



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월10일

(11) 등록번호 10-1619423

(24) 등록일자 2016년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/20 (2006.01) **C07C 19/08** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0073012
 (22) 출원일자 2009년08월07일
 심사청구일자 2014년07월31일
 (65) 공개번호 10-2010-0019397
 (43) 공개일자 2010년02월18일
 (30) 우선권주장
 12/512,955 2009년07월30일 미국(US)
 61/087,206 2008년08월08일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 W02007079431 A2*
 JP2002504528 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
 미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101
 (72) 발명자
머켈, 대니얼 씨.
 미국, 뉴욕 14224, 웨스트 세네카, 글렌머 드라이브 64
코트렐, 스테픈 에이.
 미국, 로스앤젤레스 70817, 베턴 루지, 하이 파인스 드라이브 10032
존슨, 로버트 씨.
 미국, 뉴욕 14086, 랭커스터, 메이플 애비뉴 15
 (74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판(HCFC-244bb)을 제조하는 개선된 방법**

(57) 요약

본 발명은 염화수소 및 액상 플루오르화 촉매 존재하에서 액상 반응으로, 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜(HCFO-1233xf)을 플루오르화수소와 반응시켜 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판(HCFC-244bb)을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 염화수소는 약 100 psig 이상의 압력에서 외부 공급원으로 부터 상기 반응에 첨가된다. 상기 HCFC-244bb는 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜-1(HFO-1234yf) 제조의 중간체이다.

명세서

청구범위

청구항 1

염화수소 및 액상 플루오르화 촉매 존재하에서 액상 반응으로 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 플루오르화 수소를 반응시키는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 염화수소는 100 psig 이상의 압력에서 외부 공급원으로 부터 상기 반응에 첨가되는, 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 반응시키는 단계는 액상 반응 용기에서 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 반응시키는 단계는 연속적으로 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 반응에 공급되는 플루오르화 수소 대 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜의 몰비는 최소 1:1 내지 50:1 범위임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 반응에 공급되는 염화 수소 대 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜의 몰비는 최소 0.1:1 내지 10:1 범위임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 액상 플루오르화 촉매는 $SbCl_5$, $SbCl_3$, SbF_5 , $SnCl_4$, $TaCl_5$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $MoCl_6$, $FeCl_3$, CrF_3 , Cr_2O_3 , $SbCl_5$ 의 플루오르화 종류, $SbCl_3$ 의 플루오르화 종류, $SnCl_4$ 의 플루오르화 종류, $TaCl_5$ 의 플루오르화 종류, $TiCl_4$ 의 플루오르화 종류, $NbCl_5$ 의 플루오르화 종류, $MoCl_6$ 의 플루오르화 종류, $FeCl_3$ 의 플루오르화 종류, Cr_2O_3 의 플루오르화 종류 및 이들의 조합을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 반응시키는 단계는 30℃ 내지 200℃의 온도에서 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 반응시키는 단계는 5 psia 내지 200 psia의 압력에서 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 염화 수소를 회수하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜은 1,1,2,3-테트라클로로프로펜을 플루오르화하는 단계를 포함하는 방법으로 제조됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 1,1,2,3-테트라클로로프로펜은 플루오르화 수소로 플루오르화되고 이에 의한 반응으로 플루오르화 수소, 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 및 염화수소를 포함하는 중간 스트림이 생성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 염화수소를 회수하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 회수된 HCl 스트림의 최소 일부는 상기 액상 반응기로 직접 공급됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

(i) 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판을 포함하는 조성물이 생성되도록 액상 플루오르화 촉매 존재하에서 액상 반응으로 그리고 염화수소를 동시-공급하여 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 플루오르화 수소와 연속적으로 반응시키는 단계; 및

(ii) 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜이 생성되기에 효과적인 조건하에서 상기 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판을 디하이드로할로젠화하는 단계를 포함하며,

상기 염화수소는 100 psig 이상의 압력에서 외부 공급원으로 부터 상기 반응에 첨가되는 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜의 제조방법.

청구항 15

제 14항에 있어서, 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판을 포함하는 상기 조성물은 플루오르화 수소 및 염화수소를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 14항에 있어서, 상기 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜은 1,1,2,3-테트라클로로프로펜을 플루오르화하는 단계를 포함하는 방법으로 제조됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 1,1,2,3-테트라클로로프로펜은 플루오르화 수소로 플루오르화되며, 이에 의한 반응으로 플루오르화 수소, 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 및 염화수소를 포함하는 중간 스트림이 생성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 염화수소를 회수하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 회수된 HCl 스트림의 최소 일부는 상기 액상 반응기로 직접 공급됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

a) 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜이 생성되도록 1,1,2,3-테트라클로로프로펜을 플루오르화하는 단계;

b) 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로펜을 포함하는 조성물이 생성되도록 액상 플루오르화 촉매 존재하에 액상 반응으로 그리고 염화수소를 동시-공급하여 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 플루오르화 수소와 반응시키는 단계; 및 그후,

c) 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜이 생성되기에 효과적인 조건하에서 상기 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로펜을 디하이드로할로젠화하는 단계를 포함하며,

상기 염화수소는 100 psig 이상의 압력에서 외부 공급원으로 부터 상기 반응에 첨가되는 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜의 제조방법.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 특허출원은 본 명세서에 참고문헌으로 포함된, 2008.8.8일자로 출원된 미국 가특허출원 번호 61/087,206에 대한 우선권을 주장하는 것이다.

