



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0070073  
 (43) 공개일자 2017년06월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 17/04* (2006.01) *B01D 3/32* (2006.01)  
*C07C 17/383* (2006.01) *C07C 19/01* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C07C 17/04* (2013.01)  
*B01D 3/32* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7010992
- (22) 출원일자(국제) 2015년10월15일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년04월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/CZ2015/000122
- (87) 국제공개번호 WO 2016/058568  
 국제공개일자 2016년04월21일
- (30) 우선권주장  
 PV 2014-705 2014년10월16일 체코(CZ)

- (71) 출원인  
 스폐렉 프로 케미코우 어 허트니 비로부, 아크시  
 오마 스폐렉노스트  
 체코 공화국, 400 32 유스티 나드 라벤, 레볼루크  
 니 86
- (72) 발명자  
 은드러스, 즈데네크  
 체코 공화국, 411 64 브르비스, 힐라브니 1  
 쿠비체크, 파벨  
 체코 공화국, 405 02 데신, 자 바잔트니치 1786/9  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 박경재

전체 청구항 수 : 총 39 항

(54) 발명의 명칭 **고순도 염화 알칸의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 반응 구역내에서 염화 알켄을 염소와 접촉시킴으로써 염화 알칸 및 염화 알켄을 함유하는 반응 혼합물을 생성하는 단계, 및 반응 구역으로부터 반응 혼합물의 일부를 추출하는 단계를 포함하는 고순도 염화 알칸의 제조 방법에 관한 것으로서,

반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물내 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 95:5를 초과하지 않는다.

(52) CPC특허분류

*C07C 17/383* (2013.01)

*C07C 19/01* (2013.01)

*Y02P 20/582* (2015.11)

(72) 발명자

**필라스, 카렐**

체코 공화국, 400 01 유스티 나드 라뎀, 팔라초바  
438/57

**슬라데크, 페트르**

체코 공화국, 403 02 우스티 나드 라뎀-  
스트레코브, 세부진 28

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

반응 구역내에서 염화 알켄을 염소와 접촉시킴으로써 염화 알칸 및 염화 알켄을 함유하는 반응 혼합물을 생성하는 단계, 및 반응 구역으로부터 반응 혼합물의 일부를 추출하는 단계를 포함하는 고순도 염화 알칸의 제조 방법으로서,

반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물내 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 95:5를 초과하지 않는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 염화 알켄이 1,1,3-트리클로로프로펜이고, 염화 알칸이 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판인, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방법이 연속식인, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 구역이 기본 반응 구역인, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물내 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 50:50을 초과하지 않는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

#### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 기본 반응 구역내 동작 온도가 약  $-10^{\circ}\text{C}$  내지 약  $50^{\circ}\text{C}$ 인, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

#### 청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물이 주요 반응 구역내에서 주요 전환 단계에 들어가서, 염화 알칸 풍부 생성물이 생성되며, 이는 주요 반응 구역으로부터 추출되는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, i)기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물 및 ii)주요 반응 구역으로부터 추출된 염화 알칸 풍부 생성물 모두의 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 95:5를 초과하지 않는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 주요 반응 구역으로부터 추출된 염화 알칸 풍부 생성물내 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물내 염화 알칸:염화 알켄의 몰비보다 높은, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

#### 청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물 및/또는 주요 반응 구역으로부터 추출된 염화 알칸 풍부 생성물은 약 1% 이하, 약 0.5% 이하, 약 0.1% 이하, 약 0.05% 이하 또는 약 0.01% 이하의 염소 수준을 갖는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

#### 청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 주요 전환 단계는 기본 반응으로부터 추출된 반응 혼합물이 환산 온도에서 동작하는 주요 반응 구역에 공급되고, 염화 알칸 풍부 생성물이 주요 반응 구역으로부터 추출되는 환산 온도 전환 단계를 포함하는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 환산 온도가 약 -30℃ 내지 약 30℃인, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

**청구항 13**

고순도 염화 알칸의 제조 방법으로서, 염화 알켄 및 염화 알칸을 포함하는 반응 혼합물이 약 -30℃ 내지 약 30℃, 약 -25℃ 내지 약 10℃, 또는 보다 바람직하게는 약 -20℃ 내지 약 -10℃의 온도에서 동작하는 주요 반응 구역에 공급되는 환산 온도 전환 단계 및, 주요 반응 구역으로부터 염화 알칸 풍부 생성물을 추출하는 단계를 포함하는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 기본 및/또는 주요 반응 구역이 가시광선 및/또는 자외선에 노출되는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

**청구항 15**

제7항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 주요 반응 구역들이 순서대로 사용되고, 하류 주요 반응 구역들내 반응 혼합물이 자외선 및/또는 가열에 노출되는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 가장-하류의 주요 반응 구역내 반응 혼합물이 자외선 및/또는 가열에 노출되는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 기본 및/또는 주요 반응 구역내에 존재하는 반응 혼합물내에 과량의 염소가 존재하지 않도록, 기본 및/또는 주요 반응 구역(들)내에 존재하는 염소의 수준이 조절되는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물이 가수분해 단계에 들어가는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 가수분해 단계가 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물을 수처리구역내 수성 매질과 접촉시키는 단계를 포함하는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 수성 매질은 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물과 혼합물을 형성하고, 상기 방법은 i)혼합물로부터 유기 상을, 및/또는 ii)혼합물로부터 염화 알칸 스트림을 추출하는 단계를 추가로 포함하는, 고순도 염화 알칸의 제조 방법.

**청구항 21**

염화 알칸, 염화 알켄 및 산소화 유기 화합물을 포함하는 염화 알칸 풍부 생성물로부터 산소화 유기 화합물을 제거하는 방법으로서, 염화 알칸 풍부 생성물을 수처리 구역내에 공급하는 단계, 염화 알칸 풍부 생성물을 수성 매질과 접촉하여 혼합물을 생성하는 단계, 및 i)혼합물로부터 유기 상을, 또는 ii)혼합물로부터 염화 알칸 스트림을 추출하는 단계를 포함하며, 유기 상/염화 알칸 스트림은 수처리 구역에 공급되는 염화 알칸 풍부 생성물과 비교하여 감소된 수준의 산소화 유기 화합물을 포함하는, 방법.

**청구항 22**

제20항 또는 제21항에 있어서, 수처리 구역에서 형성된 혼합물로부터 추출된 유기 상 및/또는 염화 알칸 스트림이 약 1000ppm 이하, 약 500ppm 이하, 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하 또는 약 10ppm 이하의 양으로 산소화 유기 화합물을 포함하는, 방법.

**청구항 23**

제18항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 수처리 구역에 공급된 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물이 약 0.1% 미만, 약 0.05% 미만 또는 약 0.01% 미만의 염소를 포함하는, 방법.

**청구항 24**

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물/수처리 구역내에서 형성된 혼합물로부터 추출된 유기 상이 하나 이상의 증류 단계에 들어가는, 방법.

**청구항 25**

제24항에 있어서, 증류 단계가 가수분해 단계 전 및/또는 후에 수행되는, 방법.

**청구항 26**

제24항 또는 제25항에 있어서, 조정 구획(rectification section)을 포함하는 증류 컬럼에서 증류 단계가 수행되고, 증류 컬럼의 조정 구획으로부터 염화 알칸의 정제된 스트림이 액상 부산물로서 추출되는, 방법.

**청구항 27**

염화 알칸 풍부 생성물의 증류 방법으로서, 증류 장치가 사용되고, 증류 장치에는 증류 장치를 사용하는데 있어서 공정 유체와 접촉하고 약 20% 이상, 약 10% 이상, 약 5% 이상, 약 2% 이상 또는 약 1% 이상의 철을 포함하는 성분들이 없는, 방법.

**청구항 28**

제27항에 있어서, 증류 장치를 사용하는데 있어서 증류물 또는 공정 액체와 접촉하는 모든 성분들이 플루오로폴리머, 플루오로클로로폴리머, 유리, 에나멜, 페놀계 수지 함침 흑연, 탄화규소 및/또는 플루오로폴리머 함침 흑연으로부터 생성되도록 증류장치가 구성되는, 방법.

**청구항 29**

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항의 방법으로부터 얻어질 수 있는 조성물.

**청구항 30**

제29항에 있어서,

- 적어도 약 99.7%, 적어도 약 99.8%, 적어도 약 99.9%, 또는 적어도 약 99.95%의 염화 알칸 생성물 및 하기 중 하나 이상:
- 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하 또는 약 10ppm 이하의 산소화 유기 화합물들,
- 약 500ppm 이하, 약 250ppm 이하, 또는 약 100ppm 이하의 관심의 염화 알칸의 이성체들,
- 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 또는 약 100ppm 이하의 비-이성체 알칸 불순물들,
- 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하 또는 약 50ppm 이하의 염화 알케일들,
- 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하, 또는 약 50ppm 이하의 물,
- 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하, 또는 약 10ppm 이하의 염소의 무기 화합물들,
- 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하 또는 약 10ppm 이하의 브롬화 유기 화합물들, 및/또는

· 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하, 약 10ppm 이하 또는 약 5ppm 이하의 철을 포함하는, 조성물.

**청구항 31**

· 적어도 약 99.7%, 적어도 약 99.8%, 적어도 약 99.9%, 또는 적어도 약 99.95%의 염화 알칸 생성물 및 하기 중 하나 이상:

- 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하 또는 약 10ppm 이하의 산소화 유기 화합물들,
- 약 500ppm 이하, 약 250ppm 이하, 또는 약 100ppm 이하의 관심의 염화 알칸의 이성체들,
- 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 또는 약 100ppm 이하의 비-이성체 알칸 불순물들,
- 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하 또는 약 50ppm 이하의 염화 알켄들,
- 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하, 또는 약 50ppm 이하의 물,
- 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하, 또는 약 10ppm 이하의 염소의 무기 화합물들,
- 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하 또는 약 10ppm 이하의 브롬화 유기 화합물들, 및/또는
- 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하, 약 10ppm 이하 또는 약 5ppm 이하의 철을 포함하는, 조성물.

**청구항 32**

제29항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 염화 알칸이 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판인, 조성물.

**청구항 33**

제32항에 있어서, 조성물이 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 이외의 유기 화합물들을 약 1000ppm 미만, 약 500ppm 미만, 약 200ppm 미만, 또는 약 100ppm 미만 포함하는, 조성물.

**청구항 34**

제32항 또는 제33항에 있어서, 조성물이 약 1000ppm 미만, 약 500ppm 미만, 약 200ppm 미만 또는 약 100ppm 미만의 1,1,3,3-테트라클로로프로펜, 1,1,1,2,3,3-헥사클로로프로판 및/또는 1,1,1,2,2,3-헥사클로로프로판을 포함하는, 조성물.

**청구항 35**

제32항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물에 안정화제들이 없는, 조성물.

**청구항 36**

플루오르화 알칸 또는 플루오르화 알켄의 합성 또는 클로로플루오르화 알켄 또는 염화 알켄의 합성에 사용하기 위한 공급원료로서 사용되는 것을 특징으로 하는, 제29항 내지 제35항 중 어느 한 항의 조성물의 용도.

**청구항 37**

제36항에 있어서, 플루오르화 알켄이 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜인, 조성물의 용도.

**청구항 38**

제36항에 있어서, 클로로플루오르화 알켄이 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜인, 조성물의 용도.

**청구항 39**

제36항에 있어서, 염화 알켄이 1,1,2,3-테트라클로로프로펜인, 조성물의 용도.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 고순도 염화 알칸 화합물, 예컨대 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판, 1,1,2,2,3-펜타클로로프로판, 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판, 1,1,1,2,3,3-헥사클로로프로판, 1,1,1,2,3,3,3-헵타클로로프로판, 1,1,1,2,2,3,3-헵타클로로프로판 및 1,1,1,2,2,3,3,3-옥타클로로프로판 및 1,1,1,2,4,4,4-헵타클로로부탄을 제조하는 방법, 및 상기 화합물들을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 할로알칸은 다양한 응용분야에서 사용되고 있다. 예를 들면, 할로카본은 냉매, 발포제 및 기포제로 폭넓게 사용되고 있다. 20세기 후반에 걸쳐, 클로로플루오로알칸 사용이 1980년대까지 기하급수적으로 증가하였으며, 이때 이들이 환경에 미치는 영향, 특히 오존층의 고갈과 관련된 관심이 높아졌다.

