(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월11일
(11) 등록번호 10-1946315
(24) 등록일자 2019년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 5/04 (2006.01) *C09K 3/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 5/041 (2013.01)
C09K 3/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7036705(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년05월07일
심사청구일자 2017년12월20일
(85) 번역문제출일자 2017년12월20일
(65) 공개번호 10-2018-0001570
(43) 공개일자 2018년01월04일
(62) 원출원 특허 10-2016-7022099
원출원일자(국제) 2009년05월07일
심사청구일자 2016년09월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/043111
(87) 국제공개번호 WO 2009/137656
국제공개일자 2009년11월12일
(30) 우선권주장
61/126,813 2008년05월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2006094303 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915 센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
(72) 발명자
말러, 배리, 애셔
미국 19342 펜실베니아주 글렌 밀스 카터 웨이 104
나파, 마리오, 조셉
미국 19711 델라웨어주 뉴워크 오크릿지 코트 3
크납, 제프리, 피.
미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 글락켄스 레인 910
(74) 대리인
양영준, 심미성

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 반용병

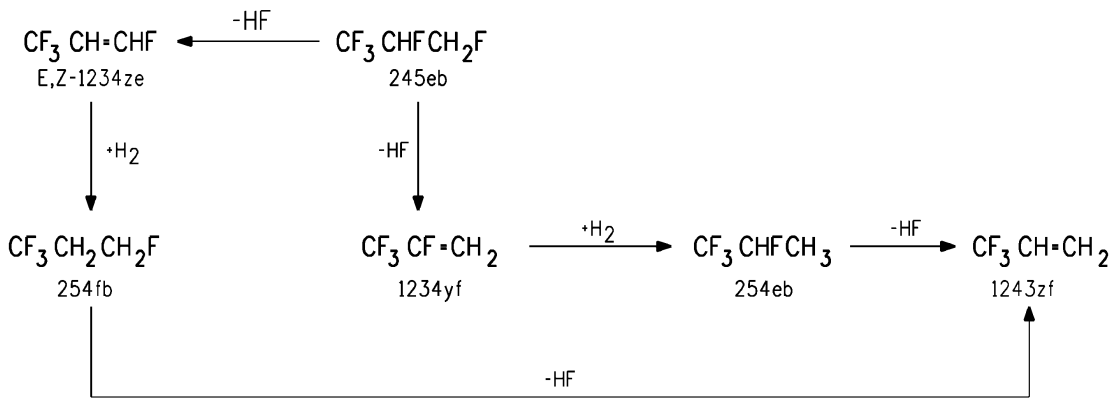
(54) 발명의 명칭 **1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 또는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하는 조성물**

(57) 요 약

HFO-1234ze, HFC-245fa, HFC-236cb, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-227ea, HFC-227ca, HFO-1225yc, HFO-1225zc, HFO-1225ye, 메탄, 에탄, 프로판, HFC-23, HFC-143a, HFC-134, HFC-134a, FC-1216, HFO-1234yf, HFC-254eb, HFO-1243zf 및 HFC-254fb로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 부가적 화합물 및 HFC-245eb를 함유하는

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



조성물을 개시한다. HFC-245eb를 함유하는 조성물은 HFO-1234yf의 제조 공정에 유용하다. HFO-1234ze, HFC-254eb, HFC-254fb, HFO-1243zf, HFCHFC-245eb, HFC-245fa, HFC-245cb, HFC-236cb, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-227ea, HFC-227ca, HFO-1225yc, HFO-1225zc, HFO-1225ye, 메탄, 에탄, 프로판, HFC-23, HFC-134, HFC-134a, HFO-1132a 및 FC-1216으로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 부가적 화합물 및 HFO-1234yf를 함유하는 조성물 또한 개시한다. HFO-1234yf를 함유하는 조성물은 냉장, 공조 및 열 펌프 시스템에 사용하는 열전달 조성물로서 유용하다.

(52) CPC특허분류
C09K 5/042 (2013.01)
C09K 5/045 (2013.01)
C09K 2205/122 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

HFC-254eb, HFC-254fb, HFC-236cb, HFC-236fa, HFC-227ea, HFC-227ca, HFO-1225yc, HFO-1225zc, 3,3,3-트라이플루오로프로펜, 메탄, 에탄, 프로판, HFC-23, HFC-143a, HFC-134, HFC-134a, HFO-1132a 및 FC-1216으로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 부가적 화합물, 및 HFO-1234yf, HFO-1225ye, HFO-1243zf 및 HFC-236ea를 포함하고, 적어도 하나의 부가적 화합물은 1 중량% 미만으로 함유하는 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 열전달 조성물로서 사용되는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 냉매로서 사용되는 조성물.

청구항 5

제1항의 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 작동 유체를 사용하여 열원으로부터 열흡수원(heat sink)으로 열을 운반하는 열전달 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2008년 5월 7일자 출원된 미국 가출원 제61/126,813호의 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 열전달 조성물, 에어로졸 추진제(aerosol propellant), 기포제(foaming agent), 발포제(blowing agent), 용매, 세정제(cleaning agent), 담체 유체, 대체 건조제(displacement drying agent), 절삭연마제(buffing abrasion agent), 중합화 매체(polymerization media), 폴리올레핀 및 폴리우레탄의 팽창제(expansion agent), 기체 절연체(gaseous dielectric), 소화제(extinguishing agent), 및 액체 또는 기체 형태의 화재억제제(fire suppression agent)로서 유용할 수 있는 조성물 분야에 관한 것이다. 특히 본 발명은 열전달 조성물로서 유용할 수 있는 조성물, 예를 들어 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (HFO-1234yf, 또는 1234yf) 또는 HFO-1234yf 생산 공정에 유용한 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판(HFC-245eb, 또는 245eb)을 함유하는 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 새로운 환경 규제에 따라 냉장, 공조 및 열 펌프 장치에 사용하기 위한 신규 조성물의 필요성이 대두되었다. 지구온난화지수가 낮은 화합물에 특히 관심이 집중되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 출원인들은 상기의 지구온난화지수가 낮은 신규 화합물, 예를 들어 HFO-1234yf의 제조 중에 어떤 부가적 화합물이 소량으로 존재한다는 것을 발견하였다.

과제의 해결 수단

[0006] 그러므로, 본 발명에 따라, HFO-1234ze, HFC-254eb, HFC-254fb, HFO-1243zf, HFC-245eb, HFC-245fa, HFC-245cb, HFC-236cb, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-227ea, HFC-227ca, HFO-1225yc, HFO-1225zc, HFO-1225ye, 3,3,3-트라이플루오로프로핀, 메탄, 에탄, 프로판, HFC-23, HFC-143a, HFC-134, HFC-134a, HFO-1132a 및 FC-1216으로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 부가적 화합물 및 HFO-1234yf를 함유하는 조성물을 제공한다. 조성물은 적어도 하나의 부가적 화합물을 약 1 중량% 미만으로 함유한다.

[0007] 또한, 본 발명에 따라, HFO-1234ze, HFC-245fa, HFC-245ca, HFC-236cb, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-227ea, HFC-227ca, HFO-1225yc, HFO-1225zc, HFO-1225ye, 메탄, 에탄, 프로판, HFC-23, HFC-143a, HFC-134, HFC-134a, FC-1216, HFO-1234yf, HFC-254eb, HFO-1243zf 및 HFC-254fb로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 부가적 화합물 및 HFC-245eb를 함유하는 조성물을 제공한다. 이 경우에, 조성물은 0 중량% 초과 내지 약 99 중량%의 HFC-245eb를 함유할 수 있다. HFC-245eb를 함유하는 조성물은 HFO-1234yf의 생산 공정에 유용하다.

