



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월08일
(11) 등록번호 10-1919552
(24) 등록일자 2018년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 21/18 (2006.01) B01J 19/18 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7020714
(22) 출원일자(국제) 2012년01월05일
심사청구일자 2016년12월28일
(85) 번역문제출일자 2013년08월05일
(65) 공개번호 10-2013-0132576
(43) 공개일자 2013년12월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/020302
(87) 국제공개번호 WO 2012/094477
국제공개일자 2012년07월12일
(30) 우선권주장
13/313,085 2011년12월07일 미국(US)
61/430,630 2011년01월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W02010131766 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 테이버 로드 115
(72) 발명자
머켈, 다니엘 씨.
미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드, 특허서비스 엠/에스 에이비/2비통, 슈에 성
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 9 항

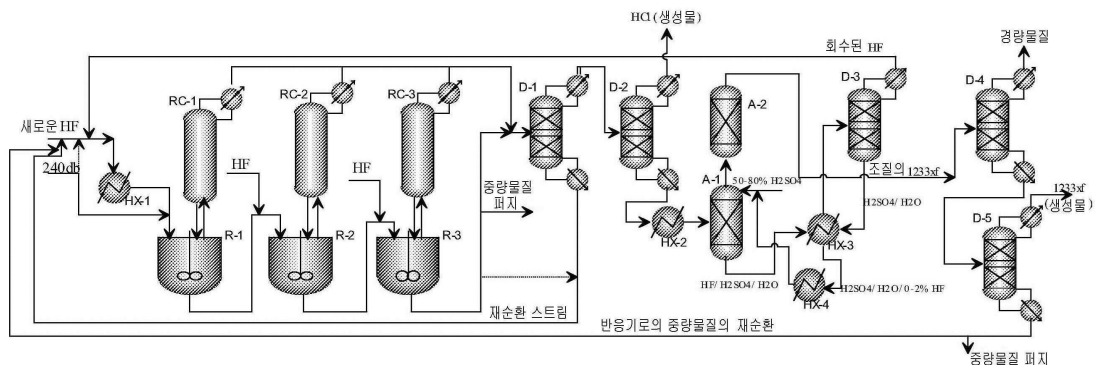
심사관 : 김중호

(54) 발명의 명칭 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 저온 제조

(57) 요약

축매를 사용하지 않고, 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 및 무수 HF의 연속 저온 액상 반응을 포함하는 1233xf의 제조방법이 개시되며, 상기 반응은 하나 이상의 반응 용기에서 일어나며, 일련의 반응 용기에서 각각의 하나는 선택도 반응 용기에 공급된 본래의 반응물의 일부를 전환하고, 상기 반응은 연속적인 방식으로 진행된다.

대표도



(72) 발명자

포크로브스키, 콘스탄틴 에이.

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드, 특허서비스 엠/에스 에이비/2비

왕, 하이유

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드, 특허서비스 엠/에스 에이비/2비

벡데세빅, 셀마

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드, 특허서비스 엠/에스 에이비/2비

명세서

청구범위

청구항 1

65℃ 내지 175℃의 온도에서 촉매를 사용하지 않는, 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판과 무수 HF의 연속적인 액상 반응을 포함하며,

상기 반응은 하나 이상의 반응 용기에서 일어나며, 연속되는 반응 용기 중 각각의 하나는 선도 반응 용기에 공급된 본래의 반응물의 일부를 전환시키며, 상기 반응은 연속적인 방식으로 진행되는,

1233xf의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반응은

(a) 불화 수소 및 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 포함하는 액체 반응 혼합물을 제공하는 단계, 여기서, 상기 불화 수소 및 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판은 3:1 보다 큰 몰비로 존재하며;

(b) 하나 이상의 반응기를 일련으로 사용하여, 상기 불화 수소와 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 액상으로 그리고 65℃ 내지 175℃의 반응 온도에서 반응시켜서, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 염화 수소, 미반응 불화 수소, 및 임의의 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 포함하는 반응 생성물 스트림을 생성하는 단계를 포함하는,

1233xf의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 액상 반응의 상기 반응 온도는 85℃ 내지 155℃의 온도 범위인,

1233xf의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 액상 반응의 상기 반응 온도는 95℃ 내지 150℃의 온도 범위인,

1233xf의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

(c)(i) 대부분의 상기 염화 수소, 대부분의 상기 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 및 적어도 일부의 상기 미반응 불화 수소를 포함하는 제 1의 조질의 생성물 스트림, 여기서, 상기 일부는 하나 이상의 상기 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜과 적어도 공비물을 형성하기에 충분한 양이며, 그리고

(ii) 대부분의 상기 미반응 불화 수소 및 미흡한-플루오르화 중간체를 포함하는 리플렉스 성분,

을 생성하도록 상기 합하여진 반응 생성물 스트림을 열 교환기와 접촉시키는 단계; 및
(d) 상기 리플렉스 성분을 상기 반응 혼합물로 되돌려 보내는 단계를 추가로 포함하는,
1233xf의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

- (e) 증류에 의해 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 및/또는 미흡한-플루오르화 중간체를 포함하는, 미반응된 반응물을 분리하여 이들 미반응된 반응물 및 미흡한-플루오르화 중간체를 상기 반응기로 다시 재순환시키는 단계;
- (f) 적어도 일부의 염산 부산물을 제거하는 단계;
- (g) 조질 생성물 스트림 중의 미반응 HF를 황산 흡착 또는 상 분리에 의해 분리 및 재순환시키는 단계; 및
- (h) 상기 조질 생성물 스트림을 증류하여 반응 부산물로부터 1233xf를 분리하는 단계 중 하나 이상을 추가로 포함하는,
1233xf의 제조방법.

청구항 7

- (a) 불화 수소 및 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 누적적으로 포함하는 하나 이상의 공급 스트림;
- (b) 각각이 이전의 반응기에 의해 공급되고, 각각이 저온 냉각이 공급되는 부착된 스트리핑 컬럼으로 결합되고, 65°C 내지 175°C의 제 1 온도로 유지되는, 일련의 2 이상의 반응기로 구성되며, 상기 일련의 액상 반응기는 상기 하나 이상의 공급 스트림과 유체 연결되어 있는, 액상 반응기 시스템;
- (c) 스트리핑 컬럼, 상기 스트리핑 컬럼에 유체 연결된 리플렉스 스트림 및 상기 스트리핑 컬럼에 유체 연결된, 합하여진 제 1의 조질 생성물 스트림을 포함하며, 상기 리플렉스 스트림은 상기 선도 액상 반응기에 유체 연결되어 있는 스트리핑 시스템;
- (d) 제 1 증류 컬럼, 상기 제 1 증류 컬럼에 유체 연결된 염화 수소 부산물 스트림 및 상기 제 1 증류 컬럼에 유체 연결된 제 2의 조질 생성물 스트림을 포함하며, 상기 제 1 증류 컬럼은 상기 스트리핑 컬럼에 유체 연결되어 있는 염화 수소 제거 시스템;
- (e) 황산 흡수 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기, 상기 황산 흡수 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기에 유체 연결된 불화 수소를 포함하는 제 2의 재순환 스트림, 상기 황산 흡수 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기에 유체 연결된 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하는 제 3의 생성물 스트림을 포함하며, 상기 황산 흡수 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기는 상기 제 2의 조질 생성물 스트림에 유체 연결되어 있는 불화 수소 회수 시스템; 그리고
- (f) 상기 제 3의 생성물 스트림에 유체 연결된 제 2의 증류 컬럼; 상기 제 2의 증류 컬럼에 유체 연결된 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하는 최종 생성물 스트림; 상기 증류 컬럼에 유체 연결된 제 2의 부산물 스트림을 포함하는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 정제 시스템을 포함하는,
1233xf를 제조하는 통합 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서,

반응 온도 범위는 85°C 내지 155°C인,

1233xf를 제조하는 통합 시스템.

청구항 9

제7항에 있어서,

반응 온도 범위는 95℃ 내지 150℃인,

1233xf를 제조하는 통합 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 공유되고, 계류중인 2011.1.7일자로 출원된 미국 가특허출원 제61/430,630호에 대한 우선권을 주장한 것이며, 상기 특허출원의 개시사항은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0002] 본 발명은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(또한, HF0-1234yf 또는 1234yf로도 알려짐)의 제조에 중간체로서 유용한, 하이드로클로로-플루오로올레핀, 특히 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(또한, HCF0-1233xf, 또는 1233xf로도 알려짐)의 제조방법 및 시스템에 관한 것이다. 1233xf는 또한, 클로로플루오로 중합체의 제조에 단량체로 사용될 수 있다.

