



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0098687
(43) 공개일자 2020년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/25 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 17/25 (2013.01)
C07C 21/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7021547
(22) 출원일자(국제) 2019년01월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년07월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/012615
(87) 국제공개번호 WO 2019/136408
국제공개일자 2019년07월11일
(30) 우선권주장
15/864,722 2018년01월08일 미국(US)

(71) 출원인
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 테이버 로드 115
(72) 발명자
왕, 하이유
미국 07950 뉴 저지 모리스 플레인스 피.오. 박스 377 테이버 로드 115 엠/에스 4디3 허니웰 인터내셔널 인크. 패튼 서비스
(74) 대리인
남호현

전체 청구항 수 : 총 14 항

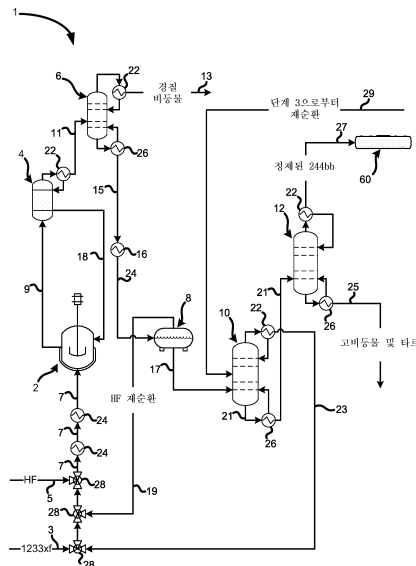
(54) 발명의 명칭 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb)을 함유하는 조성물

(57) 요약

본 발명은 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb) 및 적어도 하나의 불순물을 포함하는 다양한 조성물을 제공하며, 적어도 하나의 불순물은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye 이성체(들)), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze 이성체(들)), 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1a



(HFC-245cb), 1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HFC-254eb), 2-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233xf), 1-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244cc), 클로로테트라플루오로프로펜(HCFO-1224 이성체), E-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zdE), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 헵타플루오로부탄(HFC-347 이성체), 2-클로로-1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-235da), 3-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244eb), 3-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로판(HCFC-253fb), 다이클로로트라이플루오로프로펜(HCFO-1223 이성체), 2,3-다이클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-234bb), 2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로프로판(HCFC-243db), 클로로헥사플루오로부텐(HFO-1326 이성체), 헥사플루오로부텐(HFO-1336 이성체), 펜타플루오로부텐(HFO-1345 이성체), 헵타플루오로부텐(HFO-1327 이성체), 테트라플루오로헥산(HFC-5-11-4 이성체), 1,3,3,3-테트라플루오로프로판(HFC-254fb), 클로로헥사플루오로부탄(HFC-346 이성체), 옥타플루오로펜탄(HFC-458 이성체), 옥타플루오로헥센, 2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로에탄(HCFC-123), (Z)-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zd(Z)), $C_5H_2F_{10}$ 이성체, $C_6H_2F_8$ 이성체, $C_6H_4F_8$ 이성체, 데카플루오로부탄(C_4F_{10}), $C_6H_3F_7$ 이성체, $C_6H_3F_9$ 이성체, 다이클로로다이플루오로프로펜(HCFO-1232 이성체), 트라이클로로트라이플루오로프로판(HCFC-233 이성체), $C_6H_3Cl_2F_7$ 이성체, 트라이클로로다이플루오로프로판(HCFC-242 이성체), $C_8H_3F_7$ 이성체, 또는 비점이 약 15℃ 초과인 장쇄 할로젠화 탄화수소를 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb), 및

적어도 하나의 불순물을 포함하며, 상기 적어도 하나의 불순물은 적어도 하나의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye 이성체(들)), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze 이성체(들)), 1,1,1,2-펜타플루오로프로판(HFC-245cb), 1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HFC-254eb), 2-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233xf), 1-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244cc), 클로로테트라플루오로프로펜(HCFO-1224 이성체), E-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zdE), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 헵타플루오로부탄(HFC-347 이성체), 2-클로로-1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-235da), 3-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244eb), 3-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로판(HCFC-253fb), 다이클로로트라이플루오로프로펜(HCFO-1223 이성체), 2,3-다이클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-234bb), 2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로프로판(HCFC-243db), 클로로헥사플루오로부텐(HFO-1326 이성체), 헥사플루오로부텐(HFO-1336 이성체), 펜타플루오로부텐(HFO-1345 이성체), 헵타플루오로부텐(HFO-1327 이성체), 테트라플루오로헥산(HFC-5-11-4 이성체), 1,3,3,3-테트라플루오로프로판(HFC-254fb), 클로로헥사플루오로부탄(HFC-346 이성체), 옥타플루오로헥탄(HFC-458 이성체), 옥타플루오로헥센, 2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로에탄(HCFC-123), (Z)-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zd(Z)), $C_5H_2F_{10}$ 이성체, $C_6H_2F_8$ 이성체, $C_6H_4F_8$ 이성체, 데카플루오로부탄(C_4F_{10}), $C_6H_3F_7$ 이성체, $C_6H_3F_9$ 이성체, 다이클로로다이플루오로프로펜(HCFO-1232 이성체), 트라이클로로트라이플루오로프로판(HCFC-233 이성체), $C_6H_5Cl_2F_7$ 이성체, 트라이클로로다이플루오로프로판(HCFC-242 이성체), $C_8H_3F_7$ 이성체, 또는 비점이 약 15℃ 초과인 장쇄 할로젠화 탄화수소를 포함하는, 조성물

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 불순물은 약 0.0001 중량% 내지 약 2.0 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 적어도 하나의 불순물은 약 0.0005 중량% 내지 약 0.5 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 적어도 하나의 불순물은 약 0.001 중량% 내지 약 0.05 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 조성물은 2가지 이상의 상이한 불순물을 포함하는, 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 2가지 이상의 상이한 불순물은 제1 불순물을 포함하고, 상기 제1 불순물은 253fb인, 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 불순물은 헵타플루오로부탄인, 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 헵타플루오로부탄은 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로부탄인, 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서, 제2 불순물은 헵타플루오로부탄인, 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 253fb와 상기 헵타플루오로부탄의 합계량은 0.0005 중량% 내지 0.5 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 253fb와 상기 헵타플루오로부탄의 합계량은 0.001 중량% 내지 0.2 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 253fb와 상기 헵타플루오로부탄의 합계량은 0.0015 중량% 내지 0.12 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 HCFC-244bb는 95 중량% 내지 99.999 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 HCFC-244bb는 98.0 중량% 내지 99.0 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb) 및 적어도 하나의 불순물을 함유하는 조성물에 관한 것이다. 그러한 조성물은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf 또는 1234yf) 및 유사한 화합물의 제조를 위한 것과 같은 다양한 목적에 유용하다.

배경 기술

[0002] 테트라플루오로프로펜과 같은 하이드로플루오로올레핀(HFO)은 효과적인 냉매, 소화제(fire extinguishant), 열 전달 매질, 추진제, 기포제(foaming agent), 발포제, 기체 유전체, 살균제 담체, 중합 매질, 미립자 제거 유체, 담체 유체, 버핑 연마제(buffing abrasive agent), 변위 건조제(displacement drying agent) 및 동력 사이클 작동 유체로 알려져 있다. 이들 유체 중 일부의 사용과 관련된 비교적 높은 지구 온난화 지수를 비롯하여 그 사용과 관련된 의심되는 환경 문제로 인해, 0의 오존 파괴 지수(ODP)를 갖는 것에 더하여 가능한 최저의 지구 온난화 지수(GWP)를 또한 갖는 유체를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기에 언급된 응용을 위한 더 환경 친화적인 재료를 개발하는 데 상당한 관심이 있다.

[0003] 0의 오존 파괴 및 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 HFO가 이러한 필요성을 잠재적으로 충족시키는 것으로 확인되었다. 그러나, 그러한 화학물질의 독성, 비점, 및 다른 물리적 특성은 이성체마다 크게 다르다. 유익한 특성을 갖는 한 가지 HFO는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf 또는 1234yf)이다.

