



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0023985
(43) 공개일자 2014년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/23 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01) C07B 63/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7030161
(22) 출원일자(국제) 2012년04월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/032830
(87) 국제공개번호 WO 2012/145188
국제공개일자 2012년10월26일
(30) 우선권주장
13/090,477 2011년04월20일 미국(US)

(71) 출원인
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101
(72) 발명자
왕, 하이유
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스
2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인
코포레이티드, 특허서비스 엠/에스 에이비/2비
텅, 수에 성
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스
2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인
코포레이티드, 특허서비스 엠/에스 에이비/2비
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 트랜스-1233zd의 제조방법

(57) 요 약

트랜스-1233zd, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HCFO-1233zd)의 트랜스-이성질체는 발포제, 용매, 세척제뿐만 아니라 거대분자 화합물인 단량체로 사용될 수 있으며, 촉매의 도움으로, 1,1,1-트리플루오로-3,3-디클로로프로판(HCFC-243fa)의 디하이드로클로리네이션을 통해 제조될 수 있다. 본 발명은 다음의 4개의 주요한 단위 조작으로 구성되는, 243fa로부터 트랜스-1233zd를 생성하도록 제안되는 통합된 방법에 관한 것이다:(1) 243fa의 트랜스/시스-1233zd로의 촉매 디하이드로클로리네이션, (2) HC1 회수, (3) 시스-1233zd의 트랜스-1233zd로의 촉매 이성질체화, 및(4) 트랜스-1233zd의 분리.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 1,1,1-트리플루오로-3,3-디클로로프로판(243fa)을 디하이드로클로리네이션하여 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 염화수소를 포함하는 생성물 스트림을 생성하는 단계;
- (b) 상기 단계(a)의 생성물 스트림으로부터 상기 염화수소를 임의로 회수하는 단계;
- (c) 상기 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 적어도 일부를 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로 이성질체화하는 단계; 및
- (d) 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 생성물을 분리 및 정제하는 단계를 포함하는, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 생성에 대한 연속적인, 통합된 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 243fa의 디하이드로클로리네이션은 할로겐화 금속 산화물, 금속 할로겐화물 및 담지된 금속 촉매로 구성되는 그룹으로부터 선택된 촉매를 사용하여 증기상에서 행하여지는, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 생성에 대한 연속적인, 통합된 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 243fa의 디하이드로클로리네이션은 플루오르화 크로미아 촉매 상에서 행하여지는, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 생성에 대한 연속적인, 통합된 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 243fa의 디하이드로클로리네이션은 가성 용액으로 행하여지는, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 생성에 대한 연속적인, 통합된 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 가성 용액은 KOH, NaOH, Ca(OH)₂ 및 CaO로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 염기의 수용액인, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 생성에 대한 연속적인, 통합된 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 가성 용액의 농도는 약 2wt% 내지 약 100wt%인, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 생성에 대한 연속적인, 통합된 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 가성 용액의 농도는 약 10wt% 내지 약 80wt%인, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 생성에 대한 연속적인, 통합된 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 시스-1233zd 이성질체화는 할로겐화 금속 산화물, 금속 할로겐화물 및 담지된 금속 촉매로 구성되는 그룹으로부터 선택된 촉매를 사용하여 증기 상에서 행하여지는, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 생성에 대한 연속적인, 통합된 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 시스-1233zd의 이성질체화는 플루오르화 크로미아 촉매 상에서 행하여지는, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 생성에 대한 연속적인, 통합된 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

트랜스-1233zd, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HCFO-1233zd 또는 1233zd)의 트랜스 이성질체는 발포제, 용매, 세척제뿐만 아니라 거대분자 화합물(macromolecule compounds)용 단량체로 사용될 수 있다. 트랜스-1233zd는 촉매를 사용한, 1,1,1-트리플루오로-3,3-디클로로프로판(HCFC-243fa 또는 243fa)의 디하이드로클로리네이션(dehydrochlorination)을 통해 제조될 수 있다. 그러나, 원하는 트랜스-1233zd 생성물과 함께, 시스-이성질체가 또한 부산물로 발생되며, 이는 트랜스-1234zd의 단일 패스 수율(pass yield)을 감소시킨다. 따라서, 시스-1233zd가 트랜스-1233zd로 전환될 수 있는 수단이 필요하다.