배경 기술

[0003] 1233xf 합성 방법은 알려져 있다. 예를 들어, 미국 특허 제7,795,480호는 촉매 및 안정화제의 존재하에, 1,1,2,3-테트라클로로프로펜, 2,3,3,3-테트라클로로프로펜, 또는 1,1,1,2,3-펜타클로로-프로판과 불화 수소(HF)의 기상 반응으로 1233xf를 제조하는 방법을 개시한다. 그러나, 상기 방법은 촉매 불활성화로 인한 낮은 수율 및 촉매 재생의 필요가 문제시된다.

[0004] 1233xf를 제조하는 다른 방법이 존재한다. 예를 들어, 미국 특허 출원 제61/202,966호를 참고할 수 있으며, 이는 300℃를 넘는 고온에서 테트라클로로프로펜 또는 펜타클로로프로판의 기상 비-촉매 플루오르화에 의해 1233xf를 제조하는 방법을 개시한다. 상기 방법은 HF 존재하에서 출발물질의 불안정으로 인한 낮은 수율이 문제시되며, 바람직하지 않은 부반응을 촉진하며, 이에 따라, 바람직하지 않은 부산물이 생성된다.

[0005] 상기 참고 문헌에 개시되어 있는 높은 작동 온도 및 바람직하지 않은 부산물의 형성은 높은 작동 비용 및 제조 비용을 초래한다. 따라서, 1233xf를 고수율로 제조하는 방법이 요구된다. 본 발명의 상기 요구 사항을 충족하는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 촉매를 사용하지 않고, 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판(또한 HCC-240db 또는 240db로도 알려짐)과 무수 HF의 연속적인 저온 액상 반응에 의해 1233xf를 제조함으로써 상기 문제를 해결한다. 그러나, 촉매를 사용하지 않음으로써, 느린 반응속도가 문제가 발생한다. 본 발명자는 일련의 반응 용기를 사용하여 상기 문제를 해결하

였으며, 일련의 반응용기 중 하나인 각각은 상기 선도 반응기(lead reactor)에 공급되는 본래의 반응물의 일부를 전환하며 연속적인 방식으로 작동된다. 특정한 트레인(train)에서 반응기의 수는 이들의 크기(더 크다는 것은 더 많은 자금이 요구되지만, 더 적게 필요할 수 있다) 및 1233xf의 원하는 생성 속도(production rate)에 의해 결정된다. 적어도 하나의 반응기가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 적어도 2개의 반응기가 사용될 수 있다. 보다 바람직하게, 적어도 3개의 반응기가 사용될 수 있다. 가장 바람직하게, 3개보다 많은 반응기가 사용될 수 있다.

[0007] 예로서, 선도 반응기(lead reactor)는 240db 공급물의 70%를 전환하며, 이중 단지 50%가 원하는 생성물로 전환되고, 나머지는 단지 부분적으로 플루오르화되어, 다른 것 중, 1,1,2,3-테트라클로로-1-플루오로프로판(HCFC-241db 또는 241db), 1,2,3-트리클로로-1,1-디플루오로프로판(HCFC-242db 또는 242db), 및 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로-프로판(HCFC-243db 또는 243db), 2,3,3-트리클로로-3-플루오로프로펜(HCFO-1231xf), 2,3-디클로로-3,3-디플루오로프로펜(HCFO-1232xf)과 같은 화합물을 포함하는 중간체를 생성한다. 미전환된 240db 및 미흡한-플루오르화 중간체(under-fluorinated intermediates)는 1233xf에 비하여 끓는점이 높은 화합물이며, 부착된 스트리핑 컬럼에서 배출되지 않을 것이다.

[0008] 미전환된 240db, 미흡한-플루오르화 중간체, 및 일부 미반응 HF의 연속 스트림은 반응기의 하부에서 취하여져서 제 2 반응기에 공급된다. 여기서, 더 많은 본래의 반응물(reactant) 및 중간체가 1233xf로 전환되며, 1233xf는 부착된 스트리핑 컬럼의 상부에서 배출된다. 새로운 HF가 첨가될 필요가 있을 수 있다. 전과 같이, 미전환 240db, 미흡한-플루오르화 중간체, 및 일부 미반응 HF의 연속 스트림이 제 2 반응기의 하부에서 취하여져서 제 3 반응기에 공급되고, 제 3 반응기에서 더 많이 전환된다. 다시, 새로운 HF가 첨가될 필요가 있을 수 있다. 상기 반응기 트레인(은 1233xf의 원하는 생성 속도(production rate)가 달성될 때까지, 연속하여 계속된다.

[0009] 따라서, 본 발명의 일 견지는

[0010] (a) 불화 수소 및 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 포함하는 액상 반응 혼합물을 제공하는 단계, 여기서, 상기 불화 수소 및 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판은 약 3:1 보다 큰 몰비로 존재하며;

[0011] (b) 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상의 교반 반응기를 연속으로 사용하여, 상기 불화 수소와 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 액상으로 그리고 약 65℃ 내지 약 175℃의 반응 온도에서 반응시켜서, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 염화 수소, 미반응 불화 수소, 및 임의의 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 포함하는 반응 생성물 스트림을 생성하는 단계를 포함하는, 1233xf의 제조방법을 제공한다.

[0012] 바람직하게, 상기 방법은 다음의 단계를 추가로 포함한다;

[0013] (c)(i) 대부분의 상기 염화 수소, 대부분의 상기 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 및 적어도 일부의 상기 미반응 불화 수소를 포함하는 제 1의 조질 생성물 스트림, 여기서, 상기 일부는 하나 이상의 상기 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜과 공비물을 형성하기에 충분한 양이며, 그리고

[0014] (ii) 대부분의 상기 미반응 불화 수소 및 미흡한-플루오르화 중간체를 포함하는 환류 성분,

[0015] 을 제공하도록 상기 합하여진 반응 생성물 스트림을 열 교환기와 접촉시키는 단계; 및

[0016] (d) 상기 환류 성분을 상기 반응 혼합물로 되돌려 보내는 단계.

[0017] 특정한 바람직한 실시형태에서, 상기 방법은 하나 이상의 다음의 단계를 추가로 포함한다:

[0018] (e) 증류에 의해 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 및/또는 미흡한-플루오르화 중간체(예, 1,1,2,3-테트라클로로-1-플루오로프로판, 1,2,3-트리클로로-1,1-디플루오로프로판, 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판, 2,3,3-트리클로로-3-플루오로프로펜(HCFO-1231xf), 2,3-디클로로-3,3-디플루오로프로펜(HCFO-1232xf))을 포함하는 미반응된 반응물을 분리하여 이들 미반응된 반응물 및 미흡한-플루오르화 중간체를 상기 반응기로 다시 재순환시키는 단계;

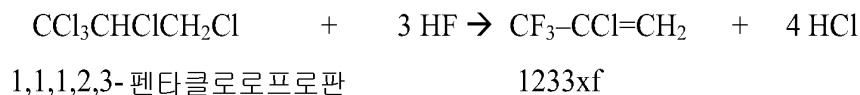
- [0019] (f) 적어도 일부, 그리고 바람직하게는 대부분의 염산 부산물을 제거하는 단계;
- [0020] (g) 조절 생성물 스트림 중의 미반응된 HF를 황산 흡착 또는 상 분리에 의해 분리 및 재순환하는 단계; 및
- [0021] (h) 상기 조절의 생성물 스트림을 증류하여 반응 부산물로부터 1233xf를 분리하는 단계.
- [0022] 본 발명의 다른 견지에 의하면, 본 발명에서:
- [0023] (a) 불화 수소 및 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 누적적으로(cumulatively) 포함하는 하나 이상의 공급 스트림;
- [0024] (b) 각각의 교반 반응기는 이전의 교반 반응기에 의해 공급되고, 각각은 부착된 스트리핑 컬럼(저온 냉각이 공급됨)과 결합되고, 약 65℃ 내지 약 175℃의 제 1 온도로 유지되는, 일련의(트레인) 2 이상의 교반 반응기로 구성되며, 상기 일련의 액상 반응기는 상기 하나 이상의 공급 스트림과 유체 연결되어 있는, 액상 반응기 시스템;
- [0025] (c) 스트리핑 컬럼, 상기 스트리핑 컬럼에 유체 연결된 리플렉스 스트림 및 상기 스트리핑 컬럼에 유체 연결된 합하여진 제 1의 조절 생성물 스트림을 포함하며, 상기 리플렉스 스트림은 상기 선도 액상 반응기에 유체 연결되어 있는 스트리핑 시스템;
- [0026] (d) 제1 증류 컬럼, 상기 제 1 증류 컬럼에 유체 연결된 염화 수소 부산물 스트림 및 상기 제 1 증류 컬럼에 유체 연결된 제 2의 조절 생성물 스트림을 포함하며, 상기 제 1 증류 컬럼은 상기 스트리핑 컬럼에 유체 연결되어 있는 염화 수소 제거 시스템;
- [0027] (e) 황산 흡수 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기, 상기 황산 흡수 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기에 유체 연결된 불화 수소를 포함하는 제 2의 재순환 스트림, 상기 황산 흡수 및 재순환 시스템 또는 상 분리 용기에 유체 연결된 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하는 제 3 생성물 스트림을 포함하며, 상기 황산 흡수 및 재순환 시스템 혹은 상 분리 용기는 상기 제 2의 조절 생성물 스트림에 유체 연결되어 있는 불화 수소 회수 시스템;
- [0028] (f) 상기 제 3의 생성물 스트림에 유체 연결된 제 2의 증류 컬럼; 상기 제 2 증류 컬럼에 유체 연결된 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하는 최종 생성물 스트림; 상기 증류 컬럼에 유체 연결된 제 2의 부산물 스트림을 포함하는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 정제 시스템을 포함하는 1233xf를 제조하는 통합시스템(integrated system)이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시형태에 의한 1233xf의 통합된 액상 합성의 개략도를 나타내며;
- 도 2는 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 의한 1233xf의 통합된 액상 합성의 개략도를 나타낸다.

