고, 히드로탈할로젠화를 위한 특수한 공정을 제공한다. 본 발명의 선택된 구체예는 선택된 클로로플루오로카본과 플루오로카본을 제조하는데 사용된 넓은 화학 공정 단계로 시작하여 차례로 기술될 것이다.
- <31> 부분적으로, 본 발명은 최종 클로로플루오로카본 또는 히드로플루오로카본 생성물에서 대다수의 이성체가 초기 반응에서 형성되는 원치않는 이성체로서 생긴다는 발견으로부터 유래한다. 이러한 이성체와 그것의 하류 대응 부분은 바람직한 이성체 재료와 동일한 화학 변형을 겪으면서 이어지는 반응으로 지나간다. 다행히도, CFC-216ba 및 그것의 하류 대응부분은 각각의 이어지는 단계으로 그들의 감소를 허용하는 다른 반응 형태를 가진다. CFC-217ca 및 HFC-227ca와는 달리, CFC-216ba는 "중점(dead end)" 이성체가 아니다. 이 재료의 대다수는 본 발명에 따라 수행된 이어지는 단계에서 원하는 이성체 CFC-217ba로 직접 변환된다.
- <32> 어떠한 이론에 한정되지 않고, 원치않는 이성체의 형성은 지방족, 올레핀 또는 부분적으로 할로젠화된 탄화수소의 같은자리 C-2 탄소의 조숙한 플루오르화에 의해 이러한 이른 반응에서 일어난다. CFC-216ba의 제조는 이러한 타입의 화학의 단지 한가지 예일 뿐이다.
- <33> 이제 도 2를 언급하면, 반응이 과도하게 발열하도록 허용될때 할로젠화하는 동안 과도한 양의 CFC-216ba가 관찰되었다. 이러한 발열동안에 방출된 많은 양의 에너지는 아마도 과잉 CFC-216ba 이성체 형성에 대한 궁극적인 이유이다. 이러한 타입의 조건이 우세하도록 허용될때, 이들 초기 반응 스트림에서 2:1 CFC-216aa:CFC-216ba 만큼의 낮은 비율이 관찰될 수 있다.
- <34> 이러한 현상을 제어하는 한가지 방법은 제어되지 않은 발열을 피하기 위해 초기 할로젠화를 조심스럽게 작동시키는 것이 될 수 있다. 본 발명에 따라 사용된 리액터는 냉각 열 전달 오일을 사용하는 능력을 가지고 발열의 역제를 보장하기 위한 종래의 화학적 공학적 제어를 포함한다. 본 발명의 또다른 양태에서, HF는 반응을 위한 주요 희석제로서 대체될 수 있다. 도 3-4는 클로로플루오르화 촉매의 존재하에서 플루오르화수소 및 염소로, 프로판, 프로필렌, 부분적으로 할로젠화된 C-3 비환식 탄화수소 및 그들의 혼합물로부터 선택된 C-3 반응물의 2가지 온도 지대 클로로플루오르화를 포함하는 본 발명에 따른 공정에 대한 개략적인 흐름도를 보여준다. 공정은 어떠한 상당량의 FC-218(0 내지 0.5중량% 미만)의 형성없이, CFC-216aa의 제조에서 매우 선택적이다. CFC-216aa의 합성에서 본 발명의 공정의 높은 수율과 선택성은 하기에 논의된 바와 같이 HFC-227ea의 이어지는 제조에 대해 매우 유리하다.