[0002] 본 발명은 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로펜(HCFC-244bb)의 개선된 제조방법에 관한 것이며, 특히, 염화수소 및 액상 플루오르화 촉매 존재하에서 액상 반응용기에서 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜(HCFO-1233xf)와 플루오르화 수소의 반응에 의한 HCFC-244bb의 개선된 제조방법에 관한 것이다. HCFC-244bb는 지구온난화 지수(global warming potential)가 낮은 냉매인 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜(HFO-1234yf)의 제조에 중간체로 사용된다.

배경 기술

[0003] 플루오르카본 기초 유체(fluids)는 냉매, 에어로졸 추진제, 발포제(blowing agents), 열전달 매디아(heat transfer media) 및 기상 유전체(gaseous dielectrics)를 포함하는 다양한 산업부분에 광범위하게 사용되는 것으로 알려져 있다. 이들 유체와 관련된 비교적 높은 지구온난화지수를 포함하는 이들 유체중 일부 사용과 관련된 의심되는 환경문제로 인하여, 가능한 낮은 온실 효과 가능성 및 제로 오존 고갈 잠재성인 유체를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기한 바와 같은 적용에 대하여 친환경적인 물질의 개발이 현저한 관심의 대상이 되고 있다. 제로 오존고갈 잠재성 및 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 테트라플루오르프로펜이 상기한 요구사항을 잠재적으로 만족시킬 수 있는 것으로 확인되었다. 그러나, 상기 화합물질 종류의 독성, 끓는점 및 다른 물리적 특성은 이성질체에 따라 크게 달라진다. 유용한 특성을 갖는 일종의 테트라플루오르프로펜은 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜(HFO-1234yf)이다. HFO-1234yf는 효과적인 냉매, 열전달 매체, 추진제, 발포제(foaming agent), 발포제(blowing agent), 기상 유전체, 살균제 캐리어, 중합 매체(medium), 입상상 물질 제거 유체(particulate removal fluid), 캐리어 유체, 버핑 연마제(buffing abrasive agent), 디스플레이스먼트 건조제(displacement drying agent) 및 전력 사이클 작동 유체(power cycle working fluid)로 알려져 있다. 따라서, 테트라플루오르프로펜 및 특히, 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜에 대한 새로운 제조방법이 요구된다.

[0004] 미국 특허 2,931,840에서, 메틸 클로라이드는 800℃에서 CF_2HCl 와 함께 열분해되어 약 15%의 $CF_3CF=CH_2$ 를 함유

하는 생성물 스트림을 얻는다. 미국 특허 4,900,874에서 HFO-1234yf는 또한 부틸 에테르중에서 KOH를 사용하여 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 를 디하이드로플루오르화(Chem. Abstr. 1961:349f)하고 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 를 수소와 반응시켜 제조한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 연속적이며, 쉽게 이용가능한 원료를 사용하는 HFO-1234yf의 제조방법이 이롭다. 종래 기술에 의한 방법은 하나 이상의 이러한 바람직한 특징을 만족하지 못하며, 보다 이로운 루트, 특히, 대규모의 제조에 바람직한 보다 이로운 루트(route)가 요구된다.

[0006] HFO-1234yf에 대한 근래의 제조방법중 한 단계는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판(HCFC-244bb)를 형성하기 위해 플루오르화 수소를 이용한 HCFO-1233xf의 플루오르화를 필요로 한다. HCFC-244bb를 제조하기 위한 HCFO-1233xf의 액상 플루오르화에서, 반응은 엄밀하게는 HF가 이중 결합에 첨가되는, 하이드로플루오르화 반응이므로 HCl이 형성되지 않는다. HCl 부산물이 형성되지 않는 것은 CFCs(예를들어, CFC-12), HCFCs(예를들어, HCFC-22, HCFC-142b) 및 HFCs(예를들어, HFC-143a, HFC-245fa)를 생성하는 다른 잘-알려져 있는 액상 플루오르화 반응에 비하여 특이한 사항이다. 이는 상기 반응이 전체적으로 혹은 부분적으로 할로젠 교환을 포함하기 때문이다. 즉, 분자에서 F^- 가 Cl^- 를 대체한다. HCl의 형성에 의해 쉽게 달성되는 비교적 높은 압력에서 액상 플루오르화 반응을 행하는 것이 이롭다. 원하는 반응 조건에서, 응축할 수 없으므로, HCl 형성은 또한, 반응기에서 혼합을 증가시키며, 이는 촉매 스트리퍼의 오버헤드에서 쉽게 배출되며 플루오르화된 생성물의 배출을 돕는다. HCFC-244bb로의 HCFO-1233xf의 반응에서 HCl이 생성되지 않으므로, 반응기내에서의 혼합이 감소되며, 이는 전환을 감소시키며 부산물의 형성을 촉진한다. 더욱이, 고압을 형성하거나 형성되는 HCFC-244bb의 배출을 돕는 HCl이 없으므로, 상기 반응기는 조절하기 더욱 어렵다.