배경 기술

[0002]

다음의 특허 및 특허 출원은 본 발명의 주제에 관한 것이다. 이들 문헌은 본원에 참고로 포함된다.

[0003]

U.S. 특허 제5,710,352호는 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로판 및 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 제조하는 기상 공정에 관한 것이다.

[0004]

U.S. 특허 제6,844,475호는 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233zd)의 저온 제조에 관한 것이다.

[0005]

U.S. 특허 공개 제20100152504호는 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 이성질체화에 관한 것이다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0006]

본 발명에서, 다음의 4개의 주요한 유니트 작업(operation)을 포함하는, 243fa로부터 트랜스-1233zd를 제조하는

통합된 공정이 개시된다:

[0007] (1) 트랜스와 시스-1233zd의 혼합물이 생성되도록 하는 243fa의 촉매 디하이드로클로리네이션,

[0008] (2) HC1 회수,

[0009] (3) 시스-1233zd의 트랜스-1233zd로의 촉매 이성질체화, 및

[0010] (4) 원하는 생성물, 트랜스-1233zd의 분리.

[0011] 발명자의 지식에 의하면, 243fa의 디하이드로클로리네이션을 통한 1233zd의 제조를 교시하고 있는 종래 기술은 없다. 또한, 시스-1233zd 이성질체화 반응기와 통합된 트랜스-1233zd 제조 공정은 종래 기술에서 보고된 바 없는 것으로 생각된다.

[0012] 따라서, 본 발명의 일 실시형태는:

[0013] (a) 1,1,1-트리플루오로-3,3-디클로로프로판(243fa)을 반응기에서 디하이드로클로리네이션하여 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 염화수소를 포함하는 생성물 스트림을 생성하는 단계;

[0014] (b) 상기 단계(a)의 생성물 스트림으로부터 염화수소를 임의로 회수하는 단계;

[0015] (c) 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 적어도 일부를 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로 이성질체화하는 단계; 및

[0016] (d) 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 생성물을 분리 및 정제하는 단계를 포함하는, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 제조하는 연속적인, 통합된 제조방법을 제공한다.

[0017] 특정한 실시형태에서, 상기 243fa의 디하이드로클로리네이션은 촉매를 사용하여 기상(vapor phase)에서 행하여진다. 바람직한 촉매는 할로겐화 금속 산화물, 금속 할로겐화물 및 담지된(supported) 금속 촉매로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 특정한 실시형태에서, 상기 243fa의 디하이드로클로리네이션은 플루오르화 크로미아(chromia) 촉매 상에서 행하여진다.

[0018] 특정한 실시형태에서, 상기 기상 반응은 고정-베드 반응기에서 행하여진다. 특정한 실시형태에서, 상기 243fa는 상기 반응기에 도입되기 전에 예비-증기화된다(pre-vaporized). 특정한 실시형태에서, 상기 243fa는 상기 반응기내에서 증기화된다.

[0019] 특정한 실시형태에서, 243fa의 디하이드로클로리네이션은 가성 용액(caustic solution)으로 행하여지며, 이는 본질적으로 액체이다(용액, 분산물, 에멀션, 또는 서스펜션 등이든 아니든). 특정한 실시형태에서, 상기 가성 용액은 KOH, NaOH, Ca(OH)₂ 및 CaO로 구성되는 그룹으로부터 선택된 염기의 수용액이다. 특정한 실시형태에서, 상기 가성 용액의 농도(strength)는 약 2wt% 내지 약 100wt%이다. 특정한 실시형태에서, 상기 가성 용액의 농도는 약 5wt% 내지 약 90wt%이다. 특정한 실시형태에서, 상기 가성 용액의 농도는 약 10wt% 내지 약 80wt%이다.