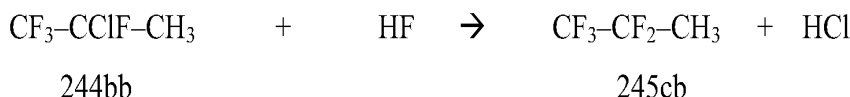
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 바람직한 실시형태에서, 본 발명은 후술하는 바와 같이, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf)을 제조하는 완전히 통합된 제조 방법을 포함한다.
- [0031] 상기 방법의 화학 반응은 액상, 미촉매 반응기에서 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판과 무수 HF의 단일-단계 반응으로 주로 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf)과 부산물로서 HCl을 제조하는 것을 포함한다.
- [0032] 바람직하게, 상기 반응은 1233xf의 수율을 증가시키는 조건(온도, 압력 및 체류 시간(residence time))으로 유지된다. 따라서, 바람직한 반응은 다음을 포함한다:



[0033]

[0034] 바람직하게는 회피되어야 하는, 원하지 않는 반응은 다음을 포함한다:



[0035]

[0036] 특정한 실시형태에서, 상기 제조방법은 5개의 주요한 단위 조작을 포함한다:

- [0037] (1) 부산물 HCl 및 생성물 1233xf가 동시에 제거되는, HF를 사용한 플루오르화 반응(연속 모드 또는 세미-배치 모드);
- [0038] (2) 미반응 240db 및 HF가 미흡한-플루오르화 부산물과 함께 다시 (1)로 재순환됨;
- [0039] (3) 부산물 HCl의 분리 및 정제;
- [0040] (4) 과량의 HF가 분리되어 (1)로 되돌아감; 그리고
- [0041] (5) 최종 생성물, 1233xf의 정제.

[0042] 특정한 바람직한 실시형태에서 이들 조작의 상대적인 위치는 도 1 및 도 2에 나타낸다.

[0043] (1) 반응기 및 스트리핑 컬럼

[0044] 바람직하게 상기 반응기는 상기 HF 및 HCl의 부식 작용에 대한 저항성이 있는 물질, 예를 들어, 하스텔로이-C(Hastelloy-C), 인코넬(Inconel), 모넬(Monel), 인콜로이(Incoloy) 혹은 플루오로폴리머-라인 처리된 스틸 용기(fluoropolymer-lined steel vessels)로 제조된다. 상기 반응기는 교반기가 장착된다. 이러한 액상 플루오르화 반응기는 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 반응기에는 스트리핑 컬럼이 장착되며, 스트리핑 컬럼은 HF 벌크와 미흡한-플루오르화 유기물은 보유하면서, 공비물을 형성하도록 원하는 생성물이 부산물 HCl, 흔적량의 경량 유기물(light organics)(주로, 245cb 및 244bb) 및 충분한 무수 불화 수소(AHF)과 함께 떠나도록 한다.

[0045] 바람직한 실시형태에서, 하나 보다 많은 플루오르화 반응기가 처리량을 증가시키기 위해 일련으로 연결된다. 바람직한 실시형태에서, 상기 반응은 연속하여 연결되고 액체 반응물을 함유하는, 교반되는, 온도-제어된 반응기의 트레이에서 행하여진다. 불화 수소 및 1,1,1,2,3-펜타-클로로프로판올 포함하는 하나 이상의 공급물은 이들이 액상으로 서로 반응되는 제 1 반응기에 유입된다.

[0046] 결과 반응은 1233xf뿐만 아니라 HCl, 일부 미흡한-플루오르화 중간체 및 소량의 과도한-플루오르화 부산물을 포함하는 다양한 다른 부산물을 포함하는 기상 생성물을 생성한다. 기상 생성물은 상기 액상 반응기를 떠나서 통합된 스트리핑 컬럼(리플렉스 모드로 작동)으로 유입되고, 스트리핑 컬럼은 HF-벌크와 미흡한-플루오르화 유기

물은 보유하면서, 원하는 생성물은 떠나도록 한다(적어도 공비물을 형성하도록 부산물 HCl, 과도한-플루오르화 부산물 및 혼적량의 미흡한-플루오르화 중간체 및 충분한 무수 불화 수소(AHF)와 함께).

[0047] 상기 스트리핑 컬럼의 상부에서 배출되는 생성물은 재순환 컬럼(2)에 공급된다. 미흡한-플루오르화 반응 생성물 및 미반응 240db 및 HF의 스트림은 제 1 플루오르화 반응기의 하부에서 취하여져서 필요한 양의 새로운 HF와 함께 제 2 플루오르화 반응기에 공급되며, 제 2 플루오르화 반응기는 제 1 플루오르화 반응기와 유사하게 작동된다. 일부 실시형태에서, 2 보다 많은 반응기가 일련으로 연결된다. 마지막 플루오르화 반응기의 하부로부터의 스트림은 재순환 컬럼(2)에 공급된다.

[0048] HF 및 240db는 상기 플루오르화 반응기에 장입될 수 있으며, 상기 반응은 원하는 반응 온도로 가열시에 즉시 개시될 수 있다. 상기 제 1 플루오르화 반응기에 대한 HF의 흐름이 확립될 수 있으며, 연속 반응이 되도록 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판의 첨가가 즉시 시작될 수 있다.

[0049] 또한, 다량의 같은 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판이 배치 장입으로 동시에 첨가될 수 있으며, 그 후, HF는 상기 반응기에 서서히 첨가될 수 있다(세미-배치 작동). 또한, 다량의 HF가 배치 장입으로 동시에 첨가될 수 있으며, 그 후에 동일한 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판이 상기 반응기에 서서히 첨가될 수 있다(세미-배치 작동).

[0050] 일련으로 연결된 다수의 플루오르화 반응기를 사용하는 일부 실시형태에서, 상기 HF는 HF 대 유기물의 적합한 비율을 유지하도록 모든 반응기에 공급될 수 있다. 냉각제의 적합한 온도 제어 및 충분한 리플럭스(reflux) 작동이 스트리핑 컬럼의 효과적인 최적 작동에 바람직하다.

[0051] 상기 반응 및 스트리핑 컬럼에 잘 적용되는 일반적인 작동 조건은 다음과 같다: 스트리핑 컬럼에서 배출되는 흐름 상에서 제어 밸브에 의해 유지되는 100psig 내지 500psig의 작동 압력; 주로 반응기 재킷으로 유입되는 스팀에 의해 공급되는 65℃ 내지 175℃의 반응기 온도; 리플럭스를 유도하기 위해 스트리핑 컬럼의 상부에서 열 교환기에 대한 -40℃ 내지 -25℃ 염수(brine) 냉각 적용; 반응기의 온도보다 약 5℃ 내지 60℃ 낮은 스트리퍼의 중심 부분에서의 온도; 상기 HF 공급물을 고-압 스팀으로 과열(superheating, 끓이지 않고 비등점 이상으로 가열)함에 의한 70℃ 내지 180℃로의 추가적인 열 유입.

[0052] 반응을 작동 조건, 특히, 65℃ 내지 175℃, 보다 바람직하게는 85℃ 내지 155℃, 그리고 가장 바람직하게는 95℃ 내지 150℃의 온도 범위로 유지하는 것이 1233xf를 고수율로 생성함을 발견하였다.