[0007] 본 발명에서, HCl은 HF 및 HCFO-1233xf와 함께 반응기에 동시-공급(co-feed)된다. 상기 반응기 및 촉매 스트리퍼는 상기한 바와 같이, CFCs, HCFC's 및 HFCs를 생성하는 전형적인 액상 플루오르화 반응과 같이 운전된다. 이는 많은 잇점을 갖는다. 이는 반응이 비교적 높은 압력에서 달성 및 진행되도록 하며, 이는 반응기에서의 혼합을 증가시키며, 이는 생성물인 HCFC-244bb를 수반하여 촉매 스트리퍼의 오버헤드에서 상기 반응기를 떠난다. 상기 HCl 동시-공급물은 필수적으로 불활성이며, 플루오르화 반응에 참여하지 않으며, 원하지 않는 부산물을 거의 형성하지 않거나 혹은 형성하지 않는다. HCl의 어떠한 공급원이 상기 반응에 사용될 수 있다. 바람직하게는, HFO-1234yf를 제조하는 다단계 공정의 선행단계로 부터 원-위치(in-situ)에서 생성된 HCl이 공급원으로 사용된다. 이러한 단계의 예는 HCFO-1233xf 중간체 및 HCl을 형성하기 위해, 임의로 그러나 바람직하게는 플루오르화 촉매 존재하에서, HF를 사용한 1,1,2,3-테트라클로로프로펜 혹은 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판의 플루오르화를 포함한다. 그 후, 상기 단계에서 생성된 모든 혹은 단지 일부의 HCl은 HCFC-244bb를 생성하는 상기 액상 플루오르화 반응기내에 동시-공급된다.

과제 해결수단

[0008] 본 발명은 염화수소 및 액상 플루오르화 촉매 존재하에서 액상 반응용기에서 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜과 플루오르화수소를 반응시키는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 염화수소는 약 100 psig 이상의 압력에서 외부 공급원으로 부터 상기 반응에 첨가되는, 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판의 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명은 또한, (i) 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판을 포함하는 조성물을 제조하기 위해 액상 플루오르화 촉매 존재하에 액상 반응으로 염화 수소를 동시-공급하여 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜과 플루오르화 수소를 연속적으로 반응시키는 단계; 및 그 다음에

[0010] (ii) 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜이 생성되기에 효과적인 조건하에서 상기 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르

프로판올 디하이드로할로젠화하는 단계를 포함하며,

- [0011] 여기서 상기 염화수소는 약 100 psig 이상의 압력에서 외부 공급원으로 부터 상기 반응에 첨가되는, 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜의 제조방법이 제공된다.
- [0012] 본 발명은 또한,
- [0013] a) 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜이 생성되도록 1,1,2,3-테트라클로로프로펜을 플루오르화하는 단계;
- [0014] b) 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판올 포함하는 조성물이 생성되도록 액상 플루오르화 촉매 존재하에서, 액상 반응으로 그리고 염화수소를 동시-공급하여, 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜을 플루오르화 수소와 반응시키는 단계; 및 그 후에,
- [0015] c) 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜이 생성되기에 효과적인 조건하에서 상기 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판올 디하이드로할로젠화하는 단계를 포함하며,
- [0016] 여기서 상기 염화수소는 약 100 psig 이상의 압력에서 외부 공급원으로 부터 상기 반응에 첨가되는, 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜의 제조방법을 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0017] 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판(HCFC-244bb)를 제조하는 방법중 제 1 단계는 염화수소 및 액상 플루오르화 촉매 존재하에 액상 반응 용기에서, 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜(HCFO-1233xf)를 플루오르화 수소와 반응시키는 단계를 필요로하며, 이에 따라 HCFC-244bb가 생성된다. 바람직하게 상기 반응은 연속적으로 행하여진다.
- [0018] HCFO-1233xf는 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜(HFO-1234yf)의 제조시 중간체이며, 이는 참고문헌으로 본 명세서에 포함되어 있는 미국 출원 20070007488 및 20070197842에 기술되어 있는 바와 같이 이 기술분야에 잘 알려져 있다. HCFO-1233xf의 제조방법에서, 전구체 반응물은 플루오르화 수소로 플루오르화된다. 예를들어, 이는 HCFO-1233xf를 얻기위해 HF를 이용하여 $CCl_2=CClCH_2Cl$ 를 기상 혹은 액상 촉매 플루오르화로 행할 수 있다. 이러한 전구체의 반응 생성물은 HCFO-1233xf, 미반응 HF, HCl 및 다른 부산물을 포함하며, 그 후, 이들은 구성성분 부분으로의 분리에 이용될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 실시에서, 후술하는 바와 같이, 액상 촉매는 플루오르화 반응기를 가열하기 전에 플루오르화 반응기에 장입된다. 플루오르화 반응에 적합한 어떠한 반응기가 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직하게, 상기 반응기는 하스텔로이-C (Hastelloy-C), 인코넬(Inconel), 모넬(Monel) 및 플루오르폴리머-라인드(fluoropolymer-lined) 용기와 같은 HF의 부식 작용에 대한 저항성을 갖는 물질로 제조된다. 이러한 액상 플루오르화 반응기는 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 그 후, 상기 HF, HCl 및 상기 HCFO-1233xf는 반응기가 원하는 온도에 도달한 다음에 반응기에 공급된다. 바람직한 구현에서, 상기 반응은 약 30℃ 내지 약 200℃, 보다 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 150℃ 그리고 보다 더 바람직하게는 약 75℃ 내지 약 125℃에서 행하여진다. 반응압력은 온도, 사용된 염화수소 및 플루오르화 수소의 양 및 HCFO-1233xf의 전환(conversion)에 따라 달라진다. 편리한 작동압력(operating pressure)은 약 5 psia 내지 약 200 psia, 바람직하게는 약 30 psia 내지 약 175 psia, 보다 바람직하게는 약 60 psia 내지 약 150 psia 범위이다.
- [0020] 바람직한 구현에서, 상기 촉매는 HCFO-1233xf의 몰 퍼센트를 기준으로 약 2% 내지 약 80% 그리고 바람직하게는 약 5% 내지 약 50% 그리고 가장 바람직하게는 약 10% 내지 약 20%의 양으로 존재한다. 최소 98%의 순도를 갖는 플루오르화 촉매가 바람직한 것이다.
- [0021] 반응 화학양론에 기초하여, HCFO-1233xf에 대한 HF의 필요한 몰비(HF 대 HCFO-1233xf의 필요한 몰비)는 적어