- <35> 본 발명은 한가지 양태에서, CFC-216aa를 효율적으로 제조하기 위한 2 단계 공정을 제공한다. 화학 단계들은 수소를 염소로 연속적으로 대체하고 이어서 염소를 플루오르 원자로 부분적으로 대체하는 것이다. 다중 생성물은 대다수인 중간체 플루오르화 물질과 함께 형성될 수 있다. 조심스러운 온도 제어는 부산물 형성을 최소화한다. 전형적인 반응 생성물은 2 내지 7개의 플루오르 원자를 갖는 C-3 분자를 포함하고, 잔부는 염소이다. 원치않는 불순물로서 C-1 및 C-2 물질을 형성하는 C-3 백본의 열분해가 또한 관찰된다. 한가지 구체예에 따르면, 이러한 리액터의 산출물은 도 4에 나타난 바와 같이 더 높은 온도에서 작동되는 후속 리액터로 직접 공급될 수 있다. 개개의 반응물은 도 3에 나타난 바와 같이, 흐름 제어하에서 증발기(들)(14)로 공급될 수 있다. 증발된 염소와 HF는 혼합되고 과열장치로 공급된다. 반응물의 조심스러운 혼합과 온도 규제는 반응 발열의 제어를 돕고 제어의 부족은 C-3 백본의 열분해로부터 기인하는 원치않는 부산물의 형성을 초래할 수 있다는 것이 결정되었다.
- <36> 삭제
- <37> 예시의 클로로플루오르화 단계 I 및 II에서 발생하는 우세한 반응은 CFC-216aa의 제조에 있어서 높은 선택성을 가지고, 다음과 같이 요약될 수 있다:
- <38> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 및/또는 $\text{C}_3\text{H}_y\text{X}_z + \text{HF} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CFC-216aa} + \text{HCl}$
- <39> (X=할로젠; y=0-8, z=8-y; 또는 y=0-6, z=6-y).

- <40> 한가지 양태에 따르면, 공정은 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족, 올레핀 또는 부분적으로 할로젠화된 탄화수소로 구성되는 군으로부터 선택된 C-3 반응물이 금속 함유 촉매의 존재하에서 Cl_2 및 HF와 접촉되는 제 1 단계를 포함한다. 도 3에 도시한 바와 같이, 이 반응은 바람직하게는 과할로젠화 화합물을 형성하는 충분한 온도에서 금속 함유 촉매의 존재하에서 C-3 반응물과, 플루오르화 수소(HF)와 염소(Cl_2)의 혼합물과의 조심스러운 혼합에 의해 가스상으로 수행된다.
- <41> 본 발명의 한가지 구체예에서, C-3 반응물은 지방족, 올레핀 및/또는 부분적으로 할로젠화된 탄화수소로 구성되는 군으로부터 선택된다. C-3 반응물은 플루오르화 수소와 미리혼합되고, 그후 금속 함유 촉매의 고정 베드를 함유하는 클로로플루오르화 리액터(16)로 들어가기 전에 염소와 혼합될 수 있다.
- <42> 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소는 알칸, 직쇄 또는 분지상 탄소 사슬이 특징인 탄화수소로서 당업계에 공지되어 있다. 이러한 타입의 화합물은 프로판올을 포함한다. 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 올레핀 탄화수소는 적어도 하나의 이중 결합을 갖는 불포화 지방족 탄화수소로서 당업자들에게 공지되어 있다. 이들 타입의 화합물은 프로펜을 포함한다. 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 부분적으로 할로젠화된 탄화수소는 하나 이상의 수소가 할로젠에 의해 치환된 지방족 또는 올레핀 탄화수소로서 당업자들에게 공지되어 있다.
- <43> 본 발명의 한가지 구체예에 따르면, HF와 C-3 반응물은 염소 가스와 조합되기 전에 미리 혼합되고 클로로플루오르화 리액터안으로 운반된다. C-3 반응물 예를 들어, 프로판 및/또는 프로필렌과 농축된 염소 가스와의 잠재적으로 가능한 반응을 최소화하기 위해서 염소 가스 반응물과 HF/C-3 가스 반응물을 조합하기 전에, C-3 반응물과 플루오르화 수소 반응물을 미리혼합(회석)하는 것이 바람직하다. 따라서, C-3 반응물 또는 염소 중 적어도 하나, 바람직하게는 C-3 반응물과 염소 둘다, C-3 반응물을 염소 가스와 조합하기 전에 플루오르화 수소와 회석될 수 있다.