[0004] HFO-1234yf는 지구 온난화 지수가 낮고 독성이 낮은 화합물인 것으로 나타났으며, 따라서, 이동식 공조에서의 냉매에 대한 점점 더 엄격한 요건을 충족시킬 수 있다. 따라서, HFO-1234yf를 함유하는 조성물은 다수의 전술한 응용에 사용하기 위해 개발되는 재료 중 하나이다.

[0005] 2011년 11월 15일자로 등록되고 발명의 명칭이 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 생성하기 위한 통합 공정(INTEGRATED PROCESS TO PRODUCE 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE)인 미국 특허 제8,058,486호, 2015년 3월 10일자로 등록되고 발명의 명칭이 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 공정(PROCESS FOR PRODUCING 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE)인 미국 특허 제8,975,454호, 및 2014년 7월 1일자로 등록되고 발명의 명칭이 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 공정인 미국 특허 제8,766,020호에 기재된 것들과 같은, HFO-1234yf를 제조하기 위한 다양한 방법이 알려져 있으며, 이들 특허는 모두 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다.

[0006] 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조는 잠재적으로 많은 바람직하지 않은 부반응을 겪을 수 있기 때문에,

2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 및 후속 공정에서 개선된 수율, 더 경제적인 공정, 및 제한된 폐기물 생성을 가능하게 하는 조성물 및 방법이 필요하다.

발명의 내용

[0007] 본 발명은 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb) 및 적어도 하나의 불순물을 함유하는 다양한 제조 방법 및 조성물을 제공한다. 그러한 조성물은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf 또는 1234yf)의 생성에 유용할 수 있다. 그러한 방법 및 조성물은 HFO-1234yf의 제조에서 허용가능한 수율, 충분히 경제적인 공정, 및 허용가능한 수준의 폐기물 생성을 가능하게 할 수 있다.

[0008] 그러한 조성물은 HCFC-244bb 및 적어도 하나의 불순물을 포함하는 조성물을 포함할 수 있으며, 적어도 하나의 불순물은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye 이성체(들)), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze 이성체(들)), 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판(HFC-245cb), 1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HFC-254eb), 2-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233xf), 1-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244cc), 클로로테트라플루오로프로펜(HCFO-1224 이성체), E-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zdE), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 헵타플루오로부탄(HFC-347 이성체), 2-클로로-1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-235da), 3-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244eb), 3-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로판(HCFC-253fb), 다이클로로트라이플루오로프로펜(HCFO-1223 이성체), 2,3-다이클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-234bb), 2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로프로판(HCFC-243db), 클로로헥사플루오로부탄(HFO-1326 이성체), 헥사플루오로부텐(HFO-1336 이성체), 펜타플루오로부텐(HFO-1345 이성체), 헵타플루오로부텐(HFO-1327 이성체), 테트라플루오로헥산(HFC-5-11-4 이성체), 1,3,3,3-테트라플루오로프로판(HFC-254fb), 클로로헥사플루오로부탄(HFC-346 이성체), 옥타플루오로펜탄(HFC-458 이성체), 옥타플루오로헥센, 2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로에탄(HCFC-123), (Z)-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zd(Z)), C₅H₂F₁₀ 이성체, C₆H₂F₈ 이성체, C₆H₄F₈ 이성체, 데카플루오로부탄(C₄F₁₀), C₆H₃F₇ 이성체, C₆H₃F₉ 이성체, 다이클로로다이플루오로프로펜(HCFO-1232 이성체), 트라이클로로트라이플루오로프로판(HCFC-233 이성체), C₆H₃Cl₂F₇ 이성체, 트라이클로로다이플루오로프로판(HCFC-242 이성체), C₈H₃F₇ 이성체, 또는 비점이 약 15°C 초과인 장쇄 할로젠화 탄화수소를 포함한다.

[0009] 다양한 실시 형태에서, 적어도 하나의 불순물은 약 0.0001 중량% 내지 약 2 중량%의 양으로, 약 0.0005 중량% 내지 약 0.5 중량%의 양으로, 또는 약 0.001 중량% 내지 약 0.05 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0010] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 2가지 이상의 상이한 불순물을 포함한다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 2가지 이상의 상이한 불순물은 제1 불순물을 포함할 수 있으며 제1 불순물은 253fb이다. 일부 실시 형태에서, 한 가지 불순물은 헵타플루오로부탄, 예를 들어 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로부탄일 수 있다. 253fb 및 헵타플루오로부탄을 갖는 것과 같은 일부 실시 형태에서, 253fb와 헵타플루오로부탄의 합계량은 0.0005 중량% 내지 0.5 중량%, 0.001 중량% 내지 0.2 중량%, 또는 0.0015 중량% 내지 0.12 중량%의 양으로 존재한다.

도면의 간단한 설명

[0011] 첨부 도면과 관련하여 취해진 본 발명의 예시적인 실시 형태들의 하기의 설명을 참조함으로써, 본 발명의 전술한 그리고 다른 특징 및 목적과, 이들을 성취하는 방식이 더욱 명백해질 것이고 본 발명 자체가 더 잘 이해될 것이다.

도 1a는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)의 제조 공정의 예시적인 부분을 나타내는 공정 흐름도이고;

도 1b는 직렬로 제3 증류 컬럼을 추가로 포함하는, 도 1a에 도시된 공정 흐름과 유사한 공정 흐름도이고;

도 1c는 증류 컬럼으로부터의 사이드-드로(side-draw)를 사용하는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)의 제조 공정의 예시적인 부분을 나타내는, 도 1a에 도시된 공정 흐름과 유사한 공정 흐름도이고;

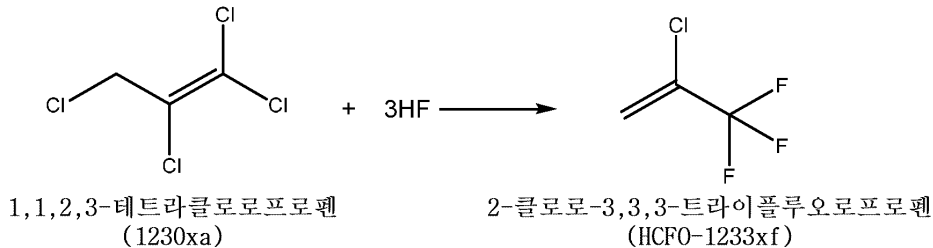
도 2는 HFO-1234yf를 제조하는 예시적인 공정의 단계 3을 나타낸 공정 흐름도이다.

동일한 도면 참조 부호는 몇몇의 도면 전체에 걸쳐 동일한 부분을 나타낸다. 도면은 본 발명의 실시 형태를 나타내지만, 도면은 반드시 축척대로 도시된 것은 아니며, 소정 특징부는 본 발명을 더 잘 예시하고 설명하기 위해 과장될 수 있다. 본 명세서에 기술된 예시는 다양한 형태로 본 발명의 예시적인 실시 형태를 예시하며, 그러한 예시는 어떠한 방식으로든 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

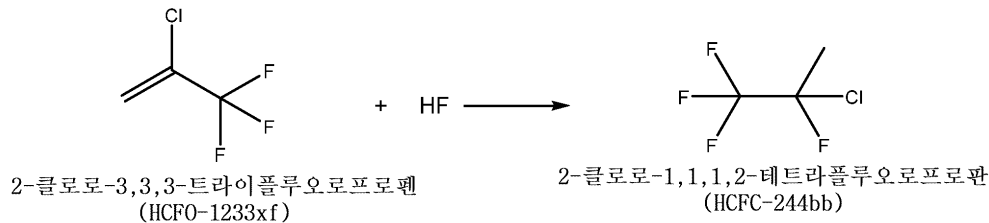
[0012] 상기에 간단히 기재된 바와 같이, 본 발명은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf 또는 1234yf)의 제조에 적합한 다양한 조성물을 제공한다. 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP) 및 플루오르화수소로부터의 HFO-1234yf의 제조는 3 단계 공정으로 일반화될 수 있다.