[0020] 특정한 실시형태에서, 상기 시스-1233zd 이성질체화는 촉매를 사용하여 기상에서 행하여진다. 바람직하게 상기 촉매는 할로겐화 금속 산화물, 금속 할로겐화물 및 담지된 금속 촉매로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 특정한 실시형태에서, 상기 기상 이성질체화 반응은 고정-베드 반응기에서 행하여진다.

[0021] 본 발명의 다른 실시형태는

[0022] (a) 1,1,1-트리플루오로-3,3-디클로로프로판(243fa)을 기상 반응기에서 디하이드로클로리네이션하여 시스-1-클

로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 염화수소를 포함하는 생성물 스트림을 생성하는 단계;

[0023] (b) 단계(a)의 상기 생성물 스트림으로부터 염화수소를 임의로 회수하는 단계;

[0024] (c) 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 생성물을 분리 및 정제하는 단계; 및

[0025] (d) 상기 분리된 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 1,1,1-트리플루오로-3,3-디클로로프로판의 혼합물을 재순환하기 위해서 단계(a)의 기상 반응기로 되돌려 보내는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 243fa는 트랜스- 및 시스-1233zd의 혼합물로 디하이드로클로리네이션되며, 그리고 또한, 상기 시스-1233zd는 트랜스-1233zd로 이성질체화되는, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 제조방법을 제공한다.

[0026]

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027]

상기한 바와 같이, 본 발명의 일 실시형태는

[0028]

(a) 1,1,1-트리플루오로-3,3-디클로로프로판(243fa)를 반응기에서 디하이드로클로리네이션하여 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 염화수소를 포함하는 생성물 스트림을 생성하는 단계;

[0029]

(b) 상기 단계(a)의 생성물 스트림으로부터 염화수소를 임의로 회수하는 단계;

[0030]

(c) 상기 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 적어도 일부를 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로 이성질체화하는 단계; 및

[0031]

(d) 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 생성물을 분리 및 정제하는 단계를 포함하는, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플로으로프로펜을 제조하는 연속적인, 통합된 제조방법을 제공하다.

[0032]

보다 바람직한 실시형태에서, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 제조방법은:

[0033]

(a) 1,1,1-트리플루오로-3,3-디클로로프로판(243fa)을 기상 반응기에서 디하이드로클로리네이션하여 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 염화수소를 포함하는 생성물 스트림을 생성하는 단계;

[0034]

(b) 상기 단계(a)의 생성물 스트림으로부터 염화수소를 임의로 회수하는 단계;

[0035]

(c) 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 생성물을 분리 및 정제하는 단계; 및

[0036]

(d) 상기 분리된 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 1,1,1-트리플루오로-3,3-디클로로프로판의 혼합물을 재순환하기 위해서 상기 단계(a)의 기상 반응기로 되돌려 보내는 단계를 포함하며, 여기서, 243fa가 트랜스/시스-1233zd로 디하이드로클로리네이션될뿐만 아니라, 또한, 시스-1233zd가 트랜스-1233zd로 이성질체화된다.

[0037]

243fa 디하이드로클로리네이션

[0038]

상기 방법의 제1단계는 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 염화수소의 조합을 포함하는 생성물 스트림을 생성하도록 하기 위한 243fa의 디하이드로클로리네이션에 의한 243fa의 촉매 전환을 포함한다. 바람직하게, 243fa의 디하이드로클로리네이션은 기상에서 그리고 보다 바람직하게는 기상에서 고정-베드 반응기(fixed-bed reactor)에서 행하여진다.