- <44> 본 발명의 한가지 구체예에서 HF는 무수물이다. 재생된 또는 시약 등급 HF가 사용될 수 있다는 것이 결정되었다. 본 발명의 이러한 양태를 수행하는데 사용된 HF의 타입은 중요하지 않고 특정 타입과 품질은 당업자들에게 의해 인정될 것이다. 마찬가지로 Cl_2 는 당업자들에게는 선택의 문제이다. 한가지 구체예에서, 기술적 또는 순수한-등급의 무수 Cl_2 가 이용된다.
- <45> 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족, 올레핀 또는 부분적으로 할로젠화된 탄화수소의 염소화는 높은 발열성 반응인데, 이것은 방출된 열을 흡수하고 혼합물의 온도 제어를 유지하기 위해, 과잉 양의 플루오르화 수소, 회석제 또는 외부 열 전달 매체를 함께 또는 조합하여 사용을 통해 제어할 수 있다.
- <46> 발열의 영향을 줄이기 위해서, 바람직하게는, 화학양론적 과잉의 플루오르화 수소는 C-3 반응물의 C-1 및 C-2 부산물로의 분해, 그리고 덜 바람직한 CFC-216ba의 형성을 최소화하기 위해 유지될 수 있다. 바람직하게는 C-3 반응물의 몰 당 약 6 내지 약 64 몰의 HF이 이용될 수 있다. 바람직하게는 과잉의 염소 가스, 바람직하게는 C-3 반응물의 몰당 약 8 내지 약 10몰의 Cl_2 를 또한 제공하는 것이 바람직하다. 그러나, 과잉의 Cl_2 는 요구되지 않는다. 바람직한 구체예에서, Cl_2 대 C-3 반응물의 비는 8.2:1이 될 수 있다. HF 대 Cl_2 의 몰비는 약 0.75:1 내지 약 8:1이다. 바람직하게는, HF 대 Cl_2 의 몰비는 약 4:1이다. 게다가, 또다른 구체예에서 회석제는 원치 않는 이성체 및 열분해 재료의 형성을 감소시키기 위해 반응에 첨가될 수 있다.
- <47> 바람직하게는 본 발명을 수행하는데 사용된 클로로플루오르화 리액터(16)는 약 0 psig 내지 약 750 psig, 바람직하게는 약 0 psig 내지 약 750 psig의 반응 압력과 약 150 내지 약 450 °C의 범위, 바람직하게는 약 220°C의 온도에서 유지된다. 클로로플루오르화 리액터(16)에서의 체류 시간은 약 0.5 초 내지 약 30 초 바람직하게는 약 5 내지 약 10초의 범위가 되어야 한다. 도 3에 나타난 단계 I에서 나온 예시 반응 혼합물은 $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$ 와 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$ 가 풍부하지만 또한 플루오르화 화합물 하에서 CFC-216aa과 많은 다른 것들을 함유할 것이다. 예시의 양태에서, 이러한 제 1 단계의 반응 생성물은 도 4에 나타난 바와 같이, 단계 II로 직접 운반된다. 하지만, 도 3에 나타난 바와 같이 단계 I의 반응 생성물은 단계 II로 계속되기 전에 더욱 정제되거나 보충될 수 있다는 것이 인정된다. 단계 II에서 주된 목표는 이러한 플루오르화 중에 있는(언더플루오르화) 화합물을 원하는 이성체 CFC-216aa로의 선택적인 플루오르화이다.
- <48> 도시된 구체예에서, 이 공정에서 제 2 단계는 CFC-216aa를 제조하기 위해 말단 염소 치환기의 모두를 플루오르로 치환한다. 본 발명의 한가지 양태에 따라 이는 고온 반응 조건, 과잉 HF, 및 금속 함유 촉매의 사용을 통해 달성된다.