[0013] 단계 1은 하기 반응식에 따라 증기상 반응기에서 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(1230xa)으로부터 2-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233xf)을 생성하는 것으로 이해될 수 있다:



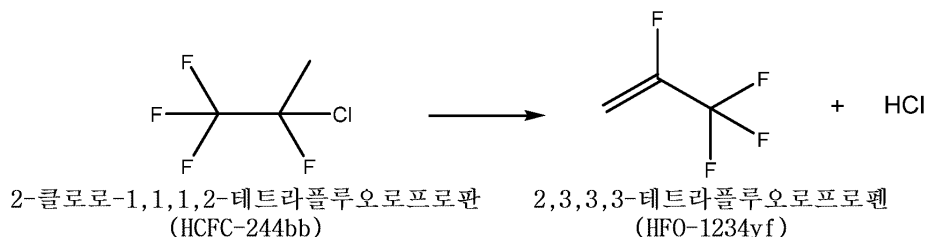
[0014]

[0015] 단계 2는 하기 반응식에 따라 액체상 반응기와 같은 반응기에서 2-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233xf)으로부터 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb)을 생성하는 것으로 이해될 수 있다:



[0016]

[0017] 단계 3은 하기 반응식에 따라 증기상 반응기와 같은 반응기에서 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb)으로부터 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 생성하는 것으로 이해될 수 있다:



[0018]

[0019] 임의의 특정 작동 이론에 또는 그에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명의 소정 태양은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 생성하기 위한 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb)과 같은 소정 탈염화수소화 시재료의 소정 탈염화수소화 반응 동안(단계 3 동안), HCFC-244bb 공급원료와 같은 반응 시재료 중의 2-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233xf)의 존재가 HCFC-244bb에서 HFO-1234yf로의 전환을 극적으로 감소시킬 수 있고 2-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233xf)의 탈염화수소화 생성물인 3,3,3-트라이플루오로프로펜(CF₃CCH)의 형성을 증가시킬 수 있다는 관찰 및 이해에 기초한다.

[0020] 이러한 결과는 원하는 생성물의 감소된 수율의 관점에서 불리하다. 또한, 3,3,3-트라이플루오로프로펜(CF₃CCH) 부산물의 형성과 관련하여, 이는 가연성 기체이고 독성이며, 따라서 바람직하지 않다는 점에서 더욱 불리하다.

[0021] 예를 들어, 단계 3을 위한 반응기에서 3-클로로-1,1,1-트라이플루오로프로판(HCFC-253fb 또는 253fb)의 존재는 상승된 수준의 3,3,3-트라이플루오로프로펜(HFO-1243zf 또는 1243zf) 및 비닐 클로라이드(1140) 둘 모두의 형성 및/또는 존재로 이어질 수 있으며, 이는 후속하여 1234yf 조(crude) 생성물에서 발견될 수 있다. 1243zf 및 1140 불순물의 존재는 1234yf로부터 1243zf 및 1140을 분리하는 것의 어려움으로 인해 최종 정제 단계 동안 추가의 수율 손실을 가져올 수 있으며 따라서 바람직하지 않다.

- [0022] 또한, 단계 3의 반응기에서 부반응으로서 형성된 고비등물(high boiler) 및 타르(이는 장쇄 할로젠화 탄화수소임)의 존재는 단계 3 반응기의 과도한 코킹(coking)을 야기하거나 그에 기여하여, 반응기의 조기 불활성화를 야기하는 것으로 보인다. 고비등물의 비제한적인 예에는 C_4F_{10} , $C_5H_2F_{10}$ 이성체, 다양한 테트라플루오로헥산 이성체, $C_6H_3F_7$ 이성체, $C_6H_3Cl_2F_7$ 이성체, $C_6H_2F_8$ 이성체, $C_6H_4F_8$ 이성체, $C_6H_3F_9$ 이성체, 다양한 옥타플루오로헥센 이성체, 및 $C_8H_3F_7$ 이성체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 이들 고비등물은 추가로 반응하여 타르를 형성할 수 있으며, 이는 냉각 시에 응축되어 암갈색 또는 흑색 점성 액체를 형성할 수 있다.
- [0023] 그러나, (탈염화수소화 반응기(72)로서 도 2에 도시된 바와 같은) 단계 3의 탈염화수소화 이전의 일부 불순물의 존재는 허용가능한 경제적인 공정을 산출할 수 있다. 예외로, HCFC-244bb 및 특정 불순물을 함유하는 본 명세서에 개시된 조성물은 일부 불순물이 존재하더라도 단계 3에 적합한 출발 조성물일 수 있는 것으로 밝혀졌다. 그러한 불순물의 비제한적인 예에는 1-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244cc), E-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zdE), 및 헵타플루오로부탄(HFC-347 이성체)이 포함된다.
- [0024] 하기에 개시된 실시 형태들은 총망라하고자 하는 것도 아니고 본 발명을 하기의 상세한 설명에 개시된 정확한 형태로 제한하고자 하는 것도 아니다. 오히려, 실시 형태들은 당업자가 그 교시 내용을 이용할 수 있도록 선택되고 기재된다.
- [0025] 단계 3을 위한 공급원료로서 유용한 조성물은 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb) 및 적어도 하나의 불순물을 포함할 수 있으며, 적어도 하나의 불순물은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye 이성체(들)), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze 이성체(들)), 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판(HFC-245cb), 1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HFC-254eb), 2-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233xf), 1-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244cc), 클로로테트라플루오로프로펜(HCFO-1224 이성체), E-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zdE), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 헵타플루오로부탄(HFC-347 이성체), 2-클로로-1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-235da), 3-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244eb), 3-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로판(HCFC-253fb), 다이클로로트라이플루오로프로펜(HCFO-1223 이성체), 2,3-다이클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-234bb), 2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로프로판(HCFC-243db), 클로로헥사플루오로부텐(HFO-1326 이성체), 헥사플루오로부텐(HFO-1336 이성체), 펜타플루오로부텐(HFO-1345 이성체), 헵타플루오로부텐(HFO-1327 이성체), 테트라플루오로헥산(HFC-5-11-4 이성체), 1,3,3,3-테트라플루오로프로판(HFC-254fb), 클로로헥사플루오로부탄(HFC-346 이성체), 옥타플루오로펜탄(HFC-458 이성체), 옥타플루오로헥센, 2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로에탄(HCFC-123), (Z)-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zd(Z)), $C_5H_2F_{10}$ 이성체, $C_6H_2F_8$ 이성체, $C_6H_4F_8$ 이성체, 데카플루오로부탄($C_{10}F_{18}$), $C_6H_3F_7$ 이성체, $C_6H_3F_9$ 이성체, 다이클로로다이플루오로프로펜(HCFO-1232 이성체), 트라이클로로트라이플루오로프로판(HCFC-233 이성체), $C_6H_3Cl_2F_7$ 이성체, 트라이클로로다이플루오로프로판(HCFC-242 이성체), $C_8H_3F_7$ 이성체, 또는 타르(이는 장쇄 할로젠화 탄화수소임) 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0026] 예를 들어, 244bb를 함유하는 조성물은 또한 하기에 논의된 불순물 중 하나 이상을 가질 수 있다. 그러한 조성물은 95.0 중량% 이상, 97 중량% 이상, 또는 98 중량% 이상, 그리고 99.9995 중량% 이하, 99.0000 중량% 이하, 또는 98.1 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 95.0 중량% 내지 99.9995 중량%, 97 중량% 내지 99.0000 중량%, 95.0 중량% 내지 98.1 중량%, 또는 98.0 중량% 내지 99.0 중량%의 양으로 존재하는 HCFC-244bb를 가질 수 있다.
- [0027] 특히, 253fb는 0.0001 중량% 이상, 0.0005 중량% 이상, 0.001 중량% 이상, 및 0.0015 중량% 이상, 그리고 0.05 중량% 이하, 0.03 중량% 이하, 0.02 중량% 이하, 0.01 중량% 이하, 0.005 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0001 중량% 내지 0.05 중량%, 0.0001 중량% 내지 0.03 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.02 중량%, 0.001 중량% 내지 0.01 중량%, 또는 0.0015 중량% 내지 0.005 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0028] 전술한 조성물에서, 비배타적으로 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye 이성체(들)), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze 이성체(들)), 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판(HFC-245cb), 1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HFC-254eb)을 포함하는 경질 성분의 총 합계는 0.0005 중량% 이상, 0.001 중량% 이상, 및 0.0015 중량% 이상, 그리고 0.5 중량% 이하, 0.2 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 0.05 중량% 이하, 0.01 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0005 중량% 내지 0.5 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.2 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.1 중량%, 0.001 중량% 내지 0.05 중량%, 또는 0.0015 중량% 내지 0.01

중량%일 수 있다.