[0039]

상기 디하이드로클로리네이션 반응은 어떠한 적합한 반응 용기 또는 반응기에서 행하여질 수 있으나, 이는 바람직하게는 불화 수소의 부식 작용에 대하여 저항성이 있는 재료, 예컨대 니켈 및 하스텔로이(Hastelloy), 인코넬(Inconel), 인콜로이(Incloy) 및 모넬(Monel)을 포함하는, 이의 합금 또는 플루오로중합체로 라인을 댄 용기로 제조된 것일 수 있다. 이는 디하이드로클로리네이션 촉매로 패킹된(packed) 단일 파이프 또는 멀티 튜브일 수 있으며, 상기 디하이드로클로리네이션 촉매는 벌크 형태 또는 담지된, 할로겐화 금속 산화물, 벌크 형태 또는

담지된, 금속 할로겐화물, 및 카본 담지된 전이 금속중 하나 이상일 수 있다. 적합한 촉매는 비-배타적으로, 할로겐화 금속 산화물(예, 플루오르화 Cr_2O_3 , 플루오르화 Al_2O_3), 금속 할로겐화물(예, CrF_3 , AlF_3 , AlCl_3 , FeCl_3) 및 카본 담지된 전이 금속(제로 산화 상태), 예컨대 Fe/C , Co/C , Ni/C , 및 Pd/C 를 포함한다. 상기 243fa는 순수한 형태로, 불순물 형태로 또는 임의의 불활성 가스 희석제, 예컨대 질소, 아르곤 등과 함께 반응기에 도입된다.

[0040] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 243fa는 상기 반응기에 유입되기 전에 예비-증기화 또는 예비가열된다. 다르게는, 상기 243fa는 반응기 내에서 증기화된다. 유용한 반응 온도는 약 200°C 내지 약 600°C의 범위일 수 있다. 바람직한 온도는 약 250°C 내지 약 450°C의 범위일 수 있으며, 보다 바람직한 온도는 약 300°C 내지 약 350°C의 범위일 수 있다. 상기 반응은 대기압, 수퍼-대기압(super-atmospheric pressure) 또는 진공하에서 행하여질 수 있다. 상기 진공 압력은 약 5Torr 내지 약 760Torr일 수 있다. 243fa와 촉매의 접촉 시간은 약 0.5 초 내지 약 120초의 범위일 수 있으나, 더 길거나 또는 더 짧을 수 있다.

[0041] 바람직한 실시형태에서, 상기 반응 흐름은 상기 촉매의 베드를 통해 아래 방향 또는 윗 방향이다. 또한, 장기간 사용한 후에, 반응기에서 제자리에 있는 동안, 상기 촉매는 주기적으로 재생되는 것이 이로울 수 있다. 상기 촉매의 재생은 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 수단에 의해, 예를 들어, 공기 또는 질소로 희석된 공기를 상기 촉매 상에 약 200°C 내지 약 500°C, 바람직하게는 약 300°C 내지 약 400°C의 온도에서, 약 0.5 시간 내지 약 3 일동안 통과시킴으로써 달성될 수 있다. 담지된 전이 금속 촉매에 대하여, 그 후에, 약 100°C 내지 약 400°C, 바람직하게는 약 200°C 내지 약 300°C의 온도에서 H_2 처리된다.

[0042] 본 발명의 다른 실시형태에서, 243fa의 디하이드로클로리네이션은 이를 상승된 온도에서, 이로써 한정하는 것은 아니지만, KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 CaO 를 포함하는 강한 가성 용액과 반응시켜서 또한 달성될 수 있다. 상기 가성 용액은 본질적으로 액체(용액, 분산물, 애멸선 또는 서스펜션 등이든지 아니든지)이다. 특정한 실시형태에서, 상기 가성 용액의 가성 농도(caustic strength)는 약 2wt% 내지 약 100wt%, 보다 바람직하게는 약 5wt% 내지 약 90wt% 및 가장 바람직하게는 약 10wt% 내지 약 80wt%이다. 상기 반응은 약 20°C 내지 약 100°C, 보다 바람직하게는 약 40°C 내지 약 90°C 그리고 가장 바람직하게는 약 50°C 내지 약 70°C의 온도에서 행하여질 수 있다. 상기한 바와 같이, 상기 반응은 대기압, 수퍼-대기압 또는 진공하에서 행하여질 수 있다. 상기 진공 압력은 약 5Torr 내지 약 760Torr일 수 있다. 또한, 용매는 상기 가성 용액에서 상기 유기 화합물의 용해를 돋도록 임의로 사용될 수 있다. 상기 임의의 단계는 상기 목적으로 이 기술분야에 잘 알려져 있는 용매를 사용하여 행할 수 있다.