발명의 효과

[0008] 본 명세서에 개시된 HFO-1234yf 함유 조성물은 열전달 조성물, 에어로졸 추진제, 기포제, 발포제, 용매, 세정제, 담체 유체, 대체 건조제, 절삭연마제, 중합화 매체, 폴리올레핀 및 폴리우레탄의 팽창제, 기체 절연체, 소화제, 및 액체 또는 기체 형태의 화재억제제로서 유용하다. 개시된 조성물은 열원으로부터 열흡수원(heat sink)으로 열을 운반하기 위해 사용되는 작동 유체로서 작용할 수 있다. 이러한 열전달 조성물은 유체가 상변화(phase change)를 하는(즉, 액체에서 기체로, 및 그 반대 또는 역으로) 순환에서 냉매(refrigerant)로서도 유용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 HFC-245eb로부터 HFO-1234yf를 생산하는 반응, 및 HFC-245eb로부터 HFO-1234yf로의 반응 단계 중에 동시 발생할 수 있는 HFO-1234yf 및 HFC-245eb로부터의 부반응을 개략적으로 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 한 구현예에서 본 발명은 HFO-1234ze, HFC-245fa, HFC-236cb, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-227ea, HFC-227ca, HFO-1225yc, HFO-1225zc, HFO-1225ye, 메탄, 에탄, 프로판, HFC-23, HFC-143a, HFC-134, HFC-134a, FC-1216, HFO-1234yf, HFC-254eb, HFO-1243zf 및 HFC-254fb로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 부가적 화합물 및 HFC-245eb를 함유하는 조성물을 제공한다.

[0011] 한 구현예에서 HFC-245eb를 함유하는 조성물 내의 부가적 화합물(들)의 총량은 0 중량% 초과 내지 약 99 중량%의 범위이다. 다른 구현예에서 부가적 화합물들의 총량은 약 1 중량% 내지 약 80 중량%의 범위이다. 다른 구현예에서 부가적 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 50 중량%의 범위이다. 다른 구현예에서 부가적 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 범위이다. 다른 구현예에서 부가적 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 범위이다.

[0012] 일부 구현예에서는, HFC-245eb의 어떤 전구체 화합물이 HFC-245eb에 나타나는 어떤 불순물을 함유한다. 다른 구현예에서, 부가적 화합물은 이들 전구체 불순물의 반응에 의해 형성된다. 다른 구현예에서는, HFC-245eb를 생산하는 반응 조건하에서 부산물 또한 생산되며, 이는 HFC-245eb가 생산되는 특정 조건에 따라 대안적 반응 경로에 의해 부가적 화합물이 생산될 수 있음을 의미한다.

[0013] 다른 구현예에서 본 발명은 HFO-1234ze, HFC-254eb, HFC-254fb, HFO-1243zf, HFC-245eb, HFC-245fa, HFC-245cb, HFC-236cb, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-227ea, HFC-227ca, HFO-1225yc, HFO-1225zc, HFO-1225ye, 3,3,3-트라이플루오로프로핀, 메탄, 에탄, 프로판, HFC-23, HFC-143a, HFC-134, HFC-134a, HFO-1132a 및 FC-1216으로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 부가적 화합물 및 HFO-1234yf를 함유하는 조성물을 제공한다.

[0014] 한 구현예에서 HFO-1234yf를 함유하는 조성물 내의 부가적 화합물(들)의 총량은 0 중량% 초과 내지 약 1 중량% 미만의 범위이다.

[0015] 일부 구현예에서, HFC-245eb 내에 존재하는 불순물은 HFO-1234yf를 제조하는 반응 중에 온전하게 잔류한다. 따

라서 이들은 부가적 화합물에 포함된다.

[0016] HFC-245eb를 함유하는 조성물은 HFO-1234yf의 생산 공정에 유용하다.

[0017] 본 명세서에 개시된 HFO-1234yf 함유 조성물은 열전달 조성물, 에어로졸 추진제, 기포제, 발포제, 용매, 세정제, 담체 유체, 대체 건조제, 절삭연마제, 중합화 매체, 폴리올레핀 및 폴리우레탄의 팽창제, 기체 절연체, 소화제, 및 액체 또는 기체 형태의 화재억제제로서 유용하다. 개시된 조성물은 열원으로부터 열흡수원(heat sink)으로 열을 운반하기 위해 사용되는 작동 유체로서 작용할 수 있다. 이러한 열전달 조성물은 유체가 상변화(phase change)를 하는(즉, 액체에서 기체로, 및 그 반대 또는 역으로) 순환에서 냉매(refrigerant)로서도 유용할 수 있다.

[0018] 열전달 시스템의 예는 공조기, 냉동기(freezer), 냉장기(refrigerator), 열 펌프, 수냉각기, 만액식 증발기용 냉각기(flooded evaporator chiller), 직접 팽창식 냉각기(direct expansion chiller), 원심식 냉각기(centrifugal chiller), 워크-인 쿨러(walk-in cooler), 열 펌프, 이동식 냉장기, 이동식 공조 유니트 및 이들의 조합을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0019] 본 명세서에서, 이동식 냉장 장치, 이동식 공조기 또는 이동식 열 장치는 도로, 철도, 해상 또는 항공용 수송 유니트에 포함된 임의의 냉장, 공조 또는 열 장치를 지칭한다. 또한, 이동식 냉장 또는 공조기 유니트는, 이동 수단(moving carrier)에 독립적이며 "통합 수송(intermodal)" 시스템으로도 공지된 장치를 포함한다. 이러한 통합 수송 시스템은 "컨테이너"(해상/육상 통합 수송)와 함께 "스왑 바디(swap body)"(도로/철도 통합 수송)를 포함한다.

[0020] 본 명세서에서, 고정식 열전달 시스템은 임의의 종류의 건물에 부착되거나 그 내부에 포함된 시스템이다. 이들 고정식 응용은 고정식 공조 및 열 펌프일 수 있다(냉각기(예를 들어, 원심식 냉각기), 고온 열 펌프, 주거용, 상업용 또는 산업용 공조 시스템을 포함하나 이에 한정되지 않으며, 창문형, 무덕트식(ductless), 덕트식(ducted), 패키지형 터미널(packaged terminal), 및 옥상(rooftop) 시스템과 같이 외부에 있으나 건물에 연결된 것들을 포함함). 고정식 냉장 응용에서, 개시된 조성물은 상업용, 산업용 또는 주거용 냉장기 및 냉동기, 제빙기(ice machine), 자립형(self-contained) 쿨러 및 냉동기, 만액식 증발기용 냉각기, 직접 팽창식 냉각기, 워크-인 및 리치-인 쿨러(reach-in cooler) 및 냉동기, 및 조합 시스템을 포함하는 장비에 유용할 수 있다. 일부 구현예에서, 개시된 조성물은 수퍼마켓 냉장 시스템에 사용될 수 있다.

[0021] 개시된 조성물을 형성하는 화합물은 표 1에 정의된다.

