



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0099703
(43) 공개일자 2012년09월11일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/386 (2006.01) C07C 19/08 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7013791</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년10월12일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년05월29일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2010/052237</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/053449
국제공개일자 2011년05월05일</p> <p>(30) 우선권주장
61/256,340 2009년10월30일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007</p> <p>(72) 발명자
나프, 제프리, 피.
미국 19808 델라웨어주 월밍톤 글라켄스 레인
910</p> <p>(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환</p> |
|---|--|

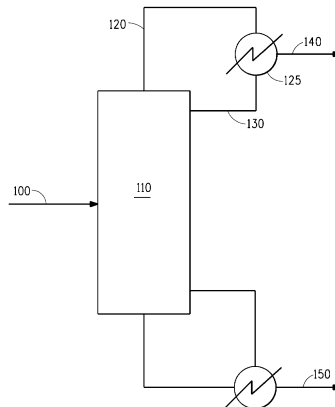
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 불화수소-HF C-254 e b 공비혼합물 및 그의 용도

(57) 요약

1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 불화수소를 포함하는 혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소를 분리하는 방법이 기재되는데, 상기 방법은 상기 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 불화수소 혼합물에 증류 단계를 적용하여, 상기 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 공비 또는 근사-공비 조성물을 포함하는 컬럼 증류액 조성물과, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 기저액 조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 컬럼 증류액은 선택적으로 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판이 본질적으로 없게 할 수 있으며, 컬럼 기저액 조성물은 선택적으로 HF가 본질적으로 없게 할 수 있다. 또한, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판과 불화수소를 분리하는 방법이 설명된다. 또한, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소를 포함하는 공비 및 공비혼합물-유사 조성물이 설명된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 불화수소를 포함하는 혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 방법으로서,

상기 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 불화수소 혼합물에 증류 단계를 적용하여, 상기 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 공비 또는 근사-공비(near-azeotropic) 조성물을 포함하는 컬럼 증류액 조성물과, 불화수소가 본질적으로 없는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 기저액 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판으로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 방법으로서, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 불화수소를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계와; 상기 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판/불화수소 혼합물에 증류 단계를 적용하여, 상기 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 공비 또는 근사-공비 조성물을 포함하는 컬럼 증류액 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 증류 단계는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판을 포함하는 컬럼-기저액 조성물을 추가로 형성하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 컬럼-기저액 조성물은 불화수소가 본질적으로 없는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판을 포함하는 방법.

청구항 6

1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소를 포함하는 혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 방법으로서,

- 상기 혼합물에 제1 증류 단계를 적용하는 단계 - 상기 제1 증류 단계에서는, (i) 불화수소 또는 (ii) 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 중 어느 한 쪽이 풍부한 조성물이 제1 증류액 조성물로서 제거되며, 제1 기저액 조성물은 상기 성분 (i) 또는 (ii) 중 다른 한 쪽이 풍부해짐 - 와;
- 상기 제1 증류액 조성물에 제1 증류 단계와 상이한 압력에서 수행되는 제2 증류 단계를 적용하는 단계 - 상기 제2 증류 단계에서는, (a)에서의 제1 기저액 조성물로서 풍부한 성분이 제2 증류액 중으로 제거되며, 제2 기저액 조성물은 제1 증류액 조성물 중에 풍부했던 것과 동일한 성분이 풍부해짐 - 를 포함하는 방법.

청구항 7

1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소를 포함하는 공비 또는 근사-공비 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 유효한 양의 불화수소를 포함하는 공비 또는 근사-공비 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 약 40.7 몰% 내지 약 62.2 몰%의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 및 불화수소를 포함하는 공비 또는 근사-공비 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, 약 40.7 몰% 내지 약 62.2 몰%의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 및 불화수소를 포함하며, 증기 압력이 약 -40℃ 내지 약 100℃의 온도에서 약 17.9 kPa(2.6 psia) 내지 약 2378.7 kPa(345 psia)인 공비 또는 근사-공비 조성물.

청구항 11

제7항에 있어서, 약 40.7 몰% 내지 약 62.2 몰%의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 및 불화수소로 본질적으로 이루어지며, 증기 압력이 약 -40℃ 내지 약 100℃의 온도에서 약 17.9 kPa(2.6 psia) 내지 약 2378.7 kPa(345 psia)인 공비 또는 근사-공비 조성물.

청구항 12

제7항에 있어서, 약 35.2 몰% 내지 약 78.4 몰%의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 및 불화수소를 포함하며, 증기 압력이 약 -40℃ 내지 약 100℃의 온도에서 약 17.9 kPa(2.6 psia) 내지 약 2378.7 kPa(345.2 psia)인 공비 또는 근사-공비 조성물.

청구항 13

제7항에 있어서, 약 35.2 몰% 내지 약 78.4 몰%의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소로 본질적으로 이루어지며, 증기 압력이 약 -40℃ 내지 약 100℃의 온도에서 약 17.9 kPa(2.6 psia) 내지 약 2378.7 kPa(345.2 psia)인 공비 또는 근사-공비 조성물.

청구항 14

제7항에 있어서, 이슬점 압력과 기포점 압력의 차이가 기포점 압력을 기준으로 3% 이하인 공비 또는 근사-공비 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 하이드로플루오로올레핀의 합성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 냉장 산업계는 지난 수십년 동안 몬트리올 의정서(Montreal Protocol)의 결과로서 단계적으로 폐지되는 오존 파괴 클로로플루오로카본(chlorofluorocarbon; CFC) 및 하이드로클로로플루오로카본(hydrochlorofluorocarbon; HCFC)의 대체 냉매를 찾기 위하여 연구해 왔다. 대부분의 냉매 제조업자들의 해결책은 하이드로플루오로카본(hydrofluorocarbon; HFC) 냉매의 상업화였다. 새로운 HFC 냉매 - HFC-134a가 현재 가장 널리 사용됨 - 는 0의 오존 파괴 지수(ozone depletion potential)를 가지며, 따라서 몬트리올 의정서의 결과로서 현재의 규제에 의한 단계적 폐지에 의해 영향을 받지 않는다.