- [0029] HCFC-1233xf는 0.05 중량% 이상, 0.1 중량% 이상, 및 0.2 중량% 이상, 그리고 5.0 중량% 이하, 3.0 중량% 이하, 2.0 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.05 중량% 내지 5.0 중량%, 0.1 중량% 내지 3.0 중량%, 또는 0.2 중량% 내지 2.0 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0030] HCFC-244cc는 0.0005 중량% 이상, 0.001 중량% 이상, 및 0.0015 중량% 이상, 그리고 0.5 중량% 이하, 0.2 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0005 중량% 내지 0.5 중량%, 0.001 중량% 내지 0.2 중량%, 또는 0.0015 중량% 내지 0.1 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0031] HCFO-1224는 0.0001 중량% 이상, 0.0002 중량% 이상, 및 0.0003 중량% 이상, 그리고 0.01 중량% 이하, 0.005 중량% 이하, 0.003 중량% 이하, 0.002 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0001 중량% 내지 0.01 중량%, 0.0001 중량% 내지 0.005 중량%, 0.0002 중량% 내지 0.003 중량%, 또는 0.0003 중량% 내지 0.002 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0032] HCFO-1233zdE는 0.0001 중량% 이상, 0.0002 중량% 이상, 및 0.0005 중량% 이상, 그리고 0.05 중량% 이하, 0.02 중량% 이하, 0.01 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0001 중량% 내지 0.05 중량%, 0.0002 중량% 내지 0.02 중량%, 또는 0.0005 중량% 내지 0.01 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0033] HFC-245fa는 0.0005 중량% 이상, 0.001 중량% 이상, 및 0.0015 중량% 이상, 그리고 1.0 중량% 이하, 0.5 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 0.05 중량% 이하, 0.01 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0005 중량% 내지 1.0 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.5 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.1 중량%, 0.001 중량% 내지 0.05 중량%, 또는 0.0015 중량% 내지 0.01 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0034] 일부 실시 형태에서, HFC-347 이성체는 0.0005 중량% 이상, 0.001 중량% 이상, 및 0.0015 중량% 이상, 그리고 0.5 중량% 이하, 0.2 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 0.05 중량% 이하, 0.02 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0005 중량% 내지 0.5 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.2 중량%, 0.001 중량% 내지 0.05 중량%, 또는 0.0015 중량% 내지 0.02 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0035] HCFC-235da는 0.0001 중량% 이상, 0.0005 중량% 이상, 및 0.001 중량% 이상, 그리고 0.02 중량% 이하, 0.01 중량% 이하, 0.005 중량% 이하, 0.003 중량% 이하, 0.002 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0001 중량% 내지 0.02 중량%, 0.0001 중량% 내지 0.01 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.005 중량%, 또는 0.001 중량% 내지 0.003 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0036] HCFC-244eb는 0.0001 중량% 이상, 0.0005 중량% 이상, 및 0.001 중량% 이상, 그리고 0.05 중량% 이하, 0.03 중량% 이하, 0.02 중량% 이하, 0.01 중량% 이하, 0.005 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0001 중량% 내지 0.05 중량%, 0.0001 중량% 내지 0.03 중량%, 0.0001 중량% 내지 0.02 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.01 중량%, 또는 0.001 중량% 내지 0.005 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0037] HCFC-234bb는 0.0001 중량% 이상, 0.0005 중량% 이상, 및 0.001 중량% 이상, 그리고 0.1 중량% 이하, 0.05 중량% 이하, 0.03 중량% 이하, 0.02 중량% 이하, 0.01 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0001 중량% 내지 0.1 중량%, 0.0001 중량% 내지 0.05 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.03 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.02 중량%, 또는 0.001 중량% 내지 0.01 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0038] HCFC-243db는 0.0001 중량% 이상, 0.0005 중량% 이상, 및 0.001 중량% 이상, 그리고 0.05 중량% 이하, 0.02 중량% 이하, 0.01 중량% 이하, 0.005 중량% 이하, 0.003 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0001 중량% 내지 0.05 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.02 중량%, 0.001 중량% 내지 0.01 중량%, 또는 0.0015 중량% 내지 0.005 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0039] 비배타적으로 클로로헥사플루오로부텐(HFO-1326 이성체), 헥사플루오로부텐(HFO-1336 이성체), 펜타플루오로부텐(HFO-1345 이성체), 헵타플루오로부텐(HFO-1327 이성체), 테트라플루오로헥산(HFC-5-11-4 이성체), 1,3,3,3-테트라플루오로프로판(HFC-254fb), 클로로헥사플루오로부탄(HFC-346 이성체), 옥타플루오로펜탄(HFC-458 이성체), 옥타플루오로헥센, 2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로에탄(HCFC-123), (Z)-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zd(Z)), C₅H₂F₁₀ 이성체, C₆H₂F₈ 이성체, C₆H₄F₈ 이성체, 데카플루오로부탄(C₄F₁₀), C₆H₃F₇ 이성체, C₆H₃F₉ 이성체, 다이클로로다이플루오로프로펜(HCFO-1232 이성체), 트라이클로로다이플루오로프로판(HCFC-233 이성체), C₆H₃Cl₂F₇ 이성체, 트라이클로로다이플루오로프로판(HCFC-242 이성체), C₈H₃F₇ 이성체, 및 타

르를 포함하는 중질 성분의 총 합계는 0.0005 중량% 이상, 0.001 중량% 이상, 및 0.0015 중량% 이상, 그리고 5.0 중량% 이하, 2.0 중량% 이하, 1.0 중량% 이하, 0.5 중량% 이하, 0.3 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0005 중량% 내지 2.0 중량%, 0.0005 중량% 내지 1.0 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.5 중량%, 0.001 중량% 내지 0.3 중량%, 또는 0.0015 중량% 내지 0.1 중량%일 수 있다.

[0040] 불순물 또는 불순물들의 조합의 총량은 특별히 제한되지 않으며 0.0001 중량% 이상, 0.0002 중량% 이상, 및 0.0003 중량% 이상, 그리고 5.0 중량% 이하, 3.0 중량% 이하, 2.0 중량% 이하, 1.0 중량% 이하, 0.5 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0001 중량% 내지 5.0 중량%, 0.0001 중량% 내지 3.0 중량%, 0.0001 중량% 내지 2.0 중량%, 0.0002 중량% 내지 1.0 중량%, 또는 0.0003 중량% 내지 0.5 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 조성물이 2가지 이상의 불순물을 가질 수 있는 일부 실시 형태에서, 총 불순물은 전술한 범위 내에 존재할 수 있다. 비제한적인 예로서, 조성물은 253fb 이성체와 347 이성체 둘 모두를, 0.0005 중량% 이상, 0.001 중량% 이상, 및 0.0015 중량% 이상, 그리고 0.5 중량% 이하, 0.2 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 0.05 중량% 이하, 0.02 중량% 이하, 또는 이들의 임의의 조합, 예를 들어 0.0005 중량% 내지 0.5 중량%, 0.0005 중량% 내지 0.2 중량%, 0.001 중량% 내지 0.05 중량%, 또는 0.0015 중량% 내지 0.02 중량%의 양으로 존재하는 합계량으로 가질 수 있다. 일 예로, 0.022 중량%의 253fb 및 0.0186 중량%의 347을 갖는 조성물은 0.001 중량% 내지 0.05 중량%의 범위 내에 있을 것이다. 다른 예로, 0.003 중량%의 253fb 및 0.1139 중량%의 347을 갖는 조성물은 0.0005 중량% 내지 0.2 중량%의 범위 내에 있을 것이다.

[0041] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 양과 관련하여 사용되는 수식어 "약"은 언급된 값을 포함하며, 문맥에 의해 지시된 의미를 갖는다(예를 들어, 적어도 특정 양의 측정과 연관된 오차의 정도를 포함한다). 범위의 문맥에서 사용될 때, 수식어 "약"은 또한 2개의 종점(endpoint)의 절대값에 의해 정의되는 범위를 개시하는 것으로 간주되어야 한다. 예를 들어, "약 2 내지 약 4"의 범위는 또한 "2 내지 4"의 범위를 개시한다.