표 1

코드	구조식	화학명
HFC-245eb	CF_3CHFCH_2F	1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판
HFO-1234yf	$CF_3CF=CH_2$	2,3,3,3-테트라플루오로프로펜
HFO-1234ze	$CF_3CH=CHF$	E- 또는 Z-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜
HFC-245fa	$CF_3CH_2CHF_2$	1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판
HFC-236cb	$CF_3CF_2CH_2F$	1,1,1,2,2,3-헥사플루오로프로판
HFC-236ea	$CF_3CHFCHF_2$	1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판
HFC-236fa	$CF_3CH_2CF_3$	1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판
HFC-227ea	CF_3CHFCF_3	1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판
HFC-227ca	$CF_3CF_2CHF_2$	1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로프로판
HFO-1225yc	$CF_2HCF=CF_2$	1,1,2,3,3-펜타플루오로프로펜
HFO-1225zc	$CF_3CH=CF_2$	1,1,1,3,3-펜타플루오로프로펜
HFO-1225ye	$CF_3CF=CHF$	1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜
	$CF_3C\equiv CH$	3,3,3-트라이플루오로프로핀,
HFC-23	CHF_3	트라이플루오로메탄
HFC-143a	CF_3CH_3	1,1,1-트라이플루오로에탄
HFC-134	CHF_2CHF_2	1,1,2,2-테트라플루오로에탄
HFC-134a	CF3CH2F	1,1,1,2-테트라플루오로에탄
FC-1216	$CF_3CF=CF_2$	헥사플루오로프로펜(HFP)
HFC-254eb	CF_3CHFCH_3	1,1,1,2-테트라플루오로프로판
HFC-254fb	$CF_3CH_2CH_2F$	1,1,1,3-테트라플루오로프로판
HFO-1243zf	$CF_3CH=CH_2$	1,1,1-트라이플루오로프로펜 (TFP)
HFO-1132a	$CH_2=CF_2$	1,1-다이플루오로에텐

[0022]

[0023] HFC-245eb는 플로리다주 알라추아(Alachua, Florida) 소재 신퀘스트 래보러토리 인코포레이티드(SynQuest Laboratories, Inc.)를 포함하는 정밀화학 제조업체로부터 이용가능하거나, 당업계에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. HFC-245eb를 생산하기 위해 사용할 수 있는 일련의 단계들은 헥사플루오로프로펜(HFP)으로 시작된다. HFP를 수소화하여 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236ea)을 생산할 수 있다. 그 다음에 HFC-236ea를 탈불화수소화하여(dehydrofluorinated) 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜(HFC-1225ye)을 생산할 수 있다. HFC-1225ye를 수소화하면 목적하는 HFC-245eb를 수득할 수 있다. 수소화 단계는, 예를 들어, PCT 공개 제WO2008/030440호에 기술된 바와 같이 실행될 수 있다. HFC-236ea로부터 HFO-1225ye로의 탈불화수소화는, 예를 들어, HFC-245eb로부터 HFO-1234yf로의 탈불화수소화에 관하여 본 명세서에 기술된 바와 동일한 조건하에 실행될 수 있다.

[0024] 표 1의 다른 화합물들은 상업적으로 이용가능하거나 당업계에 공지된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0025] 표 1의 화합물 중에서 개시된 조성물 내에 존재할 것들은 제조 방법에 의존한다.

[0026] 일부 구현예에서는, HFC-245eb의 어떤 전구체 화합물이 함유하는 불순물이 이후에 HFC-245eb 조성물 내의 부가적 화합물로 나타난다. 다른 구현예에서는, HFC-245eb 형성 중에 이들 전구체 화합물 그 자체가 반응하여, 이후에 HFC-245eb 조성물 내에 나타나는 부가적 화합물을 생산할 수 있다. 다른 구현예에서는 HFC-245eb가 생산되는 조건하에 부산물 또한 생산되며, 이는 HFC-245eb 이외의 화합물을 생산하는 우발적 반응 경로가 동시에 발생할 수 있으며 이들 부가적 화합물의 분량 및 정체는 HFC-245eb가 생산되는 특정 조건에 의존한다는 것을 의미한다.

[0027] 일부 구현예에서 HFO-1234yf는 HFC-245eb의 탈불화수소화에 의해 제조된다. 이 반응은 도 1에 나타낸다.

[0028] 촉매적 탈불화수소화

[0029] 한 구현예에서 탈불화수소화는 탈불화수소화 촉매를 사용하여 증기상에서 실행된다. 탈불화수소화 촉매는 알루미나, 불화 알루미늄, 불화 알루미나(fluorided alumina), 불화 알루미늄 상의 금속 화합물, 불화 알루미나 상의 금속 화합물; 마그네슘, 아연, 및 마그네슘 및 아연 및/또는 알루미늄의 혼합물의 산화물, 불화물 및 불소산화물(oxyfluoride); 란타늄 산화물 및 불화 란타늄 산화물(fluorided lanthanum oxide); 크롬 산화물, 불화 크롬 산화물(fluorided chromium oxide), 및 큐빅 삼불화 크롬(cubic chromium trifluoride); 탄소, 산 세척 탄소, 활성탄, 3차원 매트릭스 탄소질 재료; 및 탄소 상에 지지된 금속 화합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 금속 화합물은 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 이트륨, 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 크롬, 철, 코발트, 로듐, 니켈, 구리, 아연, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속의 산화물, 불화물 및 불소산화물일 수 있다.

[0030] 한 구현예에서, HFC-245eb의 촉매적 증기상 탈불화수소화는 불화 알루미나, 불화 알루미늄 또는 이들의 혼합물을 촉매로 사용하여 미국 특허 제5,396,000호에 개시된 HFC-236ea로부터 HFO-1225ye로의 탈불화수소화와 유사한 방법으로 실행될 수 있다. 불화 알루미나 및 불화 알루미늄은 미국 특허 제4,902,838호에 기술된 바와 같이, 또는 CF_2Cl_2, CF_2HCl, 및 CHF_3와 같은 화합물을 함유하는 기화가능한 불소로 알루미나를 처리함으로써 제조할 수 있다.

[0031] 다른 구현예에서, HFC-245eb의 탈불화수소화는 미국 특허 제6,369,284호에 개시된 공정과 유사한 방법으로 탄소, 활성탄 또는 3차원 매트릭스 탄소질 재료를 촉매로 사용하거나; 미국 특허 제5,268,122호에 개시된 공정과 유사한 방법으로 탄소 상에 지지된 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 이트륨, 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 크롬, 철, 코발트, 로듐, 니켈, 구리, 아연, 및 이들의 혼합물과 같은 금속을 촉매로 사용하여 실행할 수 있다. 탈불화수소화에 유용한 탄소는 하기의 것 중 임의의 공급원으로부터의 탄소이다: 나무, 토탄, 야자각(coconut shell), 뼈(bones), 갈탄, 석유-기제의 잔류물 및 당. 하기의 상표로 판매되는 것들을 포함하는 상업적으로 이용가능한 탄소를 사용할 수 있다: 바너비 앤드 서트클리프(등록상표)(Barneby & Sutcliffe™), 다르코(등록상표)(Darco™), 누참(등록상표)(Nucharm™), 콜롬비아 JXN(등록상표)(Columbia JXN™), 콜롬비아 LCK(등록상표)(Columbia LCK™), 칼곤 PCB(등록상표)(Calgon PCB™), 칼곤 BPL(등록상표)(Calgon BPL™), 웨스트바코(등록상표)(Westvaco™), 노리트(등록상표)(Norit™) 및 바너비 체니 NB(등록상표)(Barnaby Cheny NB™).

[0032] 탄소는 산-세척 탄소(예를 들어, 염산으로 처리된 탄소 또는 염산에 이어 불산으로 처리된 탄소)를 포함한다. 통상적으로 산 처리는 1000 ppm 미만의 회분(ash)을 함유하는 탄소를 제공하기에 충분하다. 탄소의 적합한 산 처리는 미국 특허 제5,136,113호에 기술되어 있다. 탄소는 또한, 3차원 매트릭스 다공성 탄소질 재료를 포함한다. 예를 들어, 미국 특허 제4,978,649호에 기술된 것들이다. 탄소질 재료(예를 들어 카본 블랙)의 과립 덩어리에 기체 또는 증기 상태의 탄소-함유 화합물(예를 들어, 탄화수소)를 도입하고; 탄소-함유 화합물을 분해시켜 과립 표면에 탄소를 침착시키고; 생성된 재료를 스팀을 함유하는 활성화 기체로 처리하여 다공성 탄소질 재료를 제공함으로써 얻어지는 3차원 매트릭스 탄소질 재료가 주목할만하다. 이로써 탄소-탄소 합성재가 형성된다.