[0003] 오존 파괴 염려 외에도, 지구 온난화는 또 다른 환경적 염려이다. 그리 멀지 않은 미래에, 계산된 지구 온난화 지수가 높은 하이드로플루오로카본은 마찬가지로 단계적으로 폐지될 것이다. 따라서, 낮은 오존 파괴 지수 및 낮은 지구 온난화 지수 둘 모두를 충족하는 열전달 조성물에 대한 필요성이 있다. 소정의 하이드로플루오로올레핀은 두 가지 목적 모두를 충족한다. 따라서, 염소를 포함하지 않고 또한 더 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 할로젠화 탄화수소 및 플루오로올레핀을 제공하는 제조 방법에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 공비혼합물 및 공비혼합물-유사 조성물을 설명한다. 본 명세서에는 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 불화수소를 포함하는 혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 방법이 기재되는데, 상기 방법은 상기 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 불화수소 혼합물에 증류 단계를 적용하여, 상기 1,1,1,2-테트

라플루오로프로판 및 불화수소의 공비 또는 근사-공비(near-azeotropic) 조성물을 포함하는 컬럼 증류액(column distillate) 조성물과, 불화수소가 본질적으로 없는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 기저액(bottoms) 조성물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0005] 본 명세서에는 또한, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 공비 또는 근사-공비 조성물을 포함하는 혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 방법이 기재되는데, 상기 방법은 상기 혼합물에 제1 증류 단계를 적용하는 단계 - 상기 제1 증류 단계에서는, (i) 불화수소 또는 (ii) 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 중 어느 한 쪽이 풍부한 조성물이 제1 증류액 조성물로서 제거되며, 제1 기저액 조성물은 상기 성분 (i) 또는 (ii) 중 다른 한 쪽이 풍부해짐 - 와; 상기 제1 증류액 조성물에 제1 증류 단계와 상이한 압력에서 수행되는 제2 증류 단계를 적용하는 단계 - 상기 제2 증류 단계에서는, 제1 증류에서의 제1 기저액 조성물로서 풍부한 성분이 제2 증류액 중으로 제거되며, 제2 기저액 조성물은 제1 증류액 조성물 중에 풍부했던 것과 동일한 성분이 풍부해짐 - 를 포함한다.

[0006] 상기의 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적이며, 첨부된 특허청구범위에서 한정되는 본 발명을 제한하지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0007] 본 명세서에 제시된 개념의 이해를 높이기 위하여 실시 형태들이 첨부 도면에 예시되어 있다.

<도 1>

도 1은 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로-2-클로로프로판 및 다른 화합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소를 분리하기 위한 증류 공정의 예시도를 포함한다.

<도 2>

도 2는 압력 변환 증류에 의해 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 공비혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하기 위한 예시도를 포함한다.

당업자는 도면의 대상이 간소함 및 명확함을 위해 예시되어 있으며 반드시 축척에 맞게 그려진 것은 아니라는 것을 이해한다. 예를 들어, 실시 형태의 이해 증진을 돕기 위해 도면상의 일부 대상의 치수가 다른 대상에 비해 과장될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 명세서에는 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 공비 및 공비혼합물-유사 조성물이 설명된다. 본 명세서에는 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 불화수소를 포함하는 혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 방법이 기재되는데, 상기 방법은 상기 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 불화수소 혼합물에 증류 단계를 적용하여, 상기 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 공비 또는 근사-공비 조성물을 포함하는 컬럼 증류액 조성물과, 불화수소가 본질적으로 없는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 기저액 조성물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0009] 본 명세서에는 또한, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 공비 또는 근사-공비 조성물을 포함하는 혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 방법이 기재되는데, 상기 방법은 상기 혼합물에 제1 증류 단계를 적용하는 단계 - 상기 제1 증류 단계에서는, (i) 불화수소 또는 (ii) 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 중 어느 한 쪽이 풍부한 조성물이 제1 증류액 조성물로서 제거되며, 제1 기저액 조성물은 상기 성분 (i) 또는 (ii) 중 다른 한 쪽이 풍부해짐 - 와; 상기 제1 증류액 조성물에 제1 증류 단계와 상이한 압력에서 수행되는 제2 증류 단계를 적용하는 단계 - 상기 제2 증류 단계에서는, 제1 증류에서의 제1 기저액 조성물로서 풍부한 성분이 제2 증류액 중으로 제거되며, 제2 기저액 조성물은 제1 증류액 조성물 중에 풍부했던 것과 동일한 성분이 풍부해짐 - 를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 분리될 조성물은 공비 또는 공비혼합물-유사 조성물을 형성하는 데 필요한 양을 초과하여 추가의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 또는 불화수소를 함유한다.

[0010] 많은 태양 및 실시 형태가 위에서 설명되었으며, 이는 단지 예시적이며 제한하지 않는다. 본 명세서를 읽은 후에, 당업자는 다른 태양 및 실시 형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해한다.

[0011] 실시 형태들 중 임의의 하나 이상의 실시 형태의 다른 특징 및 이득이 하기의 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설을 다룬다.

