(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0132893
(43) 공개일자 2017년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/20 (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01) *B01J 37/26* (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01) *C07C 17/358* (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 17/206 (2013.01)
B01J 19/245 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7033738(분할)
(22) 출원일자(국제) 2011년02월11일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2012-7024265
원출원일자(국제) 2011년02월11일
심사청구일자 2016년02월04일
(85) 번역문제출일자 2017년11월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/024483
(87) 국제공개번호 WO 2011/103035
국제공개일자 2011년08월25일
(30) 우선권주장
61/305,803 2010년02월18일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 테이버 로드 115
(72) 발명자
퉁, 슈 에스.
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 특허서비스 엠/에스 에이비/2비
존슨, 로버트
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 특허서비스 엠/에스 에이비/2비
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

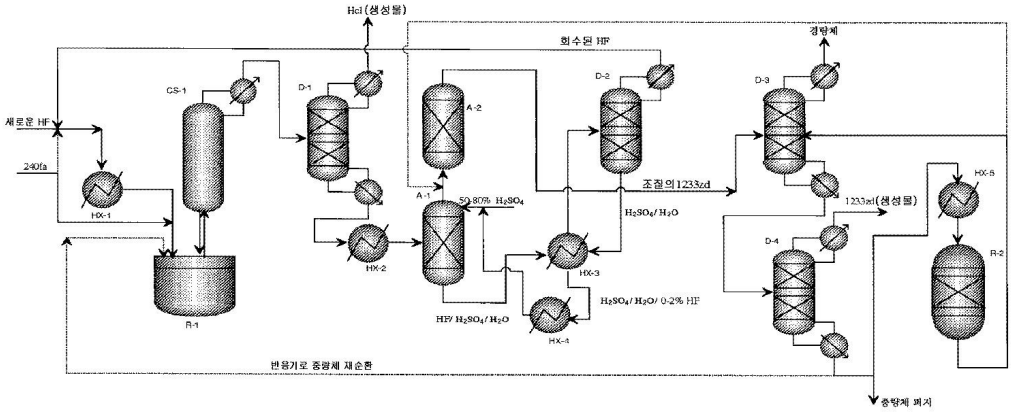
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **(E)-1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 제조하는 통합 공정 및 방법**

(57) 요 약

본 발명은 기상 및/또는 액상 공정을 통해 (E)-1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 경제적으로 생성하기 위한 방법, 공정 및 통합 시스템에 관한 것이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01J 23/26 (2013.01)
B01J 37/26 (2013.01)
C07C 17/25 (2013.01)
C07C 17/358 (2013.01)
C07C 17/383 (2013.01)
B01J 2219/00006 (2013.01)
B01J 2219/24 (2013.01)
C07B 2200/09 (2013.01)

(72) 발명자
포크로브스키, 콘스탄틴
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 특허서비스 엠/에스 에이비/2비
머켈, 대니얼 씨.
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 특허서비스 엠/에스 에이비/2비

(30) 우선권주장
61/379,633 2010년09월02일 미국(US)
13/019,823 2011년02월02일 미국(US)

명 세 서

청구범위

청구항 1

1,1,1,3,3-펜타클로로프로판, 1,1,3,3-테트라클로로프로펜, 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 하이드로할로카본, 플루오르화된 금속 염화물 촉매 및 플루오르화 수소를 포함하는 액체 반응 혼합물을 제공하는 단계로서, 상기 플루오르화 수소 및 상기 하나 이상의 하이드로할로카본은 약 3:1 초과의 HF: 유기물 몰비로 존재하며, 상기 플루오르화된 금속 염화물 촉매는 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $FeCl_3$ 및 $AlCl_3$로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 액체 반응 혼합물의 제공 단계; 및

(E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜, 염화 수소, 미반응 플루오르화 수소, 동반된(entrained) 촉매, (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 및 임의의 미반응 하이드로할로카본 혼합물을 포함하는 반응 생성물 스트림을 생성하도록 액상에서 그리고 약 85℃ 내지 약 120℃의 반응 온도에서 상기 촉매의 존재 하에서, 상기 플루오르화 수소와 상기 하나 이상의 하이드로할로카본을 반응시키는 단계로서, 상기 생성물 스트림은 1을 초과하는 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 대 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜의 중량비를 갖는 반응 단계를 포함하는, 클로로플루오로알켄의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 염화수소 대부분, 상기 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 대부분, 임의로 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 대부분 및 상기 미반응 플루오르화 수소의 적어도 일부를 포함하는 제1의 조질 생성물 스트림을 생성하도록 (1) 열 교환기가 구비된 스트리핑 컬럼(여기서 상기 일부는 적어도 하나 이상의 상기 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 또는 상기 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜과 공비혼합물을 형성하기에 충분한 양이다.), 및 (2) 상기 동반된 촉매 대부분, 플루오르화 수소, 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 미반응의 하나 이상의 하이드로할로카본을 포함하는 리플럭스 성분과, 상기 반응 생성물 스트림을 접촉시키는 단계; 및

상기 리플럭스 성분이 상기 반응 혼합물로 되돌아가도록 하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 3

a. 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판, 1,1,3,3-테트라클로로프로펜, 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 및 이의 조합으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 하이드로할로카본 및 플루오르화 수소를 누적적으로 포함하는 하나 이상의 공급물 스트림;

b. 액상 플루오르화 촉매가 장입되고, 약 85℃ 내지 약 120℃의 제1 온도로 유지되며, 액상 반응기는 상기 하나 이상의 공급 스트림에 유동적으로 연결되며, 상기 액상 플루오르화 촉매는 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $FeCl_3$ 또는 $AlCl_3$로 구성된 그룹으로부터 선택되는, 액상 반응기;

c. 상기 제1 온도보다 낮은 약 10℃ 내지 약 40℃의 제2 온도에서 유지되는 평균 온도를 갖는 스트리핑 컬럼, 상기 스트리핑 컬럼에 유동적으로 연결된 리플럭스 스트림, 및 상기 스트리핑 컬럼에 유동적으로 연결된 제1 조질 생성물 스트림을 포함하며, 상기 리플럭스 스트림은 상기 액상 반응기에 유동적으로 연결되는, 스트리핑 시스템;

d. 제1 증류 컬럼, 상기 제1 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 염화수소 부산물 스트림 및 상기 제1 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 제2 조질 생성물 스트림을 포함하며, 상기 제1 증류 컬럼은 상기 스트리핑 컬럼에 유동적으로 연결되는, 염화수소 제거 시스템;

e. 황산 스트리핑 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기, 상기 황산 스트리핑 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용

기에 유동적으로 연결된 플루오르화 수소를 포함하는 제2 재순환 스트림, 상기 황산 스트리핑 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기에 유동적으로 연결된 (E) 및 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 제3 생성물 스트림을 포함하며, 상기 황산 스트리핑 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기는 상기 제2 조질 생성물 스트림에 유동적으로 연결되는, 플루오르화 수소 회수 시스템;

f. 상기 제3 생성물 스트림에 유동적으로 연결된 제2 증류 컬럼; 상기 제2 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로렌을 포함하는 최종 생성물 스트림; 상기 증류 컬럼에 유동적으로 연결되는 제2 부산물 스트림, 상기 제2 부산물 스트림에 유동적으로 연결되는 이성질화 반응기; 상기 이성질체화 반응기 및 상기 제2 증류 컬럼에 유동적으로 연결되는 생성물 재순환 스트림을 포함하는, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 정제 시스템을 포함하는, 하이드로플루오로올레핀을 제조하는 통합 시스템.

청구항 4

반응기에서 기상 반응 혼합물에 그리고 플루오르화 촉매의 존재하에서 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판에 플루오르화 수소를 제공하는 단계로서 상기 플루오르화 수소 및 상기 1,1,1,3,3,-펜타클로로프로판은 약 3:1을 초과하는 HF:유기물 몰비로 존재하는 플루오르화 수소의 제공 단계; 및

(E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜, 염화수소, 미반응 플루오르화 수소, 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판, 반응 부산물 및 임의의 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 반응 생성물 스트림이 제조되도록, 기상에서 상기 촉매의 존재 하에 그리고 약 200℃ 내지 약 450℃의 반응 온도 및 약 0 psig 내지 약 160 psig의 압력에서, 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판을 플루오르화 수소와 반응시키는 단계를 포함하는, (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 플루오르화 촉매는 크롬계 촉매, 알루미늄계 촉매, 코발트계 촉매, 망간계 촉매, 니켈 및 철 산화물계 촉매, 수산화계 촉매, 할로겐화물계 촉매, 옥시할로겐화물계(oxyhalide based) 촉매, 이들의 무기물 염 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 플루오르화 촉매는 Cr_2O_3, Cr_2O_3/Al_2O_3, Cr_2O_3/AlF_3, Cr_2O_3/탄소, $CoCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $NiCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $CoCl_2/AlF_3$, $NiCl_2/AlF_3$, $FeCl_3/C$, $SnCl_4/C$, $TaCl_5/C$, $SbCl_3/C$, $AlCl_3/C$ 및 AlF_3/C 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 7

a. 플루오르화 수소 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판을 누적적으로 포함하는 하나 이상의 공급 스트림;

b. 기상 플루오르화 촉매를 포함하며 약 200℃ 내지 약 450℃의 제1 온도 및 약 0 psig 내지 약 160 psig의 압력으로 유지되며, 상기 하나 이상의 공급 스트림에 유동적으로 연결되는 기상 반응기;

c. 제1 증류 컬럼, 상기 제1 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 염화수소 부산물 스트림, 및 상기 제1 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 조질 생성물 스트림을 포함하며, 상기 제1 증류 컬럼은 상기 기상 반응기에 유동적으로 연결되는, 염화수소 제거 시스템;

d. 황산 스트리핑 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기, 상기 황산 스트리핑 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기에 유동적으로 연결된 플루오르화 수소를 포함하는 재순환 스트림, 상기 황산 스트리핑 및 재순환 시스템 또

는 상 분리 용기에 유동적으로 연결된 (E) 및 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 생성물 스트림을 포함하며, 상기 황산 스트리핑 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기는 상기 조질 생성물 스트림에 유동적으로 연결되는, 플루오르화 수소 회수 시스템;

e. 상기 생성물 스트림에 유동적으로 연결된 제2 증류 컬럼; 상기 제2 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 최종 생성물 스트림; 상기 증류 컬럼에 유동적으로 연결되는 제2 부산물 스트림, 상기 제2 부산물 스트림에 유동적으로 연결되는 이성질체화 반응기; 상기 이성질체화 반응기 및 상기 제2 증류 컬럼에 유동적으로 연결되는 생성물 재순환 스트림을 포함하는 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 정제 시스템을 포함하는 하이드로플루오로올레핀을 제조하는 통합 시스템.

청구항 8

a) HF, HCl, 반응 부산물 및 (E+Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 반응 생성물이 생성되도록 반응기 혼합물에서 플르오르화 촉매 존재하에, 기상에서 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판과 플루오르화 수소를 반응시키는 단계;

b) 상기 반응 생성물에서 HF, HCl 및 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는 반응 부산물을 분리하는 단계;

c) 상기 반응 생성물에서 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 격리하는 단계; 및

d) 상기 반응 생성물에서 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜으로 이성질체화하는 단계를 포함하는, (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판과 반응되도록 분리된 HF를 상기 반응기 혼합물로 재순환시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

(E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜의 비등점보다 높은 비등점을 갖는 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 이외의 부산물을 상기 반응기 혼합물로 재순환시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] [관련 출원 상호 참조]

[0002] 본 출원은 모두 본 명세서에 참조로 편입되고 2010년 2월 18일자로 출원된 미국 가출원 61/305,803호 및 2010년 9월 2일자로 출원된 미국 가출원 61/379,633호의 우선권을 주장한다.

[0003] [기술 분야]

[0004] 본 발명은 하이드로클로로플루오르프로펜, 특히 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 제조하는 공정, 방법 및 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0006] 클로로플루오르카본(CFC)계 화학물질은 냉매, 에어로졸 추진제, 발포제 및 용제를 포함하는 다양한 다른 적용처

의 산업에서 널리 사용되어왔다. 그러나, 특정한 CFC는 지구 오존층 고갈의 우려가 있다. 따라서, 친환경적인 대체물이 CFC의 대체물이 제안되었다. 이러한 대체물의 일 예는 1,1,1,3,3-펜타플루오르프로판(HFC-245fa)이다. HFC-245fa는 폼 발포제 및 용제와 같은 특정한 산업 적용처에 유익한 물리적 특성을 갖는 것으로 인식되어 있으며, 따라서 종래 CFC가 사용되던 적용처에 대한 양호한 대체물로 여겨진다. 유감스럽게도, 산업상 적용처에서 HFC-245fa를 포함하는, 특정한 하이드로플루오르카본의 사용은 지구온난화에 기여하는 것으로 알려져 있다. 그 결과, 하이드로플루오르카본에 대한 보다 친환경적인 대체물이 요구되고 있다.

[0008] HCFO-1233zd 또는 간단하게 1233zd로도 알려진 화합물 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜은 발포제 및 용제를 포함하는 일부 적용처에서 HFC-245fa를 대체하기 위한 유력한 후보이다. 1233zd는 Z-이성질체 및 E-이성질체를 갖는다. 이러한 두 부분입체이성질체(diastereoisomers)의 다른 물리적 특성으로 인하여, 순수한 1233zd(E), 순수한 1233zd(z) 또는 두 이성질체의 특정한 혼합물은 냉매, 추진제, 발포제, 용제 또는 다른 용도의 특정한 적용처에 적합할 수 있다.

[0010] 1233zd의 공정이 알려져 있다. 예를 들어, WO 97/24307호는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(HCC-240fa)과 플루오르화 수소(HF)의 기상 반응으로 1233zd를 생성하는 공정을 개시한다. 그러나, 상기 공정은 1233zd를 비교적 낮은 수율로 생성한다. 미국 특허 6,844,475호는 보다 높은 수율로 1233zd를 생성하는 HCC-240fa와 HF의 액상 반응을 기재한다. 상기 반응의 바람직한 온도 범위는 약 50℃ 내지 약 120℃이며, 특정한 예는 90℃ (1233zd 수율 약 80 중량%) 및 120℃ (1233zd 수율 90 중량% 초과)이다. 보다 낮은 온도에서의 1233zd의 수율은 특히 양호하지 못하다. 보다 높은 온도에서의 수율은 양호하지만, 출원인은 이러한 온도에서 상기 공정 조작이 가능하며 증가된 양의 Z-이성질체가 제조된다는 것을 발견하였다. 따라서, 1233zd(E)를 높은 수율로 선택적으로 제조하기 위한 공정의 필요가 여전히 존재한다. 본 출원이 이런 필요를 만족시킨다.

발명의 내용

[0012] 출원인은 (1) HF와 HCC-240fa, 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라프로펜 중의 하나 또는 이들의 조합의 촉매 액상 반응 또는 (2) HCC-240fa와 HF의 촉매 기상 반응의 온도를 주의하여 유지함으로써 대부분 E-이성질체를 갖는 1233zd 반응 생성물이 형성됨을 뜻밖에도 발견하였다. 전자에 대하여, 배타적인 것은 아니지만, 온도는 바람직하게 약 85℃ 내지 약 120℃로 유지된다. 또한, 출원인은 상기 액상 생성물이 상기 반응기를 떠남에 따라 상기 액상 생성물을 스트리핑 컬럼을 통과시켜서 미반응 반응물질이 다시 상기 반응기로 되돌아가도록 환류시킴으로써, 특히, 배타적인 것은 아니지만, 상기 스트리핑 컬럼이 상응하는 반응 온도보다 낮은 약 10℃ 내지 약 40℃의 평균 스트리핑 온도가 되도록 가동되는 경우에 E-이성질체 수율이 추가적으로 향상됨을 발견하였다. 기상 반응에 대하여, 배타적인 것은 아니지만, 압력을 약 0 psig 내지 약 160 psig로 유지하면서, 온도는 바람직하게 약 200℃ 내지 약 450℃에서 유지된다.

[0014] 전체 공정 효율은 미반응 반응물질 및/또는 바람직하지 않은 1233zd의 이성질체를 분리 및 재순환하기 위해, 그리고 또한 부산물을 분리 및 제거하기 위해 다른 단위 조작(unit operation)을 통합함으로써 달성된다. 따라서, 특정한 바람직한 실시형태에서, 상기 공정은 높은 수율로 1233zd(E)를 제조하는 통합 공정(integrated process)에 관한 것이다.

[0016] 일 견지에서, 본 발명은 클로로플루오르알켄을 제조하기 위한 방법 또는 공정에 관한 것으로, (a) 약 3:1 초과하는 몰비로 존재하는, 플루오르화 수소, 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜의 하이드로할로카본 혼합물), 및 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $FeCl_3$ 또는 $AlCl_3$로 구성되는 그룹에서 선택된, 플루오르화된 금속 염화물 촉매를 포함하는 액체 반응 혼합물을 제공하는 단계 및 (b) (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜, 염화 수소, 미반응 플루오르화 수소, 동반된(entrained) 촉매, (z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 및 임의의, 미반응 하이드로할로카본 출발 물질(예를 들어, 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테

트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜)을 포함하는 반응 생성물 스트림을 제조하기 위해 상기 플루오르화 수소와 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 (또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜의 하이드로할로카본 혼합물)을 약 85℃ 내지 약 120℃의 반응 온도에서 그리고 액상에서 상기 촉매의 존재 하에서, 반응시키는 단계를 포함하며, 상기 생성물 스트림은 1 보다 큰 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 대 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프펜의 중량비를 갖는다.

[0018] 상기 방법 또는 공정은 (c) (i) 상기 염화 수소의 대부분, 상기 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 대부분, 임의로 상기 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜의 대부분 및 하나 이상의 상기 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 및 상기 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로렌을 갖는 공비혼합물을 형성하기에 충분한 양인 적어도 일부의 상기 미반응 플루오르화 수소를 포함하는 제1의 조질 생성물 스트림(crude product stream) 및 (ii) 대부분의 상기 동반된 촉매 및 상기 미반응 플로오르화 수소를 포함하는 리플럭스 성분을 생성하기 위해 상기 반응 생성물 스트림과 열 교환기를 접촉하는 단계 및 (d) 상기 리플럭스 성분을 상기 반응 혼합물로 되돌려보내는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0020] 추가적인 실시형태에서, 방법 또는 공정은 하나 이상의 다음 단계를 추가로 포함한다: (e) 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판, 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜을 포함하는 미반응 반응물질을 증류하여 분리하는 단계 및 이들 미반응 반응 물질을 상기 반응기로 재순환시키는 단계; (f) 적어도 일부 그리고 바람직하게는 대부분의 염산 부산물을 제거하는 단계; (g) 황산 흡착 또는 상 분리를 통해 조질의 생성물 스트림에서 미반응 HF를 분리 및 재순환하는 단계; (h) 반응 부산물로부터 (E)1233zd를 분리하기 위한 조질의 생성물 스트림의 증류 및 (i) 1233zd(E)를 형성하기 위한 1233zd(Z) 부산물의 이성질체화.