도 출발 유기 물질에서의 이중결합의 수와 같으며, 바람직하게는 과량으로 존재한다. 바람직한 구현에서, HF 대 HCFO-1233xf의 물비는 최소한 약 1:1 내지 약 50:1, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 30:1, 그리고 가장 바람직하게는 약 2:1 내지 약 5:1 범위이다. HF중의 어떠한 물은 상기 촉매와 반응하여 촉매를 비활성화시킨다. 따라서, 실질적으로 무수 HF가 바람직하다. "실질적으로 무수(substantially anhydrous)"는 HF가 약 0.05중량% 미만의 물을 함유하며, 바람직하게는 약 0.02중량% 미만의 물을 함유함을 의미한다. 그러나, 이 기술분야의 기술자는 상기 촉매중에 물의 존재는 사용되는 촉매의 양을 증가시키므로써 보상될 수 있음을 이해할 것이다. 상기 반응에 사용하기에 적합한 HF는 Honeywell International Inc.(Morristown, N.J.)에서 구입할 수 있다.

[0022]

상기 액상 플루오르화 반응은 상기 반응기에서의 압력을, 염화수소가 첨가되지 않은 유사한 액상 반응에 의하여 달성되는 압력 보다 높게 상승시키도록 하기에 충분한 양의 염화수소로 행하여진다. 바람직한 구현에서, HCl 대 HCFO-1233xf의 물비는 약 0.1:1 내지 약 10:1, 보다 바람직하게는 약 1:1 내지 약 5:1이며, 가장 바람직하게는 약 1:1 내지 약 3:1 범위이다. 상기 염화수소는 약 100 psig 이상; 바람직하게는 약 100 psig 내지 약 500 psig 그리고 보다 바람직하게는 약 120 psig 내지 약 300 psig의 압력에서 외부 공급원으로 부터 상기 반응에 첨가된다.

[0023]

어떠한 액상 플루오르화 촉매가 본 발명에 사용될 수 있다. 비-제한적인 리스트(list)는 루이스산, 전이금속 할라이드, 전이금속 옥사이드, IVb족 금속 할라이드, V족 금속 할라이드 혹은 이들의 조합을 포함한다. 액상 플루오르화 촉매의 비제한적인 예는 안티모니 할라이드, 주석 할라이드, 탄탈 할라이드, 티타늄 할라이드, 니오브 할라이드 및 몰리브데늄 할라이드, 철 할라이드, 플루오르화 크롬 할라이드, 플루오르화 크롬 옥사이드 혹은 이들의 조합이다. 액상 플루오르화 촉매의 특정한 비-제한적인 예는 SbCl₅, SbCl₃, SbF₅, SnCl₄, TaCl₅, TiCl₄, NbCl₅, MoCl₆, FeCl₃, CrF₃, Cr₂O₃, SbCl₅의 플루오르화 종류, SbCl₃의 플루오르화 종류, SnCl₄의 플루오르화 종류, TaCl₅의 플루오르화 종류, TiCl₄의 플루오르화 종류, NbCl₅의 플루오르화 종류, MoCl₆의 플루오르화 종류, FeCl₃의 플루오르화 종류, Cr₂O₃의 플루오르화 종류 및 이들의 조합이다. 액상 플루오르화 촉매는 SbCl₅, SbCl₃, SbF₅, SnCl₄, TaCl₅, TiCl₄, NbCl₅, MoCl₆, FeCl₃, CrF₃, Cr₂O₃, SbCl₅의 플루오르화 종류, SbCl₃의 플루오르화 종류, SnCl₄의 플루오르화 종류, TaCl₅의 플루오르화 종류, TiCl₄의 플루오르화 종류, NbCl₅의 플루오르화 종류, MoCl₆의 플루오르화 종류, FeCl₃의 플루오르화 종류, Cr₂O₃의 플루오르화 종류 및 이들의 조합을 포함한다.