[0053] (2) 재순환 컬럼

[0054] 주로 1233xf, HF, 및 HCl(부분적인 플루오르화 중간체 및 부산물, 과도한-플루오르화 부산물을 포함하는 일부 미량 성분과 함께)를 포함하는 플루오르화 반응기에 부착된 스트리핑 컬럼의 상부에서 배출되는 스트림은 그 후, 재순환 컬럼에 유입된다. 마지막 플루오르화 반응기의 하부로부터의 미반응 HF 및 240db, 미흡한-플루오르화 부산물의 스트림이 또한 상기 재순환 컬럼에 공급된다.

[0055] 주로 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판, 부분적인 플루오르화 중간체, 및 대부분의 HF를 포함하는 스트림이 상기 재순환 컬럼의 하부에서 배출되어 상기 제 1 액상 반응기로 다시 재순환된다. 임의로, 이는 일련의 반응기 중 어떠한 것에 공급될 수 있다. 주로 1233xf, HF, 및 HCl을 포함하는 스트림은 재순환 컬럼의 상부에서 배출되어 HCl 회수 컬럼에 유입된다.

- [0056] (3) HCl 제거
- [0057] 반응 도중에 연속적으로 형성된 HCl은 이의 휘발성으로 인하여 반응기로부터 제거되어 응축없이 부착된 증류 컬럼을 통해 흐른다. 그 후, 상기 물질은 저-온 HCl 증류 컬럼을 사용하여 정제되고 판매를 위해 수집될 수 있다 (또는 추가 정제될 수 있다). 고순도의 HCl이 분리되고 판매를 위해 진한 HCl로 탈-이온수에 흡수될 수 있다.
- [0058] (4) 과량의 HF의 분리 및 (1)로의 재순환
- [0059] 1233xf 및 HF의 조질의 생성물 혼합물을 함유하는 HCl 제거 컬럼(3)으로부터의 하부 스트림(일부 실시형태에서 약 30wt% 1233xf)이 상기 혼합물로부터 HF를 제거하기 위해 황산 추출기 또는 상 분리기에 공급된다. HF는 황산에 용해되거나 또는 상기 유기 혼합물로부터 상분리된다. 황산 흡착 시스템을 사용하는 실시형태에서, HF는 그 후 스트리핑 증류에 의해 황산/HF 혼합물로부터 탈착되어 상기 반응기로 다시 재순환된다. 상 분리기를 사용하는 실시형태에서, HF는 상-분리되어 상기 반응기로 재순환된다. 상기 황산 추출기의 오버헤드로부터 또는 상기 상 분리기의 하부 층으로부터의 유기 혼합물은 다음의 단위 조작(5)에 공급되기 전에 혼적량의 HF를 제거하기 위한 처리(스크러빙 또는 흡착)을 필요로 할 수 있다.
- [0060] (5) 최종 생성물 - 1233xf의 정제
- [0061] 최종 생성물의 정제는 바람직하게는 2개의 연속적인 작동 증류 컬럼을 포함한다. 첫번째(제 1) 컬럼은 1233xf로부터 라이트 엔드(light ends, 경량물질)를 제거하도록 사용되며, 두번째(제 2) 컬럼은 중량 성분, 주로, 미흡한-플루오르화 중간체를 제거하는데 사용되며, 중량 성분, 주로, 미흡한-플루오르화 중간체는 플루오르화 반응기(1)로 재순환되거나 혹은 추가적인 사용 또는 폐기를 위해 수집된다. 특정한 실시형태에서, 상기 스트림으로부터의 중량(heavy) 부산물을 퍼지하는 것이 바람직하다.
- [0062] 도 1을 참고로, 반응기 후에 황산 HF 회수 및 재순환 컬럼을 갖는, 일련으로 연결된 3개의 반응기(R-1, R-2 및 R-3)를 사용하여 액상 반응 통합 공정에 의한 1233xf의 합성을 나타낸다. 여기서, 액상 반응기 R-1에는 필요로 하는 양의 무수 불화 수소 및 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판이 먼저 장입된다. 바람직하게, 상기 반응기는 상기 HF 및 HCl의 부식 작용에 대하여 저항성이 있는 물질, 예를 들어, 하스텔로이-C(Hastelloy-C), 인코넬(Inconel), 모넬(Monel), 인콜로이(Incoloy) 혹은 플루오로폴리머-라인 처리된 스틸 용기(fluoropolymer-lined steel vessels)로 제조된다. 이러한 액상 플루오르화 반응기는 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 반응기에 HF 및 240db가 장입된 후에, 교반기가 우수한 교반을 달성하도록 작동된다.
- [0063] 그 후, 상기 반응 혼합물은 약 85℃ 내지 약 150℃로 가열되며, 이때, 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 및 HF의 플루오르화 반응이 개시된다. 연속적인 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 및 HF(화학양론적 과량) 공급물은 히터 HX-1 그리고 그 후에, 액상 반응기 R-1에 연속적으로 공급된다. 임의로, 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판이 반응기 R-1에 직접 공급되고 히터 HX-1을 통과하지 않을 수 있다.
- [0064] R-1의 작동 압력은 75psig 내지 500psig(바람직하게는 185psig 내지 400psig) 범위이며, 이는 스트리핑 컬럼 RC-1로부터 배출되는 흐름 상의 제어 밸브에 의해 유지되며, 반응기 온도는 반응기 재킷으로의 스팀 흐름에 의해 주로 공급되는 65℃ 내지 175℃(바람직하게는 100℃ 내지 140℃)의 범위로 유지된다. 스트리핑 컬럼 RC-1은 반응기, R-1에 연결되어 일부 HF, 부분적인 플루오르화 중간체 및 일부 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 추가적인 반응을 위해 철거하여(knocking down) 반응기로 되돌려 보내는 목적으로 사용된다.
- [0065] 주로 1233xf, HF, 및 HCl(부분적인 플루오르화 중간체 및 부산물, 및 과도한-플루오르화 부산물을 포함하는 일부 미량 성분과 함께)을 포함하는 스트리핑 RC-1의 상부로부터 배출되는 스트림은 그 후에, 재순환 컬럼 D-1에 유입된다.

- [0066] 제 1 플루오르화 반응기에서 원하는 수준이 달성된 경우에, 미반응 HF, 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판, 및 미흡한-플루오르화 중간체의 스트림이 제 2 플루오르화 반응기 R-2에 공급된다. HF 대 유기물의 적합한 비율이 유지되도록, 새로운 HF의 공급물이 또한 R-2에 공급된다. 반응기 R-2에는 RC-1과 유사하게 작동하는 스트리핑 컬럼 RC-2가 장착된다. 반응기 R-2는 115℃ 내지 150℃의 온도 및 약 170psig 내지 425psig의 압력으로 유지된다.
- [0067] 주로 HCF₃O-1233xf, HF, 및 HCl(부분적인 플루오르화 중간체 및 부산물, 및 과도한-플루오르화 부산물을 포함하는 일부 미량 성분과 함께)을 포함하는 스트리핑 RC-2의 상부에서 배출되는 스트림은 그 후에 재순환 컬럼 D-1에 유입된다.
- [0068] 상기 제 2 플루오르화 반응기에서 원하는 수준이 달성된 경우에, 미반응 HF, 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판, 및 미흡한-플루오르화 중간체의 스트림이 제 3 플루오르화 반응기 R-3에 공급된다. HF 대 유기물의 적합한 비율을 유지하기 위해서, 새로운 HF 공급물이 또한 R-3에 공급된다. 반응기 R-3에는 RC-1 및 RC-2와 유사하게 작동하는 스트리핑 컬럼 RC-3가 장착된다. 반응기 R-3은 125℃ 내지 160℃의 온도 범위 및 약 160psig 내지 450psig의 압력 범위로 유지된다.
- [0069] 주로 1233xf, HF, 및 HCl(일부 플루오르화 중간체 및 부산물, 및 과도한-플루오르화 부산물을 포함하는 일부 미량 성분과 함께)을 포함하는 스트리핑 RC-3의 상부에서 배출되는 스트림은, 그 후에 재순환 컬럼 D-1로 유입된다.
- [0070] 제 3 플루오르화 반응기에서 원하는 수준이 달성된 경우에, 미반응 HF, 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판, 및 미흡한-플루오르화 중간체의 스트림이 재순환 컬럼 D-1에 공급된다. 임의로, 중량 부산물(heavy by-product)이 적은 중량 물질(heavies) 퍼지 연속 사이드 스트림 또는 간헐적인 사이드 스트림의 형성에 의해 상기 스트림으로부터 제거된다.
- [0071] 상기 재순환 컬럼 D-1은 주로 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판, 부분적인 플루오르화 중간체, 및 대부분의 HF를 포함하는 스트림이 재순환 컬럼의 하부로부터 배출되어 증발기 HX-1을 경유하여 액상 반응기 R-1로 다시 재순환되는 방식으로 작동한다. 주로 1233xf, HF, 및 HCl을 포함하는 스트림은 재순환 컬럼의 상부에서 배출되어 HCl 컬럼 D-2로 유입된다. 주로 HCl 부산물을 포함하는 스트림은 HCl 컬럼의 상부에서 배출되어 HCl 회수 시스템에 공급된다. 상기 회수된 HCl 부산물은 이윤을 위해 판매될 수 있다.
- [0072] 주로 1233xf 및 HF로 구성되는 HCl 컬럼 하부 스트림은 그 후에 HF 회수 시스템에 공급된다. 상기 HF 회수 시스템은 열 교환기 HX-2에서 증발되는 조질의 1233xf/HF 스트림으로 시작하여 HF 흡수 컬럼 A-1로 공급된다. 여기서, 50% 내지 80% H₂SO₄의 액체 스트림은 기상 1233xf/HF 스트림과 접촉되어 대부분의 HF를 흡수한다. A-1의 하부에서 배출되는 스트림은 HF/H₂SO₄/H₂O를 포함하며, 열 교환기 HX-3에 공급되고, 열 교환기 HX-3에서 소량의 H₂O 및 H₂SO₄와 함께 대부분의 HF가 플래시(flash)되기에 충분한 온도로 가열된다. 상기 스트림은 HF 회수 증류 컬럼 D-2에 공급된다. 주로 H₂SO₄ 및 H₂O(0 내지 2% HF와 함께)로 구성되는, HX-3에서 HF의 플래쉬 오프(flash off) 후에 남아있는 액체는 HX-4에서 냉각되고 HF 흡수 컬럼 A-1로 다시 재순환된다.
- [0073] 주로 H₂SO₄ 및 H₂O를 포함하는, HF 회수 컬럼, D-3, 하부 스트림은 열 교환기 HX-3으로 다시 재순환된다. 무수 HF는 HF 회수 컬럼, D-3의 상부에서 회수되어 증발기 HX-1을 경유하여 반응기 R-1로 다시 재순환된다. 주로 1233xf(혼적량의 HF)를 포함하는 HF 흡수 컬럼 A-1의 상부에서 배출되는 스트림은 폴리싱 시스템(polishing