[0003] 그후, 클로로플루오로알칸 대신에 퍼플루오로카본 및 하이드로플루오로카본과 같은 플루오르화 탄화수소들이 사용되어 왔으며, 그럼에도 불구하고 최근 들어서는, EU 및 기타에서 이러한 부류의 화합물들을 사용하는 것과 관련된 환경적인 관심이 증가하여, 그들의 사용을 감소시키기 위한 법률이 제정되었다.

[0004] 새로운 종류의 환경친화적인 할로카본들이 급부상하여 조사되고 있으며, 어떤 경우 여러 분야들, 특히 자동차 및 가정용 분야에서 냉매로서 수용되고 있다. 상기 화합물들의 예로는 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(R-134a), 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HFO-1233xf), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze), 3,3,3-트리플루오로프로펜(HFO-1243zf), 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye), 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HFO-1233zd), 3,3,4,4,4-펜타플루오로부텐(HFO-1345zf), 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부텐(HFO-1336mzz), 3,3,4,4,5,5,5-헵타플루오로펜텐(HFO1447fz), 2,4,4,4-테트라플루오로부트-1-엔(HFO-1354mfy) 및 1,1,1,4,4,5,5,5-옥타플루오로펜텐(HFO-1438mzz)이 포함된다.

[0005] 상기 화합물들은 비교적 화학적으로 복잡하지 않지만, 이들을 산업 규모로 원하는 수준의 순도로 합성하는 것은 힘들다. 상기 화합물들을 위해 제안된 많은 합성 경로들은 출발 물질 또는 중간물질로서, 염화 알칸 또는 알켄을 점점 더 많이 사용하고 있다. 상기 방법들의 예들은 W02012/098420, W02013/015068 및 US2014/171698에 개시되어 있다. 염화 알칸 또는 알켄 출발물질은 플루오르화수소 및 선택적으로, 전이금속 촉매, 예를 들면 크롬 계열 촉매들을 사용하여, 플루오르화 타겟 화합물로 전환된다.

[0006] 퍼플루오로알켄을 제조하기 위한 선택적으로 비-촉매적인 방법의 예는 W02013/074324에 개시되어 있다.

[0007] 플루오르화 수소처리 반응동안 불순물의 형성 문제는 US2010/331583 및 W02013/119919에서 다루지고 있으며, 부분 불소화 공급원료 순도에 대한 필요성이 기술되어 있으며, 반응기 불순물과 관련하여, US2014/235903에도 기술되어 있다.

[0008] 염화 공급원료가 다단계 공정으로부터 얻어지는 경우, 특히 상기 단계들이 결부되어 연속진행하여, 산업적으로 허용되는 제품용량들이 얻어진다면, 각 공정단계에서 부적절한 불순물들이 생성되는 부반응들이 누적되는 것을 예방할 필요가 매우 중요하다는 것을 인지하고 있다.

[0009] 바람직한 플루오르화 생성물들을 제조하기 위한 방법들(특히 연속 방법들)의 성공 및 실행가능성에는 염화 출발물질의 순도가 실질적인 영향을 미칠 것이다. 특정 불순물들이 존재하면, 타겟 화합물의 수율을 최소화시키는 부반응들이 일어날 것이다. 증류 단계들을 사용하여 상기 불순물들을 제거하는 것도 또한 어렵다. 또한, 특정 불순물들의 존재는 예를 들어 촉매에 독이 됨으로써, 촉매 수명을 위협할 것이다.

[0010] 따라서, 상기 언급된 플루오르화 화합물을 합성하는데 사용하기 위해 고순도 염화 알칸이 필요하다. 정제된 염화 화합물들을 제조하는 여러 방법들이 당 분야에 제시되어 있다.

[0011] 예를 들면, W02013/086262에는 메틸아세틸렌 가스로부터 1,1,2,2,3-펜타클로로프로판을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 출원의 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 후-합성 정제 처리 단계들, 특히 증류에 들어감에도 불구하고, 여기에 개시된 벤치 규모 합성으로 인해 약 98.5% 순도의 생성물이 얻어졌다.

[0012] W02014/130445에는 공보 2페이지에 종래의 방법이 설명되어 있으며, 그 첫번째 단계는 1,1,3-트리클로로프로펜으로부터 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 형성하는 단계를 포함한다. 그러나, 중간 생성물의 순도 프로필이 설명되지도 않고, 생성물의 순도 프로필에 어떠한 중요성도 부여되지 않았다. W02014/130445의 실시예 2에서, 96.5 내지 98.5%의 순도 수준을 갖는 240db (1,1,1,2,3-펜타클로로프로판) 풍부 물질이 사용된다.

- [0013] W02013/055894에는 테트라클로로프로펜, 특히 1,1,2,3-테트라클로로프로펜을 제조하는 방법이 개시되어 있으며, 이 문헌에 개시된 방법들로부터 얻어진 생성물이 플루오로카본을 생성하는 하류 공정들에서 문제가 될 수 있는 유익하게 낮은 수준의 불순물들을 가진다고 보고하고 있다. W02013/055894의 저자에 의해 문제의 소지가 있다고 고려되는 다른 종류의 불순물들에 대한 설명은 그 문헌의 단락 [0016] 및 [0017]에 기재되어 있다.
- [0014] US2012/157723에는 3단계 공정을 통해 염화 알칸을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 외관상으로는 본 문헌에 개시된 방법에 따라 고순도 클로로알칸이 제조된 것으로 보인다. 그러나, 본 출원의 실시예에 개시된 순도 데이터는 소수점 첫째자리에만 제공되어 있다.
- [0015] 이 방식으로 개시된 데이터 제공으로부터, US2012/157723의 실시예에서 얻은 생성물의 불순물 프로필을 측정하기 위해 사용된 분석장비가 둔감하고; 종래의 분석장치가 탄화수소 수준을 1ppm(즉, 소수점 넷째자리)으로 가능하게 한다. 산업적 규모로 사용되는 클로로알칸 공급원료의 불순물 프로필을 ppm 수준으로 낮출 필요를 당업자가 가진다면, US2012/157723에 개시된 데이터가 도움이 되지 않는다.
- [0016] 당업자들은 US2012/157723에 개시된 방법이 비교적 낮은 선택도를 갖는 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 제공하고, 이 문헌의 단락 [0146]에서 알 수 있는 바와 같이 관심의 화합물을 향한 선택도가 95%였음을 인지하였다.
- [0017] 하류 단계에서 조 중간물질을 사용하여 공정들이 간소화된 추가의 방법들이 W02009/085862에 개시되어 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0018] 이러한 진전에도 불구하고, 상기 방법들로부터 얻어진 염화 화합물들을 사용함으로써 문제들이 일어날 수 있다. 특히, 불순물이 존재하면, (예를 들면, 유사하거나 높은 끓는점의 결과로서) 관심의 화합물로부터 쉽게 분리될 수 없거나, 하류 공정들에 사용된 촉매들의 효과 또는 동작 수명을 감소시켜서 문제가 될 수 있다.
- [0019] 이러한 단점들을 최소화하기 위해, 매우 높은 순도의 염화 알칸 화합물들 및, 특히 연속식으로 산업적 제조를 가능하게 하는 상기 화합물을 제조하기 위한 효과적이고, 선택적이고, 신뢰성있는 방법들에 대한 요구가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0020] 도 1 - 기본 전환 및 주요 전환 단계들(1,1,3-트리클로로프로펜이 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판으로 전환)

1	가스 염소
2	컬럼 가스-액체 반응기
3	외부 순환 루프
4	외부 냉각기
5	외부 순환 루프
6	1,1,3-트리클로로프로펜 공급 스트림
7	외부 순환 루프
8	1,1,1,2,3-펜타클로로프로판-충부 스트림
9	냉각기
10	1,1,1,2,3-펜타클로로프로판-충부 스트림(가수분해 단계에 공급, 도 2)
11	탈-가스

도 2 - 가수분해 단계

101	물 스트림
102	1,1,1,2,3-펜타클로로프로판-충부 공급 스트림
103	세척 탱크
104	세척 탱크 출구
105	필터
106	필터 케이브
107	1,1,1,2,3-펜타클로로프로판-충부 생성물 스트림
108	폐수 스트림

도 3 - 증류 단계

201	1,1,1,2,3-펜타클로로프로판-풍부 공급 스트림(생성물 스트림 107, 도 2)
202	증류 보일러
203	증류 잔여물 스트림
204	필터
205	필터 케이브
206	중질분 스트림
207	진공 증류 컬럼
208	증류물 스트림
209	응축기
210	중간 라인
211	액체 분할기
212	환류 스트림
213.1	1,1,3-트리클로로프로펜 스트림
213.2	1,1,1,3-테트라클로로프로판 스트림
213.3	정제된 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 스트림

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0021] 따라서, 본 발명의 제1 양태에 따르면, 반응 구역내에서 염화 알켄을 염소와 접촉시킴으로써 염화 알켄 및 염화 알칸을 함유하는 반응 혼합물을 생성하는 단계, 및 반응 구역으로부터 반응 혼합물의 일부를 추출하는 단계를 포함하는 고순도 염화 알칸의 제조 방법이 제공되며, 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물내 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 95:5를 초과하지 않는다.
- [0022] 반응 혼합물내 염화 알칸:염화 알켄의 몰비는 수치로 정해진 한도내에서 조절된다. 당업자라면, 상기 실시형태에서, 염화 알칸 출발 물질과 염화 알켄 생성물 사이의 몰비의 관점에서 공정 조절이 특징화되는 반면, 생성물에 대한 출발 물질의 전환율에 대한 조절-따라서 95:5의 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 95%의 전환율과 같음을 고려할 수 있다는 것을 잘 알 것이다. 본 발명자들은 상기 설명된 출발 물질의 전환율을 제한함으로써, 원하지 않는 불순물들이 형성되는 것을 최소화한다는 것을 발견하였다. 그리고, 주어진 값 이상의 출발 물질:생성물의 몰비를 인용하는 경우, 생성물에 대한 출발 물질의 전환율이 커서, 생성물의 비율이 증가되는 반면, 출발물질의 비율이 감소된다는 것을 의미한다.
- [0023] 본 발명의 실시형태에서, 반응 구역은 기본 반응 구역일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 공정들은 관심의 염화 알칸 화합물로 전환하기 위해, 이미 염화된 알켄을 염화하는 단계를 포함한다. 이 공정은 매우 선택적이다.
- [0025] 본 발명의 방법들의 잇점들 중 하나는 높은 이성체 선택도를 갖는 타겟 염화 알칸이 제조될 수 있도록 한다는 점이다. 따라서, 본 발명의 실시형태에서, 염화 알칸 생성물은 적어도 약 95%, 적어도 약 97%, 적어도 약 98%, 적어도 약 99%, 적어도 약 99.5%, 적어도 약 99.7%, 적어도 약 99.8% 또는 적어도 약 99.9%의 이성체 선택도로 제조된다.
- [0026] 상기 매우 순수한 염화 알칸 물질은 저장 및 수송하는동안 분해되기 쉽지 않다는 것을 발견하였다. 이것은 관심의 염화 알칸의 분해를 유발하는 불순물들이 부재(하거나 미량만 존재)하기 때문인 것으로 생각된다. 이에 따라, 안정화제 사용을 유리하게 피할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또다른 잇점은 출발 물질을 최종 생성물로 전환하는 정도를 조절함으로써, 그렇지 않으면 문제가 되는 연속 생성물들의 형성이 최소화된다는 점이다. 이에 따라, 본 발명의 실시형태에서, 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물 및/또는 주요 반응 구역으로부터 추출된 염화 알칸 풍부 물질은 낮은 수준의 연속반응 생성물, 즉 염화 알칸 생성물보다 많은 염소 및/또는 탄소원자 수를 갖는 화합물들, 예를 들면 약 5% 미만, 약 2% 미만, 약 1% 미만, 약 0.5% 미만, 약 0.2% 미만, 약 0.1% 미만, 약 0.05% 미만 또는 약 0.02% 미만의 양으로 포함한다.
- [0028] 본 발명의 실시형태에서, 방법은 연속식일 수 있다.
- [0029] 기본 반응 구역에서 형성된 반응 혼합물내 염화 알칸의 수준을 주의하여 조절함으로써, 불순물의 생성이 최소화되며, 및/또는 원하는 염화 알칸에 대한 높은 선택도가 달성된다는 사실을 예기치 않게 발견하였다. 반응 혼합물내 염화 알칸의 수준은 예를 들면, i)기본 반응 구역(들)로부터 염화 알칸을 제거함으로써(구체적으로, 또는

반응 혼합물을 추출함으로써), ii)기본 반응 구역내 반응 조건들(예를 들면, 온도, 빛에 대한 노출 및/또는 압력)을 조절함으로써, 및/또는 iii)기본 반응 구역내에 존재하는 염화 알켄 및/또는 염소의 양을 조절함으로써 조절될 수 있다.