[0033] 추가의 구현예에서는 크롬 산화물, 불화 크롬 산화물 및 큐빅 삼불화 크롬을 촉매로 사용하여 HFC-245eb의 촉매적 탈불화수소화를 실행한다. 큐빅 삼불화 크롬은 $CrF_3 \cdot XH_2O$로부터 공기 또는 불활성 대기(예를 들어, 질소 또는 아르곤) 중에 약 350℃ 내지 약 400℃의 온도로 3 내지 12 시간 동안, 바람직하게는 3 내지 6 시간 동안 가열함으로써 제조될 수 있으며, 여기에서 X는 3 내지 9, 바람직하게는 4이다.

[0034] 촉매의 물리적 형상은 중요하지 않으며, 예를 들어, 펠렛, 분말 또는 과립을 포함할 수 있다. 또한, 탄소 상에 지지된 촉매에 있어서, 탄소는 분말, 과립 또는 펠렛 등의 형태일 수 있다. 필수적인 것은 아니지만, 사용 전에 촉매를 HF로 처리할 수 있다. 이는 표면 산화물의 일부를 불소산화물로 전환시키는 것으로 보인다. 적합한 용기(반응을 수행하기 위해 사용될 반응기일 수 있는)에 촉매를 넣은 후에 건조된 촉매 위에 HF를 통과시켜 HF로 촉매를 부분적으로 포화시킴으로써 상기 처리를 달성할 수 있다. 예를 들어 약 15 내지 300 분의 기간 동안, 예를 들어 약 200℃ 내지 약 450℃의 온도에서 촉매 위에 HF를 통과시킴으로써 이를 편리하게 실행한다.

[0035] 촉매적 탈불화수소화는 약 200℃ 내지 약 500℃ 범위의 온도에서 적합하게 수행될 수 있으며, 바람직하게는 약 300℃ 내지 약 450℃ 범위의 온도에서 수행된다. 통상적으로 접촉 시간은 약 1 내지 약 450 초이며, 바람직하게는 약 10 내지 약 120 초이다.

[0036] 반응 압력은 대기압 미만, 대기압, 또는 대기압 초과일 수 있다. 일반적으로, 대기압 부근의 압력이 바람직하다. 그러나, 탈불화수소화를 감압하에 실행하는 것이 유익할 수 있다(즉, 1 기압 미만의 압력).

[0037] 촉매적 탈불화수소화는 임의로 질소, 헬륨 또는 아르곤과 같은 불활성 기체의 존재하에 실행될 수 있다. 불활성 기체의 첨가는 탈불화수소화의 정도를 증가시키기 위해 사용될 수 있다. 불활성 기체 대 탈불화수소화되는 탄화불화수소의 몰비가 약 5:1 내지 약 0.5:1인 공정에 주목할만하다. 바람직한 불활성 기체는 질소이다.

[0038] 열분해(열 탈불화수소화)

[0039] 한 구현예에서, HFO-1234yf를 생산하기 위한 HFC-245eb의 탈불화수소화는 HFC-245eb의 열분해에 의해 실행될 수 있다. 반응은 하기와 같이 나타낼 수 있다:

[0040] $CF_3CFHCFH_2 + \Delta \rightarrow CF_3CF=CH_2 + HF$

[0041] 여기에서 Δ는 열을 나타내고, HF는 불화수소이다.

[0042] 2007년 6월 22일자 출원되고 2008년 1월 3일자 제WO2008/002501호로 공개된 국제 출원 제PCT/US07/14646호에 개시된 바와 같이 탄소상 팔라듐 촉매(palladium on carbon catalyst) 위에서 $CF_3CClFCClF_2$(CFC-215bb)의 수소화에 의해, 또는 미국 특허 제5,396,000호에 개시된 바와 같이 $CF_3CF=CFH$의 수소화에 의해, HFC-245eb를 제조할 수 있다.

[0043] 본 명세서에서 사용되는 용어 열분해는 촉매의 부재하에 가열에 의해 발생하는 화학적 변화를 의미한다. 열분해 반응기는 일반적으로 3개 구역을 포함한다: a) 반응물을 반응 온도에 접근시키는 예열 구역; b) 반응물이 반응 온도에 도달하여 적어도 부분적으로 열분해되고, 생성물 및 임의의 부산물이 형성되는 반응 구역; c) 반응 구역으로부터 나오는 스트림(stream)이 냉각되어 열분해 반응이 정지(quench)되는 정지 구역. 실험실 규모의 반응기는 반응 구역을 가지나, 예열 및 정지 구역은 생략될 수 있다.

[0044] 열분해를 실행하는 반응기는 공정에 일치하는 임의의 형상을 지닐 수 있으나, 바람직하게는 직선형 또는 나선형의 원통형 관이다. 결정적인 것은 아니나, 상기 반응기는 통상적으로 약 1.3 내지 약 5.1 ㎝(약 0.5 내지 약 2 인치)의 내경을 가진다. 관의 외부에 열이 적용되며, 화학 반응은 관의 내부에서 일어난다. 반응기 및 이에 연계된 투입 라인, 유출물 라인 및 연계 유니트는, 적어도 반응물 및 생성물에 노출되는 표면에 있어서, 불화수소에 견디는 재료로 제작해야 한다. 통상적인 제작 재료는 스테인리스강, 특히 주지의 고 니켈 합금인 오스테나이트계(austenitic) 유형, 예를 들어 상표명 모넬(등록상표)(Monel®)로 스페셜 메탈 코포레이션(Special Metals Corp.)(뉴 하트포드, 뉴욕(New Hartford, New York) 소재)으로부터 상업적으로 이용가능한 니켈-구리 합금, 상표명 하스텔로이(등록상표)(Hastelloy®)로 하인스 인터네셔날(Haynes International)(코코모, 인디아나(Kokomo, Indiana) 소재)로부터 상업적으로 이용가능한 니켈-기제 합금(이하 "하스텔로이(등록상표)"로 지칭함) 및 상표명 인코넬(등록상표)(Inconel®)로 스페셜 메탈 코포레이션으로부터 상업적으로 이용가능한 니켈-크롬 합금, 및 구리-피복강(copper-clad steel)을 포함한다.

[0045] 반응기가 고온에 노출되는 경우, 2가지 이상의 재료로 반응기를 제작할 수 있다. 예를 들어, 반응기의 외측 표면층은 구조적 견고성을 유지하고 열분해 온도에서 부식에 견디는 능력을 기준으로 선정하고, 반응기의 내측 표면층에는 반응물 및 생성물에 의한 공격에 견디는, 즉, 이들에 대해 불활성인 재료를 선정해야 한다. 본 공정의 경우에, 생성물 불화수소는 어떤 재료에 대해 부식성이다. 따라서, 고온에서의 물리적 강도를 기준으로 선정한 외측 재료 및 열분해 온도하에서 반응물 및 생성물에 의한 부식에 견디는 점을 기준으로 선정한 내측 재료로 반응기를 제작할 수 있다.

[0046] 한 구현예에서, 반응기 내측 표면층은 고 니켈 합금, 즉, 적어도 약 50 중량% 니켈을 함유하는 합금, 바람직하게는 적어도 약 75 중량% 니켈을 가진 니켈 합금, 더욱 바람직하게는 약 8 중량% 미만의 크롬을 가진 니켈 합금, 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 98 중량% 니켈을 가진 니켈 합금, 및 가장 바람직하게는 니켈 200으로 공지된 상업적 등급과 같이 실질적으로 순수한 니켈로 제조된다. 반응기의 내측 표면층을 위한 재료로서 니켈 또는 그의 합금보다 더욱 바람직한 것은 금이다. 내측 표면층의 두께는 열분해에 실질적으로 영향을 미치지 않으며, 내측 표면층의 견고성이 유지되는한 이는 결정적이지 않다. 내측 표면층의 두께는 통상적으로 약 0.25 내지 2.5 ㎜ (10 내지 약 100 밀)이다. 내측 표면층의 두께는 제작 방법, 재료 원가, 및 목적하는 반응기 수명에 의해 결정될 수 있다.