system) A-2로 보내지며, 폴리싱 시스템 A-2에서, 기상 스트림은 물 또는 가성 용액과 접촉되어 혼적량의 HF가 제거되고 건조제로 후속적으로 건조된다.

[0074] 흡수 장치(absorber) A-2에서 배출되는 산이 없는 조질의 생성물은 두 정제 컬럼 중 첫번째, D-4로 보내진다. 컬럼 D-4의 상부에서 배출되는 스트림은 1233xf의 끓는점보다 낮은 끓는점을 갖는 반응 부산물로 주로 구성된다. 주로 1233xf 및 중량 부산물(heavier by-product)로 구성되는 라이트 컬럼(lights column) D-4의 하부에서 배출되는 스트림은 생성물 회수 증류 컬럼 D-5로 공급된다. 생성물 등급의 1233xf는 컬럼의 상부로부터 생성물 저장소로 배출된다. 주로 1233xf의 끓는점보다 끓는점이 높은 반응 부산물로 구성되는 상기 생성물 컬럼 하부는 그 후에, 증발기 HX-1고 그리고 그 후에 플루오르화 반응기 R-1로 공급된다.

[0075] 도 2를 참고하여, 일련으로 연결된 3개의 반응기(R-1, R-2 및 R-3), 상기 반응기 후에 상분리 HF 회수 시스템 및 재순환 컬럼을 사용하여 액상 반응 통합 공정에 의한 1233xf의 합성을 나타낸다. 여기서, 액상 반응기 R-1에는 필요로 하는 양의 무수 불화 수소 및 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판이 먼저 장입된다. 바람직하게, 상기 반응기는 상기 HF 및 HCl의 부식 작용에 대한 저항성이 있는 물질, 예를 들어, 하스텔로이-C(Hastelloy-C), 인코넬(Inconel), 모넬(Monel), 인콜로이(Incoloy) 혹은 플루오로폴리머-라인 처리된 스틸 용기(fluoropolymer-lined steel vessels)로 제조된다. 이러한 액상 플루오르화 반응기는 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 반응기에 HF 및 240db가 장입된 후에, 교반기가 우수한 교반을 달성하도록 작동된다.

[0076] 그 후, 상기 반응 혼합물은 약 85℃ 내지 약 150℃로 가열되며, 이때, 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판과 HF의 플루오르화 반응이 개시된다. 연속적인 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 및 HF(화학양론적 과량) 공급물은 히터 HX-1 그리고 그 후에, 액상 반응기 R-1에 연속적으로 공급된다.

[0077] 임의로, 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판이 반응기 R-1에 직접 공급되고 히터 HX-1을 통과하지 않는다. R-1의 작동 압력은 75psig 내지 500psig(바람직하게는 185psig 내지 450psig) 범위이며, 이는 스트리핑 컬럼 RC-1로부터 배출되는 흐름 상의 제어 밸브에 의해 유지되며, 반응기 온도는 반응기 재킷으로의 스팀 흐름에 의해 주로 공급되는 65℃ 내지 175℃(바람직하게는 100℃ 내지 140℃)의 범위로 유지된다. 스트리핑 컬럼 RC-1은 반응기, R-1에 연결되어 일부 HF, 부분적인 플루오르화 중간체 및 일부 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 녹킹 다운(knocking down)하여 추가적인 반응을 위해 반응기로 되돌려 보내는 목적으로 사용된다.

[0078] 주로 1233xf, HF, 및 HCl(부분적인 플루오르화 중간체 및 부산물, 및 과도한-플루오르화 부산물을 포함하는 일부 미량 성분과 함께)을 포함하는 스트리핑 RC-1의 상부로부터 배출되는 스트림은 그 후에, 재순환 컬럼 D-1에 유입된다.

[0079] 제 1 플루오르화 반응기에서 원하는 수준이 달성된 경우에, 미반응 HF, 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판, 및 미흡한-플루오르화 중간체의 스트림이 제 2 플루오르화 반응기 R-2에 공급된다. HF 대 유기물의 적합한 비율이 유지되도록, 새로운 HF의 공급물이 또한 R-2에 공급된다. 반응기 R-2에는 RC-1과 유사하게 작동하는 스트리핑 컬럼 RC-2가 장착된다. 반응기 R-2는 115℃ 내지 150℃의 온도 범위 및 약 170psig 내지 425psig의 압력 범위로 유지된다.

[0080] 주로 1233xf, HF, 및 HCl(부분적인 플루오르화 중간체 및 부산물, 및 과도한-플루오르화 부산물을 포함하는 일부 미량 성분과 함께)을 포함하는 스트리핑 RC-2의 상부에서 배출되는 스트림은 그 후에 재순환 컬럼 D-1에 유입된다.

[0081] 상기 제 2 플루오르화 반응기에서 원하는 수준이 달성된 경우에, 미반응 HF, 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로

판, 및 미흡한-플루오르화 중간체의 스트림이 제 3 플루오르화 반응기 R-3에 공급된다. HF 대 유기물의 적합한 비율을 유지하기 위해서, 새로운 HF 공급물이 R-3에 또한 공급된다. 반응기 R-3에는 RC-1 및 RC-2와 유사하게 작동하는 스트리핑 컬럼 RC-3가 장착된다. 반응기 R-3은 125℃ 내지 160℃의 온도 범위 및 약 160psig 내지 450psig의 압력 범위로 유지된다.

[0082] 주로 1233xf, HF, 및 HCl(일부 플루오르화된 중간체 및 부산물, 및 과도한-플루오르화 부산물을 포함하는 일부 미량 성분과 함께)을 포함하는 스트리핑 RC-3의 상부에서 배출되는 스트림은, 그 후에 재순환 컬럼 D-1로 유입된다.

[0083] 제 3플루오르화 반응기에서 원하는 수준이 달성된 경우에, 미반응 HF, 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판, 및 미흡한-플루오르화 중간체의 스트림이 재순환 컬럼 D-1에 공급된다. 임의로, 중량 부산물(heavy by-product)이 적은 중량 물질 퍼지 연속 사이드 스트림 또는 간헐적인 사이드 스트림의 형성에 의해 상기 스트림으로부터 제거된다.