- [0030] 예를 들면, 반응 혼합물내에 존재하는 염소의 양은 기본 및/또는 주요 반응 구역(들)에서 반응 혼합물내에 몰과량의 염소가 존재하지 않도록 조절될 수 있다.
- [0031] 염화 알칸이 형성되는 임의의 조건들이 기본 반응 구역에 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명의 실시형태에서, 기본 반응 구역내 동작 온도는 비교적 낮은 수준, 예를 들면, 약 100°C 이하, 약 90°C 이하 또는 약 80°C 이하에서 유지된다. 기본 반응 구역의 동작 온도는 약 -30°C, 약 -20°C, 약 -10°C 또는 약 0°C 내지 약 20°C, 약 40°C 또는 약 75°C일 수 있다. 기본 반응 구역에서 상기 온도를 사용하면, 타겟 염화 알칸 및 과-염화 화합물들의 이성체들의 형성이 감소되어, 요구하는 생성물이 선택적으로 높은 수율로 제공됨에 따라 예기치 않게 유리한 것으로 밝혀졌다. 상기 온도에서 반응 속도를 높이기 위해서는, 상기 낮은 온도에서 염소 첨가를 촉진시키기 위해 빛(가시광선 및/또는 자외선)이 선택적으로 사용될 수 있다.
- [0032] 기본 반응 구역내 동작 온도는 당업자들에게 알려져 있는 임의의 온도조절수단들, 예를 들면 가열/냉각 재킷, 반응기 내부 또는 외부의 가열/냉각 루프들, 열교환기 등에 의해 조절될 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 반응 혼합물에 첨가된 물질(들)의 온도를 조절함으로써, 반응 혼합물의 온도를 조절하여 온도가 조절될 수 있다. 반응 혼합물내 염화 알칸의 요구되는 수준을 달성하기 위해 충분한 조건하에 충분한 시간동안 기본 반응 구역내에서 반응 혼합물이 유지된다.
- [0033] 본 발명의 실시형태에서, 기본 반응 구역은 빛, 예를 들면 가시광선 및/또는 자외선에 노출될 수 있다. 반응 혼합물을 빛에 노출시키면, 저온에서 동작할때 반응을 촉진시키므로 고온 사용을 피하는 것이 유리하다.
- [0034] 의심의 여지를 없애기 위해, 본 발명의 실시형태에서, 복수의 기본 반응 구역(들)(예를 들면, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10개 이상의 기본 반응 구역(들)내에서 기본 전환단계가 실시될 수 있으며, 이는 같거나 다른 압력들, 온도들 및/또는 빛 조건들에서 동작될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 실시형태에서, 기본 반응 구역내 반응 혼합물의 체류 시간은 약 30 내지 300분, 약 40 내지 약 120분, 또는 약 60분 내지 약 90분일 수 있다.
- [0036] 기본 반응 구역내에 존재하는 반응 혼합물내 염화 알칸의 수준이 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물내 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 50:50을 초과하지 않는 수준으로 유지될때 최적의 결과들이 발견되었다. 본 발명의 실시형태에서, 기본 반응 구역내 반응 혼합물내에 존재하는 염화 알칸의 수준은 예를 들면, 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물내 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 75:25, 50:50, 40:60 또는 30:70을 초과하지 않는 낮은 수준으로 유지될 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 기본 반응 구역(들)내에 존재하는 반응 혼합물내 염화 알칸의 수준은 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물내 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 적어도 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 30:70, 40:60 또는 50:50이 되는 수준으로 유지된다.
- [0037] 염화 알칸:염화 알켄의 몰비의 측정을 가능하게 하는 반응 혼합물의 조성은 기본 반응 구역으로부터 반응 혼합물을 추출한 후 실현가능한대로 최대한 빨리 측정될 수 있다. 예를 들면, 기본 반응 구역의 출구에 인접하거나 약간 하류에서 반응 혼합물의 시료가 추출될 수 있다. 본 발명의 실시형태에서, 출구는 기본 반응 구역의 상단에 위치될 수 있다.
- [0038] 기본 및/또는 주요 반응 구역으로부터 염화 알켄 출발 물질 및 염화 알칸 생성물을 포함하는 반응 혼합물이 연속적으로 또는 간헐적으로 추출될 수 있다. 당업자라면, 반응 혼합물/클로로알칸 풍부 생성물이 각 반응 구역으로부터 추출되는 실시형태에서, 문제의 구역이 동작 조건에 있으면서 실질적으로 연속적으로 제거될 수 있으며, 안정적인 상태의 반응(예를 들면, 염화)으로 설정할 목적이라면, 그 안의 반응 혼합물이 요구되는 안정적인 상태를 얻는다는 사실을 인지할 것이다.
- [0039] 본 발명의 실시형태에서, 기본 반응 구역내에서 진행되는 반응은 액상에서 진행되며, 즉 그 안에 존재하는 반응 혼합물이 대부분 또는 전체적으로 액체이다. 반응 혼합물은 당업자들에게 알려져 있는 임의의 기술들, 예를 들면 크로마토그래피를 사용하여 분석될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 방법들에 사용되는 염화 알켄은 당업자들에게 알려져 있는 임의의 기술을 사용하여 기본 반응 구역으로 공급될 수 있다. 염화 알켄은 C<sub>2-6</sub> 클로로알켄, 예를 들면 클로로에텐, 클로로프로펜 또는 클로로부텐, 또는 C<sub>3-6</sub> 클로로알켄일 수 있다. 본 발명의 공정들에 사용될 수 있는 염화 알켄들의 예로는 1,1,3-트리클로로프로펜,

1,1,2-트리클로로프로펜, 2,3,3-트리클로로프로펜, 1,1,4,4,4-펜타클로로부텐, 3,3,3-트리클로로프로펜, 1,2,3-트리클로로프로펜, 1,3-디클로로프로펜, 2-클로로프로펜, 1,1-디클로로프로펜, 1,1,2,3-테트라클로로프로펜, 1,1,3,3-테트라클로로프로펜, 1,1,2,3,3-펜타클로로프로펜, 1,1,3,3,3-펜타클로로프로펜 및 1,1,2,3,3,3-헥사클로로프로펜이 포함된다.

- [0041] 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 플루오르화 화합물들을 제조하는데 유용성을 발견한 염화 C<sub>4-6</sub> 화합물들을 제조하기 위한 본 발명의 방법들에 염화 부텐, 펜텐 또는 헥센들이 사용될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 방법들에서 출발 물질로서 사용된 염화 알켄은 바람직하게 높은 순도를 가진다. 본 발명의 실시형태에서, 염화 알켄은 적어도 약 95%, 적어도 약 97%, 적어도 약 99% 또는 적어도 약 99.5%의 순도 수준을 가진다.
- [0043] 부가적으로 또는 선택적으로, 염화 알켄은 약 2중량% 미만, 약 1중량% 미만, 약 0.1중량% 미만, 약 0.01중량% 미만, 또는 약 0.001중량% 미만의 염화 알켄 및/또는 염화 알칸 불순물들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 염화 알켄 출발 물질이 1,1,3-트리클로로프로펜인 경우, 1,1,3-트리클로로프로펜 출발 물질은 약 2중량% 미만, 약 1중량% 미만, 약 0.1중량% 미만, 약 0.01중량% 미만 또는 약 0.001중량% 미만의 염화 알켄 불순물들, 예컨대 퍼클로르에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 헥사클로로에틸렌 및/또는 염화 알칸 불순물들 예컨대 1,1,1,3-테트라클로로프로판올 포함할 수 있다.
- [0044] 고순도 염화 알켄을 제조하는 방법들은 영국 특허출원 제1418345.3호 및 체코 특허출원 제PV 2014-706호에 개시되어 있으며, 이들은 이후에 참고로 전문인용된다. 상기 방법들의 생성물들은 유리하게는 하기를 포함한다:
- [0045] 약 95% 이상, 약 97% 이상, 약 99% 이상, 약 99.2% 이상, 약 99.5% 이상 또는 약 99.7% 이상의 염화 알켄,
- [0046] 약 1000ppm 미만, 약 500ppm 미만, 약 200ppm 미만 또는 약 100ppm 미만의 염화 C<sub>5-6</sub> 알칸 불순물들,
- [0047] 약 1000ppm 미만, 약 500ppm 미만, 약 200ppm 미만 또는 약 100ppm 미만의 염화 알켄 불순물들(즉, 출발 물질 이외의 염화 알켄들),
- [0048] 약 500ppm 미만, 약 200ppm 미만, 약 100ppm 미만, 약 50ppm 미만, 약 20ppm 미만, 약 10ppm 미만 또는 약 5ppm 미만의 금속(예를 들면, 철),
- [0049] 약 1000ppm 미만, 약 500ppm 미만, 약 250ppm 미만 또는 약 100ppm 미만의 산소화 유기 화합물들, 및/또는
- [0050] 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하, 또는 약 50ppm 이하의 물.
- [0051] 회피를 위해, 상기 개시된 금속의 허용치는 기본적인 형태(예를 들면, 입자 금속) 뿐만 아니라 이온 형태(예를 들면, 염 형태)의 금속을 포함한다.
- [0052] 본 발명의 방법들에서 출발 물질로서 사용되는 염화 알켄 물질은 위에 설명된 불순물 프로필을 갖는 조성으로 제공될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 방법들에서 생성되는 염화 알칸은 C<sub>2-6</sub> 클로로알칸, 예를 들면 클로로에탄, 클로로프로판 또는 클로로부탄, 또는 C<sub>3-6</sub> 클로로알칸일 수 있다. 본 발명의 방법들에서 생성될 수 있는 염화 알켄의 예는 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판, 1,1,2,3-테트라클로로프로판, 1,1,2,2,3-펜타클로로프로판, 1,1,1,2,2-펜타클로로프로판, 1,1,1,2,4,4,4-헵타클로로부탄, 1,1,1,2,3,3-헥사클로로프로판, 1,1,1,2,3,3,3-헵타클로로프로판, 1,1,1,2,2,3,3-헵타클로로프로판 및 1,1,1,2,2,3,3,3-옥타클로로프로판을 포함한다.
- [0054] 본 발명의 방법들에 사용된 기본 반응 구역(들) 및/또는 주요 반응 구역(들)에 염소 및/또는 염화 알켄을 공급하는 것은 연속식 또는 간헐적일 수 있다.
- [0055] 염소는 본 발명의 방법들에 사용된 반응 구역(들)에 액체 및/또는 기체 형태로 연속적으로 또는 간헐적으로 공급될 수 있다. 예를 들면, 기본 반응 구역에는 하나 이상의 염소 공급물이 공급될 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 기본 반응 구역(예를 들면, 주요 전환 구역)의 반응 구역(들) 하류에 하나 이상의 염소 공급물들이 공급될 수 있다. 본 발명의 실시형태에서, 염소가 공급된 반응 구역만 기본 반응 구역이다.
- [0056] 반응 구역(들)내 반응 혼합물이 액체인 경우, 염소가 반응 구역(들)에 기체로 공급되어, 반응 구역내에 용해될 수 있다. 일부 실시형태에서, 예를 들면, 노즐, 다공성 플레이트, 튜브, 배출기 등과 같은 분산 장치를 통해 반응 구역(들)로 염소가 공급된다. 본 발명의 실시형태에서, 액체 반응 혼합물에 염소가 직접 공급될 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 반응 구역(들)의 상류의 다른 반응 물질들의 액체 공급물로 염소가 공급될 수 있다.