- <49> 도 4에 나타낸 바와 같이, 단계 I 반응 스트림은 과열장치(24) 안으로 직접 공급된다. 최적으로, 이 스트림은 그후 단계 II 리액터(26)로 공급된다. 다시, 이전 단계 I에서와 같이, 조심스러운 온도 규제가 반응을 제어하기 위해 사용된다.
- <50> 제 2 반응은 단계 I과 동일한 리액터에서 또는 바람직하게는 제 2 리액터 둘 중 하나에서 일어날 수 있다. 제 2 단계는 화학양론적 과잉의 플루오르화 수소로 제 1 단계보다 더 높은 온도에서 수행된다. 한가지 구체예에 따르면 화학양론적 과잉의 염소가 단계 I 반응 생성물의 클로로플루오르화를 보장하기 위해 사용될 수 있다.
- <51> 리액터(26)는 약 0 psig 내지 약 750 psig, 바람직하게는 약 100 psig의 반응 압력, 그리고 단계 I에서 요구된 온도보다 더 높은 온도에서 유지된, 금속 함유 촉매를 갖는 고정 베드 리액터이다. 단계 II는 약 300℃ 내지 약 550℃의 온도 범위, 바람직하게는 약 470℃의 온도에서 일어난다. 단계 II에서 반응물의 몰비는 과할로젠화 화합물의 몰당 약 6 내지 약 64 몰의 플루오르화수소로 유지되어야 하는 것이 바람직하다. 단계 I에서와 같이, 단계 II에서 사용된 무수 HF의 공급원과 질은 중요하지 않다. 무수, 재생된 및/또는 다른 등급의 HF가 단계 II에서 사용될 수 있다는 것을 당업자들은 이해할 것이다. 단계 I에서와 같이, 발열을 제어하고 이성체 수율을 증가시키기 위해 희석제가 첨가될 수 있다.
- <52> 단계 I 또는 단계 II에서 사용된 금속 함유 촉매는 이로써 참고문헌에 의해 포함된, Webster의 미국 특허 No. 5,177,273 및 5,057,634에서 기술된 것들을 포함하여, C-3 반응물 또는 과할로젠화 화합물을 HF 및/또는 Cl₂과 반응시키는데 유용한 어떠한 공지된 촉매가 될 수 있다. 이들 촉매는 본질적으로 크롬으로 구성되는 촉매; 본질적으로 지지체(예를 들어, 내화 산화물)와 조합한 크롬 산화물로 구성되는 촉매; 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 다른 금속 및 그들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 금속의 촉매에서 크롬의 중량을 기준으로 약 10중량%이하로 변형된 크롬 산화물로 본질적으로 구성되는 촉매; 및 본질적으로 내화 산화물과 조합되고 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 다른 금속 및 그들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 금속의 촉매에서 크롬의 중량을 기준으로 약 10중량%이하로 변형된 크롬 산화물로 구성되는 촉매를 포함한다.
- <53> 크롬 산화물 및 금속 변형된 크롬 산화물 촉매는 지지되지 않거나 지지될 수 있다. 지지체(예를 들어, 알루미늄이나)와 조합하여 크롬 산화물 또는 금속 변형된 크롬 산화물 중의 하나로 본질적으로 구성되는 촉매는 종래의 과정에 의해 제조될 수 있다(예를 들어, 단독으로 또는 금속 변형체의 적절한 가용성 염과 조합한 적절한 가용성 크롬 염을 사용하는 지지체의 함침). 게다가, 본 발명의 촉매는 또한 당업계에 공지되는 공-함침 방법에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로 촉매를 함유하는 내화 산화물에 있어서, 내화 산화물은 촉매의 약 80 내지 99.5중량%를 구성한다.