[0022] 상기 단계들은 (a) 플루오르화 수소 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판, 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜의 하이드로할로카본 혼합물)을 누적적으로 포함하는 하나 이상의 공급 스트림; (b) 액상 플루오르화 촉매가 장입되고 약 85℃ 내지 약 120℃의 제1 온도로 유지되는 액상 반응기 여기서, 상기 액상 반응기는 상기 하나 이상의 공급 스트림에 유동적으로 연결(fluidly connected)되고, (c) 상기 제1 온도 보다 낮은 약 10℃ 내지 약 40℃의 제2 온도로 유지되는 평균 온도를 갖는 스트리핑 컬럼(stripping column), 상기 스트리핑 컬럼에 유동적으로 연결된 리플럭스 스트림(reflux stream) 및 상기 스트리핑 컬럼에 유동적으로 연결된 제1의 조질 생성물 스트림을 포함하는 스트리핑 시스템(stripping system) 여기서, 상기 리플럭스 시스템은 상기 액상 반응기에 유동적으로 연결되고; (d) 제1 증류 컬럼, 상기 제1 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 염화수소 부산물 스트림 및 상기 제1 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 제2 조질 생성물 스트림을 포함하는 염화수소 제거 시스템 여기서, 상기 제1 증류 컬럼은 상기 스트리핑 컬럼에 유동적으로 연결되며; (e) 황산 흡수 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기, 상기 황산 흡수 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기에 유동적으로 연결된 플루오르화 수소를 포함하는 제2 재순환 스트림, 상기 황산 흡수 및 재순환 스트림 또는 상 분리 용기에 유동적으로 연결된 (E) 및 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 제3 생성물 스트림을 포함하는 플루오르화 수소 회수 시스템 여기서, 상기 황산 흡수 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기는 상기 제2의 조질의 생성물 스트림에 유동적으로 연결되며; (f) 상기 제3 생성물 스트림에 유동적으로 연결된 제2 증류 컬럼; 상기 제2 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 최종 생성물 스트림; 상기 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 제2 부산물 스트림, 상기 제2 부산물 스트림에 유동적으로 연결된 이성질체화 반응기; 상기 이성질체화 반응기 및 상기 제2 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 생성물 재순환 스트림을 포함하는 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 정제 시스템을 포함하는 하이드로플루오르올레핀을 제조하는 통합 시스템으로서 제공될 수 있다.

[0024] 다른 실시형태에서, 본 발명은 기상 반응 혼합물에서 그리고 플루오르화 촉매의 존재하에서 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판에 플루오르화 수소를 먼저 공급함으로써 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 제조하는 방법 또는 공정에 관한 것이다. 상기 혼합물은 플루오르화 수소와 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판이 약 3:1 보다 큰 HF: 유기물 몰비로 존재하는 반응기 내부에 제공된다. 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판은 촉매 존재 하에서, 약 200℃ 내지 약 450℃의 반응 온도 및 약 0 psig 내지 약 160 psig의 압력에서 플루오르화 수소와 반응된다. 상기 결

과, 생성물 스트림은 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜, 염화수소, 미반응 플루오르화 수소, 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판, 반응 부산물 및 임의의 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함한다.

[0026] 기상 반응을 위한 플루오르화 촉매는 크롬계 촉매, 알루미늄계 촉매, 코발트계 촉매, 망간계 촉매, 니켈 및 철 산화물계 촉매, 수산화물계 촉매, 할로겐화물계 촉매, 옥시할로겐화물계(oxyhalide based) 촉매, 이의 무기물염 또는 이의 혼합물 그룹 중에서 하나 이상의 촉매가 선택될 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 촉매는 Cr_2O_3, Cr_2O_3/Al_2O_3, Cr_2O_3/AlF_3, Cr_2O_3/탄소, $CoCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $NiCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $CoCl_2/AlF_3$, $NiCl_2/AlF_3$ 및 그의 혼합물로부터 선택된다. 다른 실시형태에서, 상기 촉매는 $FeCl_3/C$, $SnCl_4/C$, $TaCl_5/C$, $SbCl_3/C$, $AlCl_3/C$ 및 AlF_3/C로부터 선택된다.

[0028] 기상 반응에서 생성물 또는 최종 반응 스트림은 원하는 생성물을 분리하고, 특정한 미반응 출발 물질을 재순환하기 위해 후-반응 공정이 행하여 질 수 있다. 일 실시형태에서, 이러한 공정 단계는 상기 반응 생성물 스트림을 분리하여 (a) HCl의 제1 상부 스트림 및 (b) 미반응 플루오르화 수소, 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판, (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 및 임의의 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 제1 하부 스트림을 생성하는 단계를 포함한다. 그 후에, 제1 하부 스트림은 분리되어 (a) 기상 반응으로 다시 재순환될 수 있는 HF의 재순환 스트림 및 (b) 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판, 반응 부산물, (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 및 임의의 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 스트림을 생성할 수 있다. 그 후에, 상기 스트림은 (a) 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및 반응 부산물의 스트림 및 (b) (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 및 임의의 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 스트림을 생성하도록 추가로 분리될 수 있다. E 및 Z 이성질체 모두가 제공되는 실시형태에서, 그 후에 상기 스트림의 성분이 분리된다. 즉, (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜이 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜으로부터 분리된다. 그 후에 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜은 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 생성하도록 이성질체화될 수 있다. 상기 단계 중 어떠한 일 단계에서, 분리 기술은 이로써 한정되는 것은 아니지만, 증류 또는 흡착을 포함하지만, 또한 이 기술 분야에 알려져 있는 다른 분리 기술을 사용하도록 개조될 수 있다.

[0030] 기상 반응에 대한 상기 단계들은 (a) 플루오르화 수소 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판의 누적적인 하나 이상의 공급 스트림; (b) 기상 플루오르화 촉매를 가지며 약 200℃ 내지 약 450℃의 제1 온도 및 약 0 psig 내지 약 160 psig의 압력으로 유지되며, 상기 하나 이상의 공급 스트림에 유동적으로 연결된 기상 반응기; (c) 상기 기상 반응기에 유동적으로 연결된 제1 증류 컬럼, 상기 제1 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 염화 수소 부산물 스트림 및 상기 제1 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 조질 생성물 스트림을 포함하는 염화 수소 제거 시스템; (d) 조질 생성물 스트림에 유동적으로 연결된 황산 스트리핑 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기, 상기 황산 스트리핑 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기에 유동적으로 연결된 플루오르화 수소를 포함하는 재순환 스트림, 상기 황산 스트리핑 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기에 유동적으로 연결된 (E) 및 (Z) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 생성물 스트림을 포함하는 플루오르화 수소 회수 시스템; (e) 상기 생성물 스트림에 유동적으로 연결된 제2 증류 컬럼, 상기 제2 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 포함하는 최종 생성물 스트림; 상기 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 제2 부산물 스트림, 상기 제2 부산물 스트림에 유동적으로 연결된 이성질체화 반응기; 및 상기 이성질체화 반응기 및 상기 제2 증류 컬럼에 유동적으로 연결된 생성물 재순환 스트림을 포함하는 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 정제 시스템을 포함하는 하이드로플루오르올레핀을 제조하기 위한 통합 시스템에서 제공될 수 있다.

[0032] 본 발명의 추가적인 실시형태 및 이점은 하기 제공되는 기재 내용에 근거하여 당해 업계의 숙련자는 쉽게 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시형태에 따른 1233zd(E)의 통합 액상 합성(integrated liquid phase systhesis)의 개략도를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 따른 1233zd(E)의 통합 액상 합성의 개략도를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 따른 1233zd(E)의 통합 액상 합성의 개략도를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 또 다른 바람직한 실시형태에 따른 1233zd(E)의 통합 액상 합성의 개략도를 나타낸다.

도 5는 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 제조하는 기상 시스템의 예의 개략도이다.

도 6은 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 제조하는 다른 기상 시스템의 다른 개략도이다.

도 7은 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 제조하는 추가적인 기상 시스템의 추가적인 개략도이다.

도 8은 (E) 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 제조하는 또 다른 기상 시스템의 또 다른 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 특정한 실시형태에서, 본 발명은 완전히 통합된(integrated) 액상 또는 기상 공정으로 (E)-1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 연속적으로 그리고 경제적으로 제조하는 방법 및 공정에 관한 것이다. (E)-1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 제조하는 대표적인 완전히 통합된 공정이 후술된다.

[0037] 액상 반응

[0038] 액상 공정을 위한 반응 화학은 액상 촉매 반응기(catalyzed reactor)에서 무수 HF와 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜의 하이드로할로카본 혼합물)의 단일 단계 반응으로 주로 (E)-1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 (1233zd(E))과 부산물로서 HCl을 생성하는 것을 포함한다. 바람직하게, 상기 반응은 1233zd의 (E) 대 (Z) 이성질체의 상대적인 비율을 증가시키고 HFC-244fa의 형성을 초래할 수 있는 HF와 결과물인 1233zd(E)의 반응을 최소화하도록 하는 조건(온도, 압력, 체류시간)하에서 유지되며, 상기 HFC-244fa는 추가적으로 반응하여 HFO-1234ze를 생성할 수 있다.

$CCl_3CH_2CHCl_2$ + 3HF → $CF_3CH=CHCl$ + 4HCl
1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 1233zd(E)

$CCl_3CH=CHCl$ + 3HF → $CF_3CH=CHCl$ + 3HCl
1,3,3,3-테트라클로로프로펜 1233zd(E)

$CCl2=CHCCl_2$ + 3HF → $CF_3CH=CHCl$ + 3HCl
1,1,3,3-테트라클로로프로펜 1233zd(E)

[0039]

[0041] 바람직하게 피해야 하는 원하지 않는 반응은 하기의 식을 포함한다.

$$CCl_3CH_2CHCl_2 + 3HF \rightarrow CF_3CH{=}CHCl + 4HCl,$$

1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 1233zd(Z)

$$CF_3CH{=}CHCl + HF \rightarrow CF_3CH_2CHFCl$$

(E 또는 Z)1233zd 244fa

$$CF_3CH_2CHFCl \rightarrow CF_3CH{=}CHF + HCl$$

244fa 1234ze

[0042]

[0043] 특정한 실시형태에서, 액상 반응 제조 공정은 6개의 주요 단위 작업(unit operation)을 포함한다: (1) 촉매 제조(바람직하게는 티타늄 테트라클로라이드), (2) 부산물 HCl 및 생성물 1233zd(E)의 동시 제거와 함께 HF를 사용한 플루오르화 반응(연속 모드 혹은 세미-배치 모드), (3) 부산물 HCl의 분리 및 정제, (4) 과량의 HF의 분리 및 (2)로의 재순환, (5) 최종 생성물, 1233zd(E)의 정제 및 (6) 공정 수율을 최대화하기 위한 부산물 1233zd(Z)의 1233zd(E)로의 이성질체화. 이러한 작업의 상대적인 위치는 도 1-4에 도시된다.

[0045] 단위 작업 1: 촉매 제조

[0047] *일 견지에서, 본 명세서에 기재된 플루오르화 반응은 우선적으로 원하는 반응을 달성하기에 적합한 강도의 액상 촉매를 사용한다. 사용된 한가지 플루오르화 촉매는 티타늄 테트라클로라이드(주위 조건 하에서 액체)이며, 이는 무수 HF의 작용으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화된다. 상기 촉매는 상당한 양의 원하지 않는 휘발성 부산물을 형성하지 않으면서, 뜻하기 않게 원하는 전환율을 달성한다(비록 보통양의 HCl의 형성은 피할 수 없지만). 상기 촉매 플루오르화는 0℃ 내지 120℃의 온도 범위에서 교반기가 구비된 반응 용기(reaction vessel)에 특정한 양의 HF 및 플루오르화 촉매를 첨가함으로써 수행된다. 임의로, 촉매 플루오르화는 반응기에서 HF, 플루오르화 촉매 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물을 합하여 행해질 수 있고, 반응기 온도는 안전을 고려하여 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물 플루오르화 반응 초기 온도(<85℃)보다 낮다. 반응기에 대한 플루오르화 촉매, HF 및/또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물의 첨가 순서는 중요하지 않지만, HF가 첫 번째로 첨가되는 것이 바람직하다. 촉매의 부분적 또는 완전한 플루오르화는 첨가시에 일어날 것이고, HCl 부산물의 발생으로 반응 용기 내의 압력이 증가하며, 상기 압력은 그 후 원하는 반응 압력으로 조절된다. 사용될 수 있는 부가적인 플루오르화 촉매로는 $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $FeCl_3$ 및 $AlCl_3$를 포함할 수 있으며 이들은 무수 HF의 작용으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화된다. 바람직하게, 상기 반응기는 HF 및 촉매의 부식 작용에 대하여 내성이 있는 재료, 예컨대 하스텔로이-C(Hastelloy-C), 인코넬(Inconel), 모넬(Monel), 인칼로이(Incalloy) 또는 플루오르중합체-라이닝 스틸 용기(fluoropolymer-lined steel vessel)로 제조된다. 상기 액상 플루오르화 반응기는 당해 업계에 잘 알려져 있다.

[0049] 단위 작업 2: 플루오르화 반응 및 반응기 및 스트리핑 컬럼

[0050] 반응기 및 스트리핑 컬럼의 배열 및 작업은 고수율의 1233zd(E)를 얻기 위해 특히 중요하다. 바람직한 실시형태에서, 상기 반응은 액체 플루오르화 촉매를 포함하는 교반되고, 온도-제어된 반응기로 수행된다. 플루오르화수소 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및

/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물을 포함하는 하나 이상의 공급물이 반응기에 도입되고, 반응기에서 이들 서로 그리고 촉매와 액상으로 접촉된다. 상기 결과 반응은 1233zd(E) 뿐만 아니라 HCl 및 아마도 1233zd(Z)를 포함하는 다양한 다른 부산물을 포함하는 기상 생성물을 생성한다. 기상 생성물은 상기 액상 반응기를 떠나서 통합된 증류 컬럼(스트리핑 모드로 작동)에 유입되고, 상기 증류 컬럼은 상기 가스 스트림에 동반된 플루오르화 촉매, 플루오르화 및 이합체화되지 않는 유기물(under-fluorinated and dimerized organics) 및 HF 벌크는 남기면서, 상기 원하는 생성물을 부산물 HF, 흔적량의 경량체 유기물 [주로 1234ze(E+Z)] 및 상기 공비물을 형성하기에 충분한 플루오르화 수소(AHF)는 떠나도록 한다. 일단 촉매가 제조되면, 상기 원하는 반응 온도로 가열시에 즉시 개시될 수 있다. 촉매 제조에 필요한 HF 흐름이 다시 시작될 수 있고, 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물의 첨가는 연속적인 반응이 되도록 즉시 시작될 수 있다. 그 대신, 다량의 상기와 같은 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물이 배치 장입(batch charge)으로서 1회에 첨가될 수 있고, 그 후에 HF는 반응기로 점차적으로 첨가될 수 있다(세미-배치(semi-batch) 작업). 그 대신, 다량의 HF가 배치 장입으로 한번에 첨가될 수 있고, 그 후에 상기와 같은 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물이 반응기에 점차적으로 첨가될 수 있다(세미-배치(semi-batch) 작업). 냉각수(coolant)의 적절한 온도 제어 및 충분한 리플럭스 작용이 효과적인 스트리핑 컬럼의 최적 작업에 바람직하다. 반응 및 스트리핑에 잘 작용하는, 발견한 일반적인 작동 조건은: 스트리퍼 컬럼에서 배출되는 흐름에 대한 조절 밸브로 유지되는 80 psig 내지 140 psig 작동 압력; 반응기 자켓으로 스팀 흐름에 의해 주로 공급되는 85℃ 내지 120℃의 반응기 온도; 리플럭스를 유도하기 위해 스트리퍼 컬럼의 상부의 열교환기에 대한 -40℃ 내지 25℃의 브라인 냉각(brine cooling) 적용; 반응기의 온도 보다 낮은 약 10℃ 내지 약 40℃의 스트리퍼 중심 부분 온도; 고압스팀으로 공급되는 HF 증기를 120-150℃로 과열함에 의한 추가 열 공급; 이러한 크기의 장치에서, 반응기 및 스트리퍼 조건, 전형적으로 시간당 0.5 내지 2.0 파운드의 조건을 유지하기 위한 HF의 공급률이다.

[0052] 이는 작동 조건 하에서 특히 85℃ 내지 120℃, 더 바람직하게는 90℃ 내지 110℃, 가장 바람직하게는 90℃ 내지 100℃의 온도 범위 하에서 반응을 유지함으로써 반응 메커니즘에서 예기치 못한, 시프트(shift)가 일어났으며, 이는 1233zd(Z)에 비하여 1233zd(E)를 높은 비율을 생성한다.

[0054] 단위 작업 3: HCl의 제거

[0055] 반응 중에 연속적으로 형성되는 HCl은 이의 휘발성으로 인하여 반응기에서 제거되고, 응축 없이 부착된 증류 컬럼을 통해 흐른다. 그 후에, 상기 물질은 정제되고, 저온 HCl 증류 컬럼을 사용하여 판매(또는 추가 정제)를 위해 수집될 수 있다. 고순도 HCl은 고립되고, 판매를 위해 진한 HCl로서 탈이온수에서 흡수될 수 있다.

[0057] 단위 작업 4: 단위 작업 2의 과량의 HF의 분리 및 재순환

[0058] HCl 제거 컬럼의 하부 스트림(단위 작업 3)은 1233zd(E)와 HF(일부 실시형태에서 약 30 중량%)의 조질 생성물 혼합물을 포함하며, 상기 혼합물을 상기 혼합물에서 제거하기 위해 황산 추출기 또는 상 분리기로 공급된다. HF는 황산에서 용해되거나 유기 혼합물로부터 상 분리된다. 황산 흡착 시스템을 사용하는 실시형태에서, 그 후에, HF는 스트리핑 증류로 황산/HF 혼합물에서 탈착되고 상기 반응기로 다시 재순환된다. 상 분리기를 사용하는 실시형태에서, HF는 상 분리되고 다시 상기 반응기로 재순환된다. 상기 황산 추출기의 오버헤드로부터 또는 상기 상 분리기의 하부 층으로부터의 유기 혼합물은 다음 단위 작업에 공급되기 전에 흔적량의 HF를 제거하기 위한 처리(세척 또는 흡착)를 필요로 할 수 있다.

[0060] 단위 작업 5: 최종 생성물의 정제

[0061] 바람직하게 최종 생성물의 정제는 2개의 연속적으로 작동하는 증류 컬럼을 포함한다. 제1 컬럼은 1233zd(E)에서 라이트 엔드(light end)를 제거하기 위해 사용되고, 제2 컬럼은 중량체 성분, 주로 1233zd(Z)을 제거하기 위해 사용되고, 1233zd(Z)는 추가적인 사용을 위해 수집되거나 또는 상기 반응기로 임의로 다시, 재순환된다(즉,

단위 작업 2). 특정한 실시형태에서, 상기 스트림으로부터 중량체 부산물을 퍼지하는 것이 바람직하다.

[0063] 단위 작업 6: 1233zd(E)로의 1233zd(Z)의 이성질체화

[0064] 상기 공정에서 1233zd(E)의 수율을 최대화하기 위해, 상기 반응에서 형성되고, 제2 컬럼의 하부에서 배출되는 부산물 1233zd(Z)은 이성질화 촉매, 바람직하게 플루오르화된 크롬 산화물을 포함하는 반응기에 증기로서 공급된다. 여기서, 부산물은 원하는 생성물로 전환된다. 그 후에, 이성질화 반응기 배출 스트림은 정제를 위해 단위 작업 4로 재순환된다.

[0066] 특정한 바람직한 실시형태에서, 상기 단계는 가열된 표면 온도를 50-350℃ 보다 높게 제어하는 단계를 포함한다. 상기 가열된 표면은 1233zd(Z) 부산물을 포함하는 스트림과 접촉된다. 공급 스트림은 적어도 일부의 상기 1233zd(Z)가 1233zd(E)로 전환되어 1233zd(E)가 풍부한 생성물 스트림을 생성하기에 충분한 시간의 기간 동안 상기 가열된 표면과 접촉된다.