- [0012] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 공비 조성물은 둘 이상의 물질의 정비점 액체 혼합물이며, 여기서 이 혼합물은 실질적인 조성 변화 없이 증류되며 정비점 조성물로서 거동한다. 공비성으로서 특징지워지는 정비점 조성물은 동일 물질의 비공비 혼합물의 비등점과 비교했을 때, 최대 또는 최소 비등점을 나타낸다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 공비 조성물은 액체의 부분 증발 또는 증류에 의해 생성된 증기가 액체와 동일한 조성을 가진다는 점에서, 단일 물질로서 거동하는 둘 이상의 물질의 액체 혼합물인 균질 공비혼합물을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 공비 조성물은 또한 액체 상이 둘 이상의 액체 상으로 분할되는 불균질 공비혼합물을 포함한다. 이러한 실시 형태에서, 공비점에서, 증기 상은 2개의 액체 상과 평형 상태에 있으며, 세 가지 상 모두는 상이한 조성을 갖는다. 불균질 공비혼합물의 2개의 평형 액체 상이 조합되고 전체 액체 상의 조성이 계산되면, 이는 기체 상의 조성으로 동일할 것이다.
- [0013] 본 논의 내용의 목적상, 근사-공비 조성물은 공비혼합물과 유사하게 거동하는 (즉, 정비 특성, 또는 비등시 또는 증발시에 분별되지 않는 경향을 갖는) 조성물을 의미한다. 따라서, 비등시 또는 증발시에 형성되는 증기의 조성은 본래의 액체 조성물과 동일하거나 실질적으로 동일하다. 따라서, 비등 또는 증발 동안, 액체 조성물은 그것이 조금이라도 변한다면, 단지 최소한 또는 무시할 만한 정도로만 변한다. 이는 비등 또는 증발 동안 액체 조성물이 상당한 정도로 변하는 비공비 조성물과 대조된다.
- [0014] 근사-공비 조성물은 사실상 압력 차이가 없는 이슬점 압력과 기포점 압력을 나타낸다. 즉, 주어진 온도에서 이슬점 압력과 기포점 압력의 차이는 작은 값일 것이다. (기포점 압력을 기준으로) 이슬점 압력과 기포점 압력의 차이가 3% 이하인 조성물은 근사-공비성인 것으로 간주될 수 있다고 설명될 수 있다.
- [0015] 또한, 공비 또는 근사-공비 액체 조성물의 각각의 성분의 비등점과 증량 백분율 둘 모두는, 공비 또는 근사-공비 액체 조성물이 상이한 압력에서 비등할 때 변할 수 있는 것으로 인식되어 있다. 따라서, 공비 또는 근사-공비 조성물은 성분들 사이에 존재하는 특유의 관계 면에서 또는 성분들의 조성 범위의 면에서 또는 특정 압력에서의 고정된 비등점에 의해 특징지어지는 조성물의 각각의 성분의 정확한 증량 백분율 면에서 정의될 수 있다. 또한 당업계에서, 다양한 공비 조성물은 (특정 압력에서의 비등점을 비롯하여) 계산할 수 있는 것으로 인식되어 있다(예를 들어, 문헌[W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439 참조]). 동일한 성분들을 갖는 공비 조성물의 실험적 규명을 사용하여 이러한 계산의 정확성을 확인하고/하거나 동일 또는 상이한 온도 및 압력에서의 계산을 수정할 수 있다.
- [0016] 일 실시 형태에서, 본 방법은 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판, 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜의 제조시에 유용한 중간체를 제조하는 것이며, 특히 1,1,1,2-테트라플루오로프로판의 불순물을 제거하는 것이다. 다른 실시 형태에서, 본 방법은 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 불화수소를 포함하는 혼합물로부터 불화수소를 제거하는 것이다. 일부 실시 형태에서, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판은 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판을 생성하기 위한 1,1,1,2,3-펜타플루오로-2,3,3-트라이클로로프로판의 수소화에서 부산물로서 생성된다.
- [0017] 일 실시 형태에서, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판은 1,1,1,2,3-펜타플루오로-2-프로펜의 수소화에 의해 제조된다. 다른 실시 형태에서, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판은 1,1,1,2,3-펜타플루오로-2,3,3-트라이클로로프로판(CFC-215bb)의 수소화에 의해 제조된다. 일부 실시 형태에서, 불화수소는 수소화 촉매에 의한 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 의도되지 않은 탈불화수소화(dehydrofluorination) - 이에 의해 1,1,1,2-테트라플루오로프로펜 및 불화수소가 생성됨 - 를 통해 부산물로서 생성된다. 수소화 조건 하에서, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판은 1,1,1,2-테트라플루오로프로판으로 수소화된다. 일부 실시 형태에서, 불화수소는 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 생성하는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 과수소화(over hydrogenation)를 통해 부산물로서 생성된다.
- [0018] 일 실시 형태에서, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 제조 및 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 분리를 위하여, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판은 HF와의 공비혼합물을 형성한다. 불화수소 및 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판은 또한 공비혼합물을 형성하는 것으로 알려져 있는데, 이는 증류에 의한 그들의 분리를 어렵게 할 수 있다.
- [0019] 일 실시 형태에서, 공비 조성물을 형성하기 위한 유효한 양의 불화수소(HF) 및 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하는 조성물이 제공된다. 유효한 양이란, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판과 조합될 때, 공비 또는 근사-공비 혼합물이 형성되게 하는 양을 의미한다.
- [0020] 반응기로부터의 유출물의 처리 및 생성물의 단리를 고려하여, 일 실시 형태에서, 반응기 유출물은 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 불화수소를 포함한다. 그러한 혼합물을 분리하기 위한 증류 공정의 일 실시 형태가 도 1에 도시되어 있다. 일 실시 형태에서, 스트림(100)은, 1225ye가 고전환

을로 245eb로 전환되는 (그에 따라서, 미반응된 1225ye가 본질적으로 남아 있지 않게 됨) 수소화 반응기를 떠나는 대표적인 조성물이다. 부분 냉각 및 응축된 스트림(100)은, 40개의 이론적 단계(theoretical stage)를 포함하고 551.6 kPa(80 psig(94.7 psia))의 상부 압력으로 작동되는 증류 컬럼(110)의 중앙으로 공급된다. 컬럼(110)에서, HF/254eb 공비혼합물을 사용하여 245eb가 거의 손실됨 없이 245eb-풍부 공급 혼합물로부터 HF를 제거한다. 컬럼(110)의 상부를 떠나는 증기(120)는 응축기(125) 내에서 부분 응축되며, 생성된 응축액(130)은 환류로서 110의 상부로 복귀된다. 125를 떠나는 120의 응축되지 않은 부분은 증류액(140)으로서 제거된다. 증류액(140)은 공급물(100) 내에 존재하는 본질적으로 모든 HF 및 254eb를 함유하지만, 100 내에 단지 매우 작은 분획의 245eb를 함유한다. 130 대 100의 작동 질량비는 대략 2.5:1이다. 100 내의 본질적으로 모든 245eb는 110의 저부로부터 스트림(150)을 통해 기저액 생성물로서 제거된다. 스트림(150)은 HF 및 254eb 둘 모두가 본질적으로 없는데, 이는 HF/254eb 공비혼합물이 HF 및 245eb에 의해 형성된 공비혼합물로부터 HF를 성공적으로 제거하였음을 입증한다.

[0021] 일 실시 형태에서, 1,1,1,2,3-펜타플루오로-2,3,3-트라이클로로프로판의 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판으로의 전환율의 정도 및 탈불화수소화 부반응에 따라서, 또는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판으로의 전환율의 정도에 따라서, 오버헤드 컬럼 증류액 분획 내의 모든 1,1,1,2-테트라플루오로프로판이 그대로 불화수소와의 공비혼합물이 될 정도로 충분한 불화수소가 존재할 수 있다. 1,1,1,2,3-펜타플루오로-2,3,3-트라이클로로프로판의 전환율이 낮은 다른 실시 형태에서, 오버헤드 증류액 분획 내에 1,1,1,2-테트라플루오로프로판이 1,1,1,2-테트라플루오로프로판/불화수소 공비혼합물에서 확인된 것보다 더 큰 양으로 존재할 수 있다. 반응기 생성물 스트림 내에 존재하는 불화수소의 양이 모든 1,1,1,2-테트라플루오로프로판과의 공비혼합물을 형성할 양보다 더 적은 일 실시 형태에서, 증류 컬럼 내로 지나감에 따라 반응기 유출물에 불화수소가 첨가될 수 있다.