[0042] 도 1a는 다양한 실시 형태에 따른 예시적인 제조 공정 흐름(1)을 예시하는 공정 흐름도이다. HF 공급물(5)과 (단계 1로부터의) 1233xf 공급물(3)은, 예를 들어, 임의의 파이프 또는 용기, 예컨대 조합 유동 밸브(28)에 의해 조합될 수 있고, 열교환기(24)에 의해 가열될 수 있고 이어서 스트림(7)으로서 반응기(2)로 공급될 수 있다. 액체상 반응기일 수 있으며 액체상 반응기로서 도 1a에 도시된 반응기(2)에서, HCFC-244bb는 단계 2로서 상기에 간단히 기재된 바와 같이 생성된다. 반응기 2에서 단계 2의 반응이 일어난 후에, 조 HCFC-244bb 생성물 스트림(9)은 촉매 스트리퍼 컬럼(4)으로 보내지며, 여기서 촉매가 분리되어 복귀 스트림(18)에서 반응기(2)로 복귀된다. 촉매 스트리퍼 컬럼(4) 및 열교환기(22)에서 처리 후에, 스트리핑된 조 HCFC-244bb 생성물 스트림(11)은 경질물(lights) 증류 컬럼(6)으로 보내진다. 경질물 증류 컬럼에서, 경질 비등물(light boiler)이 경질물 오버헤드 스트림(13)으로서 증류되는 반면, 경질물 하부 스트림(15)은 열교환기(16)에 의해 냉각될 수 있고, 스트림(24)을 통해 상분리기(8)로 보내질 수 있으며, 여기서 HCFC-244bb를 함유하는 경질물 하부 스트림(15)으로부터 HF가 분리된다. 이어서, HF 상은 재순환 HF 스트림(19)으로서 단계 2 반응기로 다시 재순환될 수 있고, HCFC-244bb를 함유하는 액체 스트림(17)은 하나 이상의 증류 컬럼으로 보내질 수 있다.

[0043] 도 1a는 먼저 공비 증류 컬럼(10)으로 보내지는 액체 스트림(17)을 예시한다. 공비 증류 컬럼(10)에서는, 공비 증류를 사용하여 HCFC-244bb 액체 스트림으로부터 HCF0-1233xf가 제거될 수 있다. 이를 위해, 단계 3으로부터의 미반응 시약 및/또는 부산물과 같은 제3 스트림이 재순환 스트림(29)에 의해 제공되어 공비혼합물 또는 공비조성물을 형성할 수 있으며, 이는 이어서 조성물로부터 단리된다. 더 구체적으로, 제3 성분(예를 들어, HF)의 존재는 HCF0-1233xf 및/또는 HCFC-244bb와 함께 3성분 공비혼합물 및/또는 2성분 공비혼합물을 형성할 수 있다. 공비 증류 컬럼(10)에서 증류와 같은 표준 분리 수단을 사용하여 용액으로부터 다양한 공비혼합물을 분리하여, HCFC-244bb의 상당 부분이 공비 탑저물(azeotropic bottoms)(21) 중에 용액으로 남아 있도록 할 수 있다.

[0044] 본 발명의 다양한 실시 형태에서, 공비 조성물 또는 공비혼합물-유사 조성물을 형성하기 위한 유효량의 HF, 경질 유기물, 중질 유기물, 또는 이들의 조합을 포함하는 조성물이 제공된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "유효량"은, 다른 성분과 조합될 때, 공비혼합물 또는 공비혼합물-유사 혼합물을 형성하는 각각의 성분의 양이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로공비혼합물" 및 "불균질 공비혼합물"은 2개의 액체 상과 동시에 존재하는 증기 상을 포함하는 공비혼합물-유사 조성물을 포함한다.

[0045] 그러한 공비혼합물 및 공비 분리 또는 증류 방법은 미국 특허 제7,803,283호 및 미국 특허 출원 공개 제 2010/0187088호 및 제2009/0256110호에 개시된 것들을 추가로 포함할 수 있으며, 이들 각각의 내용은 모두 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0046] 이어서, 공비 컬럼 탑저물(21)은, 정제된 오버헤드 HCFC-244bb 스트림(27)으로 도시된, 253fb 및 다른 중질 불

순물이 실질적으로 없을 수 있는 중질물 증류 컬럼(12)에서 정제된 HCFC-244bb로서 분리될 수 있으며, 이는 추가의 처리(예를 들어, 단계 3)를 위해 보내질 수 있고/있거나 저장될 수 있다. 이어서, 공비 오버헤드 스트림(23)은 다시 재순환되어 반응기(2)에서 단계 2에 재사용될 수 있으며, 예를 들어, 파이프 또는 용기에 의해, 예를 들어 조합 유동 밸브(28)에 의해 공급 스트림(7)과 조합될 수 있다.

[0047] 마지막으로, 농축된 253fb뿐만 아니라 타르 및/또는 다른 중질 비등물을 함유할 수 있는, 중질물 증류 컬럼(12)의 탑저물(25)이 이어서 수집될 수 있고/있거나, 수율을 개선하기 위해 추가로 회수될 수 있고/있거나 폐기될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "중질 비등물"은 약 14 내지 15°C의 정상 비점을 갖는, 244bb보다 높은 비점을 갖는 유기 조성물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 중질 유기물은 비점이 약 15°C 초과일 수 있다. 중질 유기물은 HCFC-253fb, C_4F_{10} , $C_5H_2F_{10}$ 이성체, 다양한 테트라플루오로헥산 이성체, $C_6H_3F_7$ 이성체, $C_6H_3Cl_2F_7$ 이성체, $C_6H_2F_8$ 이성체, $C_6H_4F_8$ 이성체, $C_6H_3F_9$ 이성체, 다양한 옥타플루오로헥센 이성체, $C_8H_3F_7$ 이성체, 타르, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0048] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "중질 비등물"은 약 14 내지 15°C의 정상 비점을 갖는, 244bb보다 높은 비점을 갖는 유기 조성물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 중질 유기물은 비점이 약 15°C 초과일 수 있다. 중질 유기물은 HCFC-253fb, C_4F_{10} , $C_5H_2F_{10}$ 이성체, 다양한 테트라플루오로헥산 이성체, $C_6H_3F_7$ 이성체, $C_6H_3Cl_2F_7$ 이성체, $C_6H_2F_8$ 이성체, $C_6H_4F_8$ 이성체, $C_6H_3F_9$ 이성체, 다양한 옥타플루오로헥센 이성체, $C_8H_3F_7$ 이성체, 타르, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0049] 따라서, 도 1a 내지 도 1c에 도시된 공정 흐름도와 같은 일부 실시 형태에서, 제거되는 불순물은 1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로판(HCFC-253fb), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 헵타플루오로부탄(HFC-347), 클로로헥사플루오로부탄(HFO-1326 이성체), 헥사플루오로부탄(HFO-1336 이성체), 펜타플루오로부탄(HFO-1345 이성체), 헵타플루오로부탄(HFO-1327 이성체), 1-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244cc), 2,3-다이클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HFC-234bb), 클로로테트라플루오로프로펜(HCFO-1224 이성체), 테트라플루오로헥산(HFC-5-11-4 이성체), 테트라플루오로프로판(HFC-254 이성체), 클로로헥사플루오로부탄(HFC-346 이성체), 옥타플루오로펜탄(HFC-458 이성체), 클로로트라이플루오로프로펜(HCFO-1233 이성체), (E)-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zd(E)), 2-클로로-1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HCFC-235da), 옥타플루오로헥센, 3-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HFC-244eb), 2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로에탄(HCFC-123), (Z)-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zd(Z)), $C_5H_2F_{10}$ 이성체, $C_6H_2F_8$ 이성체, $C_6H_4F_8$ 이성체, 데카플루오로부탄(C_4F_{10}), $C_6H_3F_7$ 이성체, $C_6H_3F_9$ 이성체, 다이클로로다이플루오로프로펜(HCFO-1232 이성체), 다이클로로트라이플루오로프로펜(HCFO-1223 이성체), 다이클로로테트라플루오로프로판(HCFC-234 이성체), 다이클로로트라이플루오로프로판(HCFC-243 이성체), 트라이클로로트라이플루오로프로판(HCFC-233 이성체), $C_6H_3Cl_2F_7$ 이성체, 트라이클로로다이플루오로프로판(HCFC-242 이성체), $C_8H_3F_7$ 이성체, 타르, 또는 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0050] 도 1a와 유사하거나 동일한 다수의 측면을 포함하는 도 1b에 도시된 공정 흐름(30)과 같은 일부 실시 형태에서, 중질물 증류 컬럼(12)의 탑저물(25)은 예를 들어 증류 컬럼(32)에 의해 추가로 분리될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중질물 회수 증류 컬럼(32)은 중질물 증류 컬럼(12)으로부터의 고비등물 및 타르를 오버헤드(33) 및 탑저물(35)로 추가로 분리할 수 있다. 다양한 실시 형태에서, 중질물 회수 증류 컬럼(32)은 배치식 증류에 의해 작동할 수 있으며, 다른 실시 형태에서, 증류 컬럼(32)은 연속식 증류에 의해 작동할 수 있다. 또한, 일부 실시 형태에서, 정제된 244bb 또는 부분적으로 정제된 244bb는 저장 용기(60)와 같은 저장 용기에 저장될 수 있다.