[0068] 일부 실시형태에서, 상기 가열된 표면은 반응기 용기의 내부를 포함한다. 또한, 또는 그 대신, 가열된 표면은 패킹 재료의 외부 표면을 포함할 수 있으며, 예를 들어 패킹 재료는 반응 용기에 충진(packed)된다. 일부 실시형태에서, 반응기 용기는 공급 스트림이 장입될 수 있는 배치식 반응기 용기(batch-wise reactor vessel)이다. 일부 이러한 실시형태에서, 공급 스트림은 배치식 반응기에서 밀봉될 수 있고, 원하는 양의 1233zd(Z)를 이성질체화하기 위해 충분한 시간이 경과된 후에, 반응기 용기는 생성물 스트림을 제거하기 위해 개방될 수 있다. 다른 실시형태에서, 반응기 용기는 연속-타입 반응기 용기, 예를 들어, 제1 개구 및 제2 개구 및 제1 및 제2 개구 사이의 유체 통로를 포함하는 반응기 용기이다. 공급 스트림은 원하는 양의 1233zd(Z)을 이성질체화하기 위해 충분한 속도로 제1 개구를 통하여 반응기 용기로 공급되고 반응기 용기를 통과된다. 결과물인 생성물 스트림은 제2 개구에서 배출된다. 일 예에서, 상기 반응기 용기는 제1 말단에 제1 개구를 그리고 제2 말단에 제2 개구를 갖는 신장된 반응기 용기(예, MONEL™ 튜브)이다.

[0070] 일부 실시형태에서, 반응기 용기는 패킹(packing) 재료, 예를 들어 스테인리스스틸 패킹으로 부분적으로 또는 전체적으로 충진될 수 있다. 일부 실시형태에서, 표면적이 비교적 큰 패킹재료가 (Z)에서 (E) 이성질체로 전환 반응을 용이하게 할 수 있다. 또한, 패킹 재료를 지지하는 지지 구조가 또한 반응기 용기 내에 또는 반응기 용기 상에 배치될 수 있다. 예를 들어, 패킹 재료는 패킹 재료 아래에, 주위에 및/또는 내부에 배치된 메시(mesh) 또는 다른 구조로 지지될 수 있다. 지지구조는 패킹 재료(예, 스테인리스 스틸)와 같은 재료, 니켈 또는 임의의 다른 적합한 재료를 포함할 수 있다.

[0072] 또한, 패킹 재료는 하나 이상의 촉매 물질을 포함할 수 있다. 1233zd의 이성질체화에 적합한 촉매의 예는 금속 산화물, 할로겐 금속 산화물, 루이스 산 금속 할로겐화물(Lewis acid metal halide), 영가금속(zero-valent metal)뿐만 아니라 이들 촉매의 조합이다. 적합한 촉매의 특정한 예는 AlF_3, Cr_2O_3, 플루오르화된 Cr_2O_3, 지르코늄 산화물 및 이의 할로겐화 형태 또는 알루미늄 산화물 및 이의 할로겐화 형태이다. 또한, 상기 촉매는 사용 전에 활성화될 수 있다. 몇 가지 적합한 촉매의 활성화 절차의 예는 전문이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 공개 2008-0103342호에서 볼 수 있다.

[0074] 도면 중, 도 1은 황산 HF 회수 시스템을 갖는 액상 반응 통합 공정에 의한 1233zd(E)의 합성을 나타낸다. 여기서, 액상 반응기 R1에는 일정량의 무수 플루오르화 수소가 먼저 장입되며, 이는 금속 염화물 촉매 플루오르화 촉매를 완전히 플루오르화하기 위해 필요한 양의 화학량론적 초과량이며, 예를 들어, $TiCl_4$를 사용하는 경우에, HF 대 촉매가 > 4:1의 몰비로 첨가된다. 그 후에 $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $FeCl_3$ 또는 $AlCl_3$를 포함하는 그룹으로부터의 플루오르화 촉매가 단독으로 혹은 조합으로 첨가된다. $TiCl_4$가 가장 바람직하다. 촉매 제조는 반응기가 0℃ 내지 120℃인 동안에 행하여 진다. HCl은 촉매 제조 도중에 발생되고, 촉매 스트피러 컬럼 CS-

1의 상부로 배출되어 반응기의 압력을 반응기의 의도된 작동 압력 또는 그보다 낮게 제어할 수 있다. 바람직하게, 반응기는 하스텔로이-C(Hastelloy-C), 인코넬(Inconel), 모넬(Monel), 인콜로이(Incolloy) 또는 플루오르중합체-라이닝 스틸 용기(fluoropolymer-lined steel vessel)와 같은 HF 및 촉매의 부식 작용에 대한 저항성이 있는 재료로 제조된다. 이러한 액상 플루오르화 반응기는 당해 업계에 잘 알려져 있다. 그 후에 부가적인 HF 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물이 양호한 교반이 될 때까지 첨가된다.

[0076] 그 후에, 반응 혼합물은 HCC-240fa 및 HF의 플루오르화 반응이 일어나는 약 85℃로 가열된다. 연속적인 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물 및 HF(화학량론적 초과량) 공급물은 가열기 HX-1로 동시에 공급되고, 그 후에 액상 반응기 R-1으로 공급된다. 임의로 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물은 가열기 HX-1을 통하지 않고 반응기 R-1으로 바로 공급된다. 60 psig 내지 160 psig(바람직하게는 80 psig 내지 140 psig)의 작동 압력은 촉매 스트리퍼 컬럼 CS-1에서 배출되는 흐름상의 제어 밸브로 유지되고, 반응기 온도는 85℃ 내지 120℃로 유지되며, 이는 반응기 자켓으로 흐르는 스팀에 의해 주로 공급된다. 촉매 스트리퍼 컬럼 CS-1은 반응기, R-1에 연결되고, 동반되는 촉매, 일부 HF, 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 일부 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜이 넉다운(knock down)되고 및 추가 반응을 위해 반응기로 되돌아가도록 하는 목적으로 제공된다.

[0078] 그 후에, 주로 1233zd(E), 1233zd(Z), HF 및 HCl(부분적으로 플루오르화된 중간물 및 부산물, 과플루오르화된(overfluorinated) 부산물 및 1233zd 이합체를 포함하는 일부 미량성분을)을 포함하는 촉매 스트리퍼 CS-1의 상부에서 배출되는 스트림은 HCl 컬럼 D-1으로 유입된다. 주로 HCl 부산물을 포함하는 스트림은 HCl 컬럼의 상부에서 배출되어 HCl 회수 시스템으로 공급된다. 회수된 HCl 부산물은 이윤 추구를 위해 판매될 수 있다. 그 후에, 주로 1233zd(E), 1233zd(Z) 및 HF로 구성되는 HCl 컬럼 하부 스트림은 HF 회수 시스템으로 공급된다. HF 회수 시스템은 열교환기 HX-2 내에서 증발되어 HF 흡수 컬럼 A-1으로 공급되는 조질의 1233zd/HF 스트림으로 시작된다. 여기서 50% 내지 80% H_2SO_4의 액체 스트림은 기체 1233zd/HF 스트림과 접촉되어 대부분의 HF를 흡수한다. A-1의 하부에서 배출되는 스트림은 HF/H_2SO_4/H_2O를 포함하고 열교환기 HX-3을 가열하도록 공급되며, 여기서 소량의 H_2O 및 H_2SO_4와 함께 대부분의 HF를 플래시(flash)되기에 충분한 온도로 가열된다. 이러한 스트림은 HF 회수 증류 컬럼 D-2로 공급된다. HX-3에서 HF가 플래시 오프된 후에 남아있는 액체는 주로 H_2SO_4 및 H_2O(0% 내지 2%의 HF와 함께)로 구성되고, 상기 액체는 HX-4에서 냉각되고, 다시 HF 흡수 컬럼 A-1으로 재순환된다. 주로 H_2SO_4 및 H_2O를 포함하는 HF 회수 컬럼, D-2, 하부 스트림은 열교환기 HX-3으로 다시 재순환된다. 무수 HF는 HF 회수 컬럼, D-2의 상부에서 회수되고, 증발기 HX-1을 거쳐 반응기 R-1으로 다시 재순환된다. 주로 1233zd(E) 및 1233zd(Z)(흔적량의 HF)를 포함하는 HF 흡수 컬럼 A-1의 상부에서 배출된 스트림은 폴리싱 시스템 A-2로 보내지고, 여기서 기체 스트림이 물 또는 가성 용액(caustic solution)과 접촉하여 흔적량의 HF가 제거되고, 후속적으로 건조제로 건조된다. 흡수기 A-2에서 배출되는 산이 없는 조질 생성물은 두 정제 컬럼 중의 첫 번째인, D-3로 보내진다. 컬럼 D-3의 상부에서 배출되는 스트림은 1233zd(E)의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는 반응 부산물로 주로 구성된다. 대부분의 1233zd(E) 및 1233zd(Z) 및 중량체 부산물로 구성되는 라이트 컬럼 D-3의 하부에서 배출된 스트림은 생성물 회수 증류 컬럼 D-4로 공급된다. 생성물 등급 1233zd(E)는 상기 컬럼의 상부에서 배출되어 생성물이 저장된다. 그 후에, 주로 1233zd(Z) 및 HCFO-1233zd(E)의 비등점보다 높은 비등점을 갖는 반응 부산물로 구성되는 상기 생성물 컬럼 하부는 증발기 HX-5 그리고 그 후에 이성질체화 반응기 R-2로 공급되며, 여기서 부산물 1233zd(Z)가 원하는 생성물로 전환된다. 그 후에, R-2를 떠난 스트림은 정제되도록 라이트 증류 컬럼(lights distillation column) D-3으로 재순환된다. 임의로, R-2로 유입되는 스트림 내의 어떠한 부산물이 불안정하면, 이들은 분해되어 소량의 HF 또는 HCl을 형성할 수 있다. 이러한 경우에, R-2에서 배출되는 스트림은 재순환되어, 산을 제거하기 위해 상기 폴리싱 시스템 A-2로 유입되는 스트림과 합하여질 수 있다. 임의로, 생성물 회수 증류 컬럼, D-4의 하부에서 배출되는 스트림은 액상 반응기 R-1으로 다시 재순환될 수 있다. 이들 임의의 사항 중 어떠한 것에서, 생성물 회수 증류 컬럼, D-4의 하부로부터의 중량체(heavies) 퍼지 스트림은 정제 시스템에서 고비점 불순물의 빌드업을 방지하기 위해 요구될 것이다. 중량체 퍼지 스트림은 후속 사용을 위해 혹은 폐기하기 위한 폐기물로 수집된다.

[0080] 도 2는 반응기 후에 황산 HF 회수 및 임의의 재순환 컬럼을 갖는 액상 반응 통합 공정에 의한 1233zd(E)의 합성을 나타낸다. 여기서, 액상 반응기 R1은 일정량의 무수 플루오르화 수소가 먼저 장입되며, 이는 금속 염화물 촉매 플루오르화 촉매를 완전히 플루오르화하기 위해 필요한 양의 화학량론적 초과량이며, 예를 들어, $TiCl_4$가 사용되는 경우에, HF 대 촉매의 > 4:1 몰비로 첨가된다. 그 후, 촉매를 제조하기 위해 $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $FeCl_3$ 또는 $AlCl_3$를 포함하는 그룹으로부터의 플루오르화 촉매가 단독으로 혹은 함께 첨가된다. $TiCl_4$가 가장 바람직하다. 촉매 제조는 반응기가 0℃ 내지 120℃인 동안에 행하여 진다. HCl은 촉매 제조 도중에 발생되고, 촉매 스트리퍼 컬럼 CS-1의 상부로 배출되어 반응기의 압력을 반응기의 의도된 작동 압력 또는 그 보다 낮게 제어할 수 있다. 바람직하게 반응기는 하스텔로이-C(Hastelloy-C), 인코넬(Inconel), 모넬(Monel), 인콜로이(Incolloy) 또는 플루오르중합체-라이닝 스틸 용기(fluoropolymer-lined steel vessel)와 같은 HF 및 촉매의 부식 작용에 대한 저항성이 있는 재료로 제조된다. 이러한 액상 플루오르화 반응기는 당해 업계에 잘 알려져 있다. 그 후에 부가적인 HF 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물이 양호한 교반이 될 때까지 첨가된다.

[0082] 그 후에 반응 혼합물은 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로 프로펜 혼합물과 HF의 플루오르화 반응이 일어나는 약 85℃로 가열된다. 연속적인 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물 및 HF(화학량론적 양을 초과하는 양) 공급물은 가열기 HX-1로 동시에 공급되고, 그 후에 액상 반응기 R-1으로 공급된다. 임의로 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물은 가열기 HX-1을 통하지 않고 반응기 R-1으로 바로 공급된다. 60 psig 내지 160 psig(바람직하게는 80 psig 내지 140 psig)의 작동 압력은 촉매 스트리퍼 컬럼 CS-1에서 배출되는 흐름 상의 제어 밸브로 유지되고, 반응 온도는 85℃ 내지 120℃ 범위로 유지되며, 이는 반응기 자켓으로의 스트림 흐름에 의해 주로 제공된다. 촉매 스트리퍼 컬럼 CS-1은 반응기, R-1에 연결되어, 동반된 촉매, 일부의 HF, 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 일부 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜을 넉다운하고 추가 반응을 위해 반응기로 다시 돌아가도록 하는 목적으로 제공된다.

[0084] 그 후에, 주로 1233zd(E), 1233zd(Z), HF 및 HCl(부분적으로 플루오르화된 중간물 및 부산물, 과플루오르화된 부산물 및 1233zd 이합체를 포함하는 일부 미량성분)을 포함하는 촉매 스트리퍼 CS-1의 상부에서 배출되는 스트림은 재순환 컬럼 D-1에 도입되고, 여기서 D-1에서 주로 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜, 부분적으로 플루오르화된 중간물, 1233zd 이합체 및 대부분의 HF를 포함하는 스트림이 재순환 컬럼의 하부에서 배출되고, 증발기 HZ-1을 거쳐 액상 반응기 R-1로 다시 재순환된다. 주로 1233zd(E), 1233zd(Z), HF 및 HCl을 포함하는 스트림은 재순환 컬럼의 상부에서 배출되고, HCl 컬럼 D-2로 유입된다. 주로 HCl 부산물을 포함하는 스트림은 HCl 컬럼의 상부에서 배출되고, HCl 회수 시스템으로 공급된다. 회수된 HCl 부산물은 이윤 추구를 위해 판매될 수 있다. 그 후에, 주로 1233zd(E), 1233zd(Z) 및 HF를 포함하는 HCl 컬럼 하부 스트림은 HF 회수 시스템으로 공급된다. HF 회수 시스템은 조질의 1233zd/HF 스트림으로 시작되며, 이는 열교환기 HX-2에서 증발되어 HF 흡수 컬럼 A-1으로 공급된다. 50% 내지 80% H_2SO_4의 액체 스트림은 기체 1233zd/HF 스트림과 접촉하고 대부분의 HF를 흡수한다. A-1의 하부에서 배출된 스트림은 HF/H_2SO_4/H_2O를 포함하며, 열 교환기 HX-3에 공급되고, 여기서 소량의 H_2O 및 H_2SO_4와 함께 대부분의 HF를 플래시 하기에 충분한 온도로 가열된다. 상기 스트림은 HF 회수 증류 컬럼 D-2로 공급된다. HX-3에서 HF가 플래시 오프된 후에 남아있는 액체는 주로 H_2SO_4 및 H_2O(0% 내지 2%의 HF와 함께)로 구성되고, 상기 액체는 HX-4에서 냉각되고, 다시 HF 흡수 컬럼 A-1으로 재순환된다. 주로, H_2SO_4 및 H_2O를 포함하는 HF 회수 컬럼, D-3, 하부 스트림은 열교환기 HX-3으로 다시 재순환된다. 무수 HF는 HF 회수 컬럼, D-3의 상부에서 회수되어, 증발기 HX-1을 거쳐 반응기 R-1로 다시 재순환된다. 주로 1233zd(E) 및 1233zd(Z)(흔적량의 HF)를 포함하는 HF 흡수 컬럼 A-1의 상부에서 배출된 스트림은 폴리싱 시스템 A-2로 보내지고, 여기서 기체 스트림이 흔적량의 HF를 제거하기 위해 물 또는 가성 용액(caustic solution)과 접촉하고 그 후에 건조제로 건

조된다. 흡수기 A-2에서 배출되는 산이 없는 조질 생성물은 두 정제 컬럼의 첫 번째인, D-4로 보내진다. 컬럼 D-4의 상부에서 배출되는 스트림은 1233zd(E)의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는 반응 부산물로 주로 구성된다. 주로 1233zd(E) 및 1233zd(Z) 및 중량체 부산물로 구성되는 라이트 컬럼 D-4의 하부에서 배출된 스트림은 생성물 회수 증류 컬럼 D-5로 공급된다. 생성물 등급의 1233zd(E)는 상기 컬럼의 상부로부터 배출되어 생성물이 저장된다. 그 후 주로 1233zd(Z) 및 1233zd(E)의 비등점보다 높은 비등점을 갖는 반응 부산물로 구성되는 생성물 컬럼 하부는 증발기 HX-5로 공급되고, 그 후에 이성질체화 반응기 R-2로 공급되며, 여기서 부산물 1233zd(Z)가 원하는 생성물로 전환된다. 그 후에, R-2를 떠난 스트림은 정제를 위해 라이트 증류 컬럼 D-4로 재순환된다. 임의로, R-2로 유입되는 스트림 중의 어떠한 부산물이 불안정하면, 이들은 분해되어 소량의 HF 또는 HCl을 형성할 수 있다. 이러한 경우에, R-2에서 배출되는 스트림은 재순환되어, 산을 제거하기 위해 폴리싱 시스템 A-2로 유입되는 스트림과 합하여질 수 있다. 임의로, 생성물 회수 증류 컬럼, D-5의 하부에서 배출되는 스트림은 액상 반응기 R-1으로 다시 재순환될 수 있다. 이러한 임의 사항 중 어떠한 것에서, 생성물 회수 증류 컬럼, D-5의 하부로부터의 중량체 퍼지 스트림은 정제 시스템에서 고비점 불순물의 빌드업을 방지하기 위해 요구될 것이다. 중량체 퍼지 스트림은 후속 사용을 위해 혹은 폐기물 처분을 위해 수집된다.

[0086] 도 3은 상 분리 HF 회수 시스템을 갖는 액상 반응 통합 공정에 의한 1233zd(E)의 합성을 나타낸다. 액상 반응기 R-1은 먼저 일정량의 무수 플루오르화 수소가 장입되며, 이는 금속 염화물 촉매, 플루오르화 촉매를 완전히 플루오르화하기 위해 필요한 양의 화학량론적 초과량으로, 예를 들어, $TiCl_4$를 사용하는 경우에, HF 대 촉매가 > 4:1의 몰비가 되도록 첨가된다. 그 후에 상기 촉매를 제조하기 위해 $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $FeCl_3$ 또는 $AlCl_3$를 포함하는 그룹으로부터의 플루오르화 촉매가 단독으로 혹은 함께 첨가된다. $TiCl_4$가 가장 바람직하다. 촉매 제조는 반응기가 0℃ 내지 120℃인 동안에 행하여 진다. HCl은 촉매 제조 도중에 발생되고, 촉매 스트리퍼 컬럼 CS-1의 상부로 배출되어 반응기의 압력을 반응기의 의도된 작동 압력 또는 그보다 낮게 제어할 수 있다. 바람직하게 반응기는 하스텔로이-C(Hastelloy-C), 인코넬(Inconel), 모넬(Monel), 인콜로이(Incolloy) 또는 플루오르중합체-라이닝 스틸 용기(fluoropolymer-lined steel vessel)와 같은 HF 및 촉매의 부식 작용에 대한 저항성이 있는 재료로 제조된다. 이러한 액상 플루오르화 반응기는 당해 업계에 잘 알려져 있다. 그 후에 부가적인 HF 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물이 양호한 교반이 될 때까지 첨가된다.