- [0057] 액체 반응 혼합물에 염소를 양호하게 혼합하고, 및/또는 용해하기 위해 추가의 격렬한 교반이 사용될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 방법들에서 출발 물질로서 사용되는 염소는 매우 순수한 것이 바람직하다. 본 발명의 실시형태에서, 본 발명의 임의의 단계에서 사용된 반응 구역(들)에 공급되는 염소는 적어도 약 95%, 적어도 약 97%, 적어도 약 99%, 적어도 약 99.5%, 또는 적어도 약 99.9%의 순도를 가지는 것이 바람직하다.
- [0059] 부가적으로 또는 선택적으로, 본 발명의 방법들에 사용된 염소는 약 200ppm 이하, 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하 또는 약 10ppm 이하의 양으로 브롬 또는 브롬화물을 포함할 수 있다.
- [0060] 소량의 산소(예를 들면, 약 200ppm 이하, 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하 또는 약 10ppm 이하)를 포함하는 염소 기체를 사용하는 것도 또한 구상된다. 그러나, 본 발명의 실시형태에서, 허용될 수 없게 높은 수준의 산소화 불순물들을 포함하는 본 발명의 방법들의 최종 생성물 없이, (예를 들면, 1000ppm 이상의 높은 산소 수준들을 포함하는) 저급 염소가 유리하게 사용될 수 있다.
- [0061] 위에 언급한 바와 같이, 본 발명의 실시형태에서, 기본 반응 구역내에 존재하는 반응 혼합물이 액체일 것이라고 구상된다. 그러나, 반응 혼합물이 기체인 대안 실시형태가 구상된다. 상기 실시형태에서, 기본 반응 구역은 약 150°C 내지 약 200°C의 온도에서 동작할 수 있다. 기상 반응기들, 예를 들면 하나 이상의 관형 기상 반응기들이 상기 실시형태에 사용될 수 있다.
- [0062] 본원에 사용된 용어 '매우 순수한'은 약 95% 이상의 순도, 약 99.5% 이상의 순도, 약 99.7% 이상의 순도, 약 99.8% 이상의 순도, 약 99.9% 이상의 순도, 또는 약 99.95% 이상의 순도를 의미한다. 특별히 다르게 명시되지 않는한, 본원에 %로 표시된 값은 중량%이다.
- [0063] 기본 반응 구역으로부터 반응 혼합물을 추출하는 것은 당업자들에게 알려진 임의의 기술을 사용하여 달성될 수 있다. 일반적으로, 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물은 비반응 염화 알켄, 비반응 염소 및 염화 알칸을 포함할 것이다. 선택적으로, 기본 반응 구역내에 공급되는 염소의 양을 조절(즉, 제한)함으로써 염화 알칸의 형성이 조절되는 경우, 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물은 매우 낮은 수준의 염소, 예를 들면 약 1% 이하, 약 0.5% 이하, 약 0.1% 이하, 약 0.05% 이하 또는 약 0.01% 이하를 포함할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 실시형태에서, 비반응 염화 알켄을 포함하는 반응 혼합물이 기본 반응 구역으로부터 추출되는 경우, 주요 전환 단계가 수행될 수 있으며, 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물내에 존재하는 비반응 염화 알켄의 전부는 아니지만 대부분이 염화 알칸으로 전환되어, 염화 알칸 풍부 생성물을 생성하며, 그후 주요 반응 구역으로부터 추출된다. 염화 알칸 풍부 생성물은 비반응 염화 알켄 출발 물질 및 염화 알칸 생성물을 포함할 수 있다.
- [0065] 상기 실시형태에서, 반응 혼합물은 염소를 추가로 포함할 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 주요 반응 구역으로 염소가 공급되어, 염화 반응이 진행될 수 있도록 할 수 있다.
- [0066] 염화 알켄의 염화 알칸으로의 전환도는 주요 반응 구역으로부터 추출된 염화 알칸 풍부 생성물내에 존재하는 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 약 95:5, 약 93:7, 약 91:9, 약 90:10 또는 약 87.5:12.5를 초과하지 않도록 조절된다.
- [0067] 부가적으로 또는 선택적으로, 염화 알켄의 염화 알칸으로의 전환도는 주요 반응 구역으로부터 추출된 염화 알칸 풍부 생성물내에 존재하는 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 약 70:30, 약 75:25, 약 80:20, 또는 약 85:15 이상이 되도록 조절된다.
- [0068] 주요 반응 단계가 실시되는 본 발명의 특정 실시형태에서, 주요 반응 구역으로부터 추출된 염화 알칸 풍부 생성물내에 존재하는 염화 알칸:염화 알켄의 몰비가 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물에 대한 것보다 크다. 즉, 출발 물질의 생성물로의 전환도는 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물에 대한 것보다 주요 반응 구역으로부터 추출된 생성물에 대하여 높다.
- [0069] 염화 알칸 풍부 생성물이 사용되거나 생성되는 본 발명의 실시형태에서, 위에 설명된 염화 알칸:염화 알켄 비율을 가질 수 있다.
- [0070] 주요 반응 구역내에서 염화 알켄의 전환도를 주의하여 조절함으로써, 불순물의 생성이 최소화된다는 것을 예상치 못하게 발견하였다. 반응 혼합물내 염화 알칸의 수준은 예를 들면, i)주요 반응 구역으로부터 염화 알칸을 제거함으로써(구체적으로는, 또는 염화 알칸 풍부 생성물을 추출함으로써), ii)주요 반응 구역내 반응 조건들(예를 들면, 온도, 빛에 대한 노출 및/또는 압력)을 조절함으로써, 및/또는 iii)주요 반응 구역내에 존재하는

염화 알켄 및/또는 염소의 양을 조절함으로써 조절될 수 있다.

- [0071] 주요 반응 구역내에 존재하는(예를 들면, 그 구역에 직접 공급되고, 및/또는 반응 혼합물의 성분으로서 존재하는) 염소의 양을 조절함으로써 염화 알켄의 염화 알칸으로의 전환도가 조절되는(즉, 제한되는) 본 발명의 실시 형태에서, 얻어진 염화 알칸 풍부 생성물내 염소 함량은 예를 들면 약 1% 이하, 약 0.5% 이하, 약 0.1% 이하, 약 0.05% 이하, 또는 약 0.01% 이하로 매우 낮을 수 있다.
- [0072] 주요 전환 단계는 일반적으로, 기본 반응 구역의 하류의 하나 이상의 주요 반응 구역들에서 일어날 것이다. 임의의 수의 주요 반응 구역들, 예를 들면 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10개 이상의 주요 반응 구역들이 본 발명의 방법들에 사용될 수 있다.
- [0073] 염화 알켄을 염화 알칸으로 전환시키는 임의의 조건들이 주요 전환 단계에 사용될 수 있다. 본 발명의 실시 형태에서, 주요 전환 단계는 환산온도 전환단계를 포함할 수 있다. 상기 단계가 수행될때, 추출된 반응 혼합물의 온도 감소는 환산 온도(예를 들면, 약 -30 내지 약 30°C, 약 -25 내지 약 10°C, 또는 보다 바람직하게는 약 -20 내지 약 -10°C)에서 동작하는 주요 반응 구역으로 반응 혼합물을 공급함으로써, 및 주요 전환 구역으로부터 염화 알칸 풍부 생성물을 추출함으로써, 바람직하게 달성된다.
- [0074] 염화 알켄, 염소 및 염화 알칸을 포함하는 반응 혼합물을 저온에서 유지하면, 원하지 않는 불순물들의 생성을 최소화하면서 선택도 및/또는 수율을 개선하면서 염화 알켄을 염화 알칸으로 전환한다는 것을 예상치 못하게 발견하였다.
- [0075] 따라서, 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 고순도 염화 알칸의 제조 방법이 제공되며, 염화 알켄 및 염화 알칸을 포함하는 반응 혼합물이 약 -30°C 내지 약 30°C, 약 -25°C 내지 약 10°C, 또는 보다 바람직하게는 약 -20°C 내지 약 -10°C의 온도에서 동작하는 주요 반응 구역에 공급되는 환산 온도 전환 단계 및, 주요 반응 구역으로부터 염화 알칸 풍부 생성물을 추출하는 단계를 포함한다.
- [0076] 특정 실시형태에서, 주요 반응 구역내 반응 혼합물을 빛(예를 들면, 자외선)에 노출시키는 것이 반응을 저온에서 성공적으로 진행시키는데 유용하다.
- [0077] 본 발명의 양태에서, 주요 반응 구역내에 공급되는 반응 혼합물내에 존재하는 염화 알칸:염화 알켄의 비는 70:30 이하, 60:40 이하, 50:50 이하, 40:60 이하, 또는 30:70 이하 및/또는 5:95 이상, 10:90 이상, 20:80 이상 또는 40:60 이상일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 실시형태에서, 주요 반응 구역의 동작 온도는 단일 냉각 작용으로, 또는 주요 반응 구역(들)이 저온에서 연속으로 동작하는 일련의 냉각작용들로 달성될 수 있다. 저온에서 주요 반응 구역(들)을 동작시키는 것은 당업자들에게 알려져 있는 임의의 기술을 사용하여 달성될 수 있다.
- [0079] 환산 온도 전환 단계는 바람직하게, 기본 반응 구역의 하류의 하나 이상의 주요 반응 구역들에서 일어난다. 예를 들면, 환산 온도 전환 단계는 단일 냉각 작용을 필요로 하며, 단일 주요 반응 구역에서 일어날 수 있다. 환산 온도 전환 단계가 일련의 냉각 작용들을 필요로 하는 경우, 이것은 단일 주요 반응 구역, 또는 복수의 주요 반응 구역들에서 달성될 수 있다.
- [0080] 본 발명의 실시형태에서, 반응 혼합물내 염화 알칸의 요구 수준을 이루기 위해 충분한 시간동안 및 조건하에, 반응 혼합물이 주요 반응 구역내에서 유지된다.
- [0081] 주요 반응 구역(들)은 부압, 대기압 또는 초대기압력에서 동작할 수 있다.
- [0082] 부가적으로 또는 선택적으로, 기본 및/또는 주요 반응 구역(들)은 빛, 예를 들면 가시광선 및/또는 자외선에 노출될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 실시형태에서, 주요 반응 구역내 반응 혼합물의 체류 시간은 약 30 내지 300분, 약 40 내지 약 120분, 또는 약 60 내지 약 90분일 수 있다.
- [0084] 본 발명의 실시형태에서, 주요 반응 구역내에서 진행된 반응은 액상이며, 즉 그 안에 존재하는 반응 혼합물이 대부분 또는 전체적으로 액체이다.
- [0085] 본 발명의 실시형태에서, 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물이 주요 전환단계로 바로 들어간다. 대체 실시형태에서, 추출된 반응 혼합물은 주요 전환단계로 들어가기 전에 하나 이상의 전-처리 단계들로 들어간다.
- [0086] 본 발명의 실시형태에서, 염화 알칸 풍부 생성물내 원하는 수준의 염화 알칸을 얻기 위해, 주요 전환 단계는 염