[0022] 불화수소와 1,1,1,2-테트라플루오로프로판의 공비 조합을 포함하는 조성물이 형성될 수 있다. 일 실시 형태에서, 이들은 약 37.8 몰% 내지 약 59.3 몰%의 HF 및 약 40.7 몰% 내지 약 62.2 몰%의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하는 조성물(이는 약 -40℃ 내지 약 100℃의 온도 및 약 17.9 kPa 내지 약 2378.7 kPa(2.6 psi 내지 약 345 psia)의 압력에서 비등하는 공비혼합물을 형성함)을 포함한다. 공비 조합의 계산된 정상 비등점(normal boiling point)은 -5.1℃이다. 1,1,1,2-테트라플루오로프로판의 정상 비등점은 약 0℃이다.

[0023] 다른 실시 형태에서, 불화수소와 1,1,1,2-테트라플루오로프로판의 공비 조합으로 본질적으로 이루어진 조성물이 형성될 수 있다. 이들은 약 37.8 몰% 내지 약 59.3 몰%의 HF 및 약 40.7 몰% 내지 약 62.2 몰%의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판으로 본질적으로 이루어진 조성물(이는 약 -40℃ 내지 약 100℃의 온도 및 약 17.9 kPa 내지 약 2378.7 kPa(2.6 psia 내지 약 345 psia)의 압력에서 비등하는 공비혼합물을 형성함)을 포함한다.

[0024] 또 다른 실시 형태에서, HF 및 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 함유하는 근사-공비 조성물이 또한 형성될 수 있다. 그러한 근사-공비 조성물은 약 -40℃ 내지 약 100℃의 범위의 온도 및 약 17.9 kPa 내지 약 2378.7 kPa(2.66 psia 내지 약 345.2 psia)의 압력에서 약 35.2 몰% 내지 약 78.4 몰%의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 약 21.6 몰% 내지 약 64.8 몰%의 HF를 포함한다.

[0025] 또 다른 실시 형태에서, 약 -40℃ 내지 약 100℃의 범위의 온도 및 약 17.9 kPa 내지 약 2378.7 kPa(2.66 psia 내지 약 345.2 psia)의 압력에서 약 35.2 몰% 내지 약 78.4 몰%의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 약 21.6 몰% 내지 약 64.8 몰%의 HF로 본질적으로 이루어진 근사-공비 조성물이 형성될 수 있다.

[0026] 대기압에서, 불화수소산 및 1,1,1,2-테트라플루오로프로판의 비등점은 각각 약 19.5℃ 및 약 0℃이다. 대기압에서, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 불화수소의 공비혼합물의 비등점은 약 -5.1℃이다. 당업자는 공비 조성물 및 근사-공비 조성물이 통상의 분별 증류에 의해서는 순수한 성분들로 용이하게 분리되지 않음을 용이하게 인식할 것이다.

[0027] 일 실시 형태에서, HF/1,1,1,2-테트라플루오로프로판 공비 및 근사-공비 조성물은 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 제조 방법에서, 그리고 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 정제 방법에서 유용하다. 실제로, HF/1,1,1,2-테트라플루오로프로판 공비 및 근사-공비 조성물은 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 HF를 함유하는 조성물을 생성하는 임의의 방법에서 유용할 수 있다.

[0028] 일 실시 형태에서, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판에 의한 공비 증류는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판으로부터 불화수소를 분리하기 위해 수행될 수 있다. 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판은 본 명세서에 개시된 바와 같이 탈불화수소화에 의해 HFC-1234yf로 전환될 수 있다. 이어서, 2-컬럼 압력 변환 증류가 수행되어 1,1,1,2-테

트라플루오로프로판 부산물로부터 HF를 분리할 수 있다. HF는 또한, 예를 들어 표준 수용액 스크러빙(scrubbing) 기술을 사용하여 생성물 혼합물의 할로겐화 탄화수소 성분으로부터 제거될 수 있다. 그러나, 상당량의 스크러빙 방출물의 생성은 수성 폐기물 처분 문제를 발생시킬 수 있다. 따라서, 그러한 생성물 혼합물로부터 HF를 회수하는 방법에 대한 필요성이 남아 있다.