[0088] 그 후에 반응 혼합물은 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로 프로펜 혼합물과 HF의 플루오르화 반응이 일어나는 약 85℃로 가열된다. 연속적인 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물 및 HF(화학량론적 양을 초과하는 양) 공급물은 가열기 HX-1로 동시에 공급되고, 그 후에 액상 반응기 R-1으로 공급된다. 임의로 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물은 가열기 HX-1을 통하지 않고 반응기 R-1으로 바로 공급된다. 60 psig 내지 160 psig(바람직하게는 80 psig 내지 140 psig)의 작동 압력은 촉매 스트리퍼 컬럼 CS-1에서 배출되는 흐름 상의 제어 밸브로 유지되고, 반응 온도는 85℃ 내지 120℃ 범위로 유지되며, 이는 반응기 자켓으로의 스트림 흐름에 의해 주로 공급된다. 촉매 스트리퍼 컬럼 CS-1은 반응기, R-1에 연결되고, 동반된 촉매, 일부의 HF, 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 일부 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜이 넉다운되어 추가 반응을 위해 반응기로 다시 돌아가도록 하는 목적으로 제공된다.

[0090] 그 후에, 주로 1233zd(E), 1233zd(Z), HF 및 HCl(부분적으로 플루오르화된 중간물 및 부산물, 과플루오르화된 부산물 및 1233zd 이합체를 포함하는 일부 미량성분)을 포함하는 촉매 스트리퍼 CS-1의 상부에서 배출되는 스트림은 HCl 컬럼 D-1에 도입된다. 주로 HCl 부산물을 포함하는 스트림은 HCl 컬럼의 상부에서 배출되고, HCl 회수 시스템으로 공급된다. 회수된 HCl 부산물은 이윤 추구를 위해 판매될 수 있다. 그 후에, 주로 1233zd(E), 1233zd(Z) 및 HF를 포함하는 HCl 컬럼 하부 스트림은 HF 회수 시스템으로 공급된다. HF 회수 시스템은 1233zd/HF 스트림으로 시작되며, 이는 열교환기 HX-2로 공급되며, 여기서 < 0℃로 예비-냉각되고, 그 후에 상분리 용기 PS-1으로 유입된다. 여기서 스트림 온도는 유지되거나, -40℃ 내지 -5℃로 추가 냉각된다. 상기 HF

가 풍부한 상부층(1233zd는 < 10%)은 액상 반응기 R-1으로 다시 재순환된다. 주로 1233zd(E)(HF < 4%)를 포함하는 유기물이 풍부한 상부 층은 증발기 HX-3으로 그리고 그 후에, 폴리싱 시스템 A-1로 보내지고, 여기서 기체 스트림은 흔적량의 HF를 제거하기 위해 물 또는 가성 용액(caustic solution)과 접촉하고 그 후에 건조제로 건조된다. 흡수기 A-1에서 배출되는 산이 없는 조질 생성물은 두 정제 컬럼의 첫 번째인, D-2로 보내진다. 컬럼 D-2의 상부에서 배출되는 스트림은 1233zd(E)의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는 반응 부산물로 주로 구성된다. 주로 1233zd(E) 및 1233zd(Z) 및 중량체 부산물로 구성되는 라이트 컬럼 D-2의 하부에서 배출된 스트림은 생성물 회수 증류 컬럼 D-3로 공급된다. 생성물 등급의 1233zd(E)는 상기 컬럼의 상부로부터 배출되어 생성물이 저장된다. 1233zd(Z) 및 그 후에 1233zd(E)의 비등점보다 높은 비등점을 갖는 반응 부산물로 주로 구성되는 생성물 컬럼 하부는 증발기 HX-4 그리고 그 후에 이성질체화 반응기 R-2로 공급되며, 여기서 부산물 1233zd(Z)는 원하는 생성물로 전환된다. 그 후에, R-2를 떠난 스트림은 정제를 위해 라이트 증류 컬럼 D-2로 재순환된다. 임의로, R-2로 유입되는 스트림 중의 어떠한 부산물이 불안정하면, 이들은 분해되어 소량의 HF 또는 HCl을 형성할 수 있다. 이러한 경우에, R-2에서 배출되는 스트림은 재순환되어, 산을 제거하기 위해 폴리싱 시스템 A-1로 유입되는 스트림과 합하여질 수 있다. 임의로, 생성물 회수 증류 컬럼, D-3의 하부에서 배출되는 스트림은 액상 반응기 R-1으로 다시 재순환될 수 있다. 이러한 임의 사항 중 어떠한 것에서, 생성물 회수 증류 컬럼, D-3의 하부로부터 중량체 퍼지 스트림은 정제 시스템에서 고비점 불순물의 빌드업을 방지하기 위해 요구될 것이다. 중량체 퍼지 스트림은 후속 사용 혹은 폐기물 처분을 위해 수집된다.

[0092] 도 4은 반응기 후에, 상 분리 HF 회수 시스템 및 임의의 재순환 컬럼을 갖는 액상 반응 통합 공정에 의한 1233zd(E)의 합성을 나타낸다. 액상 반응기 R-1에는 먼저 일정량의 무수 플루오르화 수소가 장입되며, 이는 금속 염화물 촉매, 플루오르화 촉매를 완전히 플루오르화하기 위해 필요한 양의 화학량론적 초과량으로, 예를 들어, $TiCl_4$를 사용하는 경우에, HF 대 촉매가 > 4:1의 몰비가 되도록 첨가된다. 그 후에 상기 촉매를 제조하기 위해 $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $FeCl_3$ 또는 $AlCl_3$를 포함하는 그룹으로부터의 플루오르화 촉매가 단독으로 혹은 함께 첨가된다. $TiCl_4$가 가장 바람직하다. 촉매 제조는 반응기가 0℃ 내지 120℃인 동안에 행하여 진다. HCl은 촉매 제조 도중에 발생되고, 촉매 스트피러 컬럼 CS-1의 상부로 배출되어 반응기의 압력을 반응기의 의도된 작동 압력 또는 그보다 낮게 제어할 수 있다. 바람직하게 반응기는 하스텔로이-C(Hastelloy-C), 인코넬(Inconel), 모넬(Monel), 인콜로이(Incolloy) 또는 플루오르 중합체-라이닝 스틸 용기(fluoropolymer-lined steel vessel)와 같은 HF 및 촉매의 부식 작용에 대한 저항성이 있는 재료로 제조된다. 이러한 액상 플루오르화 반응기는 당해 업계에 잘 알려져 있다. 그 후에 부가적인 HF 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물이 양호한 교반이 될 때까지 첨가된다.

[0094] 그 후에 반응 혼합물은 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로 프로펜 혼합물과 HF의 플루오르화 반응이 일어나는 약 85℃로 가열된다. 연속적인 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물 및 HF(화학량론적 양을 초과하는 양) 공급물은 가열기 HX-1로 동시에 공급되고, 그 후에 액상 반응기 R-1으로 공급된다. 임의로 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 또는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜 혼합물은 가열기 HX-1을 통하지 않고 반응기 R-1으로 바로 공급된다. 60 psig 내지 160 psig(바람직하게는 80 psig 내지 140 psig)의 작동 압력은 촉매 스트리퍼 컬럼 CS-1에서 배출되는 흐름 상의 제어 밸브로 유지되고, 반응 온도는 85℃ 내지 120℃ 범위로 유지되며, 이는 반응기 자켓으로의 스트림 흐름에 의해 주로 공급된다. 촉매 스트리퍼 컬럼 CS-1은 반응기, R-1에 연결되고, 동반된 촉매, 일부의 HF, 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 일부 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜이 넉다운되어 추가 반응을 위해 반응기로 다시 돌아가도록 하는 목적으로 제공된다.

[0096] 그 후에, 주로 1233zd(E), 1233zd(Z), HF 및 HCl(부분적으로 플루오르화된 중간물 및 부산물, 과플루오르화된 부산물 및 1233zd 이합체를 포함하는 일부 미량성분)을 포함하는 촉매 스트리퍼 CS-1의 상부에서 배출되는 스트림은 재순환 컬럼 D-1에 도입되고, 여기서 D-1에서 주로 미반응 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 및/또는 1,1,3,3-

테트라클로로프로펜 및/또는 1,3,3,3-테트라클로로프로펜, 부분적으로 플루오르화된 중간물, 1233zd 이합체 및 대부분의 HF를 포함하는 스트림이 재순환 컬럼의 하부에서 배출되고, 증발기 HZ-1을 거쳐 액상 반응기 R-1로 다시 재순환된다. 주로 1233zd(E), 1233zd(Z), HF 및 HCl을 포함하는 스트림은 재순환 컬럼의 상부에서 배출되고, HCl 컬럼 D-2로 유입된다. 주로 HCl 부산물을 포함하는 스트림은 HCl 컬럼의 상부에서 배출되고, HCl 회수 시스템으로 공급된다. 회수된 HCl 부산물은 이윤 추구를 위해 판매될 수 있다. 그 후에, 주로 1233zd(E), 1233zd(Z) 및 HF를 포함하는 HCl 컬럼 하부 스트림은 HF 회수 시스템으로 공급된다. HF 회수 시스템은 1233zd/HF 스트림으로 시작되며, 이는 열교환기 HX-2로 공급되며, 여기서 < 0℃로 예비-냉각되고, 그 후에 상 분리 용기 PS-1으로 유입된다. 여기서 스트림 온도는 유지되거나, -40℃ 내지 0℃로 추가 냉각된다. 상기 HF가 풍부한 상부층(1233zd는 < 10%)은 액상 반응기 R-1으로 다시 재순환된다. 주로 1233zd(E)(HF < 4%)를 포함하는 유기물이 풍부한 상부 층은 증발기 HX-3으로 그리고 그 후에, 폴리싱 시스템 A-1로 보내지고, 여기서 기체 스트림은 흔적량의 HF를 제거하기 위해 물 또는 가성 용액(caustic solution)과 접촉하고 그 후에 건조제로 건조된다. 흡수기 A-1에서 배출되는 산이 없는 조질 생성물은 두 정제 컬럼의 첫 번째인, D-3로 보내진다. 컬럼 D-3의 상부에서 배출되는 스트림은 1233zd(E)의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는 반응 부산물로 주로 구성된다. 주로 1233zd(E) 및 1233zd(Z) 및 중량체 부산물로 구성되는 라이트 컬럼 D-3의 하부에서 배출된 스트림은 생성물 회수 증류 컬럼 D-4로 공급된다. 생성물 등급의 1233zd(E)는 상기 컬럼의 상부로부터 배출되어 생성물이 저장된다. 1233zd(Z) 및 그 후에 1233zd(E)의 비등점보다 높은 비등점을 갖는 반응 부산물로 주로 구성되는 생성물 컬럼 하부는 증발기 HX-4 그리고 그 후에 이성질체화 반응기 R-2로 공급되며, 여기서 부산물 1233zd(Z)는 원하는 생성물로 전환된다. 그 후에, R-2를 떠난 스트림은 정제를 위해 라이트 증류 컬럼 D-3로 재순환된다. 임의로, R-2로 유입되는 스트림 중의 어떠한 부산물이 불안정하면, 이들은 분해되어 소량의 HF 또는 HCl을 형성할 수 있다. 이러한 경우에, R-2에서 배출되는 스트림은 재순환되어, 산을 제거하기 위해 폴리싱 시스템 A-1로 유입되는 스트림과 합하여질 수 있다. 임의로, 생성물 회수 증류 컬럼, D-4의 하부에서 배출되는 스트림은 액상 반응기 R-1으로 다시 재순환될 수 있다. 이러한 임의 사항 중 어떠한 것에서, 생성물 회수 증류 컬럼, D-4의 하부로부터 중량체 퍼지 스트림은 정제 시스템에서 고비점 불순물의 빌드업을 방지하기 위해 요구될 것이다. 중량체 퍼지 스트림은 후속 사용 혹은 폐기물 처분을 위해 수집된다.

[0098] 기상 반응

[0099] 기상 반응 공정용 반응 화학은 기상 반응기에서 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(HCC-240fa)과 무수 HF의 단일 단계 반응으로 HCFO-1233zd(1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜) 및 HCl의 혼합물을 생성하는 것을 포함한다. 바람직하게, 배타적인 것은 아니지만, 반응은 HCFO-1233zd의 (E) 대 (Z) 이성질체의 상대적인 비율을 증가시는 조건(예, 온도, 압력, 체류시간 등)하에서 유지된다. 또한, 즉각적인 반응은 HCF-244fa 및/또는 HCF-245fa[이들 중 하나가 (후술하는 바와 같이) HFO-1234ze의 형성을 진행함]를 생성하는, 최종 HCFO-1233zd(E)와 HF의 바람직하지 않은 반응을 최소화한다.

[0101] 따라서, 일 실시형태에서, 본 발명의 바람직한 반응은 다음과 같이 나타내어진다.

[0102] $$\underset{\text{(HCC-240fa)}}{CCl_3CH_2CHCl_2} + 3HF \rightarrow \underset{\text{(HCFO-1233zd(E))}}{CF_3CH{=}CHCl} + 4\,HCl$$

[0103] 제2 실시형태에서, 본 발명의 바람직하지 않은 반응은 다음과 같이 나타내어진다.

a) $CCl_3CH_2CHCl_2$ + 3HF → $CF_3CH=CHCl$ + 4 HCl
(HCC-240fa) (HCFO-1233zd(Z))

b) $CCl_3CH_2CHCl_2$ + 4HF → CF_3CH_2CHFCl + 4 HCl
(HCC-240fa) (HCFC-244fa)

CF_3CH_2CHFCl → $CF_3CH=CHF$ + HCl
(HCFC-244fa) (HFO-1234ze)

c) $CCl_3CH_2CHCl_2$ + 5HF → $CF_3CH_2CHF_2$ + 5 HCl
(HCC-240fa) (HFC-245fa)

$CF_3CH_2CHF_2$ → $CF_3CH=CHF$ + HF
(HFC-245fa) (HFO-1234ze)

[0104]

[0106] 특정한 실시형태에서, 제조 공정은 5개의 주요 단위 작업을 포함한다: (1) HF를 사용하는 연속 모드 플루오르화 반응, (2) 적어도 부산물 HCl의 분리 및 정제, (3) (1)로 다시 되돌아가는 과량의 HF의 분리, (4) (1)로 다시 되돌아가는 고-비점 물질(high-bolier)의 임의의 재순환에 의한 최종 생성물, HCFO-1233zd(E)의 제조/정제 및 (5) 1233zd(E)로의 부산물 HCFO-1233zd(Z)의 이성질체화. 이 단계들은 공정 수율을 최대화한다. 이들 작업의 상대적인 위치는 도 5-8에 도시되고, 상세하게 후술한다.

[0108] 단위 작업 1: 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판의 촉매 플루오르화

[0110] 본원에 기재된 플루오르화 반응은 원하는 반응 생성물 즉, HCFO-1233zd(E)를 얻기 위해 충분한 강도(strength)의 기상 촉매 및 반응 조건을 사용한다.

[0112] 플루오르화 촉매는 당해 업계에 잘 알려져 있는 어떠한 기상 플루오르화 촉매를 포함할 수 있다. 적합한 촉매는 이것으로 한정되는 것은 아니지만, 크롬, 알루미늄, 코발트, 망간, 니켈 및 철 산화물, 수산화물, 할로겐화물, 옥시할로겐화물, 무기 염류 및 이들의 혼합물을 포함하며 이들은 지지(support)되거나 벌크(bulk)일 수 있다. 또한, 기상 플루오르화 촉매는 이것으로 한정되는 것은 아니지만, Cr_2O_3, Cr_2O_3/Al_2O_3, Cr_2O_3/AlF_3, Cr_2O_3/탄소, $CoCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $NiCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $CoCl_2/AlF_3$, $NiCl_2/AlF_3$ 및 이들의 혼합물과 같은 알려진 촉매의 조합을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 부가적인 플루오르화 촉매는 이것으로 한정되는 것은 아니지만 $FeCl_4/C$, $SnCl_4/C$, $TaCl_5/C$, $SbCl_3/C$, $AlCl_3/C$ 및 AlF_3/C를 포함한다. 기재된 금속 할로겐화물에 대한 지지체는 또한 알루미나 또는 플루오르화 알루미나일 수 있다. 기재되지 않은 다른 촉매뿐만 아니라, 상기한 어떠한 촉매는 무수 HF에 의해 부분적으로 또는 완전히 플르오르화될 수 있다.

[0114] 특정한 실시형태에서, 플루오르화 촉매는 결정성 크롬 산화물 또는 무수 크롬산화물과 같은 크롬(Ⅲ)산화물을 포함할 수 있다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 무수 크롬 산화물(Cr_2O_3)이 가장 바람직한 기상 촉매이다. 이는 다양한 입자 크기로 상업적으로 이용가능한 물질이고, 이들의 효과는 향상시키기 위해 선택될 수 있다. 특정한 실시형태에서, 이들은 적어도 98%의 순도를 갖는 것이 제공된다. 플루오르화 촉매는 반응이 진행되도록 하는 어떠한 충분한 양으로 제공되지만, 또한 과량으로 존재할 수 있다.

[0116] 상기 반응은 당해 업계에 알려져 있는 기상 반응기에서 행하여질 수 있다. 바람직하게는, 배타적인 것은 아니지만, 반응기는 하스텔로이-C(Hastelloy-C), 인코넬(Inconel), 모넬(Monel), 인칼로이(Incalloy) 또는 플루오르중합체-라이닝 스틸 용기(fluoropolymer-lined steel vessel)와 같은 HF 및 촉매의 부식 작용에 저항성이 있

는 재료로 제조된다. 이러한 기상 플루오르화 반응기는 당해 업계에 잘 알려져 있다.

[0118] 반응의 적절한 온도 및 압력 제어는 최적 전환에 바람직하다. 특정한 비-제한적인 실시형태에서, 반응 온도는 약 200℃ 내지 약 450℃ 이어야 하고, 반응 압력은 약 0 psig 내지 약 160 psig 압력 이어야 한다. 추가 실시형태에서, 반응 온도는 약 250℃ 내지 약 400℃ 이어야 하고, 반응 압력은 약 0 psig 내지 약 140 psig 이어야 한다. 또 다른 추가 실시형태에서, 반응 온도는 약 275℃ 내지 약 375℃ 이어야 하고, 반응 압력은 약 2 psig 내지 약 130 psig 이어야 한다. 이러한 작동 반응 메카니즘에서 예기치 않은 쉬프트(shift)가 일어나며 이는 HCFO-1233zd(Z)에 비하여 HCFO-1233zd(E)를 높은 비율로 생성한다.

[0120] 단위 작업 2: HCl의 제거

[0121] HCl을 함유하는 반응 생성물 스트림은 상기 반응기에서 연속적으로 배출되고, 부착된 HCl 증류 컬럼으로 흐른다. HCl 물질은 컬럼의 상부에서 배출되고, 그 후에 추가 정제될 수 있다. 고순도의 HCl은 격리되고, 다른 용도를 위해 진한 HCl로 탈이온수에서 흡수될 수 있다.