- <54> 본질적으로 플루오르화 크롬 산화물, 또는 내화 산화물과 조합한 플루오르화 크롬 산화물, 또는 플루오르화 금속 변형된 크롬 산화물 또는 내화 산화물과 조합한 플루오르화 금속 변형된 크롬 산화물로 구성되는 촉매가 사용될 수 있다. 실제로, 촉매는 바람직하게는 본 발명의 할로젠화 공정에 사용하기 전에 고온에서 적절한 플루오르-함유 화합물(예를 들어, HF, SF₄, CCl₃F, CCl₂F₂, CHF₃, 또는 CCl₂F-CClF₂)로 처리함으로써 플루오르화된다. 알루미늄이나 같은 내화 산화물을 함유하는 촉매의 선처리는 특히 유용한 것으로 간주된다. 그러한 처리는 당업계에 잘 공지되어 있다. HF 또는 다른 플루오르-함유 화합물의 처리는 선택된 할로탄화수소 생성물(들)의 제조를 위해 사용되는 동일한 리액터에서 편리하게 수행될 수 있다. 철과 니켈 함유 촉매, 특히 지지되거나 지지되지 않은 염화철과 염화니켈 촉매가 또한 사용될 수 있다.
- <55> 본 발명의 촉매는 사용하는 동안 조성 및/또는 구조의 변화를 겪을 수 있다. 당업자들은 예를 들어, 사용하는 동안 촉매가 옥시플루오라이드, 옥시클로라이드, 옥시클로로플루오라이드 및/또는 옥사이드의 형태가 될 수 있고, 그리고/또는 리액터로 충전된 촉매와는 다른 결정질 구조를 가질 수 있다는 것을 인식할 것이다. 반응 조건하에서 리액터를 이들 화합물(예를 들어 옥시플루오라이드 등)또는 이들 화합물로 변환가능한 어떠한 화합물(들)로 충전하는 것은 본 발명의 범위 내에 있는 동등한 과정으로 간주된다.
- <56> 이러한 그리고 다른 반응 순서로, HF와의 반응은 SbCl₅/HF 또는 SbF₅와 같은 액상 촉매의 존재하에서 고온 증기 상 반응 또는 더 낮은 온도 반응을 포함하는데; 증기 상 공정이 바람직하다.
- <57> 클로로플루오르화 반응을 위해 특히 유용한 것으로 발견된 두가지 금속 함유 촉매는 다음을 포함한다:
- <58> (1)지지체 특히 활성인 탄소 상의 FeCl₃, 이것은 건조되고 그후 약 200℃ 내지 약 270℃에서, O₂와 함께 또는 그것없이, HF, 바람직하게는 HF/N₂ 혼합물로 플루오르화되고 그후 O₂ 또는 Cl₂ 활성화와 함께 또는 그것없이, 약