- [0029] 본 명세서에 개시된 방법에 따라 처리되는 초기 혼합물은 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 HF-함유 조성물에 첨가함으로써 얻어지는 것을 비롯하여 다양한 공급원으로부터 얻어질 수 있지만, 일 실시 형태에서, 본 발명의 방법의 유리한 용도는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판의 제조로부터의 유출 혼합물을 처리하는 데에 있다.
- [0030] 일 실시 형태에서, 다른 태양은 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판으로부터 불화수소를 분리하는 방법을 제공하는데, 상기 방법은 a) 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판, 및 불화수소의 혼합물을 형성하는 단계와; b) 상기 혼합물에 증류 단계를 적용하여, 오버헤드 스트림(120)으로서 HF 및 1,1,1,2-테트라플루오로프로판의 공비 또는 근사-공비 조성물을 포함하는 컬럼 증류액 조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 일 실시 형태에서, 그러한 증류로부터의 기저액 스트림(150)은 불화수소가 본질적으로 없는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 그러한 증류로부터의 기저액 스트림은 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함한다. 그러한 증류 설정의 일 실시 형태가 도 1에 예시되어 있다.
- [0031] 일 실시 형태에서, "불화수소가 본질적으로 없는"은 조성물이 (물 기준으로) 약 100 ppm 미만으로 함유함을 의미한다. 다른 실시 형태에서, "불화수소가 본질적으로 없는"은 조성물이 약 10 ppm 미만으로 함유함을 의미한다. 또 다른 실시 형태에서, "불화수소가 본질적으로 없는"은 조성물이 약 1 ppm 미만의 불화수소를 함유함을 의미한다.
- [0032] 이러한 공비 증류는 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 HF에 의해 형성되는 저비등점 공비 조성물을 잘 이용한다. 공비 조성물은 어느 순수한 성분이든 그의 비등점보다 낮은 온도에서, 그리고 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판/HF 공비혼합물의 비등점보다 낮은 온도에서 비등한다.
- [0033] 앞서 기재된 바와 같이, 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판 및 HF의 혼합물은 임의의 실질적인 수단에 의해 형성될 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 방법은 촉매의 존재 하에서 1,1,1,2,3-펜타플루오로-2,3,3-트라이클로로프로판과 수소의 반응에 의해 생성된 반응 혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 데 특히 유용하다. 다른 실시 형태에서, 본 방법은 촉매의 존재 하에서 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로펜과 수소의 반응에 의해 생성된 반응 혼합물로부터 불화수소를 분리하는 데 특히 유용하다. 이어서, 생성된 반응 혼합물은 본 방법에 의해 처리되어 불화수소를 제거할 수 있다.
- [0034] 일 실시 형태에서, 본 발명의 공비 증류의 작동은 과량의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 증류 컬럼으로 제공하는 것을 포함한다. 적절한 양의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판이 컬럼으로 공급된다면, 모든 HF가 오버헤드에서 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 HF를 함유하는 공비 조성물로서 취해질 수 있다. 따라서, 컬럼 기저액으로부터 제거되는 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판은 HF가 본질적으로 없을 것이다.
- [0035] 일 실시 형태에서, "HF가 본질적으로 없는"은 조성물이 (물 기준으로) 약 100 ppm 미만으로 함유함을 의미한다. 다른 실시 형태에서, "HF가 본질적으로 없는"은 조성물이 약 10 ppm 미만으로 함유함을 의미한다. 또 다른 실시 형태에서, "HF가 본질적으로 없는"은 조성물이 약 1 ppm 미만의 HF를 함유함을 의미한다.
- [0036] 일 실시 형태에서, 증류 단계에서, HF 및 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하는 증류 컬럼 오버헤드를 빠져나가는 증류액은, 예를 들어 표준 환류 응축기를 사용하여 응축될 수 있다. 이러한 응축된 스트림의 적어도 일부가 환류로서 컬럼의 상부로 복귀될 수 있다. 증류액으로서 제거되는 물질에 대한, 환류로서 증류 컬럼의 상부로 복귀되는 응축된 물질의 비를 통상 환류비라 칭한다. 증류 단계를 실행하는 데 사용될 수 있는 특정 조건은, 무엇보다도, 증류 컬럼의 직경, 공급 지점, 및 컬럼 내의 분리 단계의 개수와 같은 다수의 파라미터에 따라 달라진다. 증류 컬럼의 작동 압력은 약 68.9 kPa(10 psi) 압력 내지 약 1380 kPa(200 psi), 통상적으로 약 137.9 kPa(20 psi) 내지 약 344.7 kPa(50 psi)의 범위일 수 있다. 일 실시 형태에서, 증류 컬럼은 약 44℃의 기저액 온도 및 약 6℃의 상부 온도에서 약 172 kPa(25 psi)의 압력에서 작동된다. 통상적으로, 환류비의 증가는 증가된 증류액 스트림 순도로 이어지지만, 일반적으로 환류비는 1/1 내지 200/1의 범위이다. 컬럼의 상부에 인접하여 위치되는 응축기의 온도는 통상적으로 컬럼의 상부로부터 빠져나가고 있는 증류액을 실질적으로 응축시키기에 충분하거나, 또는 부분 응축에 의해 원하는 환류비를 달성하는 데 요구되는 그러한 온도이다.

- [0037] 일 실시 형태에서, HF 및 1,1,1,2-테트라플루오로프로판의 공비 또는 근사-공비 조성물을 포함하고 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판이 본질적으로 없는 컬럼 증류액 조성물은, HF를 제거하고 생성물로서 순수한 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 제공하도록 처리되어야 한다. 이는, 예를 들어 본 명세서에 기재된 바와 같이, 중성화(neutralization)에 의해 또는 제2 증류 공정에 의해 달성될 수 있다.
- [0038] 일 실시 형태에서, 추가의 태양은 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 HF를 포함하는 혼합물로부터 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 방법을 제공하는데, 상기 방법은 a) 상기 혼합물에 제1 증류 단계를 적용하는 단계 - 상기 제1 증류 단계에서는, (i) 불화수소 또는 (ii) 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 중 어느 한 쪽이 풍부한 조성물이 제1 증류액 조성물로서 제거되며, 제1 기저액 조성물은 상기 성분 (i) 또는 (ii) 중 다른 한 쪽이 풍부해짐 - 와; b) 상기 제1 증류액 조성물에 제1 증류 단계와 상이한 압력에서 수행되는 제2 증류 단계를 적용하는 단계 - 상기 제2 증류 단계에서는, (a)에서의 제1 기저액 조성물 중에 풍부한 성분이 제2 증류액 조성물 중으로 제거되며, 제2 기저액 조성물은 제1 증류액 조성물 중에 풍부했던 것과 동일한 성분이 풍부해짐 - 를 포함한다. 압력 변환 증류 공정의 일 실시 형태가 도 2에 예시되어 있다. 상기에 기재된 공정은 상이한 압력에서의 공비혼합물 조성의 변화를 이용하여 1,1,1,2-테트라플루오로프로판과 HF의 분리를 달성한다. 일 실시 형태에서, 제1 증류 단계는 제2 증류 단계에 비하여 더 높은 압력에서 수행된다. 더 높은 압력에서, HF/1,1,1,2-테트라플루오로프로판 공비혼합물은 더 많은 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 또는 더 적은 HF를 함유한다. 제1 증류 단계로의 공급물의 조성물이 더 높은 압력에서의 공비 조성물에 비하여 HF가 풍부하면, 이러한 고압 증류 단계는 과량의 HF를 생성하며, 이 과량의 HF는 상기 공비혼합물보다 더 높은 온도에서 비등하여 본질적으로 순수한 HF로서 기저액(230)으로서 컬럼(220)을 빠져나갈 것이다. 이어서, 조성이 제1 증류 단계의 압력에서의 공비 조성에 접근하는 제1 컬럼 증류액(240)은 더 낮은 압력에서 작동되는 제2 증류 단계로 공급된다. 더 낮은 압력에서, HF/1,1,1,2-테트라플루오로프로판 공비혼합물은 더 낮은 농도의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판으로 이동한다. 따라서, 이러한 제2 증류 단계로의 공급물은 이 더 낮은 압력에서의 공비 혼합물에 비하여 1,1,1,2-테트라플루오로프로판이 풍부하여, 상기 공비혼합물보다 더 높은 비등점을 갖는 과량의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판이 기저액 조성물(290)로서 제2 증류 컬럼을 빠져나가게 된다. 본 발명의 방법은 HF가 본질적으로 없는 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 생성하도록 하는 방식으로 수행될 수 있다. 추가적으로, 본 발명의 방법은 1,1,1,2-테트라플루오로프로판이 본질적으로 없는 HF를 생성하도록 하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [0039] 다른 실시 형태에서, 제1 증류 단계는 제2 증류 단계에 비하여 더 낮은 압력에서 수행된다. 더 낮은 압력에서, HF/1,1,1,2-테트라플루오로프로판 공비혼합물은 더 적은 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 함유한다. 제1 증류 단계로의 공급물의 조성물이 제1 증류 단계의 압력에서의 공비 조성물에 비하여 1,1,1,2-테트라플루오로프로판이 풍부하면, 이러한 저압 증류 단계는 과량의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 생성하며, 이 과량의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판은 상기 공비혼합물보다 더 높은 온도에서 비등하여 본질적으로 순수한 1,1,1,2-테트라플루오로프로판으로서 기저액으로서 컬럼을 빠져나갈 것이다. 이어서, 조성이 제1 컬럼의 압력에서의 공비 조성에 접근하는 제1 컬럼 증류액은 더 높은 압력에서 작동되는 제2 증류 단계로 공급된다. 더 높은 압력에서, HF/1,1,1,2-테트라플루오로프로판 공비혼합물은 더 높은 농도의 1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 또는 더 낮은 농도의 HF로 이동한다. 이제, 이러한 제2 증류 단계로의 공급물은 더 높은 압력에서의 공비 조성물에 비하여 HF가 풍부하여, 따라서 컬럼 내에 과량의 HF가 존재하게 된다. 상기 공비혼합물보다 더 높은 비등점을 갖는 과량의 HF는 기저액 조성물로서 제2 증류 컬럼을 빠져나간다. 본 발명의 방법은 HF가 본질적으로 없는 1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 생성하도록 하는 방식으로 수행될 수 있다. 추가적으로, 본 발명의 방법은 1,1,1,2-테트라플루오로프로판이 본질적으로 없는 HF를 생성하도록 하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [0040] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 더욱이, 달리 표현되어 언급되지 않는 한, "또는"은 포함적인 의미이고 제한적인 의미가 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참(또는 존재함)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음), A는 거짓(또는 존재하지 않음)이고 B는 참(또는 존재함), A 및 B 모두가 참(또는 존재함).
- [0041] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소들 및 구성요소들을 설명하기 위해 채용된다. 이는 단순히 편리성을 위해 이용되고, 본 발명의 범주의 일반적인 면을 제공할 뿐이다. 이러한 표