[0123] 단위 작업 3: 과량의 HF의 분리 및 재순환

[0124] HCFO-1233zd(E) 및 HF(일부 실시형태에서, 약 30 중량% 내지 약 60중량%)의 조질 생성물 혼합물을 포함하는 HCl 제거 컬럼의 하부 스트림은 상기 혼합물에서 HF를 제거하기 위해 황산 추출기 또는 상 분리기로 공급된다. HF는 황산에 용해되거나 유기 혼합물로부터 상 분리된다. 황산 흡착 시스템을 활용하는 실시형태에서, HF는 스트리핑 증류에 의해 황산/HF 혼합물에서 탈착되어 반응기로 다시 재순환될 수 있다. 상 분리기를 활용하는 실시형태에서, HF는 상 분리되거나 상기 반응기로 다시 재순환된다. 황산 추출기의 오버헤드 또는 상 분리기의 하부 층으로부터의 유기 혼합물은 이들의 다음의 단위 작업(최종 생성물의 정제)으로 공급되기 전에, 흔적량의 HF를 제거하기 위해 처리(예, 스크러빙 또는 흡착)될 수 있다.

[0126] 단위 작업 4: 최종 생성물의 정제

[0127] 최종 생성물의 정제는 하나 이상의 증류 컬럼의 사용을 포함할 수 있다. 특정한 실시형태에서, 정제는 2개 이상의 연속으로 작업 증류 컬럼을 포함한다. 제1 컬럼은 HFO-1234ze와 같은 혼합물보다 경량체인 성분을 제거하기 위해 사용된다. 제2 컬럼은 보다 중량체인 성분, 예를 들어, HCFO-1233zd(Z)을 제거하고, 최종 생성물 HCFO-1233zd(E)를 정제하기 위해 사용될 수 있다. 바람직하다면, 이러한 보다 중량체인 성분은 이성질체화 반응기로 공급되고, 추가 사용을 위해 수집되거나, 혹은 임의로 반응기로 다시 재순환될 수 있다. 특정한 실시형태에서, 상기 스트림으로부터의 중량체 부산물 퍼지를 갖는 것이 바람직하다.

[0129] 단위 작업 5: HCFO-1233zd(E)로의 부산물 HCFO-1233zs(z)의 이성질체화

[0130] 본 공정에서 HCFO-1233zd(E)의 수율을 최대화하기 위해, 반응에서 형성되고 제2 컬럼에서 배출되는 부산물 HCFO-1233zd(Z)는 이성질체화 촉매를 포함하는 반응기로 증기로서 공급된다. 그 후에, 부산물은 원하는 생성물로 전환된다. 그 후에, 이성질체화 반응기에서 배출되는 스트림은 상기 방법을 이용하여, 정제를 위해 재순환된다. 이성질체화 반응기는 상기한 플루오르화 반응기 또는 별도의 이성질체화 반응기일 수 있다.

[0132] 촉매는, 이것으로 한정되는 것은 아니지만, 본 명세서에 언급된 어떠한 기상 촉매를 포함할 수 있다. 특정한 비-제한적인 실시형태에서, 촉매는 플루오르화 크롬 산화물이다.

[0134] 특정한 바람직한 실시형태에서, 상기 단계는 가열된 표면 온도를 50℃ 내지 375℃ 초과하도록 제어하는 단계를 포함한다. 가열된 표면은 HCFO-1233zd(Z) 부산물을 포함하는 스트림과 접촉된다. 공급 스트림은 적어도 일부의 1233zd(Z)가 1233zd(E)로 전환되기에 충분한 시간 동안 가열된 표면과 접촉하여 1233zd(E)가 풍부한 생성물

스트림을 생성한다.

[0136] 일부 실시형태에서, 가열된 표면은 반응기 용기의 내부를 포함한다. 추가적으로, 혹은 그 대신, 가열된 표면은 패킹 재료의 외부 표면을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 패킹재료는 외부 반응 용기에 충진된다. 일부 실시형태에서, 반응기 용기는 공급 스트림이 장입될 수 있는 배치식(batch-wise) 반응기 용기이다. 일부 이러한 실시형태에서, 공급 스트림은 배치식 반응기에서 밀폐될 수 있고, 원하는 양의 HCFO-1233zd(Z)가 이성질체화되기에 충분한 시간이 경과된 후에, 반응기 용기를 열어서 생성물 스트림을 제거할 수 있다. 다른 실시형태에서, 반응기 용기는 연속인-타입의 반응기 용기, 예를 들어, 제1 개구와 제2 개구 그리고 제1 개구와 제2 개구의 유체 통로를 갖는 반응기 용기이다. 공급 스트림은 상기 제1 개구를 통해 반응기 용기로 공급되고, 원하는 양의 HCFO-1233zd(Z)를 이성질체화하기에 충분한 속도로 반응기 용기를 통과한다. 결과물인 생성물 스트림은 제2 개구로 배출된다. 일 실시형태에서, 반응기 용기는 제1 말단의 제1 개구 및 제2 말단의 제2 개구를 갖는 신장된 반응기 용기(예, MONEL™튜브)이다.

[0138] 일부 실시형태에서, 반응기 용기는 패킹 재료, 예를 들어 스테인리스스틸 패킹으로, 부분적으로 또는 완전치 충진(packing)될 수 있다. 일부 실시형태에서, 패킹 재료의 비교적 넓은 표면적은 (Z)의 (E) 이성질체화로의 전환 반응을 용이하게 할 수 있다. 또한, 패킹 재료를 지지하는 지지 구조체는 반응기 용기 내에 또는 반응기 용기 상에 배치될 수 있다. 예를 들어, 패킹 재료는 패킹 재료 아래, 주위 및/또는 내부에 배치된 메시(mesh) 또는 다른 구조로 지지될 수 있다. 지지구조체는 패킹 재료(예, 스테인리스스틸)와 같은 재료, 니켈 또는 어떠한 다른 적합한 재료를 포함할 수 있다.

[0140] 또한, 패킹 재료는 하나 이상의 촉매 물질을 포함할 수 있다. HCFO-1233zd의 이성질체화에 적합한 촉매의 예는 금속 산화물, 할로겐화 금속 산화물, 루이스 산 금속할로겐화물, 영가 금속뿐만 아니라 이러한 촉매의 조합이다. 적합한 촉매의 특정한 예는 AlF_3, Cr_2O_3, 플루오르화 Cr_2O_3, 산화 지르코늄 및 이의 할로겐화물 형태, 또는 알루미늄 산화물 및 이의 할로겐화물 형태이다. 또한, 촉매는 사용 전에 활성될 수 있다. 몇 가지 적합한 촉매에 대한 활성 절차의 예는 전문이 본 명세서에 참고로서 포함된 미국 공개 특허 2008-0103342호에서 찾아 볼 수 있다.

[0142] 도 5를 참고하여 황산 HF 회수를 갖는 기상 반응 통합 공정에 의한 HCFO-1233zd(E)의 합성을 나타낸다. 기상 반응기(10)에는 상기한 바와 같이, 플루오르화 촉매와 먼저 장입된다. 촉매는 지지되거나 벌크일 수 있고, 바람직하게 비제한적인 촉매이지만, 플루오르화된 크롬 산화물이다.

[0144] HCC-240fa 및 HF는 증발기(12)로 동시에 공급되고, 그 후에 기상 반응기(10)로 공급된다. 반응 온도는 약 200℃ 내지 약 450℃일 수 있고, 압력은 약 0 psig 내지 약 160 psig일 수 있다. HF 대 HCC-240fa의 몰비는 ≥ 3:1, 바람직하게는 3:1 내지 20:1, 더욱 바람직하게는 4:1 내지 12:1, 그리고 가장 바람직하게는 5:1 내지 11:1 일 수 있다.

[0146] 그 후에, 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 부산물, 과플루오르화된 부산물, HF, HCFO-1233zd(E+Z) 및 HCl을 포함하는 반응기 유출물(effluent)은 라인(16)을 통해 HCl 컬럼(14)으로 유입된다. 주로 HCl 부산물인 스트림은 HCl 컬럼(14)의 상부에서 배출되고, 라인(18)을 통해 HCl 회수 시스템으로 공급된다. 회수된 HCl 부산물은 본 명세서에 논의된 바와 같이, 다른 목적에 사용될 수 있다.

[0148] 그 후에, 주로 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 부산물, 과플루오르화된 부산물, HF 및 HCFO-1233zd(E+Z)으로 구성되는 HCl 컬럼 하부는 라인(20)을 거쳐 HF 회수 시스템으로 공급된다. HF 회수 시스템은 HCFO-1233zd/HF 스트림으로 시작되며, 이는 열 교환기(22)에서 증발되고, 그 후에 라인(26)을 거쳐 HF 흡수 컬럼(2

4)으로 공급된다. 여기서, 50% 내지 80% H_2SO_4의 액체 스트림은 기체 HCFO-1233zd/HF 스트림과 접촉하고, 대부분의 HF를 흡수한다. 컬럼(24)의 하부에서 배출되는 스트림(28)은 HF, H_2SO_4 및 H_2O를 포함하고, 열교환기(30)로 공급되며, 여기서 이는 소량의 H_2O 및 H_2SO_4와 함께 대부분의 HF를 플래시(flash) 하기에 충분한 온도로 가열된다. 상기 스트림은 HF 회수 증류 컬럼(34)으로 라인(32)을 거쳐 공급된다. 열교환기(30)에서 HF가 플래시 오프된 후의 잔류 액체는 주로 H_2SO_4 및 H_2O(0% 내지 2%의 HF와 함께)로 구성되고, 상기 액체는 라인(38)을 거쳐 열교환기(36)에서 냉각되고, 라인(40)을 거쳐 다시 HF 흡수 컬럼(24)으로 재순환된다. 주로 H_2SO_4 및 H_2O를 포함하는 HF 회수 컬럼(34) 하부 스트림은 라인(42)을 거쳐 다시 열 교환기(30)로 재순환된다.

[0150] 무수 HF는 HF 회수 컬럼(34)의 상부에서 회수되고, 라인(44) 및 증발기(12)를 거쳐 반응기(10)로 재순환된다.

[0152] 주로 HCFO-1233zd(E+Z)(흔적량 HF)를 포함하는 HF 흡수 컬럼(24)의 상부에서 배출되는 스트림은 라인(48)을 거쳐 폴리싱 시스템(46)으로 보내지고, 여기서 기체 스트림이 물 또는 가성 용액과 접촉되어 흔적량의 HF가 제거되고, 후속적으로 건조제로 건조된다. 흡수기(46)에서 배출된 산이 없는 조질 생성물은 라인(50)을 거쳐 2 개의 정제 컬럼 중 첫 번째(52)로 보내진다. 컬럼(52)의 상부에서 배출된 스트림(54)은 HCFO-1233zd(E)의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는 반응 부산물을 주로 포함한다. 주로 HCFO-1233zd(E+Z) 및 중량체 부산물로 이루어진 라이트 컬럼(52)의 하부에서 배출된 스트림(56)은 생성물 회수 증류 컬럼(58)으로 공급된다. 생성물 등급의 HCFO-1233zd(E)는 상기 컬럼의 상부에서 배출되고 라인(60)을 거쳐 생성물을 저장하기 위해 보내진다. 생성물 컬럼 하부(62)는 주로 HCFO-1233zd(Z)을 포함한다.

[0154] 그 후에, HCFO-1233zd(E)의 비등점보다 높은 비등점을 갖는 반응 부산물은 증발기(도시하지 않음)로 공급되고, 그 후에 이성질체화 반응기(도시하지 않음)로 공급되며, 여기서 부산물 HCFO-1233zd(Z)이 원하는 생성물로 전환된다. 그 후에, 이를 떠난 스트림은 정제를 위해 라이트 증류 컬럼(52)으로 재순환된다. 임의로, 유입되는 스트림에서 어떠한 부산물이 불안정하다면, 이들은 분해되어 소량의 HF 또는 HCl을 형성할 수 있다. 이러한 경우에, 배출되는 스트림은 재순환되고, 산을 제거하기 위해 폴리싱 시스템으로 유입되는 스트림과 합하여질 수 있다. 임의로, 생성물 회수 증류 컬럼(58)의 하부에서 배출되는 스트림은 HCFO-1233zd의 Z 이성질체에서 E 이성질체로 이성질체화가 일어나는, 기상 반응기(10)로 다시 재순환될 수 있다. 이를 임의의 선택 사항 중 어떠한 경우에, 생성물 회수 증류 컬럼(58)의 하부로부터 중량체 퍼지 스트림은 정제 시스템에서 고비점 불순물의 빌드업을 방지한다. 중량체 퍼지 스트림은 후속 사용 또는 폐기 처리를 위해 수집된다. 반응기(10)에서 촉매의 비활성화 후에, 촉매는 원위치(in suit)에서 300℃ 내지 400℃로 가열하고 정해진 시간 동안 촉매에 O_2 또는 Cl_2와 같은 산화제를 통과시킴으로써 재생될 수 있다.

[0156] 도 6은 반응기 후에 황산, HF 회수 및 임의의 재순환 컬럼이 구비된 기상 반응 통합 공정에 의한 HCFO-1233zd(E)의 합성을 나타낸다. 특히, 기상 반응기(100)에는 상기한 바와 같이, 플루오르화 촉매가 먼저 장입된다. 촉매는 지지되거나 벌크일 수 있으며, 바람직하게 비제한적인 촉매일지라도, 플루오르화된 크롬 산화물이다.

[0158] HCC-240fa 및 HF는 증발기(112)로 동시에 공급되고, 그 후에 라인(114)을 거쳐 기상 반응기(100)로 공급된다. 반응 온도는 약 200℃ 내지 약 450℃일 수 있고, 압력은 약 0 psig 내지 약 160 psig일 수 있다. HF 대 HCC-240fa의 몰비는 ≥ 3:1, 바람직하게는 3:1 내지 20:1, 더욱 바람직하게는 4:1 내지 12:1, 그리고 가장 바람직하게는 5:1 내지 11:1일 수 있다. 100에서 바람직한 촉매는 플루오르화된 크롬 산화물이다.

[0160] 그 후에, 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 부산물, 과플루오르화된 부산물, HF, HCFO-1233zd(E+Z) 및 HCl을 포함하는 반응기 유출물은 라인(118)을 거쳐 재순환 컬럼(116)으로 유입되며, 여기에서 주로 미반응 HCC-240fa, 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 대부분의 HF를 포함하는 스트림(120)이 재순환 컬럼(116)의 하부에서 배출

되고, 증발기(112)를 거쳐 기상 반응기(100)로 다시 재순환된다. 주로 HCFO-1233zd(E), HF 및 HCl을 포함하는 스트림은 재순환 컬럼의 상부에서 배출되고, 라인(124)을 거쳐 HCl 컬럼(122)으로 유입된다. 주로 HCl 부산물을 포함하는 스트림(126)은 HCl 컬럼(122)의 상부에서 배출되고, HCl 회수 시스템으로 공급된다. 회수된 HCl 부산물은 본 명세서에 기재된 바와 같이, 다른 목적에 사용될 수 있다. 그 후에, 주로 부분적으로 플루오르화된 부산물, 과플루오르화된 부산물, HF 및 HCFO-1233zd(E+Z)을 포함하는 HCl 컬럼 하부는 HF 회수 시스템으로 라인(128)을 거쳐 공급된다.

[0162] HF 회수 시스템은 조질의 HCFO-1233zd/HF 스트림으로 시작되며, 이는 열 교환기(130)에서 증발되고, HF 흡수 컬럼(132)으로 공급된다. 여기서, 50% 내지 80% H_2SO_4의 액체 스트림은 기체 HCFO-1233zd/HF 스트림과 접촉하고, 대부분의 HF를 흡수한다. 컬럼(132)의 하부에서 나온 스트림은 HF/H_2SO_4/H_2O를 포함하고, 라인(138)을 거쳐 열 교환기(136)로 공급되고, 여기서 이는 대부분의 HF가 소량의 H_2O 및 H_2SO_4와 함께 플래시 오프되기에 충분한 온도로 가열된다. 상기 스트림은 HF 회수 증류 컬럼(140)으로 공급된다. 열교환기(30)에서 HF가 플래시 오프된 후의 잔류 액체는 주로 H_2SO_4 및 H_2O(0% 내지 2%의 HF와 함께)로 구성되고, 상기 액체는 라인(38)을 거쳐 열교환기(36)에서 냉각되고, 라인(40)을 거쳐 다시 HF 흡수 컬럼(24)으로 재순환된다.

[0164] 주로 H_2SO_4 및 H_2O를 포함하는 HF 회수 컬럼(140) 하부 스트림은 다시 열 교환기(136)로 라인(148)을 거쳐 재순환된다. 무수 HF는 HF 회수 컬럼(140)의 상부 부분으로 회수되고, 다시 라인(150) 및 열 교환기(112)를 거쳐 반응기(100)로 재순환된다. 주로 HCFO-1233zd(E+Z)(흔적량의 HF)를 포함하는 HF 흡수 컬럼(132)의 상부에서 배출된 스트림은 라인(154)를 통해 폴리싱 시스템(152)으로 보내지며, 여기서 기체 스트림이 물 또는 가성 용액과 접촉되어 흔적량의 HF가 제거되고, 후속적으로 건조제로 건조된다. 흡수기(absorber)(152)에서 배출된 산이 없는 조질 생성물은 라인(158)을 거쳐 2개의 정제 컬럼 중의 첫 번째 정제 컬럼(156)(그 후에 162)으로 보내진다. 컬럼(156)의 상부에서 배출된 스트림(166)은 HCFO-1233zd(E)의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는 반응 부산물을 주로 포함한다. 라이트 컬럼(156)의 하부 부분으로 배출되는 스트림은 주로 HCFO-1233zd(E+Z) 및 중량체 부산물을 포함하며, 이는 생성물 회수 증류 컬럼(162)으로 라인(160)을 거쳐 공급된다. 생성물 등급 HCFO-1233zd(E)는 라인(164)을 거쳐 컬럼(162)의 상부 부분으로부터 배출되어 생성물이 저장된다. 생성물 컬럼 하부(168)는 주로 HCFO-1233zd(Z) 및 HCFO-1233zd(E)의 비등점보다 높은 비등점을 갖는 반응 부산물을 포함하며, 이는 증발기(도시하지 않음)로 공급되고, 그 후에 이성질체화 반응기(도시하지 않음)로 공급되며, 여기서 부산물 HCFO-1233zd(Z)이 원하는 생성물로 전환된다. 그 후에, 이를 떠난 스트림은 정제를 위해 라이트 증류 컬럼으로 재순환된다. 임의로, 유입되는 스트림 중의 어떠한 부산물이 불안정하면, 이들은 분해되어 소량의 HF 또는 HCl을 형성할 수 있다. 이러한 경우에, 배출되는 스트림은 재순환되고, 폴리싱 시스템으로 유입되는 스트림과 합하여져 산이 제거될 수 있다. 임의로, 생성물 회수 증류 컬럼의 하부 부분으로 배출된 스트림은 기상 반응기로 다시 재순환될 수 있으며, 여기서 HCFO-1233zd의 Z 이성질체로부터 E 이성질체로의 이성질체화가 일어난다. 이를 임의의 선택 사항 중 어떠한 경우에, 생성물 회수 증류 컬럼의 하부로부터 중량체 퍼지 스트림은 정제 시스템에서 고비점 불순물의 빌드업을 방지한다. 중량체 퍼지 스트림은 후속 사용 또는 폐기 처리를 위해 수집된다. 반응기(100)에서 촉매의 비활성화 후에, 촉매는 원위치에서 약 300℃ 내지 약 400℃로 가열하고, 촉매 상에 정해진 기간의 시간 동안 O_2 또는 Cl_2와 같은 산화제를 통과시킴으로써 재생될 수 있다.

[0166] 도 7은 상 분리 HF 회수 시스템을 갖는 기상 반응 통합 공정에 의한 HCFO-1233zd(E)의 합성을 나타낸다. 여기서, 기상 반응기(210)에는 상기한 바와 같이, 플루오르화 촉매가 먼저 장입된다. 촉매는 지지되거나 벌크일 수 있으며, 바람직하게 비제한적인 촉매일지라도, 플루오르화된 크롬 산화물이다.