[0024]

이들 촉매는 이들이 비활성화되면, 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 수단에 의해 쉽게 재생될 수 있다. 상기 촉매를 재생하는 한 가지의 적합한 방법은 상기 촉매를 통해 염소 스트림을 흘리는 것을 포함한다. 예를들어, 1시간당 약 0.002 내지 약 0.2 lb의 염소(chlorine)가 액상 플루오르화 촉매 1 파운드에 대하여 상기 액상 반응에 첨가될 수 있다. 이는 예를들어, 약 65℃ 내지 약 100℃의 온도에서 약 1 시간 내지 약 2시간동안 혹은 연속적으로 행하여질 수 있다.

[0025]

결과물인 HCFC-244bb 뿐만 아니라 HF 및 HCl이 중화(neutralization) 및 증류(distillation)와 같은 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 분리 혹은 정제방법으로 상기 반응 혼합물로 부터 회수될 수 있다. HCFC-244bb는 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜 HFO-1234yf의 제조시 중간체로 사용되는 HCFC-244bb 제조단계로 부터의 모든 유출물(effluent)과 함께, 순수한 형태, 혹은 임의로 부분적으로 순수한 형태 혹은 불순한 형태로 사용될 수 있다. 본 발명에 의한 방법은 배치 모드 혹은 연속 모드로 행하여질 수 있다. 연속 공정에서, 상기 HCFO-1233xf, HCl 및 HF는 상기 반응기가 원하는 온도에 도달한 후에, 바람직하게는 상기 반응기에 연속적으로 공급된다. 상기 플루오르화 반응의 온도 및 압력은 상기 작동의 배치 혹은 연속 모드 모두에서 본질적으로 동일하게 유지된다. 체류 시간 혹은 접촉시간은 약 1초 내지 약 2시간, 바람직하게는 약 5초 내지 약 1시간 그리고 가장 바람직하게는 약 10초 내지 약 30분일 수 있다. 충분한 양의 촉매가 상기한 체류 시간동안 플루오르화되도록 반드시 존재하여야 한다. 연속 모드 작동에서, HF, HCFC-244bb 및 염화 수소는 상기 반응기로 부터 연속적으로 제거된다.

[0026] 바람직한 구현에서, 본 발명은 다단계 공정이며, 여기서, 플루오르화 수소, 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 및 염화 수소를 포함하는 스트림을 생성하기 위해 플루오르화 수소를 사용하여 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(HCC-1230 xa) 혹은 1,1,1,2,3-테트라클로로프로판(HCC-240db)를 기상 플루오르화하여 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜(HCFO-1233xf)를 생성하는 선행공정 단계 이후에 HCFC-244bb를 생성하기 위한 상기한 방법이 행하여진다. 바람직하게, 모든 그리고 보다 바람직하게, 최소 일부의 상기 스트림은 HCFC-244bb를 제조하기 위해 액상 반응에 직접 공급된다.

[0027] 상기 반응은 기상 혹은 액상 플루오르화 반응에 적합한 어떠한 반응기에서 행하여질 수 있다. 바람직하게, 상기 반응기는 하스텔로이, 인코넬, 모넬 및 플루오르폴리머로 안을댄(lined) 용기와 같은 플루오르화 수소의 부식 작용에 대한 저항성을 갖는 물질로 제조된다. 기상 공정의 경우에, 상기 반응기는 기상 플루오르화 촉매로 채워진다. 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 플루오르화 촉매가 상기 방법에 사용될 수 있다. 적합한 촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 크롬, 알루미늄, 코발트, 망간, 니켈 및 철 옥사이드, 히드록사이드, 할라이드, 옥시할라이드, 이들의 무기염 및 이들의 혼합물을 포함한다. 비제한적인 본 발명에 적합한 촉매의 조합은 Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{탄소}$, $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ 및 이들의 혼합물을 포함한다. 크롬 옥사이드/알루미늄 옥사이드 촉매는 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 미국 특허 제 5,155,082에 기술되어 있다. 결정질 크롬 옥사이드 혹은 무정형 크롬 옥사이드와 같은 크롬(III) 옥사이드가 바람직하며, 무정형 크롬 옥사이드가 가장 바람직하다. 크롬 옥사이드(Cr_2O_3)는 상업적으로 이용가능한 물질이며, 다양한 입자크기로 구입할 수 있다. 순도가 최소 98%인 플루오르화 촉매가 바람직하다. 상기 플루오르화 촉매는 과량으로 존재하지만, 적어도 상기 반응을 추진하기에 충분한 양으로 존재한다.

[0028] 상기 반응기는 플루오르화 반응 온도로 예비가열되며, 이 동안, 무정형 HF는 상기 반응기에 공급된다. 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(HCC-1230xa) 혹은 1,1,1,2,3-테트라클로로프로판(HCC-240db) 및 HF는 어떠한 편리한 온도 및 압력에서 상기 반응기에 공급될 수 있다. 바람직한 구현에서, HCC-1230xa 혹은 HCC-240db 및 HF중 하나 혹은 모두는 상기 반응기에 도입되기 전에 약 30℃ 내지 약 300℃의 온도로 예비-증기화 혹은 예비가열된다. 다른 구현에서, 상기 HCC-1230xa 혹은 HCC-240db 및 HF는 상기 반응기에서 증기화된다. 그 후, 상기 HF 및 HCC-1230xa 혹은 HCC-240db 공급물은 원하는 물 비율로 조절된다. 상기 HF 대 HCC-1230xa 혹은 HCC-240db의 물 비율은 약 3:1 내지 약 100:1, 보다 바람직하게는 약 4:1 내지 약 50:1 그리고 가장 바람직하게는 약 5:1 내지 약 20:1 범위가 바람직하다.