현은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.

[0042] 원소의 주기율표 내의 컬럼(column)에 대응하는 족(group) 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition(2000-2001)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기(New Notation)" 규정을 사용한다.

[0043] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 후술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허, 및 다른 참조 문헌은 특정 구절이 인용되지 않으면 전체적으로 참고로 본 명세서에 통합된다. 상충되는 경우에는, 정의를 비롯한 본 명세서의 상세한 설명에서 제한할 것이다. 게다가, 재료, 방법, 및 실시에는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0044] 실시예

[0045] 본 명세서에서 설명된 개념은 하기의 실시예에서 추가로 설명될 것이며, 이는 특허청구범위에서 기술되는 본 발명의 범주를 제한하지 않는다.

[0046] 범례

[0047] 1234yf는 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 이다. 1243zf는 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 이다.

[0048] 263fb는 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이다. 245eb는 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 이다.

[0049] 235bb는 $\text{CF}_3\text{CFCICH}_2\text{F}$ 이다. 226ea는 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CICH}_2\text{F}$ 이다.

[0050] 254eb는 $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$ 이다. 215bb는 $\text{CF}_3\text{CFCICH}_2\text{CFCICH}_2\text{F}$ 이다.

[0051] 1225ye는 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 의 E 및 Z 형태이다.

[0052] 1215yb는 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCICH}_2\text{F}$ 의 E 및 Z 형태이다.

[0053] 실시예 1

[0054] 알루미늄상 팔라듐 촉매에 의한 H_2 와 CFC-215bb의 반응

[0055] 하스텔로이(Hastelloy) 튜브(1.59 cm OD \times 1.46 cm ID \times 25.4 cm L(0.625" OD \times 0.576 ID \times 10"L))를 시판되는 알루미늄상 1% 팔라듐 구체(4 mm) 15 cc(9.7 g)로 충전시켰다. 반응기의 패킹된 부분을 반응기 외부에 클램핑된 14.5 cm \times 2.5 cm(5.7" \times 1")의 세라믹 밴드 가열기로 가열하였다. 반응기 벽과 가열기 사이에 위치한 열전쌍은 반응기 온도를 측정하였다. 50 sccm($8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)의 질소와 함께 2시간 동안 250℃에서 가열함으로써 촉매를 활성화하였다. 질소를 차단하고, 2시간 동안 250℃에서 50 sccm($8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)의 수소로 촉매를 처리하였다. 이어서, 반응기를 질소 유동 하에서 원하는 작동 온도로 냉각시켰다. 이어서, 질소 유동을 정지시킨 후 반응기를 통해 수소 및 CFC-215bb의 유동을 개시하였다. 수소 대 CFC-215bb 몰비는 2/1이었으며, 접촉 시간은 30초였다. 생성물을 GC/MS에 의해 분석하였으며, 이들은 몰%로서 표 1에 기록되어 있다. 표 1에 열거되어 있지 않은 소량의 다른 화합물이 또한 존재하였다.

[0056] [표 1]

T℃	1234yf	Z- 1225ye	E- 1225ye	245eb	235bb	Z 또는 E- 1215yb	E 또는 Z- 1215yb	254eb	215bb
175	7.0	25.6	24.1	8.9	7.4	5.2	3.8	14.1	1.0
250	4.3	33.4	14.7	1.4	2.0	16.7	8.7	6.4	0.4

[0057] 실시예 2

[0059] 탄소상 팔라듐 촉매에 의한 H_2 와 CFC-215bb의 반응

[0060] 촉매가 시판되는 탄소상 0.5% 팔라듐(5.4 g, 15.0 mL)이고 단지 수소 및 CFC-215bb만을 반응기에 공급한 것을

제외하고는 실시예 1을 실질적으로 반복하였다. 수소 대 CFC-215bb 몰비는 2/1이었으며, 접촉 시간은 30초였다. 다양한 작동 온도에 대한 생성물의 GC/MS 분석 결과(단위: 면적%)가 표 2에 요약되어 있다. 표 2에 열거되어 있지 않은 소량의 다른 화합물이 또한 존재하였다.