[0084] 상기 재순환 컬럼 D-1은 주로 미반응 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판, 부분적인 플루오르화 중간체, 및 대부분의 HF를 포함하는 스트림이 재순환 컬럼의 하부로부터 배출되어 증발기 HX-1을 경유하여 액상 반응기 R-1로 다시 재순환되는 방식으로 작동한다. 주로 1233xf, HF, 및 HCl을 포함하는 스트림은 재순환 컬럼의 상부에서 배출되어 HCl 컬럼 D-2로 유입된다. 주로 HCl 부산물을 포함하는 스트림은 HCl 컬럼의 상부에서 배출되어 HCl 회수 시스템에 공급된다. 상기 회수된 HCl 부산물은 이윤을 위해 판매될 수 있다. 주로 1233xf 및 HF로 구성되는 HCl 컬럼 하부 스트림은 그 후에 HF 회수 시스템에 공급된다.

[0085] 상기 HF 회수 시스템은 열 교환기 HX-2로 공급되는 1233xf/HF 스트림으로 시작하며, 열 교환기 HX-2에서, 이는 0℃ 미만으로 예비-냉각되며, 그 후에 상 분리 용기 PS-1로 유입된다. 여기서, 상기 스트림 온도는 유지되거나 혹은 -40℃ 내지 0℃로 추가로 냉각된다. HF가 풍부한 상부 층(10% 미만의 1233xf)은 상기 액상 반응기 R-1로 다시 재순환된다. 주로 1233xf를 함유하는 유기층이 풍부한 층(4% 미만의 HF)은 증발기 HX-3으로 보내지며, 그 후에 폴리싱 시스템 A-1로 향하고, 폴리싱 시스템 A-1에서, 상기 기상 스트림은 물 또는 가성 용액과 접촉하여 흔적량의 HF가 제거되고 후속적으로 건조제로 건조된다. 흡수 장치 A-1에서 배출되는 산이 없는 조질의 생성물은 두 개의 정제 컬럼 중 첫번째, D-3으로 보내진다.

[0086] 컬럼 D-3의 상부에서 배출되는 스트림은 1233xf의 끓는점보다 낮은 끓는점을 갖는 반응 부산물로 주로 구성된다. 주로 1233xf 및 중량 부산물(heavier by-product)로 주로 구성되는 라이트 컬럼(lights column, 경량물질 컬럼) D-3의 하부에서 배출되는 스트림은 생성물 회수 증류 컬럼 D-4에 공급된다. 생성물 등급의 1233xf는 컬럼의 상부로부터 생성물 저장으로 배출된다. 1233xf의 끓는점보다 높은 끓는점을 갖는 반응 부산물로 주로 구성되는 생성물 컬럼 하부는 그 후, 증발기 HX-1로 공급되며, 그 후에, 플루오르화 반응기 R-1로 공급된다.

[0087] 임의로, 생성물 회수 증류 컬럼, C-4의 하부에서 배출되는 스트림은 제 1 액상 반응기 R-1로 다시 재순환될 수 있다. 이들 선택사항 중 어떠한 경우에, 생성물 회수 증류 컬럼, D-4의 하부로부터의 중량 물질 퍼지 스트림은 정제 시스템에서 고비점 불순물의 빌드-업(build-up)의 방지가 요구될 수 있다. 상기 중량 물질 퍼지 스트림은 후속적인 사용 또는 폐기 처분을 위해 수집된다.

[0088] 실시예

[0089] 실시예 1

[0090] 1233xf를 제조하는 액상 공정 개발의 일부로서, 실험은 촉매를 사용하지 않고 행한다. 상기 실험은 1-겔론

Parr 반응기에서 배치 모드로 가동한다. 실험을 위해, 282.9 그램의 HF 및 246.2 그램의 240db(1,1,1,2,3-펜타클로로프로판)(HF:240db 12.4 대 1 몰비)가 반응기에 실온에서 장입된다. 그 후, 반응기 내용물이 잘 혼합되도록 상기 반응기를 작동한다. 그 후, 반응기는 원하는 온도로 가열된다. 가열시, 플루오르화 반응의 결과로 HCl 부산물이 생성됨에 따라, 압력이 상승된다.

[0091] 상기 반응기는 수 시간에 걸쳐 약 110℃로 가열되고 그 후에, 상기 온도는 일정하게 유지된다. 압력은 반응에서 발생된 HCl을 드라이-아이스 냉각된 드라이 아이스 트랩(DIT)으로 배기시켜서 250psig 내지 325psig의 범위로 조절된다. HCl 이 발생되지 않는 것으로 측정되는 약 9.5 시간 후의 반응 완료시에, 상기 반응기의 압력은 DIT로 배기된다. DIT로부터의 조절의 생성물은 약 400 그램의 물을 갖는 1L 모델 흡수 실린더(드라이-아이스에서 냉각)로 옮겨진다. 상기 흡수 실린더는 실온으로 가온되며, 상기 실린더에서 형성된 유기층의 샘플(배출시에 수성층 및 유기층이 실린더에 존재한다.)을 취하여 GC로 분석된다.

[0092] GC 결과는 0.42 GC% 245cb, 97.23 GC% 1233xf, 1.39 GC% 244bb, 잔부 미흡한-플루오르화 중간체(241db 및 242db)를 나타낸다. 수집된 유기물의 양은 다른 상의 추가적인 분석에 의해 나중에 정량되며, 75.0 그램이었다.

[0093] 배기 후에, 반응기에 남아있는 유기물은 HF 및 HCl을 흡수하도록 약 300그램 내지 400그램의 물로 반응기를 급냉(quenching)하고 그 후에 약 100 그램의 사염화탄소를 첨가하여 회수된다. 그 후, 반응기를 열어 이의 내용물을 플라스틱 병으로 배출한다. 분별 깔대기를 사용하여, 유기물이 수상에서 분리된다. 반응기로부터 수집된 중량 물질(heavies)의 양은 수집된 유기상의 총량에서 반응기에 첨가된 CCl_4 의 중량을 빼서 계산하였으며, 96.9 그램이다.

[0094] 유기층의 GC/MS 및 GC 분석은 미흡한-플루오르화 종(species) 241db, 91.057 GC%, 242dc, 0.760 GC%, 및 출발 물질 240db, 8.183 GC%에 기인하는 3개의 구별되는 피크를 나타낸다. 240db의 총 전환율은 97%로 계산되었다.

[0095] 실시예 2

[0096] 동일한 장치 및 절차를 사용하여 실시예 1에 기술된 실험을 반복한다. 반응기는 110℃로 가열되어 유지된다. 그러나, 실험은 완료되도록 되지 않는다. 약 6.5시간 후에, 반응기 압력이 320psig에 도달하였으며 실험은 중단된다. 382.7 그램의 HF 및 244.1 그램의 240db이 상기 반응기에 처음에 장입된다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 결과는 실시예 1의 결과와 유사하지만, 240db의 전환율이 낮다.

[0097] [표 1]

반응기 장입	중량 (몰)
HF	392.7 그램 (16.485 몰)
240db	244.1 그램 (1.129 몰)
수집된 반응 생성물	중량
DIT로부터의 휘발성 생성물	76.1 그램 (0.2 GC% 245cb, 97.5 GC% 1233xf, 2.1 GC% 244bb (잔부 241db 및 242dc))
반응기로부터의 중량물질	121.4 그램 (1.713 GC% 242db, 58.691 GC% 241db, 39.596 GC% 240db)

[0098]

[0099] 비교예 1

[0100] 본 비교예는 240db가 상승된 온도에서 불화 수소의 존재하에서, 240db의 불포화 유도체, 예컨대 테트라클로로프로펜보다 더 안정함을 보여준다.

[0101] 1233xf를 제조하는 액상 공정 개발의 일부로서, 실험은 출발물질로서 1,1,2,3-테트라클로로프로펜을 사용하여 행하였다. 상기 실험은 실시예 1 및 2에 기술된 바와 같이, 1-갤론 Parr 반응기를 사용하여 배치로 행하였다. 빈 반응기에 327 그램의 1,1,2,3-테트라클로로프로펜이 먼저 장입되었다. 그 후, 557.5 그램의 HF가 반응기에 실온에서 장입되었다. 그 후, 반응기 내용물이 잘 혼합되도록 상기 반응기를 작동한다. 그 후, 반응기를 149℃로 가열하였다.

[0102] 가열시, 플루오르화 반응의 결과로 HCl 부산물이 생성됨에 따라, 압력 상승이 시작되었다. 압력은 반응에서 발생된 HCl을 드라이-아이스 냉각된 DIT로 배기시켜서 490psig 내지 497psig의 범위로 조절되었다. 반응기는 149℃에서 약 4시간 동안 유지되었다. 휘발성 반응 생성물은 DIT에 수집되고, 반응기 잔류물은 실시예 1에 기술된 바와 동일한 방식으로 워크업 및 분석되었다. 반응 생성물의 분석은 1233xf에 대한 선택성이 약 20%임을 나타내었다. 1,1,2,3-테트라클로로프로펜 출발물질의 나머지 80%는 미지의 타르-같은 화합물로 전환되었다. 본 비교예는, 반응이 유사한 조건에서 행하여지는 경우에, 실시예 1에서 타르-같은 부산물이 관찰되지 않았던 바와 같이, 포화 클로로알칸, HCC-240db로 시작하는 경우의 이점을 보여준다.