[0051] 도 1a와 유사하거나 동일한 다수의 측면을 포함하는 도 1c에 도시된 공정 흐름(40)과 같은 일부 실시 형태에서, 증류 컬럼(10)으로부터의 사이드-드로(47)를 사용한 정제된 244bb의 분리가 예시된다. 일부 실시 형태에서, 사이드-드로의 사용은 고비등물 및 타르와 정제된 244bb 사이의 증기압 차이로 인한 증류 컬럼(10)의 다양한 트레이 내에서의 분리 차이로 인해 유익할 수 있다.

[0052] 도 1a 내지 도 1c의 증류 컬럼(12) 및 도 1b의 증류 컬럼(32)은 배치식 또는 연속식 모드로 작동될 수 있다. 이들 컬럼의 조건은, 어느 정도는, 사용되는 유틸리티뿐만 아니라 작업 및 장비 둘 모두의 비용에 따라 좌우된다. 증류 컬럼(12) 및/또는 증류 컬럼(32)은 통상적인 증류 및/또는 일련의 증류를 사용하여 불순물로부터 244bb의 최적 분리를 달성하도록 작동된다. 예시적인 공정에는 디캔팅(decanting), 원심분리, 액체-액체 추출,

증류, 플래시 증류, 부분 기화, 부분 응축, 또는 이들의 조합이 포함된다.

- [0053] 그러한 조성물은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(1234yf)의 생성에 유용할 수 있다. 예를 들어, 도 2는 정제된 244bb 및 적어도 하나의 불순물을 함유하는 공급물로부터 1234yf를 생성하는 것을 나타내는 공정 흐름도(70)를 예시한다. 도 2의 공정 흐름도(70)는, 도 1a 및 도 1b의 설명에서 예시된 바와 같이, 전술한 불순물 중 적어도 하나를 함유할 수 있는, HCFC-244bb를 함유하는 투입 스트림(27)을 포함한다.
- [0054] 이어서, HCFC-244bb 및 전술한 불순물들 중 적어도 하나를 함유하는 조성물은 열교환기(24)에 의해 가열되고 탈염화수소화 반응기(72)로 보내져서 1234yf를 생성할 수 있다(상기에 간단히 기재된 바와 같은 단계 3). 이어서, 1234yf를 함유하는 반응된 생성물 스트림(75)은 재순환 컬럼(62)으로 보내질 수 있으며, 여기서 탑저물(63)은 다시 반응기(72)로 및/또는 도 1a 및 도 1b에서의 스트림(29)으로서 다시 단계 2 공비 증류 컬럼(10)으로 재순환될 수 있으며, 오버헤드(65)는 HCl 컬럼(64)에서 HCl 스트림(67)으로 스크리빙되도록 보내질 수 있다. 이어서, HCl 스크리빙된 스트림(69)은 스크리버(74)에서 용액 스트림(77)으로 스크리빙될 수 있다. 용액 스트림(77)은 특별히 제한되지 않으며, 물 또는 용액, 예를 들어 가성 용액 또는 산성 용액, 예를 들어 황산을 함유하는 용액일 수 있다. 이어서, 스크리빙된 생성물 스트림(79)은 남아 있을 수 있는 임의의 스크리빙 용액을 제거하기 위해 건조기(76)로 보내질 수 있다.
- [0055] 이어서, 건조된 생성물 스트림(81)은 경질물 증류 컬럼(78)에서 증류될 수 있으며, 여기서 오버헤드 경질물 스트림(83)은 열교환기(22)를 통과하여 재순환되거나 제거된다. 경질물 하부 스트림(85)은 열교환기(26)를 통해 가열 또는 냉각될 수 있으며, 생성물 증류 컬럼(80)에서 추가로 증류될 수 있다. 정제된 1234yf 스트림(87)은 열교환기(22)를 통해 처리될 수 있고, 용기(82)에 저장될 수 있고/있거나 재순환될 수 있다. 생성물 탑저물 스트림(29)은 열교환기(26)에 의해 가열될 수 있고, 생성물 증류 컬럼(80)으로 다시 재순환될 수 있고/있거나 폐기를 위해 제거될 수 있다.
- [0056] HCFC-244bb의 탈염화수소화는 200℃ 내지 800℃, 바람직하게는 300℃ 내지 600℃, 더욱 바람직하게는 425℃ 내지 525℃의 온도 범위에서, 그리고 0 내지 300 psig, 바람직하게는 5 내지 200 psig, 그리고 더욱 바람직하게는 20 내지 100 psig의 압력 범위에서 수행될 수 있다. 반응기 내의 HCFC-244bb의 체류 시간은 약 1초 내지 약 320초의 범위일 수 있지만, 더 길거나 더 짧은 시간이 사용될 수 있다.
- [0057] 실시예
- [0058] 도 1a에 기술된 바와 같은 모든 단위 작동(unit operation)을 포함하는 유닛을 한 달 동안 작동시켰다. 작동 동안, GC 및 GCMS 분석을 위해 공정 스트림(17, 21, 27)으로부터 유기 샘플을 매일 취하였다. 표 1은 이들 3가지 스트림의 평균 유기 조성을 제시한다.

[0059] [표 1]

성분	GC 면적 %		
	스트립 17	스트립 21	스트립 27
기타 경질물 ¹	0.1911	0.0055	0.0024
2-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜 (HCFO-1233xf)	2.7058	1.3329	1.3941
2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 (HCFC-244bb)	95.5392	98.1288	98.2937
1-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로프로판 (HCFC-244cc)	0.0821	0.0939	0.0956
클로로테트라플루오로프로펜 (HCFO-1224 이성체)	0.0005	0.0010	0.0009
E-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜 (HCFO-1233zdE)	0.0021	0.0094	0.0104
1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판 (HFC-245fa)	0.8793	0.0087	0.0072
헥사플루오로부탄 (HFC-347 이성체)	0.0186	0.1135	0.1139
2-클로로-1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판 (HFC-235da)	0.0019	0.0036	0.0014
3-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 (HCFC-244eb)	0.0210	0.0150	0.0024
3-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로판 (HCFC-253fb)	0.0220	0.0132	0.0030
다이클로로트라이플루오로프로펜 (HCFO-1223 이성체)	0.0117	0.0072	0.0005
2,3-다이클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 (HCFC-234bb)	0.0495	0.0276	0.0020
2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로프로판 (HCFC-243db)	0.0193	0.0100	0.0014
기타 중질물	0.4559	0.2298	0.0711

¹1233xf에 더하여, 기타 경질물의 비제한적인 예에는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf),

펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye 이성체(들)), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze 이성체(들)),

1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판(HFC-245cb), 및 1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HFC-254eb)이 포함된다.