[0168] HCC-240fa 및 HF는 증발기(200)로 동시에 공급되고, 그 후에 라인(212)을 거쳐 기상 반응기(210)로 공급된다. 반응 온도는 약 200℃ 내지 약 450℃일 수 있고, 압력은 약 0 psig 내지 약 160 psig일 수 있다. HF 대 HCC-240fa의 몰비는 ≥3:1, 바람직하게는 3:1 내지 20:1, 더욱 바람직하게는 4:1 내지 12:1, 그리고 가장 바람직하게는 5:1 내지 11:1일 수 있다. 반응기(210)에서 바람직한 촉매는 플루오르화된 크롬 산화물이다. 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 부산물, 과플루오르화된 부산물, HF, HCFO-1233zd(E+Z) 및 HCl을 포함하는 반응기 유출

물은 라인(216)을 거쳐 HCl 컬럼(214)으로 유입된다. 주로 HCl 부산물을 포함하는 스트림(218)은 HCl 컬럼(214)의 상부 부분에서 배출되고, 라인(218)을 거쳐 HCl 회수 시스템(도시하지 않음)으로 공급된다. 회수된 HCl 부산물은 본 명세서에 기재된 바와 같이, 다른 목적에 사용될 수 있다.

[0170] 그 후에, 주로 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 부산물, 과플루오르화된 부산물, HF 및 HCFO-1233zd(E+Z)으로 구성되는 HCl 컬럼 하부는 HF 회수 시스템으로 라인(220)을 거쳐 공급된다. HF 회수 시스템은 HCFO-1233zd/HF 스트림으로 시작되며, 이는 열 교환기(221)로 공급되며, 여기서 ≤ 0℃의 온도로 예비 냉각되고, 그 후에 라인(224)을 거쳐 상 분리 용기(222)로 유입된다. 스트림 온도는 유지되거나 약 -40℃ 내지 약 0℃로 추가적으로 냉각된다. HF가 풍부한 상부 층(1233zd< 10%)은 라인(226)을 거쳐 다시 기상 반응기(210)로 재순환된다. 주로 HCFO-1233zd(HF＜4%)를 포함하는 유기물이 풍부한 하부 층은 라인(228)을 거쳐 증발기(230) 및 폴리싱 시스템(232)을 향해 보내지고, 여기서 기체 스트림이 물 또는 가성 용액과 접촉하여 흔적량의 HF가 제거되고 후속적으로 건조제로 건조된다. 흡수기에서 배출된 산이 없는 조질 생성물은 두 정제 컬럼 중 첫 번째 정제 컬럼(236)으로 라인(234)을 거쳐 보내진다. 컬럼(236)의 상부에서 배출되는 스트림(238)은 HCFO-1233zd(E)의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는 반응 부산물을 주로 포함한다. 주로 HCFO-1233zd(E+Z) 및 중량체 부산물을 포함하는 라이트 컬럼(236)을 포함하는 라이트 컬럼(236)의 하부에서 배출되는 스트림(240)은 생성물 회수 증류 컬럼(242)으로 공급된다. 생성물 등급 HCFO-1233zd(E)는 컬럼(242)의 상부에서 배출되고 라인(244)에 의해 생성물이 저장되도록 배출된다. 생성물 컬럼 하부(246)는 주로 HCFO-1233zd(Z) 및 HCFO-1233zd(E)의 비등점보다 높은 비등점을 갖는 반응 부산물을 포함하며, 그 후에 이는 증발기로 공급되고, 그 후에 부산물 HCFO-1233zd(Z)가 원하는 생성물로 전환되는 이성질체화 반응기로 공급된다. 그 후에, 이를 떠난 스트림은 정제를 위해 라이트 증류 컬럼으로 재순환된다. 임의로, 유입되는 스트림 중의 어떠한 부산물이 불안정하다면, 이들은 분해되어, 소량의 HF 또는 HCl을 형성할 수 있다. 이러한 경우에, 배출되는 스트림은 재순환될 수 있고, 산을 제거하기 위해 폴리싱 시스템으로 유입되는 스트림과 합하여질 수 있다. 임의로, 생성물 회수 증류 컬럼(242)의 하부에서 배출되는 스트림은 HCFO-1233zd의 Z 이성질체에서 E 이성질체로의 이성질체화가 일어나는, 기상 반응기로 다시 재순환될 수 있다. 이를 임의 사항 중 어떠한 경우에, 생성물 회수 증류 컬럼의 하부로부터의 중량체 퍼지 스트림은 정제 시스템에서 고비점 불순물의 빌드업을 방지한다. 중량체 퍼지 스트림은 후속 사용 혹은 폐기 처분을 위해 수집된다. 반응기(210)에서 촉매의 비활성화 후에, 촉매는 원위치에서 약 300℃ 내지 약 400℃로 가열하고, 정해진 기간의 시간 동안 O_2 또는 Cl_2와 같은 산화제를 통과시킴으로써 재생될 수 있다.

[0172] 도 8은 반응기 후에 상 분리 HF 회수 시스템 및 임의의 재순환 컬럼을 갖는 기상 반응 통합 공정에 의한 HCFO-1233zd(E)의 합성을 나타낸다. 특히, 기상 반응기(300)에는 상기한 바와 같이, 플루오르화 촉매가 먼저 장입된다. 촉매는 지지되거나 벌크일 수 있고, 바람직하게는 비제한 촉매일지라도, 플루오르화된 크롬 산화물이다.

[0174] HCC-240fa 및 HF는 증발기(310)로 동시에 공급되고, 그 후에 라인(312)을 거쳐 기상 반응기(300)로 공급된다. 반응 온도는 약 200℃ 내지 약 450℃일 수 있고, 압력은 약 0 psig 내지 약 160 psig일 수 있다. HF 대 HCC-240fa의 몰비는 ≥3:1, 바람직하게는 3:1 내지 20:1, 더욱 바람직하게는 4:1 내지 12:1, 그리고 가장 바람직하게는 5:1 내지 11:1일 수 있다. 반응기(300)에서 바람직한 촉매는 플루오르화된 크롬 산화물이다. 그 후에, 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 부산물, 과플루오르화된 부산물, HF, HCFO-1233zd(E+Z) 및 HCl을 포함하는 반응기 유출물은 라인(316)을 거쳐 재순환 컬럼(314)으로 유입되며, 여기서 주로 미반응 HCC-240fa, 부분적으로 플루오르화된 중간물 및 대부분의 HF를 포함하는 스트림이 재순환 컬럼(314)의 하부에서 배출되고 라인(318) 및 증발기(310)를 통해 기상 반응기(300)로 다시 재순환된다. 주로 HCFO-1233zd(E), HF 및 HCl을 포함하는 스트림은 라인(320)을 거쳐 재순환 컬럼(314)의 상부 부분에서 배출되고, HCl 컬럼(322)으로 유입된다. 주로 HCl 부산물을 포함하는 스트림(324)은 HCl 컬럼(322)의 상부에서 배출되고, HCl 회수 시스템(도시하지 않음)으로 공급된다. 회수된 HCl 부산물은 본 명세서에 기재된 바와 같이, 다른 목적에 사용될 수 있다. 그 후에, 주로 부분적으로 플루오르화된 부산물, 과플루오르화된 부산물, HF 및 HCFO-1233zd(E+Z)을 포함하는 HCl 컬럼 하부는 HF 회수 시스템으로 라인(326)을 통해 공급된다.

[0176] HF 회수 시스템은 HCFO-1233zd/HF 스트림으로 시작되며, 이는 열 교환기(328)로 공급되며, 여기서 ≤ 0℃ 온도

로 예비-냉각되고 그 후에 라인(332)을 거쳐 상 분리 용기(330)로 유입된다. 스트림 온도는 유지되거나 약 -40℃ 내지 약 0℃로 추가 냉각된다. HF가 풍부한 상부 층(1233zd < 10%)은 라인(334)을 거쳐 기상 반응기(300)로 재순환될 수 있다. 주로 HCFO-1233zd(HF < 4%)를 포함하는 유기물이 풍부한 하부 층은 라인(336)을 거쳐 증발기(338)로 그리고 그 후에 폴리싱 시스템(340)으로 보내지며, 여기서 기체 스트림이 흔적량의 HF를 제거하기 위해 물 또는 가성 용액과 접촉되며, 후속적으로 건조제로 건조된다.

[0178] 흡수기(340)에서 배출되는 산이 없는 조질 생성물은 라인(344)을 거쳐 두 정제 컬럼 중의 첫 번째 컬럼(342)으로 보내진다. 컬럼(342)의 상부에서 배출되는 스트림(346)은 HCFO-1233zd(E)의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는 반응 부산물을 주로 포함한다. 주로 HCFO-1233zd(E+Z) 및 중량체 부산물을 포함하는 라이트 컬럼(342)의 하부에서 배출되는 스트림(348)은 생성물 회수 증류 컬럼(350)에 공급된다. 생성물 등급 HCFO-1233zd(E)는 컬럼 상부로부터 라인(352)을 거쳐 생성물이 저장되도록 배출된다. 생성물 컬럼 하부(354)는 주로 HCFO-1233zd(Z) 및 HCFO-1233zd(E)의 비등점보다 높은 비등점을 갖는 반응 부산물을 포함하며, 이는 증발기(도시하지 않음)로 공급되고, 그 후에 이성질체화 반응기(도시하지 않음)로 공급되며, 여기서 부산물 HCFO-1233zd(Z)이 원하는 생성물로 전환된다. 그 후에, 이를 떠난 스트림은 정제를 위해 라이트 증류 컬럼으로 재순환된다. 임의로, 유입되는 스트림 중의 어떠한 부산물이 불안정하다면, 이들은 분해되어, 소량의 HF 또는 HCl을 형성할 수 있다. 이러한 경우에, 배출된 스트림은 재순환될 수 있고, 산을 제거하기 위해 폴리싱 시스템으로 유입되는 스트림과 합하여질 수 있다. 임의로, 생성물 회수 증류 컬럼의 하부에서 배출되는 스트림은 기상 반응기로 다시 재순환될 수 있으며, 여기서 HCFO-1233zd의 Z 이성질체가 E 이성질체로의 이성질체화가 일어난다. 이를 임의의 선택 사항 중 어떠한 경우에, 생성물 회수 증류 컬럼의 하부로부터 중량체 퍼지 스트림은 정제 시스템에서 고비점 불순물의 빌드업을 방지한다. 중량체 퍼지 스트림은 후속 사용 혹은 폐기 처분을 위해 수집된다. 반응기(300)에서 촉매의 비활성화 후에, 촉매는 원위치에서 약 300℃ 내지 약 400℃로 가열하고, 그 위에 정해진 기간의 시간 동안 O_2 또는 Cl_2와 같은 산화제를 통과시킴으로써 재생될 수 있다.

[0180] 본 발명의 특정한 실시형태는 다음의 실시형태에서 설명될 것이다. 하기 실시형태는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 개시사항을 어떠한 방식으로 한정하는 것은 아니다.

[0182] **실시예**

[0183] 실시예 1

[0184] 본 실시예(Run #3라함)는 HF가 티타늄 테트라클로라이드 촉매 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(HCC-240fa)의 장입물에 연속적으로 공급되는, 세미-배치, 액상, 반응을 나타낸다.

[0186] 하스텔로이 C로 제조된 깨끗하고, 빈 10-갤론 자켓의, 교반 반응기가 준비되었다. 상기 반응기는 패킹 재료(스트리퍼)을 함유하는 2" 수직의, PTFE-라인 파이프(PTFE-lined pipe)에 연결되었으며, 이는 오버헤드 열 교환기에 차례로 연결된다. 열 교환기에는 쉘 측면(shell side)에 -40℃ 브라인 순환(brine circulation)이 공급되었다. 상기 스트리퍼(stripper)에서 배출된 증기는 스크러버(scrubber)를 통해 공정처리되며, 스크러버에는 온도 제어된 묽은 포타슘 히드록사이드 수용액이 순환되었다. 상기 스트리퍼에서 배출된 증기는 칭량되고, 냉각된(-40℃) 실린더(생성물 수집 실린더라 함)에 수집되고 그 후에, 드라이 아이스 베스(dry ice bath)에서 연속하여 냉각되는 작은 실린더에 수집되었다.

[0188] Run #3에서, 무수 HF 14 lbs.가 촉매 플루오르화를 확실시하기 위해 공급되었다. 다음에, $TiCl_4$ 1.5 lbs.이 촉매로서 첨가되었다. HCl은 반응기에서의 압력 증가로 관찰되는 바와 같이, 즉시 발생되었다. 이 시스템에서 대부분의 HCl을 배출하여 압력이 감소된 후에, HCC-240fa 50 lbs.가 첨가되었다. 반응기를 가열하였다. 약 85℃에서 HCl이 발생되기 시작하였으며, 이는 플루오르화 반응이 시작되었음을 나타내는 것이다. 시스템 압력을 약 120 psig로 제어하였다. 그 후에, 부가적인 HF를 연속적으로 공급하였고, 생성물은 HCC-240fa가 소모될 때까지 생성물 수집 실린더에서 수집되었다.

[0190] 작동 중에 수집된 조질 물질의 GC 분석은 다음과 같다.

표 1

[0191]

표 1	
중량%	화합물
86.4%	1233zd(E)
5.5%	G-244fa
3.1%	1234ze(E)
1.5%	1233zd(Z)
1.1%	1234ze(Z)
1.1%	이합체
0.2%	트리플루오르프로핀

[0192] 실시예 2

[0193] 실시예 1에서의 Run #3후에, 반응기를 비우고, 촉매를 새로 장입하고, Run#4는 Run #3와 유사한 방식으로 수행되었다.

[0195] Run #4에 대한 촉매 장입물은 $TiCl_4$ 753 그램이었다. 상기 가동 작업 계획은 Run #3과 같이 연속적으로 행하였으며, 촉매를 첨가하기 전에 HF 14.3 lbs의 초기 배치 장입물이 첨가되었다. 그 후, 촉매의 플루오르화에 의한 HCl의 완료 후에 HCC-240fa(51.9 lbs)이 촉매의 상부에 첨가되었다. 반응 온도에 도달한 후에, 연속적인 HF 공급이 시작되고, 생성물 분석이 극단적인 하락, 또는 침전된 생성물 중량 수집이 나타날 때, HCC-240fa가 새로 장입되고(전형적으로 25-30 lbs.) 연속적인 HF 공급이 재개되었다.

[0197] Run #4에 대한 촉매 생산성은 촉매의 약 0.4 pph/lb였다. 조질 1233zd(E) 약 244 lbs가 상기 가동 도중에 수집되었다.

[0199] 가동은 촉매 활성의 손실 없이 900시간을 초과하며 지속되었다.

[0201] 실시예 3

[0202] 본 실시예는 HF 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판, 1,1,3,3-테트라클로로프로펜, 및 1,3,3,3-테트라클로로프로펜의 유기물 공급 혼합물이 티타늄 테트라클로라이드 촉매 장입물로 연속적으로 공급되는 연속 액상 플루오르화 반응을 나타낸다.

[0204] 실시예 1 및 2와 동일한 10-갤론 자켓 반응기 시스템이 사용된다.

[0206] 무수 HF 30 lbs.이 반응기로 장입된다. 상기 양은 $TiCl_4$ 촉매를 플루오르화하기 위해 필요한 양보다 과량이다. 교반기는 250 RMPs으로 시작된다. 다음에, $TiCl_4$ 1.5 lbs.이 촉매로서 첨가된다. HCl은 반응기에서 압력 증가로 관찰되는 바와 같이, 즉시 발생된다. 시스템에서 대부분의 HCl을 배출함으로써 압력이 감소된 후에, 70 중량%의 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판, 27 중량%의 1,1,3,3-테트라클로로프로펜 및 3 중량%의 1,3,3,3-테트라클로로프로펜으로 구성된 유기 공급 혼합물 20 lbs.가 첨가된다. 그 후에, 반응기는 자켓으로 스팀을 첨가함으로써 가열된다. 약 85℃에서 HCl이 발생되기 시작하며, 이는 플루오르화 반응이 시작됨을 나타낸다. 그 후, 시스템 압력이 약 120 psig으로 제어된다. 그 후에, 추가 HF 및 유기 공급 혼합물은 9:1의 HF 대 유기물의 몰비로 연속적으로 공급된다. 주로 HCl 부산물, 1233zd 및 과량의 HF로 구성되는 스트림은 캐스트리퍼(castripper)의 상

부에서 배출되고, 산이 제거되도록 스크럽(scrub)되고, 유기물이 생성물 수집 실린더에 수집된다.

[0208] 작동 중에 수집된 조질 물질의 GC 분석은 다음과 같다:

표 2

[0209]

표 2	
중량%	화합물
94%	1233zd(E)
3.2%	G-244fa
1.4%	1234ze(E)
0.5%	1233zd(Z)
0.5%	기타

[0210] 실시예 4

[0211] 본 실시예는 본 발명의 특정한 바람직한 실시형태에 따른 HF 및 HCFO-1233zd의 혼합물로부터 무수 HF의 회수를 나타낸다. 약 70 중량%의 조질의 HCFO-1233zd(E) 및 약 30 중량%의 HF로 이루어진 혼합물은 증발되고, 약 4시간 동안 시간당 약 2.9 lbs.의 공급속도로 충진된(packed) 컬럼의 하부로 공급된다. 약 2%의 HF가 용해된 약 80 중량%의 황산(H_2SO_4/H_2O 80/20) 스트림은 상기 동일한 시간 프레임 동안 시간당 약 5.6 lbs.의 공급률로 상기 동일한 충진된 컬럼의 상부로 연속적으로 공급된다. 컬럼의 상부에서 배출되는 기체 스트림은 조질의 HCFO-1233zd(E)를 포함하며, 여기에는 HF 1.0 중량%가 포함되어 있다. 컬럼 하부에서 황산 중의 HF의 농도는 2.0 중량%에서 약 15 중량%로 증가된다.

[0213] 황산 및 약 15 중량%의 HF를 함유하는 컬럼 하부가 수집되고, 2 갤론 테프론 용기에 장입되었다. 혼합물은 약 140℃로 가열되어 증발되고, HF 생성물은 플래시 오프되어 수집된다. 수집된 HF 생성물은 약 6000 ppm의 물 및 500 ppm의 황을 포함한다. 황산은 TOC(총 유기 탄소) 약 500 ppm을 포함한다.

[0215] 플래시 증류에서 수집된 HF는 분별 증류 컬럼에서 증류되고, 무수 HF는 회수된다. 회수된 무수 HF는 황 불순물을 50 ppm 미만 그리고 물을 100 ppm 미만으로 함유한다.

[0217] 실시예 5

[0218] 본 실시예는 산이 없는 1233zd(E) 조질 생성물의 정제를 설명한다.

[0220] 실시예 2에서 제조된 산이 없는 조질의 1233zd 물질 약 92 lbs는 배치 증류 컬럼에 장입되었다. 조질 물질은 약 94 GC 면적%의 1233zd(E)와 6 GC 면적%의 불순물을 함유하였다. 증류 컬럼은 10 갤론 리보일러, 2인치 ID, 10 피트의 프로팩 컬럼(propack column) 그리고 쉘 및 튜브 콘덴서로 구성되었다. 컬럼은 약 30 이론단수(theoretical plate)를 가졌다. 증류 컬럼은 온도, 압력 및 차압 트랜스미터가 구비되었다. 주로 1234ze(Z+E), 트리플루오르프로펜, 245fa 및 1233zd(E)로 이루어진 약 7 lbs의 라이트 컷(light cut)이 회수되었다. 82 lbs의 99.8+GC 면적%의 1233zd(E)가 수집되었다. 약 3 lbs에 달하는 리보일러 잔여물은 주로 244fa, 1233zd(Z), 1233zd 이합체 및 1233zd(E)였다. 99.8+GC 면적%이 순수한 1233zd(E) 회수는 94.8%였다.