화 알칸 풍부 생성물을 고온, 예를 들면 약 20℃ 이상, 약 30℃ 이상, 약 40℃ 이상, 약 50℃ 이상 또는 약 60℃ 이상으로 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0087] 이 방법으로 염화 알칸 풍부 생성물을 가열하는 단계는 단일 가열 단계로 이루어질 수 있다. 선택적으로, 염화 알칸 풍부 생성물은 연속적으로 높은 온도에서 일련의 가열단계들로 들어갈 수 있다.
- [0088] 위에 언급한 바와 같이, 다른 반응 구역들이 다른 온도, 압력에서 동작될 수 있으며, 및/또는 다른 종류들 및/또는 세기의 빛에 대한 노출로 동작될 수 있다. 예를 들면, 기본 반응 구역(들)로부터 추출된 반응 혼합물은 환원 온도 전환단계가 실시되는 제1 주요 반응구역으로 통과될 수 있었다. 얻어진 염화 알칸 풍부 생성물은 제1 주요 반응 구역의 하류의 제2 주요 반응 구역으로 통과될 수 있어서, 열처리 또는 UV 노출 단계가 수행되어, 염화 알칸 생성물내에 존재하는 남은 비반응 염화 알칸의 대부분을 염화 알칸 생성물로 전환시킨다. 선택적으로, 환산-온도 전환단계 및 가열 및/또는 UV 노출 단계들은 모두 주요 반응 구역내에서 일어날 수 있다.
- [0089] 따라서, 본 발명의 실시형태에서, 복수의 주요 반응 구역들이 순차적으로 사용될 수 있다. 이해를 용이하게 하기 위해, 복수의 주요 반응 구역들은 상류 주요 반응구역들 및 하류 주요 반응구역들로서 특징분석될 수 있으며, 이 구역들이 순차적으로 동작하는 경우, 상류 주요 반응구역들이 하류 주요 반응구역들의 상류에 있다.
- [0090] 상기 실시형태에서, 임의의 수의 상류 주요 반응 구역들 및/또는 하류 주요 반응 구역들, 예를 들면 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10개 이상의 상류 주요 반응 구역들 및/또는 하류 주요 반응 구역들이 있을 수 있다.
- [0091] 상기 방식들이 사용되는 경우, 일부 또는 모든 상류 및/또는 하류 주요 반응 구역들에서 열처리 및/또는 빛(예를 들면, 자외선) 노출이 진행될 수 있다. 빛 노출의 세기는 하류 주요 반응 구역들에서 더 높을 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 반응 혼합물이 하류 주요 반응 구역들에서 노출되는 빛의 파장은 상류 주요 반응 구역들에서 노출되는 빛의 파장보다 낮을 수 있다.
- [0092] 본 발명의 특정 실시형태에서, 열처리 및/또는 광노출 단계들이 오로지 하류 주요 반응 구역들에서 진행될 수 있다.
- [0093] 본 발명의 한가지 잇점은 기본 및/또는 주요 반응 구역들이 연속 또는 배치 공정으로 동작되는 경우 원하는 결과들이 얻어진다는 점이다. 용어 '연속공정' 및 '배치 공정'은 당업자들이라면 이해될 것이다.
- [0094] 당업자들에게 알려져 있는 임의의 종류의 반응기는 본 발명의 방법들에 사용될 수 있다. 기본 반응 구역(들) 및/또는 주요 반응 구역(들)을 제공하기 위해 사용될 수 있는 반응기들의 특정 예들은 컬럼 반응기들(예를 들면, 컬럼 기체-액체 반응기들), 관형 반응기들(예를 들면, 관형 기상 반응기들), 기포 컬럼 반응기들, 플러그/유동 반응기들 및 교반 탱크 반응기들, 예를 들면 연속 교반 탱크 반응기들이다.
- [0095] 본 발명에 사용되는 반응기들은 각각 다른 유동 패턴 및/또는 다른 동작 온도들/압력들을 갖는 다른 구역들로 나뉘질 수 있다. 예를 들면, 주요 전환 단계는 복수의 주요 반응 구역들을 포함하는 반응기에서 수행될 수 있다. 이러한 구역들은 다른 온도들 및/또는 압력들에서 동작할 수 있다. 예를 들면, 주요 전환 단계가 환산 온도 전환 단계인 경우, 주요 반응 구역들은 연속적으로 저온에서 동작할 수 있다.
- [0096] 부가적으로 또는 선택적으로, 본 발명의 방법들에 사용된 반응기들은 외부 순환 루프들을 갖출 수 있다. 외부 순환 루프들은 선택적으로 냉각 및/또는 가열 수단들을 갖출 수 있다.
- [0097] 당업자들이 인지하고 있는 바와 같이, 반응 구역들은 냉각 튜브, 냉각 재킷, 냉각 스파이럴, 열교환기, 가열판, 가열 재킷 등과 같은 냉각/가열 소자들을 사용하여 다른 온도에서 유지될 수 있다.
- [0098] 본 발명의 방법들에 사용되는 기본 및/또는 주요 반응 구역들의 일부 또는 전부는 가시광선(자연 또는 인위발생), 자외선 및/또는 어둠속에서 동작되는 것에 노출될 수 있다.
- [0099] 액체, 용액, 및/또는 기체 형태의 염소가 주요 반응 구역(들)에 공급될 수 있다. 염화 알칸은 또한, 필요하다면 주요 반응 구역(들)에 선택적으로 공급될 수 있다.
- [0100] 당업자라면, 특정 실시형태에서, 본 발명의 방법들 중 임의의 단계에서 사용된 반응 구역들이 교반 수단들, 예를 들면 교반기, 팔로워(follower), 유동 채널 수단들 등을 필요로 할 수 있으며, 본 발명의 방법에서 기본 및/또는 주요 반응 구역들에서 상기 수단들의 용도가 구상된다. 기본 및/또는 기본 반응 구역들은 다른 유동 종류의 반응 혼합물과 함께 동작될 수 있다.
- [0101] 본 발명의 방법들에 사용되는 기본 및/또는 주요 반응 구역들은 단일 또는 복합 반응기들내에 위치될 수 있다.

따라서, 예를 들면, 본 발명의 실시형태에서, 모든 기본 반응 구역들이 단일 반응기, 예를 들면 컬럼 액체-기체 반응기내 다른 반응 구역들일 수 있었다.

- [0102] 선택적으로, 기본 반응 구역들은 다른 반응기들(예를 들면, 일련의 연속 교반 탱크 반응기들) 또는 심지어 다른 종류의 반응기들(예를 들면, 하나 이상의 기본 반응 구역들이 연속 교반된 탱크 반응기일 수 있으며, 추가의 기본 반응 구역(들)이 튜브 반응기일 수 있었음)일 수 있었다.
- [0103] 본 발명의 방법들을 동작하기 위해 사용된 장치(또는 반응 혼합물 및/또는 생성물 스트림과 접촉되는 적어도 접촉 부분이)가 특정 물질들을 포함하지 않는다면, 염화 알칸 분해 생성물들의 형성이 최소화될 수 있음을 예상치 못하게 발견하였다.
- [0104] 따라서, 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 염화 알칸 출발 물질로부터 고순도 염화 알칸을 제조하는 방법으로서, 상기 방법을 진행하는 장치가 장치 사용시에 염화 알칸 생성물 및/또는 염화 알칸과 접촉하는 장치의 부분이 약 20% 미만, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 약 2% 미만 또는 약 1% 미만의 철을 포함하도록 구성되는 방법이 제공된다.
- [0105] 본 발명의 상기 실시형태에서, 이 방법을 진행하기 위한 장치는 염화 알칸 생성물 및/또는 염화 알칸과 접촉하는 장치의 부분들이 플루오로폴리머, 플루오로클로로폴리머, 유리, 에나멜, 페놀계 수지 함침 흑연, 탄화 규소 및/또는 플루오로폴리머 함침 흑연으로부터 생성되도록 구성된다. 부식 및 온도와 같은 다른 문제들이 조절되도록 하면서, 반응 혼합물내에 제공되는 가시광선 또는 자외선에 대한 필수 조건들을 제공하는 것과 같은, 효과들의 조합을 달성하기 위해, 유리, PVDF, ETFE 및 하스텔로이의 조합이 사용될 수 있다.
- [0106] 본 발명의 실시형태에서, 주요 반응 구역은 플러그/유동 반응기이다. 상기 장치를 사용하는 것의 잇점은 역류 혼합을 최소화하거나 막도록 구성될 수 있다는 점이다.
- [0107] 상기 개시된 공정 단계들은 불순물들, 특히 타겟 염화 알칸 생성물로부터 제거하기 어려운 불순물들의 형성을 최소화한다.
- [0108] 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 혼합물 또는 주요 반응 구역으로부터 얻어진 염화 알칸 풍부 생성물의 순도를 극대화하기 위해, 추가의 정제 단계들이 실시될 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 증류 단계들이 진행될 수 있다. 상기 증류 단계들은 저온/감압 조건하에 진행될 수 있다.
- [0109] 선택적으로 또는 부가적으로, 하나 이상의 가수분해 단계들이 수행될 수 있다. 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물(염화 알칸, 염화 알칸 및, 산소화 유기 화합물들을 포함하는 불순물들을 포함하는 혼합물)이 가수 분해 단계에 사용되는 실시형태에서, 이것은 전형적으로, 기본 반응 구역으로부터 추출된 반응 생성물/염화 알칸 풍부 생성물을 가수분해 구역내에서 수성 매질과 접촉시키는 단계를 포함한다. 가수분해 단계에 사용될 수 있는 수성 매질의 예들은 물, 증기 및 수성 산을 포함한다.
- [0110] 가수분해는 가능하다면 가수분해 반응(들)이 진행되도록 하는 적당한 조건들에서 진행된다.
- [0111] 가수분해 단계의 성능은 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물내에 존재하는 산소화 유기 화합물들의 함량을 낮추는 데 따라 바람직하다. 산소화 유기 화합물들의 예들은 염화 알칸올, 염화 산 염화물, 염화 산, 또는 염화 케톤들을 포함한다.
- [0112] 가수분해 단계가 수행되는 본 발명의 실시형태에서, 상기 단계에 들어가는 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물은 약 500ppm 이하, 약 200ppm 이하, 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 또는 약 10ppm 이하의 산소화 유기 화합물 함량을 가질 수 있다.
- [0113] 따라서, 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 염화 알칸, 염화 알칸 및 산소화 유기 화합물들을 포함하는 (임의의 상류 방법으로부터 얻어질 수 있는) 염화 알칸 풍부 생성물로부터 산소화 유기 화합물들을 제거하기 위한 방법으로서, 염화 알칸 풍부 생성물을 수처리 구역으로 공급하는 단계, 염화 알칸 풍부 생성물을 수성 매질과 접촉시켜 혼합물을 생성하는 단계 및 i)이 혼합물로부터 유기 상 또는 ii)이 혼합물로부터 염화 알칸 스트림을 추출하는 단계를 포함하며, 상기 유기 상/염화 알칸 스트림은 수처리 구역내에 공급된 염화 알칸 풍부 생성물과 비교하여, 감소된 수준의 산소화 유기 화합물들을 포함하는 방법이 제공된다.
- [0114] 가수분해 단계가 수행되는 본 발명의 방법에서, 수처리 구역내에 공급되는 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물은 낮은 염소 함량, 예를 들면, 약 0.8% 이하, 약 0.5% 이하, 약 0.1% 이하, 약 0.05% 이하, 또는 약 0.01% 이하를 가질 수 있다. 의심의 여지를 없애기 위해, 본 명세서에서 염소에 대한 부분을 참조하며, 상기 염소는 자

유 염소, 비반응 염소 및 용해된 염소를 포함한다. 염소 이외의 원자들과 결합되는 염소는 고려되지 않아야 한다.