[0103] 비교예 2

[0104] 본 비교예는 240db의 1233xf로의 플루오르화 반응에 플루오르화 촉매를 사용함으로써 다량의 올리고머, 다이머(dimers) 및 타르가 형성됨을 보여준다.

[0105] 1233xf를 제조하는 액상 공정 개발의 일부로서, 실험은 액상 플루오르화 촉매를 사용하여 행하였다. 실험은 1리터 교반 오토클레이브를 사용하여 배치 모드로 행하였으며, Exp #4라 한다. 빈 반응기에 84.3 그램의 SbCl₅ 액체 플루오르화 촉매가 먼저 장입되었다. 그 후, 402.6 그램의 HF가 실온에서 상기 반응기에 장입되었으며, 촉매가 플루오르화됨에 따른 HCl의 발생으로 인하여, 반응기에서 압력이 즉시 상승되었다.

[0106] HF와 촉매의 반응 결과로 인한 압력(HCl)을 배기한 후에, 152.3 그램의 HCC-240db를 반응기에 장입하였다. 그 후, 반응기 내용물이 잘 혼합되도록 상기 반응기를 작동하였다. 그 후, 반응기를 90℃로 가열하였다. 가열시,

플루오르화 반응의 결과로 HCl 부산물이 생성됨에 따라, 압력 상승이 시작되었다. 압력은 반응에서 발생된 HCl을 드라이-아이스 냉각된 트랩으로 배기시켜서 325psig 내지 330psig의 범위로 조절되었다. 상기 반응기를 약 1시간 동안 90℃로 유지하였다.

[0107] 휘발성 반응 생성물은 DIT에 수집되고, 반응기 잔류물은 실시예 1에 기술된 바와 같이 워크업되고 분석되었다. 휘발성 반응 생성물은 실시예 1 및 2에 기술되어 있는 촉매를 사용하지 않고 행한 실험의 것과 같았지만, 배기 후에 반응기에 남아있는 유기물은 달랐다. 이때, 유기층(용해된 유기물을 갖는 CCl_4)은 어두운 갈색/검은색이며, 비 촉매 실험에서 수집된 유기층 보다 훨씬 더 점성이었으며, GC 분석은 다양한 올리고머 부산물 및 타르의 존재를 나타내었다. HCC-240db 또는 미혼한-플루오르화 중, HCFC-241db 및 HCFC-242db가 존재하지 않았다.

[0108] 실험 조건 및 반응 생성물의 GC 분석을 하기 표 II에 나타낸다.

[0109] [표 II]

수집된 반응 생성물	중량 (몰)
$SbCl_5$	84.3 그램 (0.282 몰)
HF	302.6 그램 (15.13 몰)
240db	152.3 그램 (0.704 몰)
수집된 반응 생성물	중량
DIT로부터의 휘발성 생성물	62.3 그램 (11.06 GC% 245cb, 11.0 GC% 1233xf, 16.2 GC% 244fa, 13.7 GC% 1223xd, 10.4 $C_6H_3Cl_2F_7$ GC 면적%, 37% 미지)
반응기로부터의 중량물질	43.7 그램 (다양한 올리고머 및 타르)

[0110]

[0111] 실시예 3

[0112] 스트리핑 컬럼이 부착된 일련의 세개(3)의 연속적으로 교반되는 반응기를 사용하여 조질의 1233xf 생성물을 생성한다. 제 1 반응기에는 제 2 반응기로 공급하는 하부 드레인이 그리고 제 2 반응기에는 제 3 반응기로 공급하는 드레인이 있다. 3개의 스트리핑 컬럼 각각에서 배출되는 오버헤드 스트림은 생성된 모든 1233xf 조질물과 HCl을 합하기 위해 연결되며 각각의 성분으로 분리하기 위해 전송된다.

[0113] 선도(제 1) 반응기에 15:1 몰비의 HF:240db가 연속적으로 공급된다. 상기 반응기 온도는 약 140℃로 유지된다. 반응기 압력은 약 400psig로 조절된다. HF, HCl, 및 조질의 1233xf는 연속적으로 부착된 스트리핑 컬럼의 상부에서 배출된다. 상기 반응기는 반응기에서 거의 일정한 수준을 유지하는 속도로 제 2 반응기로 연속적으로 드레인된다. 선도 반응기는 240db의 70% 전환 및 1233xf 조질물의 50%의 수율을 나타낸다. 제 2 반응기로 드레인되는 물질의 유기 조성은 약 40% 240db, 55% 241db, 및 5% 242db이다. HF가 또한 상기 스트림에 존재한다. 새로운 HF가 정류기 컬럼 오버헤드 손실을 보충하기 위해 제 2 반응기에 첨가된다.

[0114] 상기 제 2 반응기는 375psig에서 작동되며 135℃로 유지된다. HF, HCl, 및 조질의 1233xf는 연속적으로, 부착된 스트리핑 컬럼의 상부에서 배출된다. 상기 반응기는 반응기에서 거의 일정한 수준을 유지하는 속도로 제 3 반응기로 연속적으로 드레인된다. 제 2 반응기는 240db의 90% 전환 및 1233xf 조질물의 70%의 수율을 나타낸다. 제 2 반응기로 드레인되는 물질의 유기 조성은 약 33% 240db, 62% 241db, 및 5% 242db이다. HF가 또한 상기 스트림에 존재한다. 새로운 HF가 정류기 컬럼 오버헤드 손실을 보충하기 위해 제 3 반응기에 첨가된

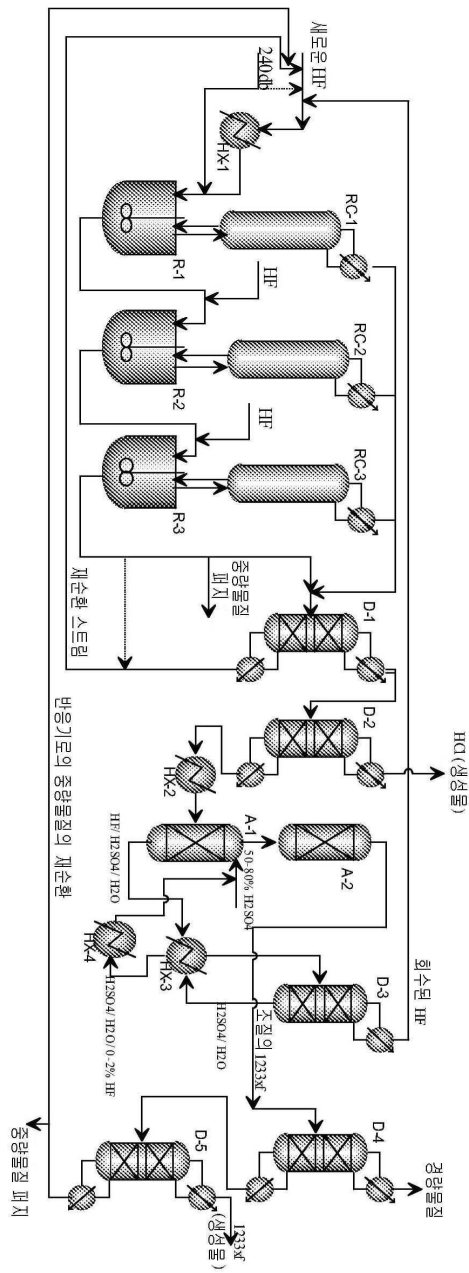
다.