[0047] 한 구현예에서, 반응기 외측 표면층은 산화 또는 다른 부식에 견디며 반응 온도에서 충분한 강도를 유지함으로써 반응 용기를 변형 결함(failing of distorting)으로부터 보호한다. 한 구현예에서, 이 층은 상표명 인코넬(등록상표)(Inconel®)로 스페셜 메탈 코포레이션(뉴 하트포드, 뉴욕 소재)에서 판매하는 니켈, 철, 크롬 합금이다. 다른 구현예에서, 이 층은 상표명 인코넬(등록상표) 600으로 스페셜 메탈 코포레이션에서 판매하는 또

다른 니켈, 철, 크롬 합금이다.

[0048] HFC-245eb로부터 to HFO-1234yf 및 HF로의 열분해는 촉매의 부재하에 실질적으로 빈 반응기 내에서 실행된다. 촉매의 부재는, 열분해 공정의 활성화 에너지를 감소시킴으로써 반응 속도를 증가시키는 재료 또는 처리를 열분해 반응기에 가하지 않음을 의미한다. 열분해 반응기와 같은 임의의 격납 용기(containment vessel)에 불가피하게 존재하는 표면이 열분해 공정에 부수적인 촉매 또는 항촉매(anticatalytic) 효과를 가질 수 있지만, 이 효과는 열분해 속도에 유의적 기여를 하지 못하는 것으로 생각된다. 더욱 구체적으로, 촉매의 부재는, 탄화불화수소로부터 불화수소의 제거(즉, 탈불화수소화)를 촉진함에 있어서 유용한 미립자, 펠렛, 섬유질 또는 지지된 형태의 관용적 촉매의 부재를 의미한다. 이러한 탈불화수소화 촉매의 예는 하기와 같다: 다른 금속, 금속 산화물 또는 금속 할로겐화물을 임의로 함유하는 불화 알루미나, 불화 알루미늄, 크롬 산화물; 다른 금속, 금속 산화물 또는 금속 할로겐화물을 임의로 함유하는 불화 크롬, 및 활성탄, 및 본 명세서에 앞서 열거한 다른 것들.

[0049] 한 구현예에서, 탈불화수소화를 실행하기에 유용한 실질적으로 빈 반응기는 앞서 언급한 제작 재료를 함유하는 관이다. 실질적으로 빈 반응기는, 반응기를 통한 기체의 유동이 부분적으로 방해되어 역혼합(back-mixing), 즉, 난류를 유발함으로써 기체의 혼합 및 양호한 열 전달을 촉진하는 것들을 포함한다. 반응기 내부에 충진재를 넣어 그의 단면을 채우거나, 구멍이 난 배플(baffle)을 사용함으로써, 상기의 부분적 방해를 편리하게 얻을 수 있다. 반응기 충진재는 미립자 또는 섬유성, 바람직하게는 삽입 및 제거가 용이한 카트리지 배열(cartridge disposition)일 수 있으며, 코크스(coke)의 축적을 방지하고 압력 강하를 최소화하며 기체의 자유 유동이 가능하도록, 라시히 고리(Raschig ring)(길이 및 직경이 대략적으로 동일한 세라믹 또는 금속 관의 조각) 또는 고자유 부피를 가진 다른 충진재의 구조와 같은 개방 구조를 가진다. 바람직하게는 이러한 반응기 충진재의 외부 표면이 반응기 내측 표면층의 것과 동일한 재료, 즉, 탄화불화수소의 탈불화수소화를 촉매하지 않으며 불화 수소에 견디는 재료를 함유한다. 반응 구역의 자유 부피는 적어도 약 80%, 바람직하게는 적어도 약 90%, 더욱 바람직하게는 약 95%이다. 자유 부피는 반응 구역의 부피에서 반응기 충진재를 형성하는 재료의 부피를 뺀 부피이다.

[0050] 한 구현예에서, HFC-245eb를 HFO-1234yf로 전환시키는 열분해는 약 450℃ 내지 약 900℃의 온도에서 적합하게 수행된다. 다른 구현예에서, 열분해는 약 550℃ 내지 약 850℃의 온도에서 수행된다. 다른 구현예에서, 열분해는 약 600℃ 내지 약 750℃의 온도에서 수행된다. 열분해 온도는 반응 지역 내부의 대략적인 중앙부에서의 기체 온도이다.

[0051] 한 구현예에서, 반응 지역 내에서의 기체의 체류 시간은 약 0.5 내지 약 60 초이다. 다른 구현예에서, 체류 시간은 약 2 초 내지 약 20 초이다.

[0052] 한 구현예에서는, 열분해 조건하에서 반응하지 않는 희석 기체인 하나 이상의 비반응성 희석 기체의 존재하에 열분해 반응을 수행할 수 있다. 이러한 비반응성 희석 기체는 불활성 기체 질소, 아르곤 및 헬륨을 포함한다. 열분해 조건하에 안정한 불화탄소, 예를 들어 트라이플루오로메탄 및 과불화탄소 또한 비반응성 희석 기체로 사용할 수 있다. 불활성 기체 대 열분해 반응기에 투입되는 HFC-245eb의 몰비가 약 5:1 내지 1:1인 공정에 주목할만하다. 질소는 상대적으로 원가가 낮으므로 바람직한 불활성 기체이다.

[0053] 한 구현예에서, 열분해 반응은 대기압 미만의 전압력(total pressure)에서 수행된다. 다른 구현예에서는, 감소된 전압력하에서(즉, 1 기압 미만의 전압력) 열분해 반응을 실행하는 것이 유익할 수 있다. 다른 구현예에서는, 대기압 또는 대기압 부근의 전압력에서 열분해 반응을 실행한다.

[0054] 액체상 탈불화수소화

[0055] 한 구현예에서는, 알칼리 수용액을 사용하여 HFC-245eb의 탈불화수소화를 수행한다. 한 구현예에서는, HFC-245eb(CF_3CHFCH_2F)가 적어도 부분적으로 혼화성인 비수성 용매의 존재하에 반응을 실행한다. 다른 구현예에서는, 비수성 용매 없이 반응을 실행한다. 다른 구현예에서는, 상 전달 촉매의 존재하에 반응을 실행한다. 또 다른 구현예에서는, 상 전달 촉매 없이 반응을 실행한다.

[0056] 한 구현예에서, 알칼리 수용액 내의 염기는 알칼리 금속, 알칼리 토금속의 수산화물, 산화물, 탄산염 또는 인산염, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 한 구현예에서, 사용할 수 있는 염기는 수산화 리튬, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘, 산화 마그네슘, 산화 칼슘, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 인산 나트륨, 인산 칼륨 등, 및 이들의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0057] 본 명세서에서 알칼리 수용액은 주로 pH가 7을 초과하는 수성 액체(용액, 분산액, 유탁액 또는 현탁액 등)이다.

일부 구현예에서 염기성 수용액의 pH는 8을 초과한다. 일부 구현예에서 염기성 수용액의 pH는 10을 초과한다. 일부 구현예에서 염기성 수용액의 pH는 10-13이다. 일부 구현예에서 염기성 수용액은 물에 혼화성이거나 비혼화성일 수 있는 소량의 유기 액체를 함유한다. 일부 구현예에서, 알칼리 수용액 내의 액체 매질은 적어도 90% 물이다. 한 구현예에서 물은 수도물이고, 다른 구현예에서 물은 탈이온수 또는 증류수이다.