[표 2]

T °C	263fb	254eb	245eb	235bb
150	0.1	9.4	83.2	7.0
175	0.2	8.5	82.3	5.8
225	0.6	10.7	87.2	0.1

실시예 3

1,1,1,2,3-펜타플루오로프로펜의 수소화

인코넬(Inconel) 튜브(1.59 cm OD(5/8 인치 OD))를 산 세척된 탄소 상의 0.5% 팔라듐(6×10 메쉬) 16 cc(14.45 g)로 충전시켰다. 20 sccm(3.33×10^{-7} m³/s)의 질소 퍼지 하에서 7분 동안 400° 로 촉매를 가열하고, 이어서 13분 동안 100° 로 낮추었다. 40 sccm(6.67×10^{-7} m³/s)의 질소 퍼지 하에서 45분 동안 200°C로 온도를 상승시켰다. 질소의 유동을 20 sccm(3.33×10^{-7} m³/s)으로 감소시키고, 60분 동안 10 sccm(1.67×10^{-7} m³/s)으로 수소를 도입하였다. 동일한 질소 유동을 유지하면서, 30분 동안 20 sccm(3.33×10^{-7} m³/s)으로 수소를 증가시켰다. 수소의 유동을 유지하면서, 60분 동안 10 sccm(1.67×10^{-7} m³/s)으로 질소를 감소시켰다. 질소를 차단하고, 130분 동안 40 sccm(6.67×10^{-7} m³/s)으로 수소를 증가시켰다.

반응기의 온도를 85°C로 낮추고, HFC-1225ye(1,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로펜)를 61 sccm(1.02×10^{-6} m³/s)으로, 그리고 수소를 85 sccm(1.42×10^{-6} m³/s)으로 공급하였다. 반응기의 유출물은 GCMS에 의해 분석한 결과, 92%의 HFC-245eb(1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판) 및 8%의 HFC-254eb(1,1,1,2-테트라플루오로프로판)를 함유하였다.

도 1을 참고하면, 스트림(100)은 수소화 반응기를 떠나는 간소화된 "전형적인" 조성물인데, 상기 수소화 반응기에서는 1225ye가 고전환율로 245eb로 전환된다(따라서, 미반응된 1225ye가 본질적으로 남아 있지 않게 된다).

부분 냉각 및 응축된 스트림(100)은 40개의 이론적 단계를 포함하고 551.6 kPa(80 psig(94.7 psia))의 상부 압력으로 작동되는 증류 컬럼(110)으로 공급된다. 컬럼(110)에서, HF/254eb 공비혼합물을 사용하여 245eb가 거의 손실됨 없이 245eb-풍부 공급 혼합물로부터 HF를 제거한다. 컬럼(110)의 상부를 떠나는 증기(120)는 응축기(125) 내에서 부분 응축되며, 생성된 응축액(130)은 환류로서 110의 상부로 복귀된다. 125를 떠나는 120의 응축되지 않은 부분은 증류액(140)으로서 제거된다. 증류액(140)은 공급물(100) 내에 존재하는 본질적으로 모든 HF 및 254eb를 함유하지만, 100 내에 단지 매우 작은 분획의 245eb를 함유한다. 130 대 100의 작동 질량비는 대략 2.5:1이다. 100 내의 본질적으로 모든 245eb는 110의 저부로부터 스트림(150)을 통해 기저액 생성물로서 제거된다. 스트림(150)은 HF 및 254eb 둘 모두가 본질적으로 없는데, 이는 HF/254eb 공비혼합물이 HF 및 245eb에 의해 형성된 공비혼합물로부터 HF를 성공적으로 제거하였음을 입증한다. 다양한 스트림의 조성이 표 4에 나타나 있다.

[표 4]

성분 또는 변수	컬럼 공급물(100) 몰%	컬럼 증류액(140) 몰%	기저액(150) 몰%
HF	0.43	5.26	0.0001 미만
245eb	91.9	0.07	100
254eb	0.41	5.04	0.0001 미만
H ₂	7.25	89.6	0
온도 (°C)	49.2	-23.4	80.9
압력 kPa(psia)	689.5 (100)	652.9 (94.7)	657.1 (95.3)

[0071] 실시예 4

[0072] HF 및 CF₃CHFCH₃의 혼합물의 상(phase) 연구

[0073] CF₃CHFCH₃ 및 HF로 본질적으로 이루어진 조성물에 대하여 상 연구를 수행하였는데, 여기서는 조성을 다양하게 하고 26.8℃ 및 69.4℃ 둘 모두에서 증기 압력을 측정하였다. 상 연구로부터의 데이터에 기초하여, 다른 온도 및 압력에서의 공비 조성을 계산하였다.

[0074] 표 4는 명시된 온도 및 압력에서의 HF 및 CF₃CHFCH₃에 대한 실험적 공비 조성 및 계산된 공비 조성의 모음을 제공한다.

[0075] [표 4]

온도 ℃	압력 kPa(psia)	몰% HF	몰% CF ₃ CHFCH ₃
-40	18.6 (2.7)	59.3	40.7
-30	31.7 (4.6)	57.0	42.9
-20	52.4 (7.6)	54.9	45.1
-10	82.0 (11.9)	52.9	47.1
0	124.8 (18.1)	50.9	49.1
10	183.4 (26.6)	49.0	51.0
20	262.0 (38.0)	47.2	52.8
26.77	328.9 (47.7)	46.0	54.0
30	364.7 (52.9)	45.5	54.5
40	497.1 (72.1)	43.9	56.1
60	875.6 (127.0)	41.2	58.8
69.35	1116.9 (162.4)	40.1	59.9
70	1138.3 (165.1)	40.1	59.9
80	1463.8 (212.3)	39.2	60.8
90	1868.5 (271.0)	38.6	61.4
100	2380.1 (345.2)	37.8	62.2

[0076]

[0077] 실시예 5

[0078] 실시예 5는 HFC-254eb 및 HF의 혼합물에 대한 이슬점 및 기포점 증기 압력을 보여준다.

[0079] 본 명세서에 개시된 조성에 대한 이슬점 및 기포점 증기 압력을 측정 및 계산된 열역학적 특성으로부터 계산하였다. 근사-공비혼합물 범위는 HFC-254eb의 최소 및 최대 농도(몰 퍼센트, 몰%)에 의해 나타내어지는데, 이에 대해 이슬점 압력과 기포점 압력의 차이는 (기포점 압력에 기초하여) 3% 이하이다. 결과는 표 5에 요약되어 있다.