[0029] 상기 기상 플루오르화 반응은 약 80℃ 내지 약 400℃; 보다 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 350℃ 그리고 가장 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 300℃의 바람직한 온도 범위에서 행하여진다. 반응기 압력은 결정적이지 않으며, 고대기압(superatmospheric), 대기압 혹은 진공일 수 있다. 상기 진공압력은 약 5torr(0.0966 psig) 내지 약 760 torr(14.69psig)일 수 있다. 기상 플루오르화 반응 도중에, HCC-1230xa 혹은 HCC-240db 및 HF는 플루오르화 촉매 존재하에서 기상으로 반응된다. 상기 반응물 증기는 약 1 초 내지 120 초 동안 혹은 보다 바람직하게는 약 1 초 내지 20초 동안 플루오르화 촉매와 접촉된다. 본 발명에서 "접촉시간"은 촉매 베드가 100% 공극(void)이라는 가정하에, 기상 반응물이 촉매 베드를 통과하는데 필요한 시간이다.

[0030] 바람직한 구현에서, 상기 공정 플로우는 촉매 베드를 통해 아래쪽 방향이다. 각각의 사용전에, 상기 촉매는 바람직하게 건조되고, 예비-처리되고 활성화된다. 장기간 사용후에, 반응기에 놓여진 상태에서 상기 촉매를 주기적으로 재생하는 것이 또한 이로울 수 있다. 예비-처리는 질소 혹은 다른 비활성 가스의 스트림에서, 상기 촉매를 약 250℃ 내지 약 430℃로 가열하여 행할 수 있다. 그 후, 상기 촉매는 높은 촉매 활성을 얻기 위해, 상기 촉매를 과량의 질소가스로 희석된 HF 스트림으로 처리하여 활성화될 수 있다. 촉매의 재생은 O_2 혹은 염소와 같은 산화제를 사용하는 것과 같은 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 수단으로 행하여질 수 있다. 예를들어, 약 100℃ 내지 약 400℃, 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 375℃에서, 반응기의 크기에 따라 약 8시간 내지 약 3일동안 상기 촉매에 공기 혹은 질소로 희석된 공기를 통과시킨다.

[0031] 일 구현에서, 상기 HCFO-1233xf는 HCl, HF 및 HCFO-1233xf를 포함하는 미반응 출발물질, 부산물로 이루어지는 플루오르화 반응 생성물 혼합물로 부터 증류와 같은 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 수단으로 회수될 수 있다. 예를들어, 상기 증류는 300 psig 미만, 바람직하게는 약 200psig 미만 그리고 가장 바람직하게는 150psig 미만의 압력에서 표준 증류 컬럼에서 바람직하게 행하여질 수 있다. 증류 컬럼의 압력은 본질적으로 증류 작업 온도(distillation operating temperature)를 결정한다. HCl은 증류컬럼을 약 -40℃ 내지 약 25℃, 바람직하게는 약 -40℃ 내지 약 -20℃에서 작동시켜서 회수할 수 있다. HCFO-1233xf는 약 -10℃ 내지 약 60℃에서 증류 컬럼을 작동시켜서 회수할 수 있다. 단일 혹은 다중(multiple) 증류 컬럼이 사용될 수 있다. 상기 증류물(distillate) 부분은 실질적으로 반응에서 생성된 HCl 및 HCFO-1233xf 모두를 실질적으로 포함하며, 상기 하부(bottoms portion)는 HF 및 다른 불순물을 포함한다.

[0032] 그러나, 보다 바람직한 구현에서, HCFO-1233xf, HCl 및 HF를 포함하는 상기 단계로 부터의 생성물 스트림은 기상 플루오르화 반응으로 부터 상기한 액상 반응기로 직접 공급되며, 상기 액상 반응은 HCFO-1233xf를 HCFC-244bb로 전환시킨다.

[0033] 다른 구현에서, 그 후, 생성된 HCFC-244bb는 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜(HFO-1234yf)를 생성하기에 효과적인 조건하에서 디하이드로할로젠화된다. 바람직하게, 상기 디하이드로할로젠화 단계는 기상 혹은 증기상 촉매 반응을 포함한다.

[0034] 상기 HCFC-244bb의 촉매 전환은 HCFC-244bb를 디하이드로클로르화하여 2,3,3,3-테트라플루오르프로펜(HFO-1234y)를 생성하기에 효과적인 조건하에서 행하여진다. 바람직하게, HCFC-244bb의 디하이드로클로르화는 증기상으로 행하여지며, 보다 바람직하게는 증기상으로 고정-베드 반응기(fixed-bed reactor)에서 행하여진다. 상기 디하이드로클로르화 반응은 어떠한 적합한 반응용기 혹은 반응기에서 행하여질 수 있으나, 상기 반응기는 바람직하게는 니켈 및 하스텔로이(Hastelloy), 인코넬(Inconel), 인콜로이(Incoloy) 및 모넬(Monel)을 포함하는 니켈 합금 또는 플루오르폴리머로 안을댄 용기와 같은 염화수소의 부식 작용에 대한 저항성을 갖는 물질(이러한 물질이 디하이드로할로젠화 조건하에서 형성될 수 있을 정도로)로 바람직하게 제조되며, 디하이드로할로젠화 촉매가 충전된 단일 튜브 혹은 다중 튜브(multiple tubes)를 사용할 수 있다.