[0058] HFC-245eb를 HFO-1234yf로 전환시키기 위해 요구되는 염기의 양(알칼리 수용액 내에서의)은 대략적인 화학당량적 분량 또는 1 몰의 HFC-245eb에 대해 약 1 몰의 염기이다. 한 구현예에서는, 염기 대 HFC-245eb의 비율이 1을 초과하는 것이 바람직할 수 있다(예를 들어, 반응 속도를 증가시키기 위해). 일부 구현예에서는, 목적하는 불화수소화 올레핀(hydrofluoroolefin)의 추가 반응이 일어날 수 있으므로, 과도한 과량의 염기(염기성 수용액 내에서)는 피해야 한다. 따라서, 일부 구현예에서는, 부수 반응을 최소화하기 위하여 화학당량적 양보다 약간 낮은 양의 염기(염기성 수용액 내에서)를 채용하는 것이 필요할 수 있다. 따라서, 한 구현예에서, 염기 대 HFC-245eb의 몰비(염기성 수용액 내에서)는 약 0.75:1 내지 약 10:1이다. 다른 구현예에서, 염기 대HFC-245eb의 몰비(염기성 수용액 내에서)는 약 0.9:1 내지 약 5:1이다. 또 다른 구현예에서 염기 대 HFC-245eb의 몰비는 약 1:1 내지 약 4:1이다.

[0059] 어떤 구현예에서, 비수성 용매는 알킬 및 아릴 니트릴, 알킬 및 아릴 에테르, 알코올, 아미드, 케톤, 설폭사이드, 인산 에스테르 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0060] 한 구현예에서는, 고체 염기(예를 들어, KOH, NaOH, LiOH 또는 이들의 혼합물)를 물에 용해 시키거나, 대안적으로 염기의 농축 용액(예를 들어 50 중량%의 수산화 칼륨 수용액)을 목적하는 농도까지 물로 희석한다. 그 다음에, 교반중에 다른 주변 조건하에서 본 방법을 위한 비수성 용매를 첨가한다. 한 구현예에서 반응 용매는 니트릴, 에테르, 알코올, 아미드, 케톤, 설폭사이드, 인산 에스테르, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 다른 구현예에서, 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 메틸 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 벤조니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 부탄올, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소아밀 케톤, 다이아이소부틸 케톤, 아니솔, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란, 다이옥산, 다이글라임, 트라이글라임, 테트라글라임, N,N-다이메틸 포름아미드, N,N-다이메틸 아세트아미드, N-메틸 피롤리딘온, 설폴란, 다이메틸 설폭사이드, 퍼플루오로-N-메틸 모폴린, 퍼플루오로테트라하이드로퓨란, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 바람직한 용매는 아세토니트릴, 아디포니트릴, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란, 다이옥산, 다이글라임 및 테트라글라임을 포함한다.

[0061] 본 명세서에서, 상 전달 촉매는 수성상 또는 고체상으로부터 유기상으로의 이온성 화합물의 전달을 촉진하는 물질을 의미한다. 상 전달 촉매는 이들 배합 금기(incompatible) 비유사 성분의 반응을 촉진한다. 다양한 상 전달 촉매가 상이한 방법으로 기능할 수 있으나, 상 전달 촉매가 탈불화수소화 반응을 촉진하는 한, 이들의 작용 기전은 반응에서의 그들의 유용성에 있어서 결정적인 것이 아니다.

[0062] 상 전달 촉매는 크라운 에테르, 오늄 염, 크립탄드, 폴리알킬렌 글리콜, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0063] 한 구현예에서, 용매 내에서 염기의 용해도가 높을 필요는 없다. 반응 용매 내의 염기의 용해도를 개선하는 분량으로 상 전달 촉매를 반응 용매에 첨가할 수 있다. 한 구현예에서 상 전달 촉매의 사용량은, 존재하는 염기 총량을 기준으로 약 0.001 내지 약 10 몰%이다. 다른 구현예에서 상 전달 촉매의 사용량은, 존재하는 염기 총량을 기준으로 약 0.01 내지 약 5 몰%이다. 또 다른 구현예에서 상 전달 촉매의 사용량은, 존재하는 염기 총량을 기준으로 약 0.05 내지 약 5 몰%일 수 있다. 본 발명의 한 구현예에서, 수성 또는 무기상은 염기로 인해 존재하고, 유기상은 HFO-1234yf 및 비수성 용매로 인해 존재한다.

[0064] 일부 구현예에서, 상 전달 촉매는 이온성 또는 중성일 수 있다. 한 구현예에서, 상 전달 촉매는 크라운 에테르, 오늄 염, 크립탄드 및 폴리알킬렌 글리콜, 및 이들의 혼합물 및 유도체로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0065] 크라운 에테르는 에테르 그룹이 다이메틸렌 연결부에 의해 연결된 사이클릭 분자로서, 이 화합물은 수산화물의 알칼리 금속 이온을 "수용" 또는 보유할 수 인는 분자 구조를 형성함으로써 반응을 촉진하는 것으로 생각된다. 일부 구현예에서는, 염기성 수용액 내에서 사용되는 특정 염기와 특정 크라운 에테르 상 전달 촉매를 조화시키는 것이 바람직하다. 한 구현예에서 크라운 에테르는, 수산화 칼륨 염기성 수용액과 조합하여 사용되는 18-크라운-6, 수산화 나트륨 염기성 수용액과 조합하여 사용되는 15-크라운-5, 수산화 리튬 염기성 수용액과 조합하여 사용되는 12-크라운-4를 포함한다. 상기 크라운 에테르의 유도체, 예를 들어, 다이벤조-18-크라운-6, 다이

사이클로헥사노-18-크라운-6, 및 다이벤조-24-크라운-8과 더불어 12-크라운-4 또한 유용하다. 특히 리튬에 있어서, 알칼리 금속 화합물로부터 제조되는 염기성 수용액과 조합하여 특히 유용한 다른 폴리에테르는, 원용에 의해 그 개시가 본 명세서에 포함된 미국 특허 제4,560,759호에 기술된다. 크라운 에테르와 유사하고 동일한 목적에 유용한 다른 화합물은, 헥사메틸-[14]-4,11-다이엔N_4와 같이 하나 이상의 산소 원자가 다른 종류의 공여체 원자, 특히 N 또는 S로 대체된 점에서 차이가 있는 화합물들이다.

[0066] 일부 구현예에서, 오늄 염은 본 발명의 공정에서 상 전달 촉매로 사용할 수 있는 4차 포스포늄 염 및 4차 암모늄 염을 포함하며, 이러한 화합물은 하기 화학식 II 및 III으로 나타낼 수 있다:

[0067] [화학식 II]

[0068] $R^1 R^2 R^3 R^4 P^{(+)} X'^{(-)}$

[0069] [화학식 III]

[0070] $R^1 R^2 R^3 R^4 N^{(+)} X'^{(-)}$

[0071] 여기에서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 알킬 그룹, 아릴 그룹 또는 아랄킬 그룹이고, X'은 F, Cl, Br, I, OH, CO_3, HCO_3, SO_4, HSO_4, H_2PO_4, HPO_4 및 PO_4로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 이들 화합물의 구체적 예는 테트라메틸암모늄 클로라이드, 테트라메틸암모늄 브로마이드, 벤질트라이에틸암모늄 클로라이드, 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드(상표명 알리콰트(등록상표) 336(Aliquat™ 336)으로 판매되는 4차 암모늄 염), 테트라-n-부틸암모늄 클로라이드, 테트라-n-부틸암모늄 브로마이드, 테트라-n-부틸암모늄 하이드로겐 설페이트, 테트라-n-부틸포스포늄 클로라이드, 테트라페닐포스포늄 브로마이드, 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 트라이페닐메틸포스포늄 브로마이드 및 트라이페닐메틸포스포늄 클로라이드를 포함한다. 한 구현예에서, 벤질트라이에틸암모늄 클로라이드는 강염기성 조건하에 사용된다. 상기의 화합물 분류 내에서 다른 유용한 화합물은 고온 안정성(예를 들어, 약 200℃까지)을 나타내는 것들, 예를 들어 4-다이알킬아미노피리디늄 염, 테트라페닐아르소늄 클로라이드, 비스[트리스(다이메틸아미노)포스핀]이미늄 클로라이드 및 테트라트리스[트리스(다이메틸아미노)포스핀이미노]포스포늄 클로라이드를 포함하며, 후자의 2개 화합물은 또한 뜨거운 농축 수산화 나트륨의 존재하에서 안정한 것으로 보고되어 있으므로 특히 유용할 수 있다.