[0080] [표 5]

온도, ℃	공비혼합물 조성, 몰% HFC-254eb	근사-공비혼합물 조성, 몰% HFC-254eb	
		최소	최대
-40	40.7	35.2	55.0
20	52.8	42.6	72.0
70	59.9	47.3	78.4
100	62.2	49.4	76.7

[0081]

[0082] 실시예 6

[0083] 압력 변환 증류에 의한 불화수소로부터의 254eb의 분리

[0084] 압력 변환 증류에 대한 공급물은 HF 및 254eb의 50/50 몰 혼합물인 것으로 추정된다. 표 4를 참고하면, 50/50 몰% 공급 혼합물이 고압에서 공비혼합물의 HF가 풍부한 측에 있고 101.3 내지 202.7 kPa(1 내지 2 atm)에서 공비 조성에 매우 가까움을 알 수 있다. 결과적으로, 50/50 공급물은 고압 컬럼으로 공급되고 HF가 이 컬럼의 저부로부터 회수된다. 제1 컬럼으로부터의 증류액은 그 컬럼 압력에서의 공비 조성에 접근하는 조성

을 가지며, 이는 대기압보다 약간 더 높은 압력에서 작동하는 제2 증류 컬럼으로 공급된다. 순수한 254eb는 제2 컬럼의 저부로부터 회수되고, 상응하는 증류액 스트림 - 이는 제2 컬럼 압력에서의 공비 조성에 접근하는 조성을 가짐 - 은 먼저 더 높은 압력으로 펌핑되고, 이어서 제1 컬럼으로 재순환된다.

[0085] 도 2를 참고하면, 증압에서의 50/50 몰% HF/254eb 혼합물(200) 453.6 kg/hr(1000 lb/hr)가 제2 컬럼로부터의 증류액(320)과 조합되어, 15개의 이론적 단계를 포함하고 1825.0 kPa(264.7 psia(250 psig))의 상부 압력으로 작동되는 제1 증류 컬럼(220)으로의 전체 공급물(210)을 형성한다. 스트림(210)은 컬럼(220)의 상부로부터 제3 이론적 단계로 공급된다. 210의 조성이 1723.7 kPa(250 psig)에서 HF/254eb 공비혼합물의 HF가 풍부한 측에 놓여 있기 때문에, 제1 기저액 생성물이 220의 저부로부터 230을 통해 제거될 수 있는데, 230은 254eb에서 무시할 만한 조성으로 200 내의 본질적으로 모든 HF를 함유한다. 컬럼(220)으로부터의 증류액(240)은 1723.7 kPa(250 psig)에서의 HF/254eb 공비혼합물의 조성에 접근하는 조성을 갖는다. 제1 증류액은 열교환기(250)에 의해 냉각되고 밸브(260)를 가로질러 압력이 감소되어, 270을 형성하는데, 270은 제2 증류 컬럼(280)의 상부로부터 제3 이론적 단계로 공급된다. 컬럼(280)은 15개의 이론적 단계를 포함하고 135.8 kPa(19.7 psia(5 psig))의 상부 압력으로 작동된다. 이 압력에서, 270의 조성은 HF/254eb 공비혼합물의 254eb가 풍부한 측에 놓여 있어서 제2 기저액 생성물이 280으로부터 290을 통해 제거될 수 있는데, 290은 HF에서 무시할 만한 조성으로 200 내의 본질적으로 모든 254eb를 포함한다. 제2 증류액이 280으로부터 300을 통해 제거되는데, 이때 300의 조성은 34.5 kPa(5 psig)에서의 HF/254eb 공비혼합물의 조성에 접근한다. 300은 펌프(310)를 가로질러 압력이 증가되어 320을 형성하며, 320은 새로운 공급물(200)과 조합되어 공정을 완료시킨다. 다양한 스트림의 조성이 표 6에 나타나 있다.

[0086] [표 6]

성분 또는 변수	200 몰%	210 몰%	230 몰%	240 몰%	290 몰%	300 몰%
HF	0.5	47.7	100	41.4	1 ppmV	47.1
254eb	0.5	52.3	1 ppmV	58.6	100	52.9
T (°C)	25.0	8.6	124.6	89.0	7.6	2.1
P kPa(psia)	1962.9 (284.7)	1962.9 (284.7)	1825.7 (264.8)	1825.0 (264.7)	137.2 (19.9)	135.8 (19.7)

[0087]

[0088] 전반적인 설명 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 설명된 것에 더하여 하나 이상의 추가의 작용이 수행될 수 있음을 알아야 한다. 또한, 작용들이 나열된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다.

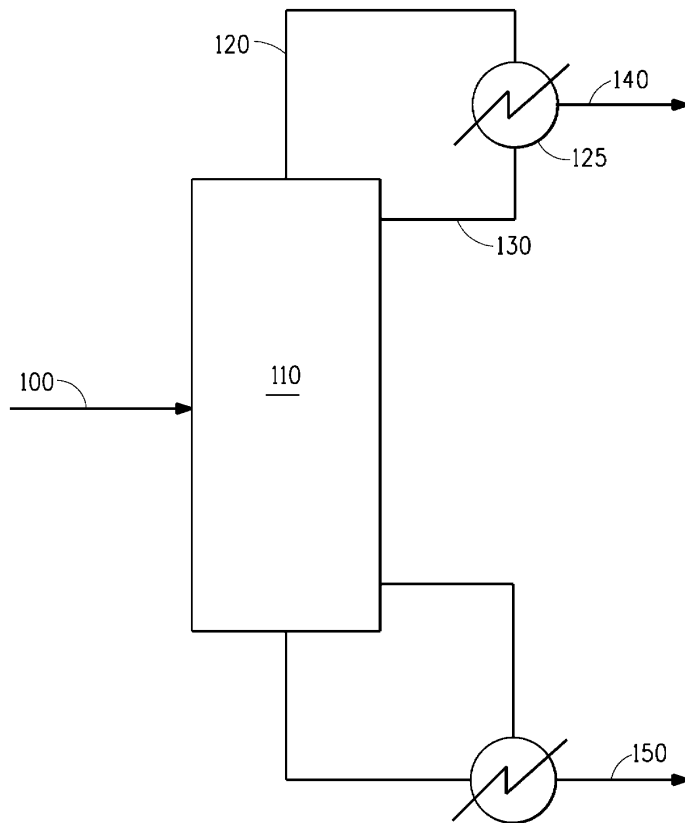
[0089] 상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시 형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 아래의 특허청구범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적이라기보다 예시적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.

[0090] 이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시 형태에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점, 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 특허청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안된다.

[0091] 소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 실시 형태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시예와 관련하여 기술된 다양한 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 또한, 범위로 언급된 값에 대한 참조는 그 범위 내의 각각의 그리고 모든 값을 포함한다.

도면

도면1



도면2