[0035] HCFC-244bb의 HFO-1234yf로의 디하이드로클로르화 촉매

[0036] 상기 촉매는 벌크 혹은 담지된(supported) 형태의 금속 할라이드, 할로젠화된 금속 옥사이드, 중성 (혹은 제로(0) 산화 상태) 금속 혹은 금속 합금 혹은 활성탄(activated carbon)일 수 있다. 금속 할라이드 혹은 금속 옥사이드가 사용되는 경우에, 바람직하게 1가, 2가 및 3가 금속 할라이드, 옥사이드 및 이들의 혼합물/조합 및 보다 바람직하게는 1가 및 2가 금속 할라이드 및 이들의 혼합물/조합이 사용된다. 금속 성분은 이로써 한정하는 것은 아니지만, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ 및 Cs^+ 를 포함한다. 할로젠 성분은 이로써 한정하는 것은 아니지만, F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 를 포함한다. 유용한 1가 혹은 2가 금속 할라이드의 예는 이로써 한정하는 것은 아니지만, LiF, NaF, KF, CsF, MgF_2 , CaF_2 , LiCl, NaCl, KCl 및 CsCl을 포함한다. 할로젠화 처리는 종래 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 것들을 포함할 수 있으며, 특히, 할로젠 공급원으로서 HF, F_2 , HCl, Cl_2 , HBr, Br_2 , HI 및 I_2 를 사용하는 것을 포함할 수 있다.

[0037] 중성, 즉, 제로(0) 원자가, 금속, 금속 합금 및 이들의 혼합물이 사용된다. 유용한 금속으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn 및 합금 혹은 혼합물로서 상기한 금속의 조합(combinations)을 포함한다. 상기 촉매는 담지되거나(support) 혹은 담지되지 않을 수 있다. 유용한 금속 합금의 예는 이로써 한정하는 것은 아니지만, SS 316, 모넬(Monel) 400, 인코넬(Inconel) 825, 인코넬(Inconel) 600 및 인코넬(Inconel) 625를 포함한다.