- [0115] 본 발명의 실시형태에서, 가수분해 구역은 세척 탱크 내에 있다. 상기 실시형태에서, 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물은 물 및/또는 증기로 세척될 수 있다.
- [0116] 일단 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물이 수성 매질과 접촉하여, 가수분해 구역내에서 혼합물을 형성하면, 그 혼합물은 하나 이상의 처리 단계들로 들어갈 수 있다. 예를 들면, 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물(예를 들면, 염화 알칸 생성물 및/또는 비반응 염화 알칸 출발 물질)의 성분들은 바람직하게 감압 및/또는 저온하에, 예를 들면 증류를 통해 수처리 구역내에서 형성된 혼합물로부터 추출될 수 있다. 상기 단계는 수처리 구역내에 혼합물이 존재하면서 달성될 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 수처리 구역으로부터 혼합물이 첫번째로 추출될 수 있으며, 그 구역으로부터 멀리 떨어져 추출단계에 들어갈 수 있다.
- [0117] 부가적으로 또는 선택적으로, 본 발명의 실시형태에서, 2상 혼합물이 수처리 구역내에서 형성될 수 있다. 상기 실시형태에서, 반응 혼합물/염화 알칸 풍부 생성물의 염화 알칸 성분을 적어도 포함하는 유기 상이 수성 폐기물 상으로부터 분리되는 상 분리 단계가 수행될 수 있다. 이는 수처리 구역으로부터 상들을 순차적으로 추출함으로써 달성될 수 있다. 선택적으로, 2상 혼합물이 수처리 구역으로부터 추출될 수 있으며, 수처리 구역과 멀리 떨어진 상 분리 단계에 들어가서 유기 상을 추출할 수 있었다.
- [0118] 유기 상은 임의의 여과후 증류에 들어가서, 정제된 염화 알칸 생성물 및/또는 비반응 염화 알칸 출발 물질을 포함하는 스트림을 얻을 수 있다. 염화 알칸 출발 물질은 기본 및/또는 주요 반응 구역(들)로 재순환될 수 있다.
- [0119] 부가적으로 또는 선택적으로, 유기 상이 위에 설명된 바와 같이 추가의 가수분해 단계들로 들어갈 수 있다. 가수분해 단계들은 필요하다면 예를 들면, 1회, 2회, 3회 이상 반복될 수 있다.
- [0120] 본 발명의 실시형태에서, 관심의 염화 알칸을 포함하는 혼합물(들)(예를 들면, 기본 반응 구역으로부터 얻어진 반응 혼합물, 주요 반응 구역으로부터 얻어진 염화 알칸 풍부 생성물, 수처리 구역내에서 형성된 혼합물 및/또는 2상 혼합물로부터 추출된 유기 상)이 증류 단계에 들어가, 바람직하게는 약 100°C 이하, 약 90°C 이하 또는 약 80°C 이하의 온도에서 진행될 수 있다.
- [0121] 상기 증류 단계는 진공하에 진행될 수 있다. 진공 증류가 실시되는 경우, 증류가 저온에서 진행되고, 및/또는 고분자량 염화 알칸의 추출을 용이하게 하기 위해 진공 조건들이 선택될 수 있다.
- [0122] 본 발명의 실시형태에서, 본 발명의 방법에서 진행되는 임의의 증류 단계들은 i)비반응 염화 알칸 출발 물질 및/또는 ii)얻어지는 염화 알칸 생성물의 적어도 약 50%, 적어도 약 80%, 적어도 약 90%, 적어도 약 95%, 적어도 약 97%, 적어도 약 98%, 적어도 약 99%, 적어도 약 99.5%, 적어도 약 99.7%, 적어도 약 99.8% 또는 적어도 약 99.9% 포함하는 스트림이 얻어질 수 있다. 본원에 사용된, 용어 '스트림'은 사용되는 장치 또는 얻어지는 조성물의 형태와 관계없이, 임의의 증류 단계에서 얻어지는 조성물을 포함하도록 넓게 간주되어야 한다.
- [0123] 당업자들에게 알려진 임의의 증류 장치는 예를 들면, 증류 보일러/컬럼 방식과 같은 본 발명의 방법들에서 사용될 수 있다. 그러나, 특정 물질로 형성된 증류 장치가 피해진다면, 염화 알칸 분해 생성물의 형성이 최소화될 수 있음을 예상치못하게 발견하였다.
- [0124] 따라서, 본 발명의 추가의 양태에 따라, 증류 장치가 사용되는 (얻어진 공정과 관계없이) 염화 알칸 풍부 생성물을 증류하는 방법이 제공되며, 상기 증류 장치는 사용시에 (액체 또는 증류물을 포함하는) 공정 유체와 접촉하고, 약 20% 이상, 약 10% 이상, 약 5% 이상, 약 2% 이상, 또는 약 1% 이상의 철을 포함하는 성분들이 없다.
- [0125] 증류 단계(들)이 실시되는 본 발명의 실시형태에서, 증류 장치를 사용할때 증류물 또는 공정 유체와 접촉하는 그의 모든 성분들이 플루오로폴리머, 플루오로클로로폴리머, 유리, 에나멜, 페놀계 수지 함침 흑연, 탄화 규소 및/또는 플루오로폴리머 함침 흑연으로 제조되도록 증류 장치가 구성될 수 있다.
- [0126] 본 발명의 방법들의 일부로서 증류 단계들이 수행되는 경우, 본 발명의 방법들에 사용되는 염화 알칸 출발 물질을 포함하는 상기 단계에서 얻은 스트림은 재순환되어, 기본 및/또는 주요 반응 구역(들)에 공급될 수 있다.
- [0127] 본 발명의 방법들은 당업자들에게 친숙한 간단하고 복잡하지 않은 기술들과 장비를 사용하여 고순도 염화 알칸들이 제조될 수 있도록 한다는 점에서 특히 유익하다.
- [0128] 본원에 개시된 바로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 방법들은 완전히 연속 모드로, 선택적으로 다른 방법들과 조합하여, 통합적인 방법으로 동작될 수 있다. 본 발명의 공정 단계들은 출발 화합물들을 사용할 수 있는

며, 이들은 고순도의 중간물질로 전환되며, 필요로 하는 타겟 염화 화합물로 추가 처리된다. 이러한 화합물들은 예를 들면 플루오르화 수소처리 전환반응과 같은 하류 공정들의 범위에서 공급원료로서 사용되는데 필요한 순도를 가진다.

- [0129] 본 발명의 실시형태에서, 본 발명의 방법들은 하기를 포함하는 고순도 염화 알칸 조성물을 제조하기 위해 사용될 수 있다:
- [0130] · 적어도 약 95%, 적어도 약 99.5%, 적어도 약 99.7%, 적어도 약 99.8%, 적어도 약 99.9% 또는 적어도 약 99.95%의 염화 알칸 생성물, 및 하나 이상의 하기 화합물:
- [0131] · 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 또는 약 10ppm 이하의 산소화 유기 화합물들,
- [0132] · 약 500ppm 이하, 약 250ppm 이하, 또는 약 100ppm 이하의 관심의 염화 알칸 이성체들,
- [0133] · 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하의 비-이성체 알칸 불순물들,
- [0134] · 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하, 또는 약 50ppm 이하의 염화 알켄,
- [0135] · 약 500ppm 미만, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하 또는 약 50ppm 이하의 물,
- [0136] · 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하 또는 약 10ppm 이하의 염소의 무기 화합물들,
- [0137] · 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하 또는 약 10ppm 이하의 브롬화 유기 화합물들, 및/또는
- [0138] · 약 500ppm 미만, 약 200ppm 미만, 약 100ppm 미만, 약 50ppm 미만, 약 20ppm 미만, 약 10ppm 미만 또는 약 5ppm 미만의 철.
- [0139] 의심의 여지를 없애기 위해, '염소의 무기 화합물'은 염소( $Cl_2$ ), 염화수소 및 포스젠을 포함하는, 염소함유 비-유기 화합물들을 포함한다.
- [0140] 본 발명의 실시형태에서, 조성물은 관심의 염화 알칸 이외의 유기 화합물을 약 1000ppm 미만, 약 500ppm 미만, 약 200ppm 미만, 또는 약 100ppm 미만 포함할 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 조성물은 총괄하여, 관심의 염화 알칸 이외의 유기 화합물을 약 0.5% 미만, 약 0.3% 미만, 약 0.1% 미만 포함할 수 있다.
- [0141] 염화 알칸 생성물이 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판인 실시형태에서, 하기를 포함하는 고순도 조성물을 제조하기 위해 본 발명의 방법이 사용될 수 있다:
- [0142] · 적어도 약 99.6%, 적어도 약 99.7%, 적어도 약 99.8%, 적어도 약 99.9% 또는 적어도 약 99.95%의 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판,
- [0143] · 염화 프로피오닐 클로라이드, 염화 프로판올, 및 염화 프로피온산을 세 화합물 모두 약 1000ppm 이하, 약 500ppm 이하, 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 또는 약 10ppm 이하 포함하는 산소화 유기 화합물들,
- [0144] · 1000ppm 이하, 약 500ppm 이하, 약 250ppm 이하, 또는 약 100ppm 이하의 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 이외의 염화 프로판 이성체들,
- [0145] · 1000ppm 이하, 약 500ppm 이하, 약 250ppm 이하, 약 100ppm 이하 또는 약 50ppm 이하의 염화 프로펜,
- [0146] · 약 500ppm 이하, 약 250ppm 이하, 또는 약 100ppm 이하의 물,
- [0147] · 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하 또는 약 10ppm 이하의 브롬화 유기 화합물,
- [0148] · 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하 또는 약 10ppm 이하의 염소의 무기 화합물들, 및/또는
- [0149] · 약 100ppm 이하, 약 50ppm 이하, 약 20ppm 이하, 약 10ppm 이하 또는 약 5ppm 이하의 철.
- [0150] 염화 알칸 생성물이 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판인 본 발명의 실시형태에서, 조성물은 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 이외의 유기 화합물을 약 1000ppm 미만, 약 500ppm 미만, 약 200ppm 미만 또는 약 100ppm 미만 포함할 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 조성물은 약 1000ppm 미만, 약 500ppm 미만, 약 200ppm 미만 또는 약 100ppm 미만의 1,1,3,3-테트라클로로프로펜, 1,1,1,2,3,3-헥사클로로프로판 및/또는 1,1,1,2,2,3-헥사클로로프로판을 포함할 수 있다.
- [0151] 이전에 언급한 바와 같이, 종래 기술은 선택적인 반응에 의해 높은 순도 및 높은 수율을 갖는 염화 알칸의 제조

방법을 개시 또는 교시하는데 실패했다. 이에 따라, 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 상기와 같이 설정된 고순도 염화 알칸 조성물이 제공된다.

[0152] 부가적으로, 위에 설명된 조성물들은 플루오로알칸 또는 플루오로알켄 및/또는 클로로플루오르화 알켄의 합성 또는 염화 알켄의 합성에서 출발 물질로서 사용되기에 특히 매우 적합하도록 하는 불순물 프로필들을 가진다. 따라서, 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 상기-확인된 플루오로알칸/플루오로알켄 및/또는 클로로플루오로알켄 또는 클로로알켄의 합성에서 공급원료로서 본원에 개시된 고순도 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판을 사용하는 것이 개시되어 있다. 본 발명의 본 양태의 한 실시형태에서, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 제조하기 위해 조성물이 사용될 수 있다. 본 발명의 본 양태의 다른 실시형태에서, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HFO-1233xf)을 제조하기 위해 조성물이 사용될 수 있다. 본 발명의 본 양태의 또다른 실시형태에서, 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(HFO-1230xa)을 제조하기 위해 조성물이 사용될 수 있다.

[0153] 본 발명의 방법들 중 임의의 단계에서 사용된 반응 구역들은 다른 압력 및/또는 온도에서 동작할 수 있으며, 및/또는 그 안의 반응 혼합물의 다른 유동(예를 들면, 다른 세기/방향의 유동)을 가질 수 있다.