[0072] 다른 구현예에서, 상 전달 촉매로서 반응에 유용한 또 다른 분류의 화합물은 크립탄드이다. 이들은 적절하게 간격을 둔 공여체 원자를 함유하는 쇄를 교두보(bridgehead) 구조에 연결함으로써 형성된 3차원 폴리마크로사이클릭 킬레이팅제이다. 예를 들어, 2.2.2-크립탄드(4,7,13,16,21,24-헥사옥사-1,10-다이아자바이사이클로-(8.8.8)헥사코산; 상표 크립탄드(등록상표) 222(Cryptand™ 222) 및 상표명 크립토픽스(등록상표) 222(Kryptofix® 222)로 이용가능함)에서처럼 질소 교두보에 (--OCH_2CH_2--) 그룹의 쇄를 연결하여 얻어진 바이사이클릭 분자이다. 가교(bridge)의 공여체 원자가 모두 O, N 또는 S이거나, 화합물이 가교 가닥(bridge strand)에 상기 공여체 원자의 조합이 함유된 혼합 공여체 마크로사이클일 수 있다.

[0073] 일부 구현예에서는 폴리알킬렌 글리콜 에테르가 상 전달 촉매로서 유용하다. 일부 구현예에서 폴리알킬렌 글리콜 에테르는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:

[0074] [화학식 IV]

[0075] $R^6O(R^5O)_t R^7$

[0076] 여기에서 R^5는 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 그룹이고, R^6 및 R^7는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소 원자, 알킬 그룹, 아릴 그룹 또는 아랄킬 그룹이고, t는 2 이상의 정수이다. 이러한 화합물은 예를 들어, 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 펜타에틸렌 글리콜, 헥사에틸렌 글리콜, 다이아이소프로필렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 트라이프로필렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜 및 테트라메틸렌 글리콜과 같은 글리콜, 및 상기 글리콜의 모노메틸, 모노에틸, 모노프로필 및 모노부틸 에테르와 같은 모노알킬 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르 및 펜타에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르, 페닐 에테르, 벤질 에테르와 같은 다이알킬 에테르, 및 폴리에틸렌 글리콜(평균 분자량 약 300) 다이메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 (평균 분자량 약 300) 다이부틸 에테르, 및 폴리에틸렌 글리콜(평균 분자량 약 400) 다이메틸 에테르와 같은 폴리알킬렌 글리콜, 및 에톡시화된 퍼퓨릴알코올을 포함한다. 이들 중에서, R^6 및 R^7이 모두 알킬 그룹,

아릴 그룹 또는 아랄킬 그룹인 화합물이 바람직하다.

[0077] 1개 초과의 그룹, 예를 들어 크라운 에테르 및 오늄, 또는 2개 초과의 그룹, 예를 들어 4차 포스포늄 염 및 4차 암모늄 염, 및 크라운 에테르 및 폴리알킬렌 글리콜 에테르로부터 선택된 2개 이상의 상 전달 촉매의 배합물 또는 혼합물과 더불어, 하나의 그룹 내로부터의 상기 상 전달 촉매의 배합물 및 혼합물도 유용할 수 있다.

[0078] 한 구현예에서, 탈불화수소화는 CF_3CHFCH_2F가 탈불화수소화되는 온도 범위 내에서 수행된다. 한 구현예에서 상기 온도는 약 5℃ 내지 약 150℃일 수 있다. 다른 구현예에서, 반응은 약 10℃ 내지 약 110℃의 범위에서 수행된다. 또 다른 구현예에서, 반응은 약 15℃ 내지 약 90℃의 범위에서 실행된다. 반응 압력은 결정적이지 않다. 반응은 대기압, 대기압 초과, 또는 감압하에 수행될 수 있다. 한 구현예에서, 반응은 대기압에서 실행된다.

[0079] 본 발명의 탈불화수소화 반응은 회분식 또는 연속식으로 실행될 수 있다. 일부 구현예에서는 탈불화수소화 공정이 회분식으로 실행되고, 다른 구현예에서는 탈불화수소화 공정이 연속식으로 실행된다. 회분식의 한 구현예에서는, HFC-245eb의 적어도 일부를 HFO-1234yf로 전환시키기에 충분한 시간 동안 상기 성분들을 적합한 용기내에 배합한 후, 반응 혼합물로부터 HFO-1234yf를 회수한다.

[0080] 연속식의 다른 구현예에서는, 염기성 수용액, 비수성, 비알코올성 용매, 및 상 전달 촉매를 반응 용기에 넣은 후에 HFC-245eb를 반응기에 투입한다. HFC-245eb는 환류시키고 HFO-1234yf는 반응 용기에서 유출되어 저온 트랩과 같은 적당한 용기에 수집되도록 하기에 충분한 온도로 냉각된 응축기를 반응 용기에 설치한다.

[0081] 액체상 탈불화수소화에 의해 형성되는 생성물은 HF, HFO-1234yf를 함유하고, HFC-254eb가 투입 혼합물 내에 존재할 경우에는 HFO-1243zf를 함유한다. 한 구현예에서 HFO-1234yf는, 비등점이 더 낮은 생성물 및 비등점이 더 높은 생성물로부터 관용적인 수단(예를 들어, 증류)에 의해 분리된다.

[0082] 본 명세서에 기술된 바와 같이 HFC-245eb로부터 HFO-1234yf를 생산하기 위해 사용된 동일한 조건하에서, HFC-245eb의 탈불화수소화는 부가적 화합물로서 HFO-1234ze(Z- 및/또는 E- 이성체)도 생산할 수 있다. 온도가 더 높으면 HFO-1234ze가 더 높은 수준으로 생산되는 것으로 밝혀졌다. 이 반응 또한 도 1에 나타낸다.

[0083] 국제 특허 출원 공개 제WO2008/030440 A2호에 기술된 바와 같이, 수소화를 위한 통상적 조건하에서, HFO-1234ze의 수소화는 부가적 화합물로서 HFC-254fb를 생산할 수 있다. 일반적으로, 수소화 촉매, 예를 들어 팔라듐, 또는 지지체가 알루미나, 불화 알루미늄 또는 탄소인 지지된 팔라듐, 또는 다른 수소화 촉매를 포함하는 반응 용기에 HFO-1234ze를 수소와 함께 첨가한다. 접촉 시간을 약 5 내지 약 100 초로 하여 약 50℃ 내지 약 300℃의 온도에서 반응을 실행할 수 있다. 수소 대 HFO-1234ze의 몰비는 약 1.5:1 내지 약 25:1일 수 있다. 이 반응은 도 1에 나타낸다.

[0084] 도 1에 나타낸 바와 같이, HFO-1234ze로부터 HFC-254fb로의 수소화에 관하여 상기한 바와 동일한 조건하에서, 생성물 HFO-1234yf의 수소화에 의해 HFC-254eb가 부가적 화합물로서 생산될 수 있다.

[0085] 도 1에 나타낸 바와 같이, HFC-245eb로부터 HFO-1234yf를 생산하기 위한 탈불화수소화에 관하여 본 명세서에 기술한 바와 동일한 조건하에서, HFC-254eb 또는 HFC-254fb의 탈불화수소화에 의해 HFO-1243zf가 부가적 화합물로서 생산될 수 있다.