270℃ 내지 약 320℃의 범위내에서 HF로 처리된다. 금속 함유 촉매중의 FeCl₃의 중량%는 바람직하게는 활성화 탄소인 촉매 지지체 상에서 약 2중량% 내지 약 36중량%이고, 바람직하게는 약 5중량% 내지 약 10중량% FeCl₃의 범위인 것이 바람직하다. 약 200℃ 내지 적어도 클로로플루오르화 반응 온도의 범위내에서 온도를 점차적으로 증가시키면서(예를 들어 약 320℃까지), 적어도 약 2 시간, 바람직하게는 약 2 내지 약 16 시간, 더욱 바람직하게는 약 8시간의 기간동안 금속 함유 촉매를 플루오르화하는 것이 유용하다; 그리고

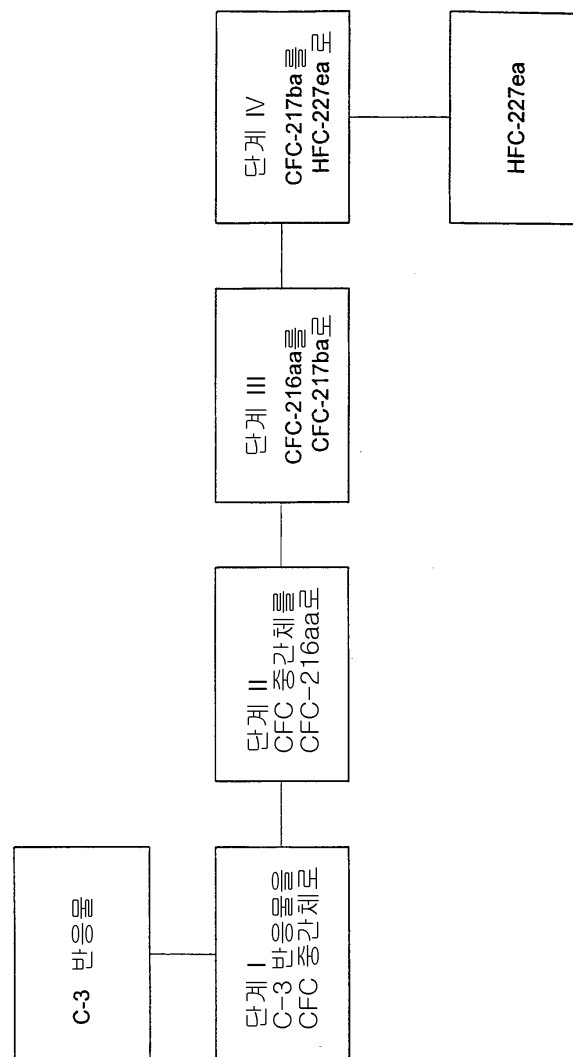
<59> (2)지지체 특히 활성화 탄소 상의 CrCl₃, 특히 크롬 클로라이드 헥사히드레이트(CrCl₃ · 6H₂O), 이것은 건조되고 그 후 O₂ 또는 Cl₂ 활성화와 함께 또는 그것없이, FeCl₃ 촉매의 플루오르화와 동일한 방식으로 예를 들어 플루오르화 수소 가스(HF)로 플루오르화된다.