[0222] 실시예 6

[0223] 본 실시예는 산이 없는 1233zd(E) 조질 생성물의 정제를 설명한다. 실시예 2에서 제조된 약 92 lbs의 산이 없는 조질의 1233zd 물질이 배치 증류 컬럼에 장입되었다. 조질 물질은 약 94 GC 면적% 1233zd(E) 및 6 GC 면적% 불순물을 포함하였다. 증류 컬럼은 10 갤론 리보일러(reboiler), 2 인치 ID, 10 피트 프로팩 컬럼, 그리고 쉘

및 튜브 콘덴서로 구성되었다. 컬럼은 약 30의 이론단수(theoretical plate)를 가졌다. 증류 컬럼은 온도, 압력 및 차압(differntial pressure) 트랜스미터가 구비되었다. 주로 1234ze(Z+E), 트리플루오르프로핀, 245fa 및 1233zd(E)로 이루어진 약 7 lbs의 라이트 컷(light cut)이 회수되었다. 82 lbs의 99.8+GC 면적%의 1233zd(E)가 수집되었다. 약 3 lbs에 달하는 리보일러 잔여물은 주로 244fa, 1233zd(Z), 1233zd 이합체 및 1233zd(E)였다. 99.8+GC 면적%의 순수한 1233zd(E)의 회수는 94.8%였다.

[0225] 실시예 7

[0226] 본 실시예는 임의의 재순환 컬럼의 사용을 설명한다.

[0228] 실시예 2에서 결정된 바와 같이 대표적인 1233zd(E) 액상 반응기 유출 혼합물은 배치 증류 컬럼에 장입된다. 증류 컬럼은 10 갤론 리보일러(reboiler), 2 인치 ID, 10 피트 프로팩 컬럼 그리고 -40℃ 냉각수(coolant) 흐름 용량을 갖는 쉘 및 튜브 콘덴서로 구성된다. 컬럼은 약 30의 이론단수(theoretical plate)를 갖는다. 증류 컬럼에는 온도, 압력 및 차압 트랜스미터가 구비된다. 증류 컬럼 공급 혼합물은 약 30 중량%의 HF, 37 중량%의 HCl 및 33%의 조질의 1233zd(E)이다. 증류는 약 100 psig의 압력에서 그리고 물 15-20 인치의 차압(델타 P)에서 작동된다. 증류액 및 리보일러 모두 주기적으로 샘플링되고, 가스 및 이온 크로마토그래피를 사용하여 유기물, HF 및 HCl에 대하여 분석된다. 처음에는, HCl, 유기물 및 HF가 두 샘플 모두에서 관찰된다. 더 많은 물질이 증류액으로써 제거됨에 따라, 상기 리보일러의 농도가 달라진다. 먼저, HCl의 농도는 이것이 감지되지 않을 때까지 감소한다. 증류는 가스 크로마토그래피를 사용한 분석에 의해 리보일러에서 유기물의 농도가 단지 흔적량으로 감소 될 때까지 진행되도록 한다. 증류 결과, 리보일러에 남아있는 물질은 본질적으로 순수한 HF이다. 그 후에, 회수된 HF(리보일러 하부)가 다시 액상 플루오르화 반응기로 다시 재순환되고, 작업이 만족스러움을 실증하기 위해 사용된다.

[0230] 실시예 8

[0231] 본 실시예는 상 분리에 의한 HF 회수를 설명한다.

[0233] HF 및 1233zd(E)가 불균일한 혼합물을 형성하는 것은 테프론 실린더를 사용함으로써 육안으로 관찰된다. 1233zd 및 HF 층의 분리는 +10℃ 내지 -30℃의 온도 범위에서 시험된다. 1233zd(E) 및 HF를 포함하는 혼합물의 상-분리는 -30℃ 내지 +10℃의 온도 범위에서 수행된다. 500 ml의 SS 샘플 실린더가 본 연구에 사용된다. 실린더의 온도는 실린더 주위에 랩핑된 코일을 통하여 순환되는 에탄올로 제어된다. 서모커플(thermocouple)은 실린더의 외부벽(냉각 코일과 실린더 벽 사이)에 부착되고, 온도를 측정하기 위해 실린더의 중간에 배치된다. 또한, 실린더에는 실린더의 하부 및 상부에 샘플링 벨브가 장착된다. 실린더에 100g의 무수 HF 및 250g의 1233zd(E)가 장입된다. HF:1233zd(E)의 중량비는 28.6:71.4이다. 상기 실린더는 샘플링 되도록 -30℃에서 15 psig가 되도록 질소로 패드(pad)된다. 샘플은 실린더 하부로부터 테들라 기체 샘플 백(Tedlar gas sample bag)에 취하여지며, 테들라 기체 샘플 백은 HF 흡수 목적으로 증류수 5 그램을 포함한다. 제1 샘플은 실린더가 원하는 온도에 도달한 후에 2시간 동안 취한다. HF 농도는 샘플 백의 수성상을 0.1 N KOH로 적정함으로써 결정된다. 주어진 온도에서 2시간 후에 취하여진 샘플에서의 HF 농도를 표 3에 나타낸다.

[0235] HF 층의 HF 농도는 유기물 층이 시스템에서 제거된 후에 분석된다. 산 층에서 HF의 농도를 나타내는 KOH 적정은 약 70±5%이다.

표 3

[0236]

표 3-주어진 온도에서 2시간 동안 상-분리기의 내용물을 평형이 되도록 한 후에, 하부(유기) 상에서 취한 샘플에서의 HF 농도

온도(℃)	하부에서의 HF 농도(유기 상(중량%))
-30	1.00
-20	1.25

-10	2.75
0	3.25
10	4.00

[0237] 실시예 9

[0238] 본 실시예는 1233zd(Z)의 원하는 생성물 1233zd(E)로의 이성질체화를 설명한다.

[0240] 1233zd(Z)의 1233zd(E)로의 전환은 MONEL™ 예열기(ID 1 인치, 길이 32 인치)가 구비된 MONEL™ 반응기(ID 2 인치, 길이 32 인치)를 사용하여 수행되었으며, 여기에는, 열 전달을 향상시키기 위해 니켈 메쉬가 채워졌다. 반응기는 1.5 L의 펠릿화되고(pelletize) 플루오르화된 Cr_2O_3 촉매로 채워졌다. 니켈 메시도 촉매를 지지하기 위해 반응기의 상부 및 하부에 위치되었다. 다중 포인트(multi-point) 서모커플은 반응기의 중심에서 삽입되었다. 약 10.0 중량%의 1233zd(E) 및 86.3 중량%의 1233zd(Z)을 포함하는 공급물은 0.7 lb/hr의 속도로 반응기로 도입되었다. 공급물은 반응기 예열기로 유입되기 전에 증발되었다. 본 실험에서 반응기 온도는 100℃ 내지 200℃에서 달라졌다. 반응기 전체의 온도 구배는 3℃ 내지 5℃를 절대 넘지 않았다. 반응 생성물의 샘플을 매 시간마다 취하였으며, 이들 샘플의 GC 분석은 하기 표 4에 나타낸다.

표 4

[0241]

표 4			
반응 온도	GC에 의한 면적%		
℃	1233zd(E)	1233zd(Z)	기타
처음	10.0	86.3	3.7
103	69.6	27.9	2.5
104	69.8	27.9	2.4
128	70.2	27.6	2.2
128	65.0	32.8	2.2
128	62.8	35.0	2.2
128	60.9	36.9	2.2
151	60.8	37.1	2.1
151	61.8	36.2	2.0
151	62.4	35.6	2.0
151	58.9	39.0	2.1
181	62.2	35.8	2.0
199	68.3	29.4	2.3

[0242] 실시예 10

[0243] 본 실시예는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(HCC-240fa) + 3HF → 1-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜(1233zd) + 4HCl의 연속적인 기상 플루오르화 반응을 나타낸다. 실험용 플루오르화 촉매는 플루오르화된 Cr_2O_3였다.

[0245] N_2, HF 및 유기 공급물 시스템, 공급물 증발기, 과열기, 2" ID 모넬(monel) 반응기, 산 스크러버, 건조기 및 생성물 수집 시스템을 포함하는 연속 기상 플루오르화 반응 시스템이 본 반응의 연구에 사용되었다. 반응기에는 플루오르화된 Cr_2O_3 촉매 2135 그램이 적재되었으며, 이는 촉매 약 1.44 리터이다. 그 후에, 반응기는 반응기가 항온 샌드 배스(temperature sand bath)에 설치된 후에 촉매 상에 N_2 퍼지하면서, 약 275℃ 반응 온도로 가열되었다. 반응기는 약 2 psig의 압력으로 유지되었다. N_2 흐름이 중단된 경우에 HF 공급물은 15분 동안 N_2 동시-공급물과 함께 반응기(증발기 및 과열기를 거쳐)에 도입되었다. HF 유속은 1.0 lb/hr로 조절되고, 그 후에 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(HCC-240fa) 공급물은 상기 반응기(증발기 및 과열기를 거쳐)에 도입되었다. HF 대 240fa가 약 9:1 몰비에 대하여 HCC-240fa의 공급률은 약 1.2 lb/hr로 일정하게 유지되었으며, HF 공급물은 1.0 lb/hr로 일정하게 유지되었다. 일단 반응이 시작되면, 촉매 베드 온도는 약 328℃ 내지 약 332℃로 조절되었다. 반응기의 배출구에서 물질의 평균 조성은 약 83.0 GC 면적%의 HCFO-1233zd(E), 8.95 GC 면적%의

HCFO-1233zd(Z), 3.48 GC 면적%의 1234ze(E), 2.06 GC 면적%의 245fa, 1.41 GC 면적%의 1234ze(Z) 및 0.08 GC 면적%의 3,3,3-트리플루오르프로핀이었다. 스트림에서 약 200 시간 동안, 촉매 베드 내부의 핫 스팟(hot-spot)의 위치는 반응기의 유입구 섹션으로부터 배출구 섹션으로 이동하였으며, 이는 촉매의 부분적인 불활성화를 나타내지만, 240fa의 전환율은 작동 전반에 걸쳐 100%로 유지되었다.

[0247] 실시예 11

[0248] 실시예 10에서 기술된 바와 같이 200 시간의 스트림(on-stream) 후에 불활성화된 플루오르화된 Cr_2O_3 촉매는 다음의 절차에 의해 재생되었다.

[0250] N_2를 5000 cc/min의 비율로 흘리면서, 반응기를 300℃로 가열하였다.

[0252] 합성 공기는 반응기 온도가 안정화된 후에 도입되었다. 공기 흐름은 0.5% O_2가 되도록 하는 비율로 시작되었다. 점차적으로, 0.25% O_2 증가로, 공기 흐름은 2.0%의 O_2 농도가 되도록 증가되었다. 그 후에, 반응기 핫-스팟은 360℃가 되고, 공기 유속은 0.5 내지 1.0% 증가로, 5.0%의 O_2 농도가 되도록 증가되었다. 380℃를 초과하는 반응기의 과열을 방지하기 위해, 반응기 가열기 온도의 주의 깊은 조절을 필요로 하였다.

[0254] 반응기는 핫 스팟이 촉매 베드의 상부에 도달할 때까지 5% O_2/N_2를 흘리면서, 360℃ 내지 375℃ 핫 스팟 온도로 유지하였다. 그 후에, 반응기 가열기 온도의 변화 없이, O_2 흐름은 반응기의 온도가 반응기 가열기의 온도로 도달할 때까지 유지되었다. 그 후에, 반응기는 잔류 산소 및 수분을 제거하기 위해 5시간 동안 N_2로 퍼지되었다. 이는 촉매의 재생이 완료되도록 하며, 반응기는 HF에 재-플루오르화를 준비하기 위해 275℃로 되었다.

[0256] 240fa + 3HF → 1233zd + 4HCl 반응은 실시예 10에서 기술된 동일한 조건으로 재시작되었다. 핫-스팟의 위치는 반응기 유입구 쪽으로 다시 이동되었다. 240fa의 전환율은 약 100%였다.

[0258] 실시예 12

[0259] 본 실시예는 반응기 온도를 310℃ 내지 350℃로, 반응 압력을 2 psig 내지 25 psig로, 240fa 공급률이 1.2 lb/hr로 일정하게 유지되고, HF 공급물이 6.3 내지 9의 HF:240fa 몰비가 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 10과 유사하다. 반응 조건의 효과는 표 5에 나타낸다.

표 5

[0260]

표 5							
HF:240fa 몰비	압력 psig	온도 ℃	t-1234ze GC.%	c-1234ze GC.%	245fa GC.%	t-1233zd GC.%	t-1233zd GC.%
9.0	25	310	3.0915	0.7932	6.0226	78.8773	8.8861
9.0	2	310	3.3722	0.9808	3.3337	80.8924	8.6707
9.0	25	350	4.1646	1.0482	3.1154	80.4220	9.3069
9.0	2	350	3.9863	1.1476	1.4706	82.0814	9.7896
6.3	2	350	2.1189	0.6183	0.7510	85.1545	9.4874
6.3	25	310	1.7233	0.4568	2.6915	84.3689	8.9174
6.3	2	310	1.8676	0.5473	1.4649	85.6759	9.0857
6.3	25	350	2.2432	0.6582	1.6793	83.9624	9.5061

[0261] 실시예 13

[0262] 본 실시예는 타겟 생성물 HCFO-1233zd(E)의 정제를 설명한다.

[0264] 증류 컬럼은 산이 없는 조질의 HCFO-1233zd 생성물 118.9 lb이 장입되었다. 조질 혼합물의 조성물은 표 6에 나타낸다.

표 6

[0265]

표 6. 증류 컬럼에 장입된 조질 HCFO-1233zd 생성물의 조성	
성분	농도(GC%)
CF_3CCH	3.74
1234ze(E)	7.65
1234ze(Z)	1.06
245fa	1.75
1233xf	0.11
1233zd(E)	81.38
1233zd(Z)	4.08
기타	0.23

[0266] 증류 컬럼은 10-갤론 리보일러, 프로팩 고효율 증류 컬럼 패킹이 충진된 2-인치 ID, 10 피트 길이 컬럼 그리고 쉘 및 튜브 콘덴서로 구성되었다. 컬럼은 약 30 이론단수(theoretical plate)를 가졌다. 증류 컬럼에는 온도, 압력 및 차압 트랜스미터가 장착되었다. 증류는 라이트 컷(light-cut) 동안에는 약 40 psig 내지 50 psig의 압력에서, 그리고 메인, HCFO-1233zd(E) 컷 동안에는 약 30 psig의 압력에서 작동하였다. 증류물은 주기적인 간격으로 샘플링되어 GC로 분석되었다. 두 개의 별도의 컷(cut)이 수집되었다: 라이트 컷 및 메인 컷(main cut). 하이보일러(hiboiler)는 증류 완료 후에 리보일러의 하부에서 배출되었다. 본질적으로 순수한 HCFO-1233zd(E)의 회수는 약 76%였다. 3개의 컷의 조성 및 중량은 표 7에 나열된다.

표 7

[0267]

표 7. 실시예 13에 기술된 증류 동안 수집된 증류 컷의 조성			
	1233zd(E) 컷 73.8 lb	라이트 38.3 lb	하부 6.8 lb
성분	농도(GC%)	농도(GC%)	농도(GC%)
CF3CCH	-	11.6	-
1234ze(E)	-	23.75	-
1234ze(Z)	-	3.3	-
245fa	-	5.44	-
1233xf	-	0.35	-
1233zd(E)	>99.99	55.29	26.18
1233zd(Z)	-	-	71.29
잔부	-	0.27	2.53

[0268] 실시예 14

[0269] 본 실시예는 HF 및 HCFO-1233zd의 혼합물에서 무수 HF의 회수를 나타낸다.

[0271] 약 70 중량%의 트랜스-HCFO1233zd 및 약 30 중량%의 HF로 구성된 혼합물이 증발되어, 약 4시간 동안 시간당 2.9 lbs의 공급률로 충진된 컬럼의 하부로 공급된다. 2%의 HF가 용해된 약 80 중량%의 황산(H_2SO_4/H_2O가 80/20) 스트림은 동일한 시간 프레임 동안 시간당 약 5.6 lbs의 공급률로 동일한 충진된 컬럼의 상부로 연속적으로 공급된다. 컬럼의 상부에서 배출된 기체 스트림은 1.0 중량% 미만의 HF와 함께 트랜스-HCFO1233zd를 포함한다. 컬럼 하부의 황산 중에서 HF의 농도는 2.0 중량%에서 약 15 중량%로 증가한다.

[0273] 황산 및 약 15 중량%의 HF를 함유하는 컬럼 하부가 수집되고 2-갤론 테프론 용기에 장입된다. 혼합물은 140℃로 가열하여 증발되고 HF 생성물을 플래시 오프하여 HF 생성물은 수집된다. 수집된 HF 생성물은 약 6000 ppm의 물 및 500 ppm의 황을 함유한다.

[0275] 플래시 증류에서 수집된 HF는 증류 컬럼에서 증류되고, 무수 HF가 회수된다. 회수된 무수 HF는 황 불순물을 50 ppm 미만 그리고 물을 100 ppm미만으로 함유한다.

[0277] 실시예 15

[0278] 본 실시예는 재순환 컬럼의 사용을 설명한다.

[0280] 실시예 10 및 11에서 결정된 바와 같이 대표적인 HCFO-1233zd 기상 반응기 유출 혼합물은 배치 증류 컬럼에 장입된다. 증류 컬럼은 10-갤론 리보일러, 프로팩 고효율 증류 컬럼 패킹이 충진된 2-인치 ID, 10피트 길이의 컬럼 그리고 -40℃ 냉각수 흐름 용량을 갖는 쉘 및 튜브 콘덴서를 포함한다. 컬럼은 약 30 이론단수(theoretical plate)를 갖는다. 증류 컬럼은 온도, 압력 및 차압 트랜스미터가 장착된다. 증류 컬럼 공급 혼합물은 약 30 중량%의 HF, 37 중량%의 HCl 및 33 중량%의 조질의 HCFO-1233zd(E)이다. 증류는 약 100 psig의 압력 및 물 15 인치 내지 20 인치의 차압(델타 P)에서 작동한다. 증류물(distillation) 및 리보일러 모두 주기적으로 샘플링되고 기체 및 이온 크로마토그래피를 사용하여 유기물, HF 및 HCl에 대해 분석한다. 처음에는, HCl, 유기물 및 HF가 두 샘플 모두에서 관찰된다. 더 많은 물질이 증류물로 제거됨에 따라, 상기 리보일러의 농도가 달라진다. 먼저, HCl의 농도는 HCl이 감지되지 않을 때까지 감소한다. 증류는 리보일러 샘플에서 유기물의 농도가 기체 크로마토크래피를 사용한 분석에서 단지 흔적량으로 감소될 때까지 진행된다. 증류의 결과에서 리보일러 내에 남아있는 물질은 본질적으로 순수한 HF이다. 그 후에, 회수된 HF(리보일러 하부)는 회수된 HF의 기상 플루오르화 반응기로의 재순환 및 만족스런 작업의 실증에 사용된다.

[0282] 실시예 16

[0283] 본 실시예는 상 분리에 의한 HF 회수를 설명한다.