- [0115] 상기 제 3 반응기는 350psig에서 작동되며 130℃로 유지된다. HF, HCl, 및 조질의 1233xf는 연속적으로 부착된 스트리핑 컬럼의 상부에서 배출된다. 상기 반응기는 반응기에서 거의 일정하게 유지되는 속도로 재순환 컬럼으로 연속적으로 드레인된다. 제 3 반응기는 240db의 100% 전환 및 1233xf 조질물의 95%의 수율을 나타낸다. 재순환 컬럼으로 드레인되는 물질의 유기 조성은 약 95% 241db, 및 5% 242db이다. HF가 또한 상기 스트림에 존재한다.
- [0116] 실시예 4
- [0117] 본 실시예는 반응기로 다시 재순환하기 위한 과량의 HF, 미반응 240db 및 미흡한-플루오르화 중간체를 회수하는 재순환 컬럼 작동을 보여준다.
- [0118] 1233xf를 생성하는 플루오르화 반응기로부터의 반응기 유출물 스트림은 재순환 증류 컬럼으로 연속하여 직접적으로 공급되었다. 상기 스트림은 HF, HCl 및 1233xf의 조질 생성물을 포함하였다. 상기 조질 생성물은 일부 과도한-플루오르화 중간체, 미흡한-플루오르화 중간체 및 미반응 유기 공급물 모액을 포함하였다. 상기 증류 컬럼은 10 갤론 리보일러, 프로팩 증류 패킹(propack distillation packing)으로 패킹된(packed) 2인치 ID x 10 피트 컬럼 그리고 셸 및 튜브 컨테이너로 구성되었다. 상기 컬럼은 약 30 이론단(theoretical plates)을 가졌다. 상기 증류 컬럼에는 리보일러 수준 인디케이터, 온도, 압력 및 차압 트랜스미터가 장착되었다.
- [0119] 상기 증류 컬럼은 약 60psig의 압력 및 H₂O 약 15인치의 차압에서 연속적으로 작동되었다. 상기 컬럼의 상부로부터의 오버헤드에서 배출되는 스트림은 HCl, 과도한-플루오르화 중간체, 1233xf 및 일부 HF로 구성되었다. 상기 스트림의 유기 부분의 GC 분석은 1233xf의 순도가 99 GC 면적% 보다 큼을 나타내었다.
- [0120] 리보일러 하부로부터 배출되는 스트림은 HF, 미흡한-플루오르화 중간체 및 미반응 유기 공급물 모액으로 구성되어 있으며, 플루오르화 반응기로 다시 재순환되었다.
- [0121] 실시예 5
- [0122] 본 실시예는 본 발명의 특정한 바람직한 실시형태에 따른 HF 및 1233xf의 혼합물로부터 무수 HF를 회수하는 것을 나타낸다.
- [0123] 약 75 wt.% 1233xf 및 약 25 wt.% HF로 구성되는 혼합물은 증발되어 패킹된 컬럼의 하부에 1시간당 약 2.9 lbs의 공급 속도로 약 4시간 동안 공급되었다. 약 2% HF가 용해된 약 80 wt.% 황산(80/20 H₂SO₄/H₂O)의 스트림이 상기 동일한 패킹 컬럼의 상부에 1시간 당 약 5.6 lbs의 공급 속도로 동일한 시간 프레임 동안 연속적으로 공급된다. 상기 컬럼의 상부에서 배출되는 기상 스트림은 1.0 wt.% 미만의 HF를 갖는 1233xf를 포함한다. 상기 컬럼 하부에서 황산 중 HF의 농도는 2.0 wt.%에서 약 15 wt.%로 증가한다.
- [0124] 황산 및 약 15 wt.% HF를 함유하는 컬럼 하부가 수집되고 2 갤론 테프론 용기에 장입된다. 상기 혼합물은 약 140℃로 가열되어 HF 생성물이 증발 및 플래쉬 오프(flash off)되며, HF 생성물은 수집된다. 상기 수집된 HF 생성물은 약 6000 ppm 물 및 500 ppm 황을 함유한다.
- [0125] 플래시 증류로부터 수집된 HF는 증류 컬럼에서 증류되고 무수 HF가 회수된다. 회수된 무수 HF는 50ppm 미만의 황 불순물 및 100ppm 미만의 물을 함유한다.

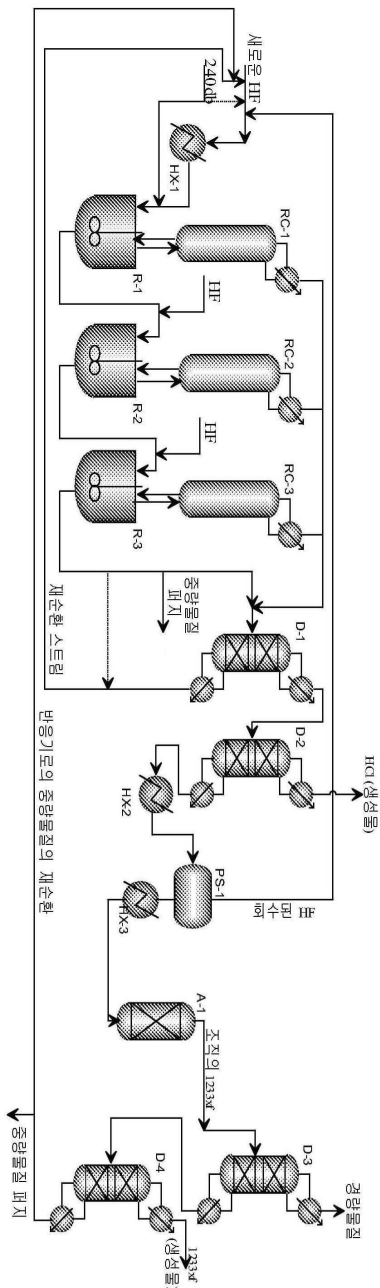
- [0126] 실시예 6
- [0127] 본 실시예는 불균질한 혼합물을 형성하는 1233xf와 HF 혼합물의 상분리를 설명한다.
- [0128] 60.77 그램의 조질의 1233xf 및 34.91 그램의 HF를 테프론 셀에서 함께 혼합하였으며, 2 액상이 시각적으로 관찰되었다. 상기 혼합물을 약 24℃의 주위 온도에 도달할 때까지 방치하였다. 상부 상과 하부 상을 샘플링하고 이온 크로마토그래피로 분석하여 HF 농도를 측정하였다. 하부의 유기물이 풍부한 층은 2.2 wt% HF를 가졌으며 상부의 HF가 풍부한 층은 62.96 wt% HF를 가졌다.
- [0129] 실시예 7
- [0130] 본 실시예는 산이 없는 1233xf 조질 생성물의 정제를 보여준다.
- [0131] HCl 및 HF 제거 후에 수집된 120 lbs의 1233xf 조질 생성물을 배치 증류 컬럼에 장입하였다. 상기 조질의 물질은 약 96 GC 면적% 1233xf 및 4 GC 면적% 불순물을 함유하였다. 상기 증류 컬럼은 10 겔론 리보일러, 프로팩 증류 패키징으로 패키징된 2인치 ID x 10 피트 컬럼 그리고 셸 및 튜브 컨덴서로 구성되었다. 상기 컬럼은 약 30 이론단을 가졌다. 상기 증류 컬럼에는 리보일러 수준 인디케이터, 온도, 압력 및 차압 트랜스미터가 장착되었다. 상기 배치 증류는 약 90psig의 압력 및 H₂O 약 17인치의 차압에서 작동되었다. 약 7 lbs의 경량 물질 컷(lights cut)이 회수되었으며, 이는 주로 245cb, 트리플루오로프로핀, 244bb, 및 1233xf로 구성되었다. 110 lbs의 99.9+ GC 면적% 1233xf가 수집되었다. 양이 약 3 lbs인 리보일러 잔류물은 주로 244bb, 1233xf, 1232xf, 및 C6 화합물(다이머)였다. 99.8+ GC 면적%의 순수한 1233zd(E)의 회수는 94.8%였다.
- [0132] 본 명세서에서 사용된, 단수 형태 "a," "an" 및 "상기(the)"는 문맥에서 명백하게 달리 언급하지 않는 한 복수를 포함한다. 나아가, 양, 농도 혹은 다른 수치 혹은 파라미터가 범위, 바람직한 범위 혹은 바람직한 상한값 및 바람직한 하한값의 리스트로 주어진 경우에, 범위가 별도로 개시되어 있는지 여부에 상관없이, 어떠한 상한 범위 제한 혹은 바람직한 값과 어떠한 하한 범위 제한 혹은 바람직한 범위의 어떠한 쌍으로 이루어지는 모든 범위는 특히 개시된 것으로 이해된다. 본 명세서에서 수치 범위가 언급된 경우에, 특히 달리 언급하지 않는 한, 이 범위는 이의 종점(endpoints) 및 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하는 것으로 이해된다. 본 발명의 범위는 범위로 규정된 경우에, 언급된 특정한 수치로 제한되는 것으로 의도되지 않는다.
- [0133] 상기한 기재사항은 단지 본 발명의 예시하는 것으로 이해되어야 한다. 이 기술분야의 기술자는 본 발명의 범위 내에서 다양한 변형 및 변경을 고안할 수 있다. 따라서, 본 발명은 첨부된 특허청구범위 내의 모든 이러한 변형, 변경 및 대체물을 포함하는 것으로 의도된다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【저작권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

【변경전】

상기 저온은

【변경후】

상기 반응 온도는

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

상기 반응 온도 범위는

【변경후】

반응 온도 범위는

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

상기 반응 온도 범위는

【변경후】

반응 온도 범위는

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

상기 저온은

【변경후】

상기 반응 온도는