[0043] HCl 회수

[0044] 임의로 그러나, 바람직하게는, 염화수소는 그 후에, 상기 디하이드로클로리네이션 반응의 생성물 스트림으로부터 회수된다. 조질의 중간체 스트림 중의 HCl 은 HCl 컬럼을 사용하여 회수된다. 고순도의 HCl 은 상기 컬럼의 상부로부터 분리되어 진한 HCl 로 탈-이온 수에 흡수된다.

[0045] 다르게, HCl 은 물 또는 가성 스크러버(caustic scrubbers)를 사용하여, 상기 생성물 스트림으로부터 회수 또는 제거될 수 있다. 물 추출장치(extractor)가 사용되는 경우에, 다양한 농도의 HCl 수용액이 형성된다. 가성 스크러버가 사용되는 경우에, HCl 은 수용액에서 염화물 염으로서 중화된다.

[0046] HCF0-시스-1233zd 이성질체화

[0047] 생성물 스트림 중의 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 적어도 일부는 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로 이성질체화된다. 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 스트림 또는 이것과 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및/또는 1,1,1-트리플루오로-3,3-디클로로프로판의 혼합물의 스트림은 대부분의

상기 시스-1233zd를 트랜스-1233zd로 전환하는 적합한 이성질체화 촉매를 함유하는 이성질체화 반응기로 공급된다.

[0048] 상기 이성질체화 반응은 어떠한 적합한 반응 용기 또는 반응기에서 행하여질 수 있으나, 이는 바람직하게는 부식에 대한 저항성을 갖는 재료, 예컨대, 니켈 및 하스텔로이, 인코넬, 인콜로이 및 모넬을 포함하는 이의 합금 또는 플루오로 중합체로 라인을 댈 용기로 제조된 것이다. 이들은 이성질체화 촉매로 패킹된(packed) 단일 파이프 또는 멀티 튜브일 수 있으며, 이성질체화 촉매는 할로겐화 금속 산화물, 금속 할로겐화물, 및 카본 담지된 전이 금속일 수 있다. 적합한 촉매는 비-배타적으로, 플루오르화 크로미아, 크롬 플루오라이드, 플루오르화 알루미나, 알루미늄 플루오라이드, 알루미나 클로라이드(aluminium chloride), 페릭 클로라이드(ferric chloride), 및 카본 담지된 철, 코발트, 니켈 또는 팔라듐을 포함한다.

[0049] 유용한 이성질체화 반응 온도는 약 25°C 내지 약 450°C의 범위이다. 바람직한 온도는 약 50°C 내지 약 350°C의 범위이며, 그리고 보다 바람직한 온도는 약 100°C 내지 약 250°C의 범위이다. 상기 반응은 대기압, 수퍼-대기압 또는 진공하에서 행하여질 수 있다. 상기 진공 압력은 약 5Torr 내지 약 760Torr일 수 있다. 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜과 촉매의 접촉 시간은 약 0.5초 내지 약 120초 범위일 수 있으나, 이보다 길거나 또는 짧은 시간이 사용될 수 있다.