<60> 비제한 예 1,2 및 3은 본 발명에 적합한 촉매의 제조를 설명하고 비제한 예 4는 본 발명에 적합한 촉매의 활성화를 설명한다.

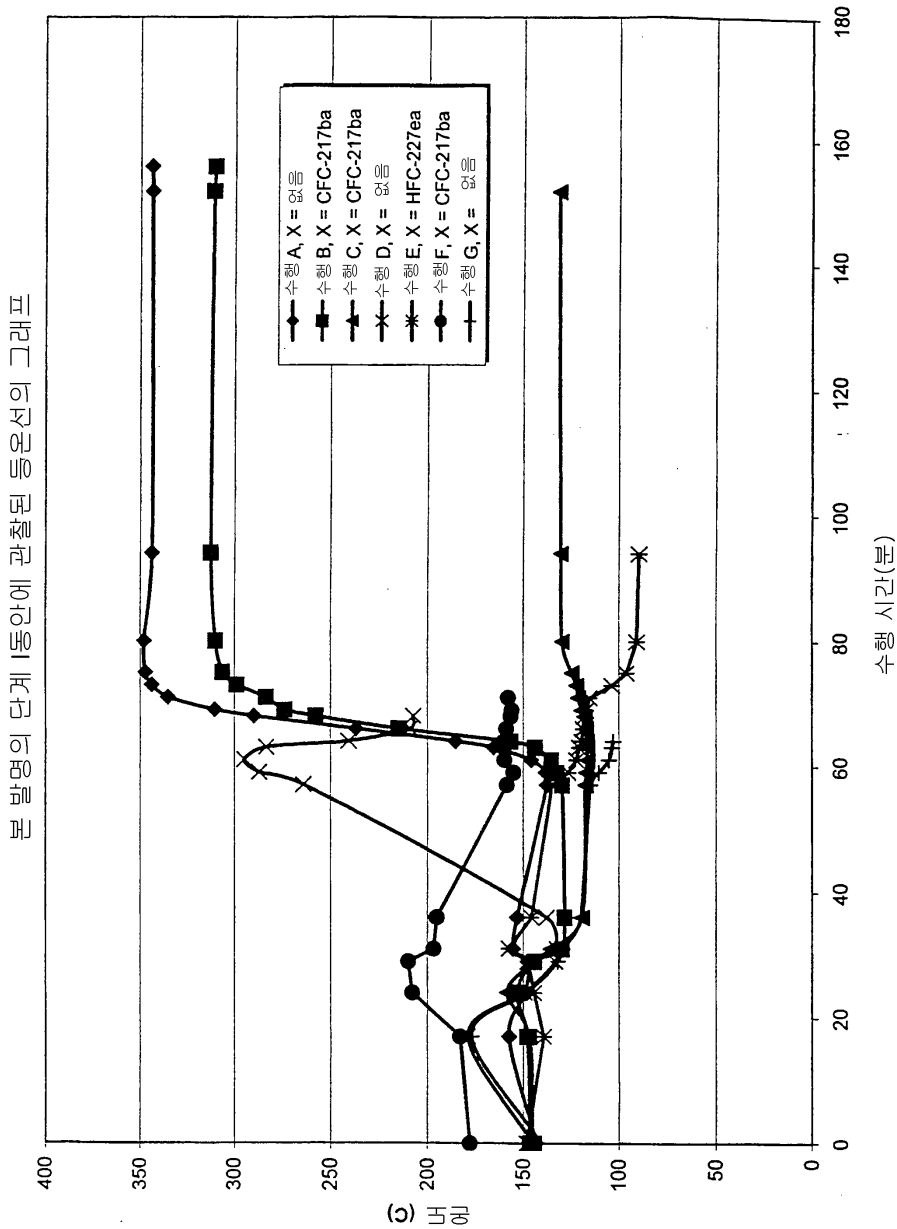
<61> 일반적으로, 모든 플루오르화 촉매는 DI 수중에 적절한 양의 선택된 금속 염과 지지체(만일 필요하다면)를 혼합함으로써 제조되었다. 이 혼합물은 대략 0.5 시간동안 지속되도록 허용되고 과잉수는 진공 여과에 의해 여과된다. 결과의 고체는 그후 115℃에서 중력 오븐에서 밤새 건조되고 그후 반응 튜브에 충전되고 거기서 그것은 150℃에서 비활성 가스 퍼지로 더욱 건조되고 그다음 반응 공급물이 시작되기 전에 HF로 활성화된다.

도면

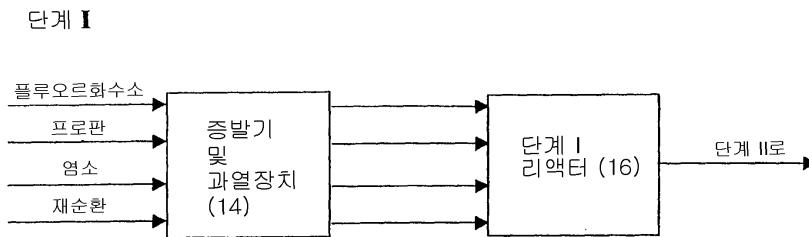
도면1



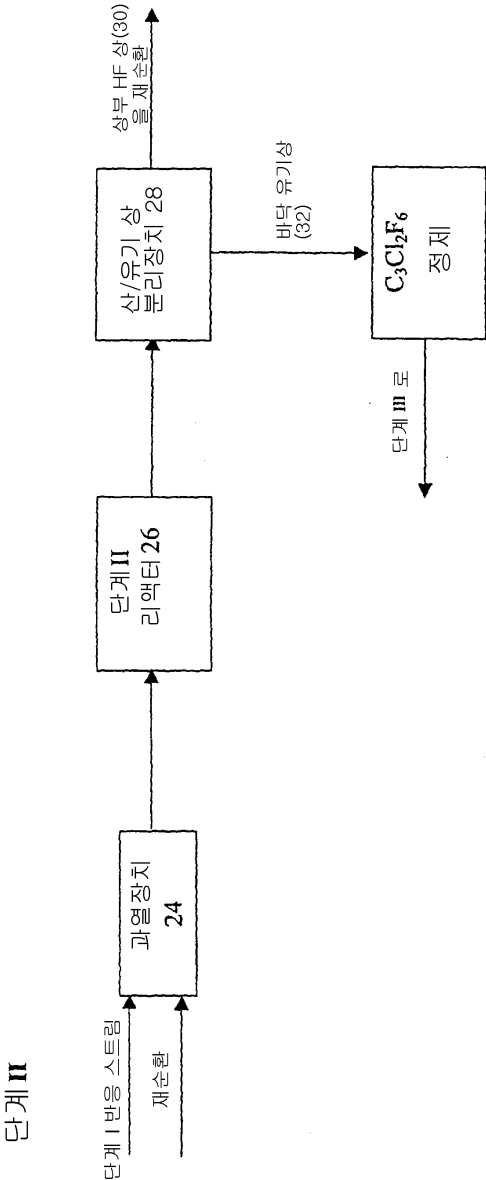
도면2



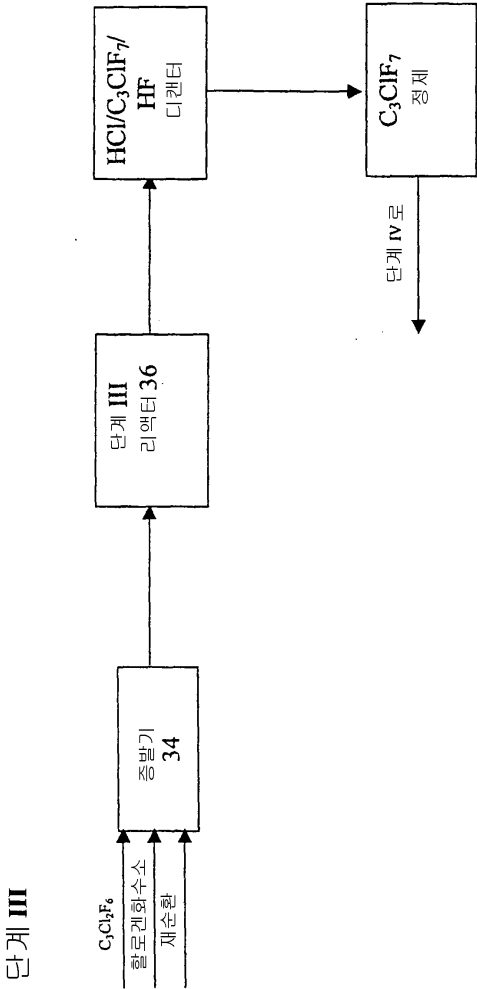
도면3



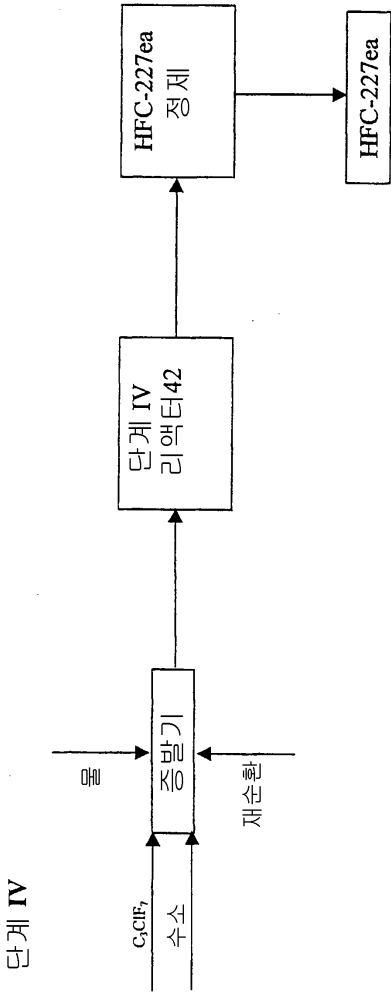
도면4



도면5



도면6



도면7