[0154] 본 발명의 방법들 중 임의의 단계에서 사용된 반응 구역들은 순서대로(예를 들면, 반응 혼합물이 선택적으로 중간 반응 구역들을 통해 초기 상류 반응 구역으로부터 말단 하류 반응 구역으로 통과됨) 및/또는 동시에 동작될 수 있다.

[0155] 반응 구역이 순서대로, 다른 온도 및/또는 압력에서 동작하는 실시형태에서, 반응 구역들의 일부 또는 전부의 온도 및/또는 압력은 연속적으로 증가 또는 감소할 수 있다.

[0156] 본 발명의 방법들에 사용된 반응 구역들중 하나, 일부 또는 전부는 부압, 대기압력, 또는 초대기압력에서 동작될 수 있다.

[0157] 의심의 여지를 없애기 위해, 압력 단위(kPa)를 참조하며, 이것은 확인된 절대 압력이다. 값들이 %로 표시되는 경우, 다르게 진술되지 않는한 이들은 중량%이다.

[0158] **실시예**

[0159] 사용된 약어들:

[0160] TCPE = 1,1,3-트리클로로프로펜

[0161] PCPa = 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판

[0162] HCE = 헥사클로로에탄

[0163] DCPC = 디클로로프로파노일클로라이드

[0164] 본 발명은 이제 하기 실시예에서 추가로 설명된다.

[0165] **실시예 1 - 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판의 연속 제조**

[0166] 도 1은 본 발명의 기본 전환 단계 및 주요 전환 단계를 수행하기 위해 사용되는 장비의 모식도를 나타낸다. 컬럼 기체-액체 반응기(2)에 연결된 외부 순환 루프(3,5,7)에 라인(6)를 통해 1,1,3-트리클로로프로펜의 액체 스트림을 공급한다. 라인(1)을 통해 반응기(2)에 기체 염소를 공급한다. 반응기(2)는 단일 기본 반응 구역, 즉 순환 루프(3,5,7) 및 반응기(2)의 하부를 포함한다. 순환루프(3,5,7)에는 반응 혼합물의 온도를 조절하기 위해 외부 냉각기(4)가 갖추어져 있다. 기본 반응 구역내에서 1,1,3-트리클로로프로펜 및 염소의 철저한 혼합이 달성된다. 기본 전환 단계는 한종류 이상의 반응기, 예컨대 연속교반된 탱크 반응기(들)에서 동일하게 진행될 수 있었다.

[0167] 기본 반응 구역내 동작 온도는 0°C 내지 20°C이다. 이 범위내에서 반응기를 동작시키면, 펜타클로로프로판 이성체들의 형성을 최소화시키는 것으로 발견되었으며, 타겟 생성물인 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판으로부터 분리하기가 어렵다. 반응 혼합물의 철저한 혼합 및 약한 온도, 뿐만 아니라 반응 혼합물내에 존재하는 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판의 비율을 조절하는 것은 1,1,3-트리클로로프로펜의 일련의 반응들 및 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(1,1,1,2,3-펜타클로로프로판으로부터 분리되기 어려움)의 형성을 최소화시키는 것으로 밝혀졌다. 저온에서 반응속도를 증가시키기 위해, 반응 혼합물을 가시광선에 노출시킨다.

[0168] 그리고나서, 주요 전환 단계를 위해 반응 혼합물을 반응기(2)에 통과시키고, 환산 온도 전환 단계로서 수행된다. 냉각 튜브를 사용하여 반응 혼합물을 냉각시키고, 일련의 상류 및 하류 주요 반응 구역들(도시되지

않음)을 통해 반응 혼합물을 통과시켜서, 1,1,3-트리클로로프로펜을 구역 염화시킨다. 반응을 완료쪽으로 이끌기 위해, 하류 주요 반응 구역내 반응 혼합물을 자외선에 노출시킨다. 유리하게는, 가장 하류의 주요 반응 구역으로부터 추출된 얻어진 반응 혼합물이 매우 낮은 수준의 용해된 염소를 갖도록 염소 출발 물질을 완전히 사용한다.

- [0169] 이 온도에서 주요 반응 구역들을 동작시키면, 1,1,3-트리클로로프로펜의 일련의 반응을 최소화시키는 것으로 밝혀졌으며, 그럼으로써 헥사클로로프로판과 같은 원하지 않는 및 문제있는 불순물들이 형성된다.
- [0170] 라인(8)을 통해 반응기(2)로부터 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 풍부 스트림이 추출된다. 라인(11)을 통해 반응기(2)로부터 탈-가스가 추출된다. 생성물 냉각기(9)를 통해 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 풍부 스트림이 냉각되고, 가수분해 단계를 위해 라인(10)을 통해 통과시킨다. 이 단계를 진행하기 위해 사용된 장비를 설명하는 모식도는 도 2에 도시되어 있다.
- [0171] 이 장비에서, 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 풍부 스트림이 라인(102)을 통해 세척 탱크(103)에 공급된다. 라인(101)을 통해 세척 탱크로 물이 공급되어, 2상 혼합물이 형성된다. 라인(104)을 통해 상기 상들을 순차적으로 제거함으로써, 수성 상으로부터 (1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 풍부 생성물을 함유하는) 유기 상이 용이하게 분리될 수 있다. 추출된 상은 제거되는 필터 케이크(106)에 의해 여과된다(105). 그리고나서, 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 풍부 생성물이 추가 처리를 위해 라인(107)을 통해 공급되는 반면, 라인(108)을 통해 폐수가 제거된다.
- [0172] 본 발명의 방법들동안 형성될 수 있는, 염화 프로피오닐 클로라이드 및 그의 대응하는 산 및 알콜과 같은, 산소화 유기 화합물을 제거하는데 있어서, 가수분해 단계가 특히 효과적이다. 상류 합성단계들로부터 산소의 존재를 배제함으로써, 상기 화합물들의 형성이 피해질 수 있는 반면, 그렇게 함으로써 제조비용이 증가한다. 따라서, 가수분해 단계는 그렇지 않으면 (예를 들면 증류에 의해 제거하기가 어렵기 때문에) 문제가 되는 불순물들을 경제적이고 직접 제거하는 것을 도운다.
- [0173] 얻어진 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판의 순도를 극대화하기 위해, 도 3에 도시된 장치들, 즉 증류 보일러(202) 및 진공증류 컬럼(207)을 사용하여 진공증류 단계가 수행되었다. 유리하게는, 공정액 및 증류물과 접촉하는 증류 장치의 성분들은 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판의 분해 생성물이 형성되는 것을 막는 비-금속 물질들로 형성된다.
- [0174] 진공증류 컬럼(207)은 보일러내에 형성될 수 있는 경분자량 화합물에 의해 생성물 스트림이 오염되는 것을 예방하기 위해 사용될 수 있는 액상 스트림 철수부를 갖춘다.
- [0175] 도 2에 도시된 장치로부터의 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 풍부 생성물은 라인(201)을 통해 보일러(202)로 공급된다. 라인(203)을 통해 증류 보일러(202)로부터 잔여물이 추출되어, 필터(204)를 사용하여 여과된다. 시스템(205)으로부터 필터 케이크가 추출되고, 라인(206)을 통해 중질분 스트림이 추출되어, 추가 가공에 들어간다.
- [0176] 라인(208)을 통해 증류 컬럼(201)으로부터 증류물을 채취하여, 응축기(209), 중간 라인(210) 및 액체 분할기(211)를 통해 공급하여, i)기본 반응 구역으로 재순환되는 라인(213.1)을 통해 1,1,3-트리클로로프로펜의 스트림, ii)라인(213.2)을 통해 1,1,1,3-테트라클로로프로판 및 라인(213.3)을 통해 정제된 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판의 스트림을 얻는다. 분할기(211)로부터 환류 스트림(212)이 진공증류 컬럼(207)으로 다시 공급된다.
- [0177] 상기 설명된 장치 및 공정 조건들을 사용하여, 1,1,3-트리클로로프로펜(113TCPe, 순도 97.577%) 3062kg을 44.9kg/h의 시간당 평균 하중으로 연속 처리하여, 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판(11123PCPa)를 생성하였다. 방법의 기본적인 변수들은 아래와 같다:

**표 1**

[0178]	기본 변수들	
	반응기 전체 평균 체류시간(분)	375
	반응기 온도범위(℃)	1-30
	반응기 압력(kPa)	101
	총 반응 1113TCPe 전환율(%)	91.3
	총 11123PCPa 반응 수율(mol PCPa/mol 전환된 TCPe, %)	97.9
	실시에 1에 설명된 모든 공정단계들을 포함한 총 11123PCPa 수율	97.4

[0179] 상기 실시형태의 도 3에서, 라인(213.3)에서 얻은 정제된 생성물의 총 불순물 프로필은 하기 표에 나타나 있다:

표 2

[0180]

화합물	(%wt)
포스겐	ND
1,1,3-트리클로로프로프-1-엔	0.007
2,3-디클로로프로파노일클로라이드	ND
1,2,3-트리클로로프로판	ND
2,3,3,3-테트라클로로프로프-1-엔	0.001
1,1,3,3-테트라클로로프로프-1-엔	0.003
1,1,1,3-테트라클로로프로판	0.002
1,1,2,3-테트라클로로프로프-1-엔	0.003
1,1,3,3,3-펜타클로로프로프-1-엔	0.001
1,1,1,3,3-펜타클로로프로판	0.004
헥사클로로에탄	ND
2,3-디클로로프로판산	ND
1,1,1,2,3-펜타클로로프로판	99.967
1,1,2,2,3-펜타클로로프로판	0.001
1,1,1,3-테트라클로로프로판-2-올	0.001
1-브로모-1,1,2,3-테트라클로로프로판	ND
2-브로모-1,1,1,3-테트라클로로프로판	ND
1,1,1,3,3,3-헥사클로로프로판	ND
1,1,1,2,3,3-헥사클로로프로판	0.002
1,1,1,2,2,3-헥사클로로프로판	0.001
1,2-디브로모-1,1,3-트리클로로프로판	ND
Cl <sup>-</sup> 로서 HCl	ND
H <sub>2</sub> O	0.005

[0181]

ND는 0.001%wt 이하를 의미한다.

[0182]

실시예 2 - 초순수 조성물 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판(PCPA)

[0183]

실시예 1의 방법을 4회 반복하고, 도 3에 도시된 장치를 사용하여 증류한 후 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판의 샘플을 얻었다. 약 15mBar의 압력 및 105°C의 최대 보일러 온도에서 증류를 진행하였다. 하기 표에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 방법으로 인해 불순물들, 특히 증류를 사용하여 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판으로부터 분리하기가 매우 어려운 1,1,2,2,3-펜타클로로프로판을 매우 낮은 수준으로 포함하는 매우 순수한 PCPA를 얻을 수 있게 된다. 하기 표에서 수치들은 조성물의 중량%로 제공됨을 언급한다.