[0086] 실시예

[0087] 생성물 분석을 위한 일반적 실험방법

[0088] 하기의 일반적 실험방법은 불소화 반응 생성물의 분석에 사용되는 방법을 설명한다. 전체 반응기 유출물의 일부를 온라인 채취하여, 질량선택검출기가 장착된 기체 크로마토그래프(GC/MS)로 유기 생성물을 분석하였다. 상표명 크리톡스(등록상표)(Krytox®)로 듀폰(E. I. du Pont de Nemours and Company)(윌밍톤, 델라웨어(Wilmington, Delaware) 소재의 "듀폰")에서 판매하는 과불화 폴리에테르를 불활성 탄소 지지체상에 포함하는 길이 6.1 m(20 ft.) x 직경 0.32 cm (1/8 in.)의 관을 기체 크로마토그래피에 사용하였다. 헬륨 유속은 30 mℓ/min(5.0×10^{-7} m^3/sec)이었다. 기체 크로마토그래피 조건은, 60℃에서 3 분간 초기 유지한 후에 6℃/분의 속도로 200℃까지 상승시키는 온도 프로그램이었다.

[0089] 범례

[0090] 23은 CHF_3이다.

[0091] 1132a는 $CH_2=CF_2$이다.

[0092] 1225zc는 $CF_3CH=CF_2$이다.

[0093] 1234yf는 $CF_3CF=CH_2$이다.

[0094] E- 및 Z-1234ze는 E- 및 Z-$CF_3CH=CHF$이다.

[0095] 245eb는 CF_3CHFCH_2F이다.

[0096] 불화 알루미나 촉매의 제조

[0097] 하스텔로이(등록상표) 관(2.54 ㎝ (1") OD X .854 ID X 25.4 ㎝ (10")L)에 12-20 메쉬로 분쇄한 16.68 그램(25 cc)의 감마-알루미나를 충진하였다. 반응기의 외부에 고정된 12.7 ㎝ (5.0") X 2.54 ㎝ (1") 세라믹 밴드 가열기로 반응기의 충진부를 가열하였다. 반응기 벽 및 가열기 사이에 위치한 열전쌍으로 반응기 온도를 측정하였다. 8.33 x 10^{-7} ㎥/s (50 sccm)의 질소 유동하에 200℃에서 밤새 가열하여 촉매를 건조시켰다. 그 다음에 질소 유동을 8.33 x 10^{-8} ㎥/s (5 sccm)로 감소시키고, 3.33 x 10-7 ㎥/s (20 sccm) CFC-12 (CF_2Cl_2)의 유동을 개시하여 60 분 동안 유지하였다. 온도를 325℃로 상승시키고 추가로 60 분 동안 이 온도에서 유지하였다. CFC-12 유동을 정지시키고, 8.33 x 10^{-7} ㎥/s (50 sccm)의 질소 유동하에 반응기 온도를 400℃로 상승시켜 추가로 60 분 동안 이 온도에서 유지하였다. 그 다음에 반응기를 목적하는 작동 온도로 맞추었다.

[0098] 실시예 1

[0099] 불화 알루미나 촉매를 사용하는, HFC-245eb로부터 HFO-1234yf로의 증기상 탈불화수소화

[0100] 상기와 같이 제조된 불화 알루미나 촉매를 포함하는 반응기에 HFC-245eb의 증기 및 질소를 다양한 반응기 온도에서 투입하였다. 질소 대 HFC-245eb의 비율은 0.67:1이었고 최초 4회 분석에 대해 접촉 시간은 36 초였다. 제5회 분석에서는, 질소 대 HFC-245eb의 비율이 1:1이었고 접촉 시간은 90 초였다. 반응기를 떠난 생성물을 GC/MS로 분석하여 결과를 표 2에 몰%로 요약하였다.

표 2

[0101]

반응기 T, ℃	1234yf	E-1234ze	Z-1234ze	245eb
200	ND	ND	ND	99.9
300	14.3	3.6	0.8	81.2
350	28.2	9.5	2.3	60.0
400	45.4	18.9	4.4	31.3
400	52.0	22.0	5.4	20.4

ND = 검출되지 않음

[0102] 실시예 2

[0103] HFC-245eb의 열분해

[0104] 반응기는 길이 24.1 ㎝ (9.5 인치) × 외경 1.3 ㎝ (0.50 인치) ㅅ 내경 0.89 ㎝ (0.35 인치)이고 벽 두께가 3.8 ㎜ (0.15 인치)인 관으로서, 내부 금 라이닝을 포함하였다. 금 라이닝의 두께는 0.08 ㎝ (0.03 인치)였다. 외부에 고정된 길이 14.5 ㎝ (5.7 인치) x 외경 2.5 ㎝ (1 인치) 의 세라믹 밴드 가열기로 반응기를 가열하였다. 반응기의 외부 및 밴드 가열기의 내부 사이에서 밴드 가열기의 중앙에 있는 이중 제어(dual control) 열전쌍을 사용하여 반응기 온도를 제어 및 측정하였다. 8.33 x 10^{-8} ㎥/s (5 sccm)의 질소, 및 반응기 진입 전에 기화되는 2.37 ㎖/h의 액체 HFC-245eb를 다양한 작동 온도로 가열된 반응기에 투입하였다. 모든

실행에 있어서 접촉 시간은 60 초였다. 반응기 유출물을 인라인 GC/MS로 분석하였다. 다양한 작동 온도에서의 생성물 분석을 표 3에 몰%로 요약하였다.

표 3

온도 ℃	미지	23	1132a	1234yf	E-1234ze	1225ye	Z-1234ze	245eb
600	0.5	0.8	0.1	3.1	1.0	ND	0.2	94.3
650	1.9	4.7	1.0	5.9	2.3	0.3	0.8	83.1
700	4.3	17.4	5.1	16.7	8.5	1.8	3.7	42.5
750	7.7	24.6	7.9	28.0	14.8	3.4	6.6	6.9

ND = 검출 불가능

[0105]

[0106] 실시예 3

[0107] HFC-245eb로부터 HFC-1234yf로의 액체상 탈불화수소화

[0108] 3-구, 2 리터 플라스크에 얼음물 응축기, 열전쌍 및 오버헤드 교반기(over-head stirrer)를 장착하였다. 응축기의 유출물을 $CaSO_4$ 건조기, 활성 분자체, 및 드라이 아이스/아세톤에 담근 딥 튜브(dip tube)를 가진 스테인리스강 트랩에 차례로 통과시켰다. 상표명 크리톡스(등록상표)로 듀폰(윌밍톤, 델라웨어 소재)에서 판매하는 과불화 폴리에테르로 제조된 오일 버블러(oil bubbler)가 스테인리스강 트랩의 출구에 설치되어, 트랩된 생성물이 습기에 의해 오염되는 것을 방지하였다.

[0109] 물(736 ㎖), 테트라하이드로퓨란(200 ㎖), KOH 펠렛(180 그램, 3.21 몰), 및 상표명 알리콰트(등록상표) 336으로 판매되는 4차 암모늄 염으로서 상 전달 촉매로 기능하는 메틸트라이옥틸암모늄 클로라이드(3.13 그램, 7.74 x 10^{-3} 몰)를 플라스크에 넣었다. 격렬하게 교반하면서 CF_3CHFCH_2F(HFC-245eb)를 약1.67 x 10^{-6} m^3/s(100 sccm)의 속도로 첨가하였다. 염기성 수용액의 pH는 약 13이었다. 2개의 상이 플라스크 내에 존재하였다. 96.1% 1234yf, 0.5% Z-1234ze, 0.1% E-1234ze 및 2.9% 미반응 HFC-245eb를 함유하는 약 247 그램의 조 생성물을 수집하였다. HFC-245eb의 투입 중에 미약한 발열이 관찰되었다.

도면

도면1