[0285] 테프론 실린더를 사용하여 HF 및 HCFO-1233zd가 불균질한 혼합물을 형성함을 육안으로 관찰한다. HCFO-1233zd 및 HF 층의 분리는 +10℃에서 -30℃의 온도 범위에서 시험된다. HCFO-1233zd 및 HF를 함유하는 혼합물의 상 분리는 -30℃ 내지 +10℃의 온도 범위에서 수행된다. 500 ml의 SS 샘플 실린더가 사용된다. 실린더의 온도는 실린더 주위를 둘러싼 코일을 통하여 순환하는 에탄올로 제어된다. 서모커플은 실린더의 외부 벽(냉각 코일과 실린더 벽 사이의)에 부착되고, 온도를 측정하기 위해 실린더의 중간에 배치된다. 또한, 실린더에는 실린더의 하부 및 상부에 샘플링 벨브(sampling valve)가 장착된다. 실린더에는 100g의 무수 HF 및 250g의 HCFO-1233zd(E)가 장입된다. HF:HCFO-1233zd(E)의 중량비는 28.6:71.4이다. 실린더는 샘플링되도록 -30℃에서 15 psig가 되도록 질소와 패드된다. 샘플은 실린더의 하부로부터 테들라 기체 샘플 백(Tedlar gas sample bag)으로 취하여지며, 상기 테들라 기체 샘플 백은 HF 흡수 목적으로 증류수 5g을 포함한다. 제1 샘플은 상기 실린더가 원하는 온도에 도달한 후에 2시간 동안 취하여진다. HF 농도는 샘플 백의 수성상을 0.1 N KOH로 적정함으로써 측정된다. 주어진 온도에서 2시간 후에 취하여진 샘플에서 HF 농도는 표 8에 나타낸다.

[0287] HF 층에서 HF 농도는 유기층이 시스템에서 제거된 후에 분석된다. KOH 적정은 산 층에서 HF의 농도가 약 70±5%임을 나타내었다.

표 8

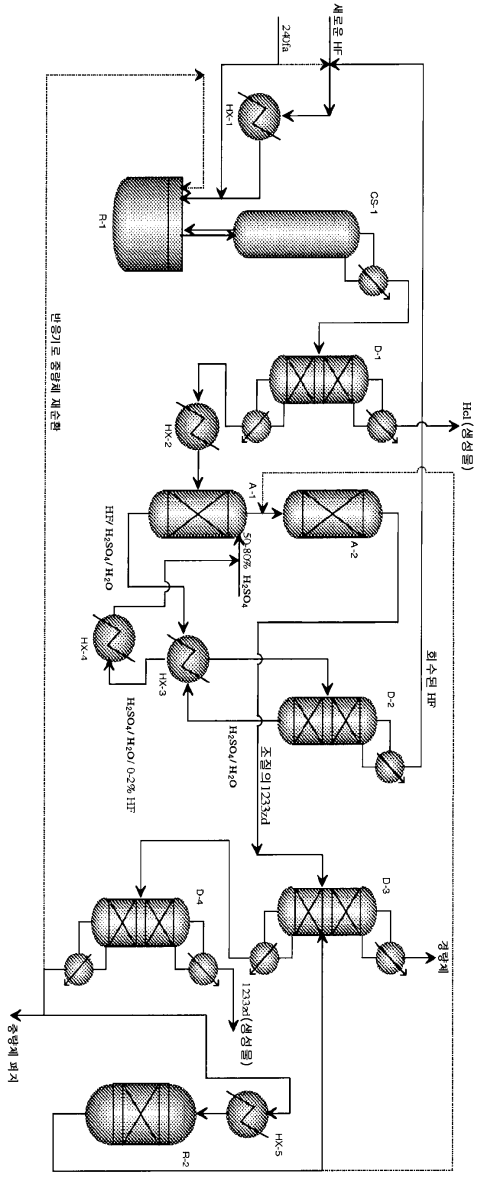
[0288]

표 8 - 주어진 온도에서 2시간 동안 상 분리기의 내용물을 평형이 되도록 한 다음에 취한 하부(유기) 상의 샘플에서의 HF 농도	
온도(℃)	하부(유기) 상에서 HF 농도(중량%)
-30	1.00
-20	1.25
-10	2.75
0	3.25
10	4.00

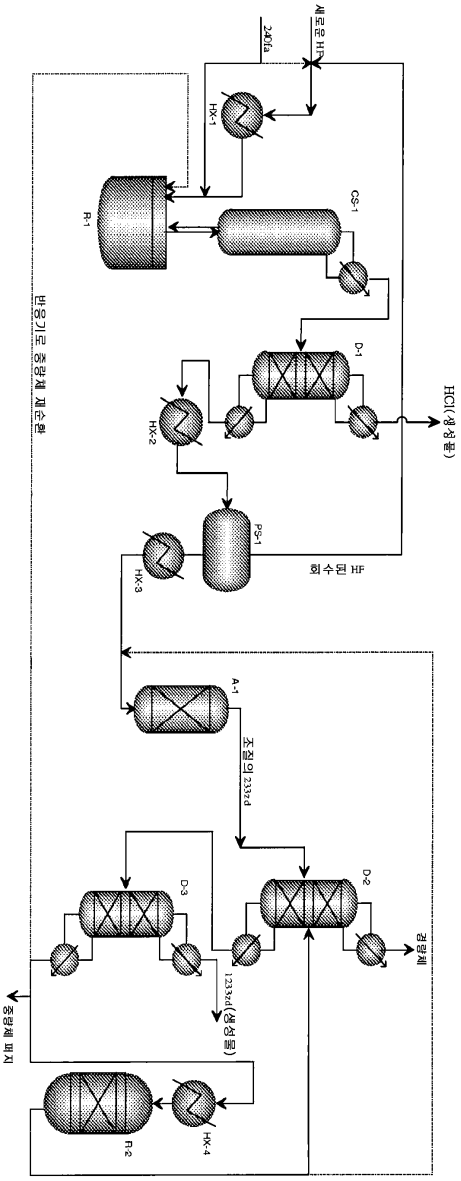
[0289] 상기한 사항은 본 발명의 단지 예시인 것으로 이해해야 할 것이다. 다양한 변형 및 변경이 본 발명의 범위 내에서 당해 업자에 의해 고안될 수 있다. 따라서, 본 발명은 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 속하는 이러한 다양한 대체, 변형 및 변경을 포함하는 것으로 의도된다.

도면

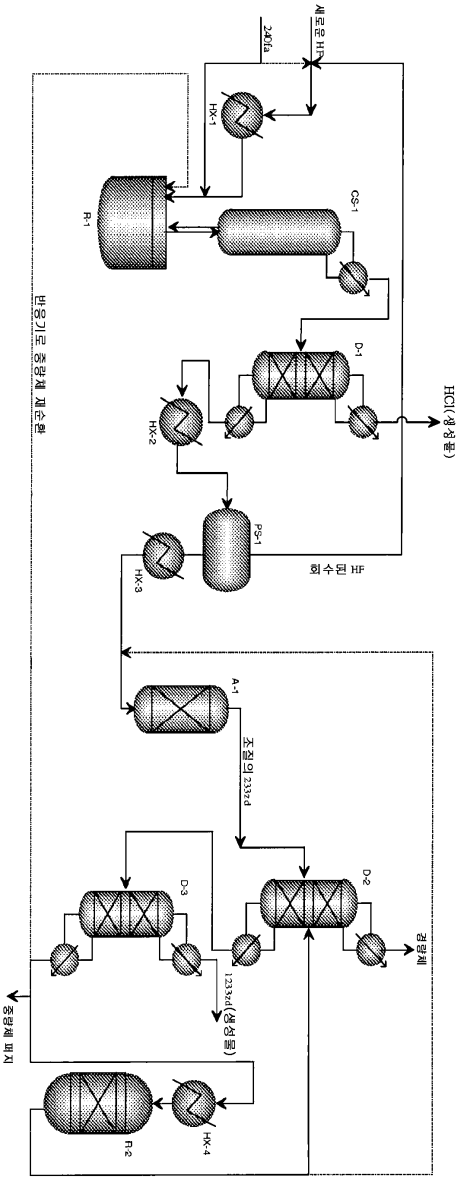
도면1



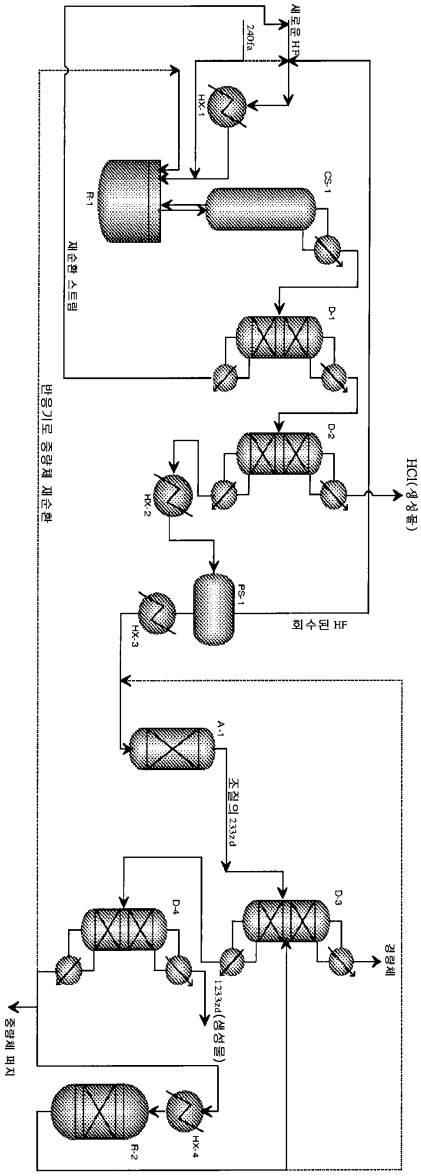
도면2


새로운 HF
HX-1
R-1
CS-1
D-1
HCl(생성물)
HX-2
PS-1
회수된 HF
HX-3
반응기로 증량체 재순환
A-1
조질의 233xd
D-3
D-2
경질체
1233xd(생성물)
중질체 퍼지
N2
HX-4

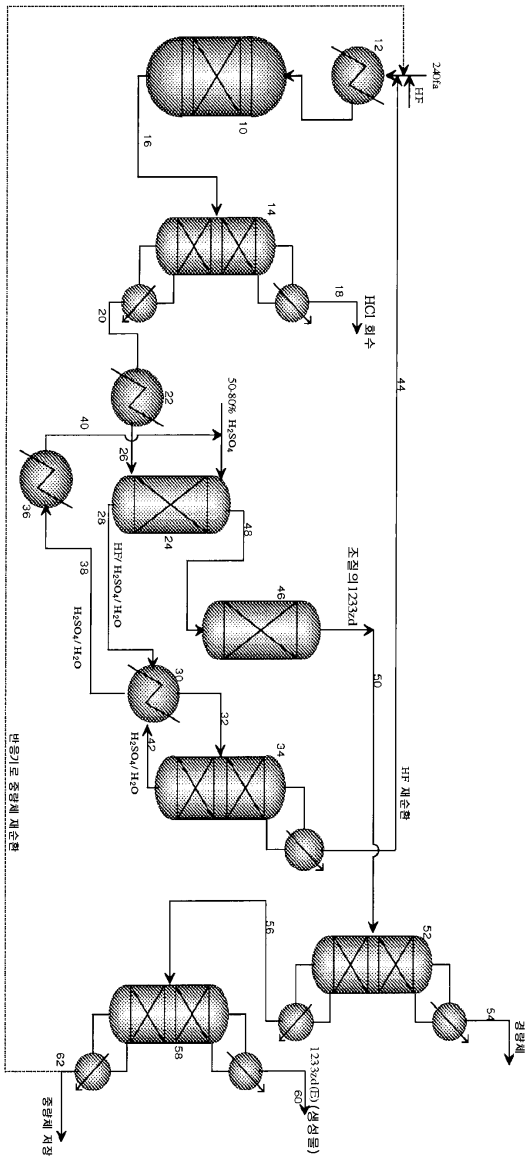
도면3


새로운 HF
HX-1
R-1
CS-1
D-1
HCl(생성물)
HX-2
PS-1
회수된 HF
HX-3
반응기로 증발체 재순환
A-1
조합의 233xd
D-3
D-2
컬럼체
1233xd(생성물)
증발체 퍼지
N2
HX-4

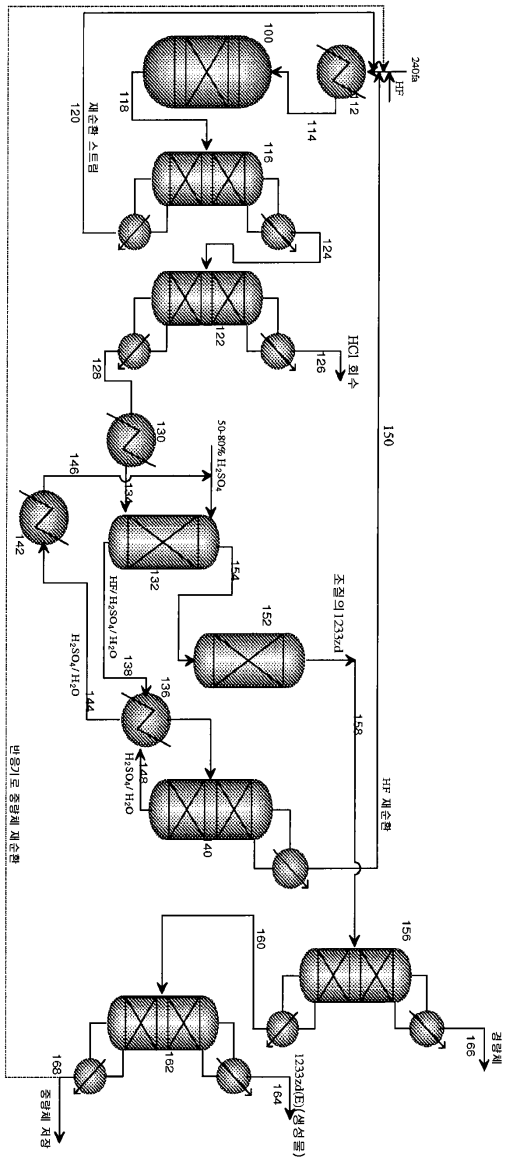
도면4



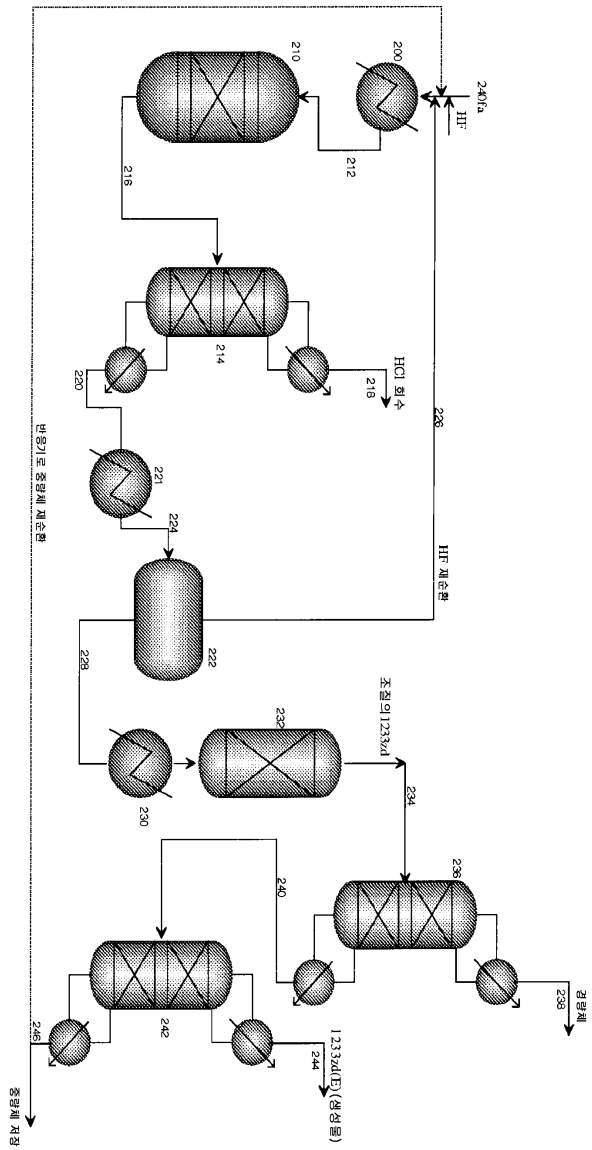
도면5


HF
HCl 회수
50-80% H2SO4
HF/ H2SO4/H2O
H2SO4/H2O
조질의 1233zd
HF 재순환
반응기로 증발체 재순환
1233zd(E) (생성물)
증발체 저장
경량체

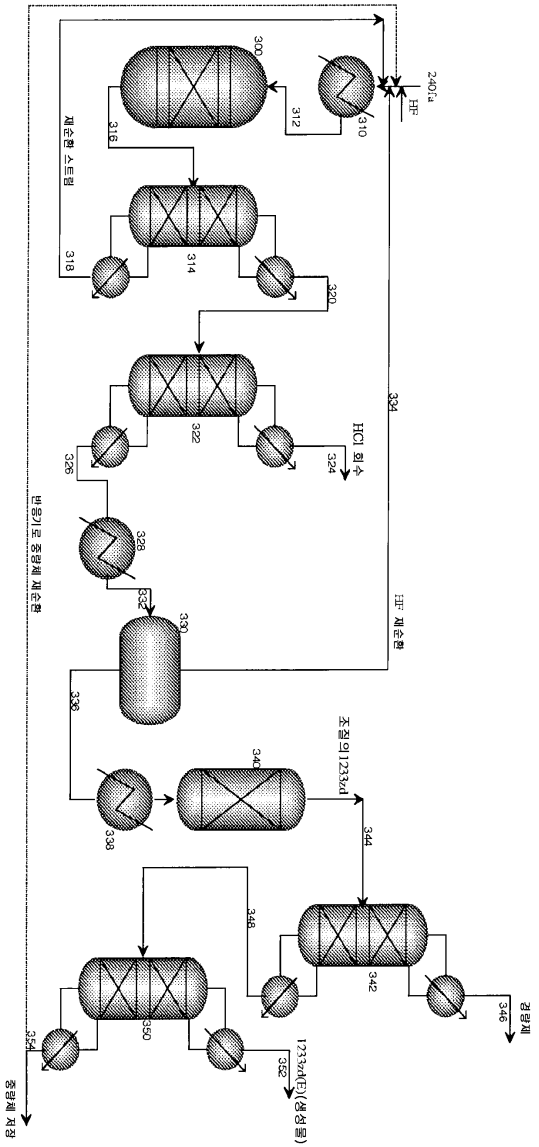
도면6


240a
HF
100
12
114
118
제습된 스트림
120
116
124
122
126
HCl 회수
128
130
50-80% H2SO4
146
142
132
154
조질의 1233zd
152
HF/H2SO4/H2O
138
H2SO4/H2O
144
136
158
148
H2SO4/H2O
HF 재순환
40
150
반응기로 증량체 재순환
156
160
166
결량체
162
168
164
1233zd(E) (생성물)
증량체 저장

도면7


240fa
HF
200
210
212
216
214
220
HCl 회수
218
221
224
226
HF 재순환
222
228
232
조절의1233zd
230
234
236
240
242
246
238
경질체
1233zd(E)(생성물)
244
반응기로 중질체 재순환
중질체 저장

도면8


240'a
HF
300
310
312
316
제순환 스트림
314
318
320
322
324
HCl 회수
326
328
330
332
334
HF 재순환
336
338
340
조질의1233zd
344
342
346
경질제
348
350
352
1233zd(E)/(생성물)
354
중질제 저장
반응기로 중질제 재순환