표 3

[0184]

화합물	시험 번호			
	2-1	2-2	2-3	2-4
포스겐	ND	ND	ND	ND
1,1,3-트리클로로프로프-1-엔	0.0014	0.0012	0.0006	0.0014
2,3-디클로로프로파노일 클로라이드	ND	ND	ND	ND
1,2,3-트리클로로프로판	ND	ND	ND	ND
2,3,3,3-테트라클로로프로프-1-엔	0.0005	0.0002	<0.0001	0.0002
1,1,3,3-테트라클로로프로프-1-엔	0.0017	0.0021	0.0008	0.0015
1,1,1,3-테트라클로로프로판	0.0023	0.0013	0.0007	0.0013
1,1,2,3-테트라클로로프로프-1-엔	0.0018	0.0021	0.0008	0.0011
1,1,3,3,3-펜타클로로프로프-1-엔	ND	ND	ND	ND
1,1,1,3,3-펜타클로로프로판	0.002	0.0022	0.0009	0.0016
헥사클로로에탄	ND	ND	ND	<0.0001
2,3-디클로로프로판산	ND	ND	ND	ND
1,1,1,2,3-펜타클로로프로판	99.984	99.985	99.993	99.989
1,1,2,2,3-펜타클로로프로판	0.0006	0.0009	0.0008	0.0009
1,1,1,3-테트라클로로프로판-2-올	0.001	0.0008	0.0006	0.0005
1-브로모-1,1,2,3-테트라클로로프로판	ND	ND	ND	ND

2-브로모-1,1,1,3-테트라클로로프로판	ND	ND	ND	ND
1,1,1,3,3,3-헥사클로로프로판	ND	ND	ND	ND
1,1,1,2,3,3-헥사클로로프로판	0.0006	0.0004	ND	0.0005
1,1,1,2,2,3-헥사클로로프로판	ND	0.0003	ND	ND
1,2-디브로모-1,1,3-트리클로로프로판	ND	ND	ND	ND
수분(mg/kg)	44	23	NP	NP
철(mg/kg)	<0.05	0.05	NP	NP
염화물로서 HCl(mg/kg)	0.51	0.53	NP	NP

[0185] ND = 1ppm 이하, NP = 수행되지 않음

[0186] **실시예 3 - 수처리 효과**

[0187] 도 1에 도시되고, 상기 실시예 1에 설명된 장치를 사용하여, 조 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 조성물을 얻었으며, 예를 들면 조성물은 도 1의 라인(10)으로부터 얻었다. 한 스트림(시험 3-1)은 가수분해 단계에 들어가지 않은 반면, 다른 스트림(시험 3-2)은 도 2에 도시되고, 상기 실시예 1에 설명된 장치를 사용하여 가수분해 단계에 들어갔다. 그후 얻은 조성물이 증류에 들어갔다. 증류 전 및 증류 후, 시료들의 순도 및 산소화 화합물 함량은 하기 표에 개시되어 있다:

**표 4**

시험 번호	3-1	3-2
증류 전		
1,1,1,2,3-펜타클로로프로판	89.038	91.402
프로파노일 클로라이드 및 그들의 산으로서 산소화물의 합	0.006	0.001
증류 후		
1,1,1,2,3-펜타클로로프로판	99.948	99.930
프로파노일 클로라이드 및 그들의 산으로서 산소화물의 합	0.006	<0.001

[0189] 분명한 바와 같이, 관심의 염화 알칸이 풍부한 조성물내 산소화 유기 불순물들의 함량을 최소화하기 위해 세척 단계가 성공적으로 사용될 수 있다.

[0190] **실시예 4 - 염화 알켄 : 염화 알칸의 물비가 불순물 형성에 미치는 영향**

[0191] 교반기, 온도계, 후방 냉각기, 공급 및 배출 목부 및 냉각 배스를 갖춘 4목 유리 플라스크로 구성된 배치식 동작 반응기를 설정하였다. 공급원료는 상업용으로 공급된 공급물내에서 관찰되는 양으로 퍼클로로에틸렌 및 산소화 불순물을 포함하는 1,1,3-트리클로로프로펜으로 구성되었다.

[0192] 소량의 HCl 가스가 형성되었으며, 이들은 미량의 염소와 함께 후방 냉각기/응축기에 의해 냉각시킨 후, 가성 소다 세정장치내에 흡수시켰다. 90분간 다양한 양의 덩 파이프를 통해 액체 반응 혼합물에 염소를 도입하였다. 반응 온도는 26 내지 31°C에서 유지하였다. 압력은 대기압력이다. 반응동안 염소가 전부 소모되었다. 반응 혼합물을 샘플링하고, GC에 의해 분석하고, 그 분석결과를 하기 표에 나타낸다:

**표 5**

시험 번호	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
투여된 염소 (입체화학량론의 mol%)	20%	40%	60%	80%	100%
반응 혼합물내 TCPe:PCPa 비(mol%)	90:10	72:28	53:47	33:67	14:86
HCE(w%)	0.015	0.025	0.040	0.064	0.099
DCPC(w%)	0.089	0.067	0.172	0.228	0.322
다른 산소화물(w%)		0.009	0.017	0.030	0.058

[0194] 알 수 있는 바와 같이, 염화 알켄 출발 물질을 관심의 염화 알칸 생성물로 전환하는 것을 증가시킴으로써, 반응 혼합물내 불순물의 형성이 증가된다. 이러한 불리한 결과들은 출발 물질이 생성물로 전환하는 것이 전체 전환으로 갈수록 증가한다.

[0195] 실시예 5 - 염화 알켄 : 염화 알칸의 몰비가 이성체 선택도에 미치는 영향

[0196] 본 실시예는 상기 실시예 4에 설명된 바대로 실시하였다. 공급원료로서 1,1,3-트리클로로프로펜(순도 94.6%, 불순물로서 1,1,1,3-테트라클로로프로판의 5% 함유)을 사용하였다.

[0197] 다른 반응 온도에서 4회의 시험을 진행하였다. 투여된 염소의 화학량론적 양 80%, 90%, 95% 및 100%(공급원료내 113TCPe 기준부)에서 반응 혼합물의 시료들을 얻고, 그후 기체 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 이 분석 결과들은 하기 표에 개시되어 있다:

표 6

투여된 염소 (공급원료내 113TCPe의 mol%)		80%	90%	95%	100%
시험 번호	반응 온도	반응 혼합물내 11133PCPA 함량(%)			
5-1	6℃	0.028	0.040	0.053	0.075
5-2	25℃	0.040	0.055	0.071	0.099
5-3	45℃	0.049	0.064	0.076	0.095
5-4	63℃	0.056	0.071	0.086	0.112

[0199] 이러한 결과들은 염화 알켄 출발 물질이 관심의 염화 알칸 생성물로 전환하는 것이 증가할 수록 관심의 염화 알칸 이성체를 향한 반응의 선택도가 감소하는 것을 증명하고 있다.

[0200] 이러한 불리한 결과들은 출발 물질이 생성물로 전환하는 것이 전체 전환으로 갈수록 증가한다.

[0201] 실시예 6 - 염화 알켄 : 염화 알칸의 몰비가 불순물 형성에 미치는 영향

[0202] 본 염화 단계는 상기 실시예 4에 설명된 바대로 실시하였다. 공급원료로서 1,1,3-트리클로로프로펜(순도 99.4%)을 사용하였다.

[0203] 90분동안 공급원료 1,1,3-트리클로로프로펜을 향한 화학량론적 정량의 120%에서 액체 반응 혼합물에 염소를 도입하였으며, 반응동안 모두 소모시켰다. 반응 온도는 80℃였으며, 반응기 압력은 대기압력이었다. 반응 혼합물의 시료를 투여된 염소의 화학량론적 양의 80%, 95%, 110% 및 120%까지 얻고, 기체 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 반응 선택도를 하기 표에 생성물 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판에 대한 주요 불순물들(1,1,3,3-테트라클로로프로펜, 1,1,1,2,3,3-헥사클로로프로판, 1,1,1,2,2,3-헥사클로로프로판)의 합 사이의 비율로 나타낸다:

표 7

시험 번호	6-1	6-2	6-3	6-4
투여된 염소(화학량론의 mol%)	80	95	110	120
반응 혼합물내 TCPe:PCPa 비(mol%)	22:78	11:89	0.6:99.4	0.2:99.8
부산물/11123PCPa의 합(%)	3.51	3.59	4.28	6.34

[0205] 이러한 결과들은 염화 알켄 출발 물질이 관심의 염화 알칸 생성물로 전환하는 것이 증가할 수록 원하지 않는 불순물의 형성이 증가하는 것을 증명하고 있다. 이러한 불리한 결과들은 출발 물질이 생성물로 전환하는 것이 전체 전환으로 갈수록 증가한다. 알 수 있는 바와 같이, 전환도(및 이에 따른 불순물의 형성)가 반응구역내 염소의 양을 조절함으로써 유리하게 및 편리하게 달성될 수 있어서, 몰과량의 염소:염화 알켄 출발물질이 없다.

[0206] 실시예 7 - 가수분해에 의한 산소화 불순물들의 제거

[0207] 관심의 염화 알칸 생성물로부터 산소화 화합물들을 제거하는데 있어서 본 발명의 가수분해 단계의 효과를 증명하기 위해, 도 1에 도시되고, 상기 실시예 1에 설명된 장치를 사용하여 조 반응 혼합물의 시료를 얻었으며, 예를 들면 도 1의 라인(10)으로부터 조성물을 얻었다. 하류 반응에서 문제있는 것으로 알려져 있는 특정 산소화 화합물의 함량을 분석하였다(공급물). 그후, 도 2에 도시되고, 실시예 1에 설명된 장치를 사용하여 시료를 가수분해 단계에 넣었으며, 도 2의 라인(107)으로부터 얻어진 조성물과 같은 유기 상을 분석하였다(처리 후). 결과들을 하기 표에 나타낸다:

표 8

[0208]

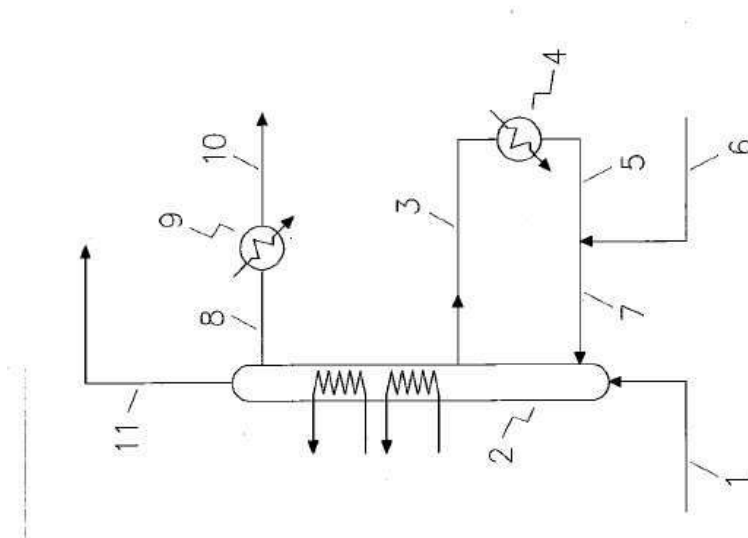
시험 번호	특정 산소화 화합물의 함량(ppm)	
7-1	공급물	처리 후
2,3-디클로로프로판노일 클로라이드	937	23

[0209]

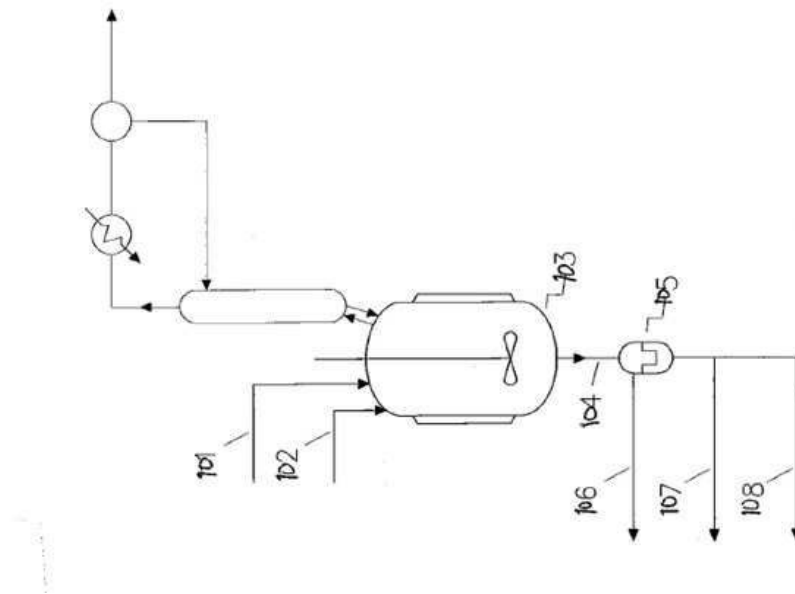
본 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 본 특정 산소화 불순물을 제거하는데 있어서 약 97.5%의 효율이 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