[0050] HCFO-트랜스-1233zd 분리 및 정제

트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜은 미전환 출발 물질 및 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하는, 부산물을 포함하는 반응 생성 혼합물로부터 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 수단, 예컨대 추출 및 바람직하게는 증류로 회수될 수 있다. 상기 증류는 표준 증류 컬럼에서, 대기압, 수퍼-대기압 또는 진공에서 바람직하게 행하여질 수 있다. 바람직하게, 상기 압력은 약 300 psig 미만, 보다 바람직하게는 약 150 psig 미만 그리고 가장 바람직하게는 100 psig 미만이다. 상기 증류 컬럼의 압력은 본질적으로 증류 작동 온도를 결정한다. 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜은 약 19°C의 끓는점을 가지며; 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜은 약 38°C의 끓는점을 갖고; 243fa는 71°C 내지 74°C의 끓는점을 갖는다. 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜은 약 30°C 내지 약 100°C에서 증류 컬럼을 작동함으로써, 증류물(distillate)로서 회수될 수 있다. 단일 또는 다중 증류 컬럼이 사용될 수 있다. 상기 증류물 부분은 실질적으로 모두 상기 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함한다.

[0052] 그 후, 상기 오버헤드 스트림은 원하는 생성물의 특성을 만족하도록 추가로 증류될 수 있다. 상기 증류의 하부 스트림은 시스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 243fa, 및 어떠한 다른 불순물을 포함한다. 상기 하부 스트림은 그 후에, 다른 증류 컬럼에서 추가적으로 증류될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 시스-1233zd 및 243fa의 혼합물은 증류물로서 회수되며, 그 후에, 243fa 디하이드로클로리네이션 반응기로 다시 재순환되며, 여기서, 243fa가 트랜스- 및 시스-1233zd의 혼합물로 디하이드로클로리네이션될뿐만 아니라, 또한, 상기 시스-1233zd가 트랜스-1233zd로 이성질체화된다.

[0053] 다음의 실시예는 상기 선택된 촉매가 정말, 시스- 및 트랜스-1233zd의 혼합물을 형성하도록, 243fa의 디하이드로클로리네이션에 대하여 그리고 시스-1233zd의 트랜스-1233zd로의 이성질체화에 대하여 활성인지를 보여주는 역할을 한다.

[0054] 실시예 1: 243fa의 촉매 디하이드로클로리네이션

[0055] 3가지의 다른 종류의 촉매, 즉, 플루오르화 금속 산화물, 금속 할로겐화물, 및 담지된 금속이 실시예 1에서 243fa의 디하이드로클로리네이션에 사용된다. 각각의 경우에, 20cc의 촉매가 사용된다. 99.9% 243fa 공급물이 12g/h의 속도로 촉매 상에 흘려진다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 표 1에 나타낸 모든 상기 촉매는, 243fa 디하이드로클로리네이션 도중에 높은 활성(>70% 243fa 전환율) 및 시스/트랜스-1233zd로의 높은 선택성(>95%)을 나타낸다.

[표 1] 다양한 촉매에서의 243fa 디하이드로클로리네이션

| 촉매 | 온도, °C | 243fa 전환율, % | 선택성, % | | |
|-------------------------------|--------|-----------------|------------|-----------|-----|
| | | | 트랜스-1233zd | 시스-1233zd | 기타 |
| 플루오르화 Cr_2O_3 | 250 | 91.0 | 90.6 | 8.5 | 0.9 |
| AlF_3 | 300 | 90.0 | 88.1 | 10.8 | 1.1 |
| 10 wt% FeCl_3 /카본 | 325 | 85.0 | 85.2 | 13.3 | 1.5 |
| 0.5 wt% Fe/AC | 425 | 75.0 | 79.2 | 18.6 | 2.2 |

[0057]

[0058]

반응 조건: 20cc 촉매, 12g/h 243fa, 1atm

[0059]

실시예 2: 선택된 촉매에서의 시스-1233zd의 이성질체화

[0060]

3가지의 다른 종류의 촉매, 즉, 플루오르화 금속 산화물, 금속 할로겐화물, 및 탑자된 금속이 실시예 2에서 시스-1233zd의 이성질체화에 사용된다. 각각의 경우에, 20cc의 촉매가 사용된다. 88.0% 시스-1233zd와 11.0% 243fa의 혼합물이 12g/h의 속도로 촉매 상에 흘려진다. 특정한 촉매에 대하여, 적합한 반응 온도는 상기 공급 물에 포함되어 있는 243fa에 대한 디하이드로클로리네이션 반응이 거의 일어나지 않도록 주의 깊게 선택된다.