²244bb 성분 이후에 표 1에 열거된 것들에 더하여, 기타 중질물의 비제한적인 예에는

클로로헥사플루오로부탄(HFO-1326 이성체), 헥사플루오로부탄(HFO-1336 이성체),

펜타플루오로부탄(HFO-1345 이성체), 헥사플루오로부탄(HFO-1327 이성체), 테트라플루오로헥산(HFC-5-

11-4 이성체), 1,3,3,3-테트라플루오로프로판(HFC-254fb), 클로로헥사플루오로부탄(HFC-346 이성체),

옥타플루오로펜탄(HFC-458 이성체), 옥타플루오로헥센, 2,2-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로에탄(HCFC-

123), (Z)-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233zd(Z)), C₅H₂F₁₀ 이성체, C₆H₂F₈ 이성체, C₆H₄F₈

이성체, 테카플루오로부탄(C₄F₁₀), C₆H₃F₇ 이성체, C₆H₃F₉ 이성체, 다이클로로다이플루오로프로펜(HCFO-

1232 이성체), 트라이클로로트라이플루오로프로판(HCFC-233 이성체), C₆H₃Cl₂F₇ 이성체,

트라이클로로다이플루오로프로판(HCFC-242 이성체), C₈H₃F₇ 이성체, 및 타르가 포함된다.

[0060]

[0061]

본 발명이 예시적인 설계를 갖는 것으로 기재되었지만, 본 발명은 본 발명의 사상 및 범주 내에서 추가로 변경될 수 있다. 따라서, 본 출원은 일반적인 원리를 사용하는 본 발명의 임의의 변형, 사용 또는 개조를 포괄하도록 의도된다. 또한, 본 출원은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 공지된 또는 통상적인 관행 내에 있는 바와 같은 본 발명으로부터의 그러한 이탈(departure)을 포괄하도록 의도된다.

[0062]

더욱이, 본 명세서에 포함된 다양한 도면에 도시된 연결선은 다양한 요소들 사이의 예시적인 기능적 관계 및/또는 물리적 결합을 나타내고자 의도된다. 많은 대안적인 또는 추가적인 기능적 관계 또는 물리적 연결이 실제 시스템에 존재할 수 있음에 유의하여야 한다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책, 및 임의의 이득, 이점, 또는 해결책이 발생하게 하거나 더욱 두드러지게 할 수 있는 임의의 요소는 중요하거나, 필요로 하거나 또는 필수적인 특징부 또는 요소로서 해석되어서는 안 된다. 따라서, 범주는 오직 첨부된 청구범위에 의해서만 제한되며, 여기서 단수의 요소에 대한 언급은 명시적으로 그렇게 언급되지 않는 한 "오직 하나만"을 의미하도록 의도되지 않고, 오히려 "하나 이상"을 의미하는 것으로 의도된다. 더욱이, "A, B, 또는 C 중 적어도 하나"와 유사한 어구가 청구범위에서 사용되는 경우, 이 어구는 일 실시 형태에서 A만이 존재할 수 있거나, 일 실시 형태에서 B만이 존재할 수 있거나, 일 실시 형태에서 C만이 존재할 수 있거나, 또는 단일 실시 형태에서 요소 A, 요소 B 또는 요소 C의 임의의 조합, 예를 들어, A 및 B, A 및 C, B 및 C, 또는 A 및 B 및 C가 존재할 수 있음을 의미하는 것으로 해석되도록 의도된다.

[0063]

본 명세서의 상세한 설명에서, "일 실시 형태", "실시 형태", "예시적인 실시 형태" 등에 대한 언급은 기재된

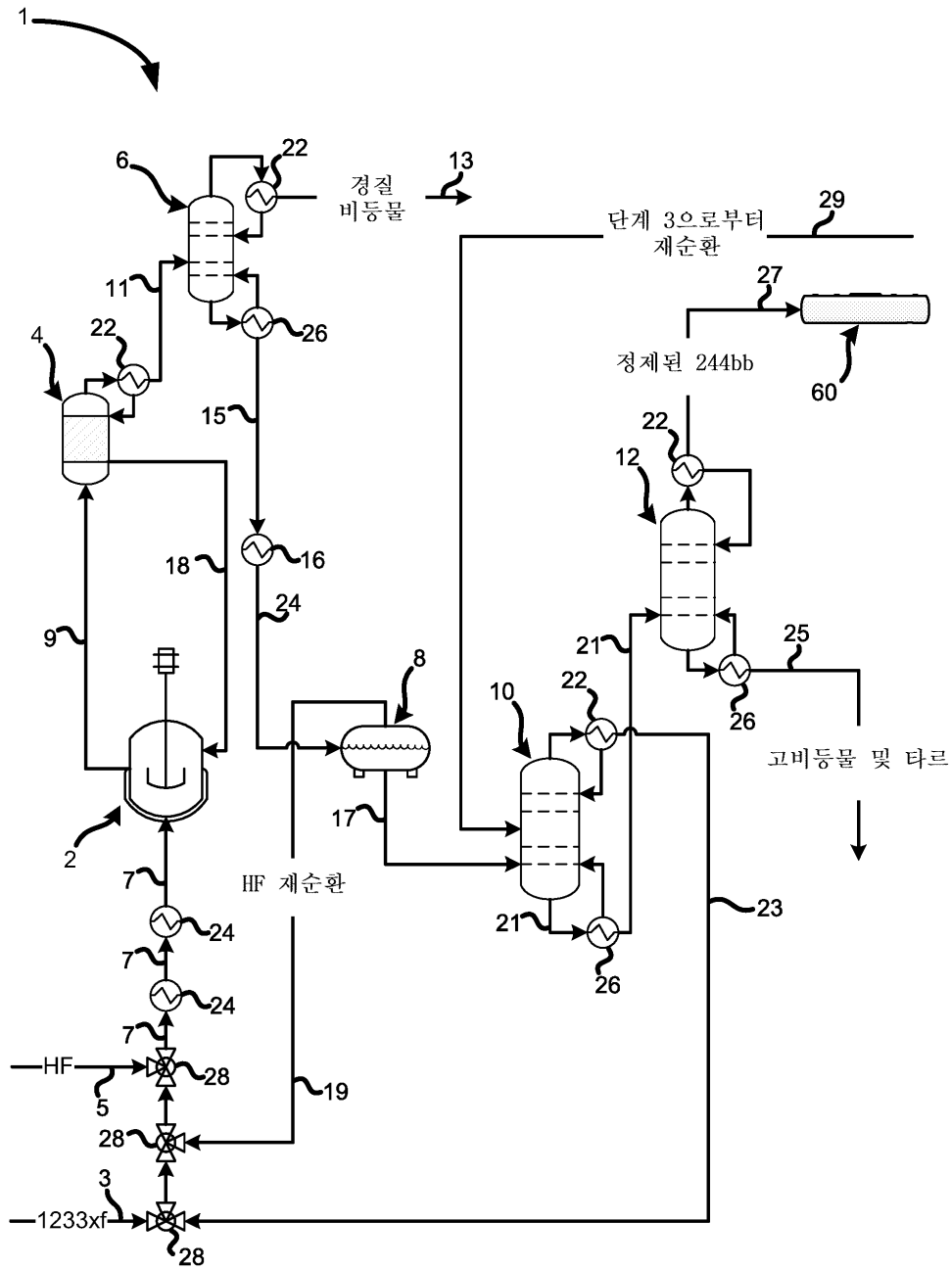
실시 형태가 특정한 특징, 구조, 또는 특성을 포함할 수 있지만, 모든 실시 형태가 반드시 특정한 특징, 구조, 또는 특성을 포함하지는 않을 수 있음을 나타낸다. 더욱이, 그러한 어구는 반드시 동일한 실시 형태를 지칭하는 것은 아니다. 또한, 특정한 특징, 구조, 또는 특성이 일 실시 형태와 관련하여 기재될 때, 이는 명시적으로 기재되든 그렇지 않든 간에 다른 실시 형태와 관련하여 그러한 특징, 구조, 또는 특성에 영향을 미치는 것이 본 발명의 이득을 갖는 당업자의 지식 내에 있음이 여겨진다. 상세한 설명을 읽은 후에, 대안적인 실시 형태로 본 발명을 어떻게 구현할지가 관련 기술 분야의 숙련자에게 명백할 것이다.