[0061]

표 2에 나타낸 바와 같이, 표 2에 나타낸 모든 상기 촉매는, 시스-1233zd 이성질체화 도중에, 40%를 초과하는 시스-1233zd 전환율 및 95%를 초과하는 트랜스-1233zd 선택성을 제공한다.

[0062]

[표 2] 다양한 촉매에서의 시스-1233zd의 이성질체화

| 촉매 | 반응 온도 (°C) | 전환율, % 시스-1233zd | 선택성, % | |
|-------------------------------|---------------|---------------------|------------|-----------|
| | | | 트랜스-1233zd | 시스-1233zd |
| 플루오르화 Cr_2O_3 | 100 | 68.0 | 99.9 | |
| AlF_3 | 125 | 62.0 | 99.9 | |
| 10 wt% FeCl_3 /카본 | 150 | 58.0 | 99.9 | |
| 0.5 wt% Co/AC | 200 | 47.5 | 99.8 | |

[0063]

반응 조건: 20cc 촉매, 12g/h 88.0% 시스-1233zd/11.0% 243fa, 1atm

[0064]

실시예 3: 플루오르화 크로미아 촉매에 대한 결합된(combined) 243fa의 디하이드로클로리네이션 및 시스-1233zd의 이성질체화

[0066] 결합된 243fa의 디하이드로클로리네이션 및 시스-1233zd의 이성질체화가 실시예 3에서 플루오르화 크로미아 촉매에 대하여 행하여진다. 20cc의 촉매가 사용된다. 10.0% 시스-1233zd/89.0% 243fa의 혼합물이 12g/h의 속도로 촉매에 흘려진다. 반응 온도는 243fa 디하이드로플루오리네이션(dehydrofluorination) 및 시스-1233zd 이성질체화 모두가 일어날 수 있도록 주의 깊게 선택된다.

[0067] 표 3에 나타낸 바와 같이, 225°C의 반응 온도에서, 트랜스-1233zd는 생성물 스트림에서 주 성분(>70%)으로 검출되고, 243fa와 시스-1233zd 모두의 퍼센트는 공급물 스트림에서보다 생성물 스트림에서 더 낮았다. 그 결과, 트랜스-1233zd 대 이의 시스-이성질체의 더 높은 몰 비율(약 12)이 실현된다. 본 실시예는 최적 작동 온도에서, 243fa의 디하이드로클로리네이션 및 시스-1233zd의 이성질체화가 동일한 반응기에서 동시에 일어날 수 있음을 보여준다.

[표 3] 플루오르화 Cr_2O_3 촉매에 대한 결합된 243fa의 디하이드로클로리네이션 및 시스-1233zd의 이성질체화

| 성분 | 스트림 중의 Mol% | |
|------------|-------------|------|
| | 반응 전 | 반응 후 |
| 243fa | 89.0 | 17.8 |
| 트랜스-1233zd | 0.0 | 74.8 |
| 시스-1233zd | 10.0 | 6.2 |
| 기타 | 1.0 | 1.2 |

[0069]

[0070] 반응 조건: 20cc 촉매, 225°C, 1atm, 12g/h 10.0% 시스-1233zd/89.0% 243fa

[0071] 본 발명은 바람직한 실시형태를 참고하여 특히 나타내고 기술되었으나, 이 기술분야의 기술자는 본 발명의 범위 내에서 다양한 변형 및 변경이 가능할 수 있음을 용이하게 이해할 것이다. 특히 청구범위는 상기한 실시태양, 상기한 이들의 변형 및 모든 균등물을 포함하는 것으로 해석되는 것으로 의도된다.