[0064]

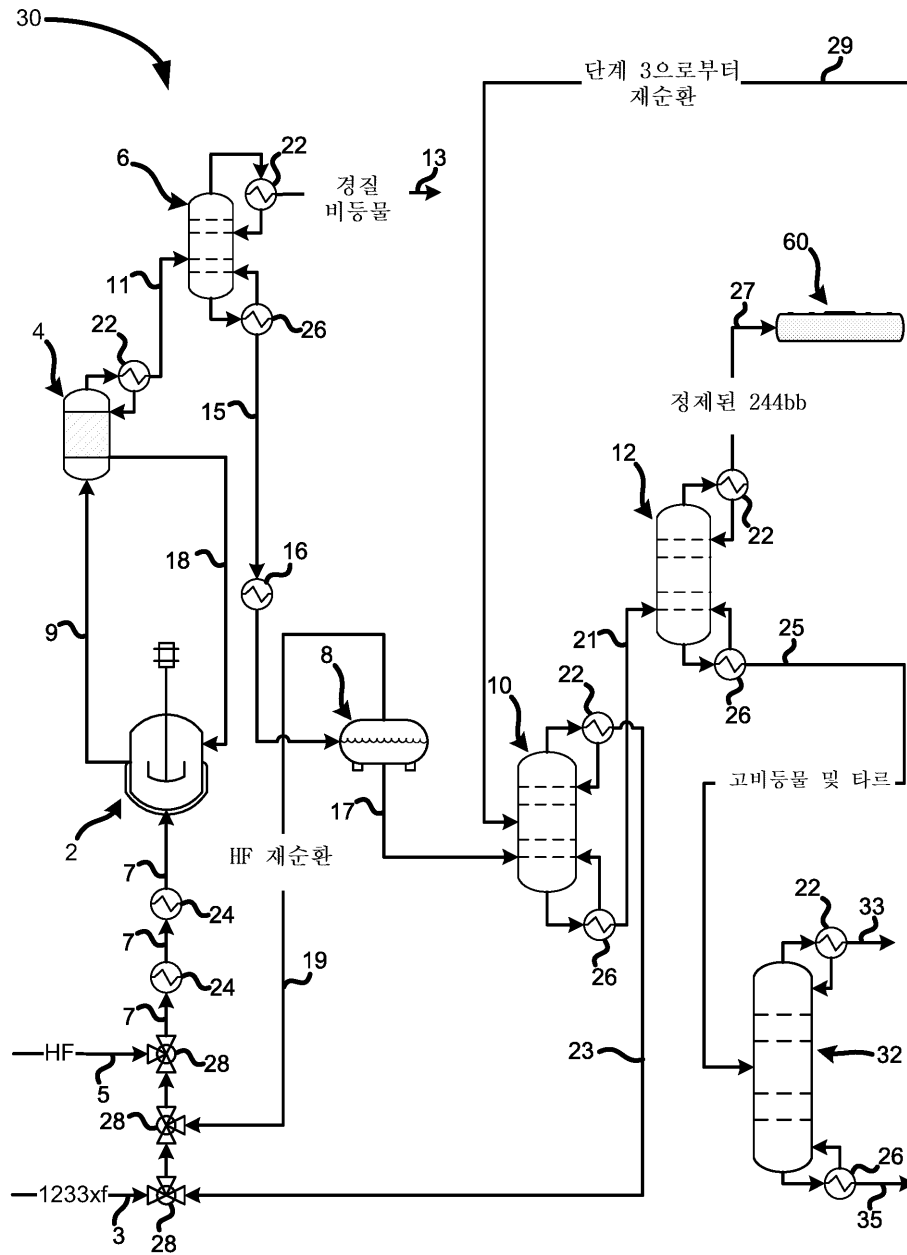
더욱이, 본 발명의 어떠한 요소, 구성요소, 또는 방법 단계도, 이러한 요소, 구성요소, 또는 방법 단계가 청구 범위에 명시적으로 언급되는지와 관계없이, 공중에게 헌납되도록 의도되지 않는다. 본 명세서에서 어떠한 청구항 요소도, 이 요소가 "~을 위한 수단"이라는 어구를 사용하여 명백히 인용되지 않는 한, 35 U.S.C. § 112(f)의 조항에 의거하여 해석되어서는 안 된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다", "포함하는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 포괄하여, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물품, 또는 장치가 오직 이들 요소만을 포함하는 것이 아니라, 명확히 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 물품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수 있도록 의도된다.

도면

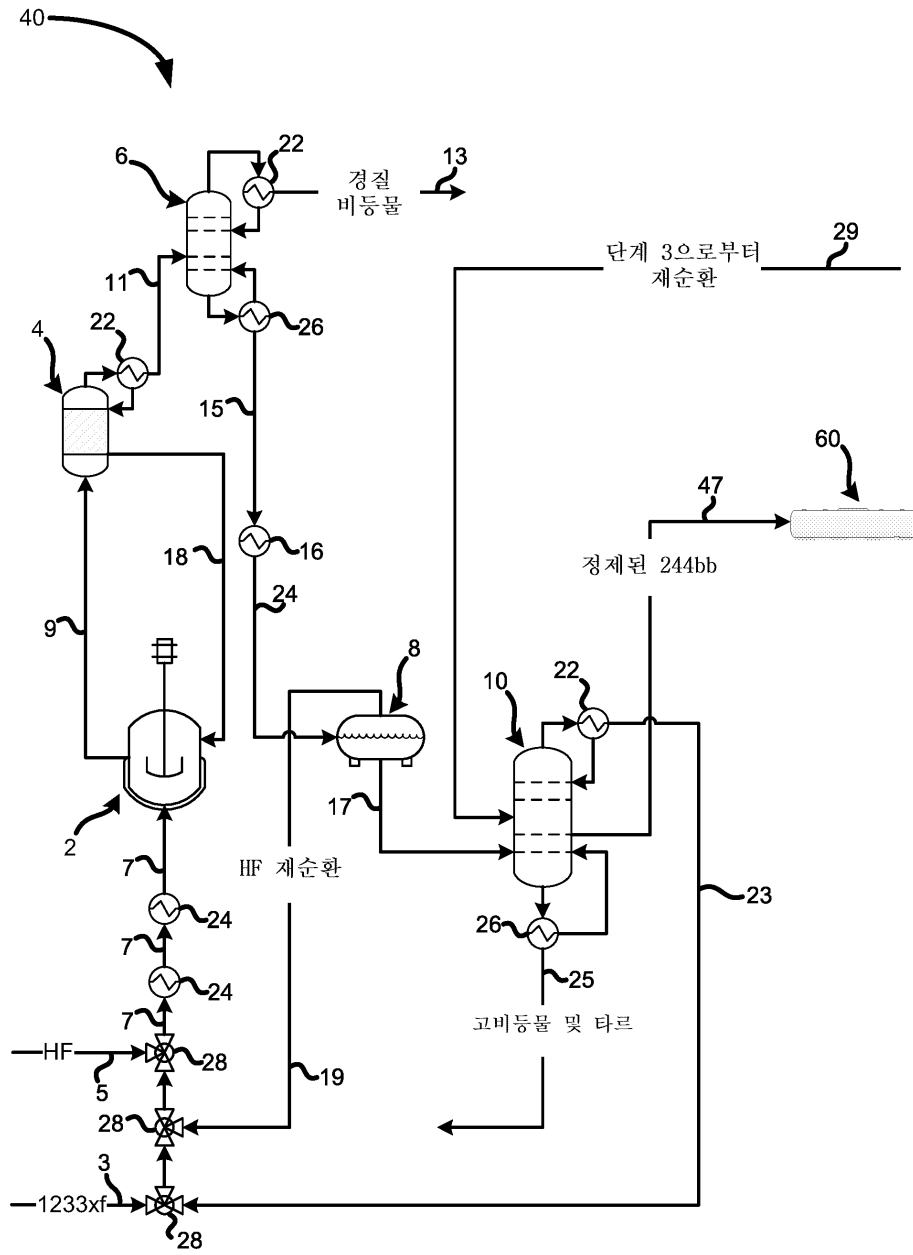
도면1a



도면1b



도면1c



도면2