- [0038] 상기 HCFC-244bb는 상기 반응기에 순수한 형태로, 부분적으로 정제된 형태로 혹은 선행단계로 부터의 반응기 유출물의 일부로서 도입된다. 상기 HCFC-244bb는 질소, 아르곤등과 같은 비활성 가스 희석제와 함께 공급될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현에서, 상기 HCFC-244bb는 반응기에 도입되기 전에 예비-증기화 혹은 예비가열된다. 선택적으로, 상기 HCFC-244bb는 반응기내에서 증기화될 수 있다. 유용한 반응온도는 약 100℃ 내지 약 700℃의 범위일 수 있다. 바람직한 온도는 약 150℃ 내지 약 600℃ 범위일 수 있으며, 보다 바람직한 온도는 약 200℃ 내지 약 550℃ 범위일 수 있다. 상기 반응은 대기압, 고대기압(super-atmospheric pressure) 혹은 진공하에서 행하여질 수 있다. 상기 진공압력은 약 5torr(0.0966 psig) 내지 약 760 torr(14.69psig)일 수 있다. HCFC-244bb와 촉매의 접촉시간은 약 0.5 초 내지 약 120 초 범위일 수 있으나, 이보다 길거나 혹은 짧은 시간이 사용될 수 있다.
- [0039] 상기 기술한 바와 같은 디하이드로플루오르화 구현예에서 바람직하게, HCFC-244bb의 전환은 최소 약 10%, 보다 바람직하게는 최소 약 20%, 그리고 보다 더 바람직하게는 최소 약 30%이다. 바람직하게 이러한 구현에서, HFO-1234yf로의 선택성은 최소 약 70%, 보다 바람직하게는 최소 약 85%, 그리고 보다 더 바람직하게는 최소 약 95%이다.
- [0040] 바람직한 구현에서, 상기 공정 흐름은 상기 촉매 베드를 통해 아래쪽 방향 혹은 위쪽 방향이다. 또한, 촉매를 장기간 사용후에, 반응기에 놓여진 상태에서 상기 촉매를 주기적으로 재생하는 것이 또한 이로울 수 있다. 촉매의 재생은 O₂ 혹은 염소와 같은 산화제를 사용하는 것과 같은 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 수단에 의해 달성될 수 있다. 예를들어, 약 100℃ 내지 약 400℃, 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 375℃에서, 반응기의 크기에 따라 약 0.5시간 내지 약 3일동안 상기 촉매에 공기 혹은 질소로 희석된 공기를 통과시켜서 행할 수 있다.
- [0041] 일반적으로, 다-단계 반응기 배열에 존재할 수 있는 어떠한 중간 유출물(effluents)를 포함하는 디하이드로할로젠화 반응 단계로 부터의 유출물이 원하는 분리 정도 및/또는 다른 공정이 달성되도록 공정처리될 수 있다. 예를들어, 반응기 유출물이 HFO-1234yf를 포함하는 구현에서, 유출물은 일반적으로 또한 HCl 및 미반응 HCFC-244bb를 포함할 것이다. 반응 생성물의 이들 구성성분중 일부 혹은 실질적으로 전부는 중화 및 증류와 같은 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 분리 혹은 정제 방법으로 상기 반응 혼합물로 부터 회수될 수 있다. 미반응 HCFC-244bb는 원하는 CF₃CF=CH₂(HFO-1234yf)의 전반적인 수율을 증대시키기 위해 전체적으로 혹은 부분적으로 재순환될 수 있는 것으로 의도된다. 임의로 그러나 바람직하게, 그 후, 염화수소는 상기 디하이드로클로르화 반응 결과로 부터 회수된다. 염화 수소의 회수는 염화수소가 증류물로 제거되는 통상의 증류로 행하여진다.
- [0042] 선택적으로, HCl은 물 또는 가소성 스크리버(casutic scrubbers)를 사용하여 회수 또는 제거될 수 있다. 물 추출장치(extractor)가 사용되는 경우에, HCl은 수용액으로서 제거된다. 가소성이 사용되는 경우에, HCl은 수용액중의 염소 염으로 시스템으로 부터 제거된다.
- [0043] 본 발명의 다른 구현에서, HCFC-244bb의 디하이드로할로젠화는 또한, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 이를 KOH, NaOH, Ca(OH)₂ 및 CaO를 포함하는 강한 가소성 용액과 상승된 온도에서 반응시킴으로써 행하여질 수 있다. 이 경우에, 가소성 용액의 농도는 약 2wt% 내지 약 100wt%, 보다 바람직하게는 약 5wt% 내지 약 90wt%, 그리고 가장 바람직하게는 약 10wt% 내지 약 80wt%이다. 상기 가소성 대 HCFC-244bb의 몰비는 바람직하게는 약 1:1 내지 약 2:1, 보다 바람직하게는 약 1.1:1 내지 약 1.5:1 그리고 가장 바람직하게는 약 1.2:1 내지 약 1.4:1 범위이다. 상기 반응은 약 20℃ 내지 약 100℃, 보다 바람직하게는 약 30℃ 내지 약 90℃ 그리고 가장 바람직하게는 약 40℃ 내지 약 80℃의 온도에서 행하여질 수 있다. 상기한 바와 같이, 상기 반응은 대기압, 과대기압(super-atmospheric pressure) 혹은 진공하에서 행하여질 수 있다.상기 진공압력은 약 5torr(0.0966 psig) 내지 약 760 torr(14.69psig)일 수 있다. 또한, Aliquat 336과 같은 용매 혹은 상전이 촉매가 상기 가소 용액에 상기 유기 화합물이 용해되는 것을 돕기위해 임의로 사용될 수 있다. 상기 임의의 단계는 상기한 목적

에 사용되는 것으로 이 기술분야에 잘 알려져 있는 용매를 사용하여 행할 수 있다. 그 후에, HF0-1234yf는 추출 및 바람직하게는 증류와 같은 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 수단으로 미반응 출발물질 및 부산물을 포함하는 반응 생성물 혼합물로 부터 회수될 수 있다. HF0-1234yf 및 어떠한 부산물의 혼합물이 증류 컬럼을 통해 통과된다. 예를들어, 상기 증류는 대기압, 고대기압(super-atmospheric pressure) 혹은 진공에서 표준 증류 컬럼에서 바람직하게 행하여질 수 있다. 상기 압력은 약 300psig 미만, 바람직하게는 약 200psig 미만, 그리고 가장 바람직하게는 150psig 미만인 것이 바람직하다. 상기 증류 컬럼의 압력은 고유하게 증류 작동 온도(distillation operating temperature)를 결정한다. 본 단락에서 기술한 바와 같은 디하이드로플루오르화 구현에서 바람직하게, HCFC-244bb 전환은 최소 약 60%, 보다 바람직하게는 최소 약 75%, 그리고 보다 더 바람직하게는 최소 약 90%이다. 바람직하게 이러한 구현에서, HF0-1234yf로의 선택성은 최소 약 70%, 보다 바람직하게는 최소 약 85%, 그리고 보다 더 바람직하게는 최소 약 95%이다.

[0044] 이하 비-제한적인 실시예를 통해 본 발명에 대하여 설명한다.

[0045] 실시예 1

[0046] HCl을 연속적으로 공급하면서, 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜(HCFO-1233xf) + HF → 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오르프로판(HCFC-244bb)으로의 연속 기상 플루오르화를 설명한다. 상기 시험에서 플루오르화 촉매는 SbCl₅이다.

[0047] SbCl₅ 6500 그램이 촉매 스트리퍼(catalyst stripper), 2-인치 ID(inside diameter, 내부 직경) 충전 컬럼 및 콘덴서가 장착된 Teflon™-안을댄(lined) 액상 반응기(Teflon은 E.I. duPont de Nemours & Co.의 상표이다)에 포함되어 있으며, 콘덴서의 작용은 시스템이 연속 반응 모드로 작동되는 경우에, 동반되는 촉매(entrained catalyst), 일부의 미반응 HF 및 일부의 미반응 HCFO-1233xf를 반응기로 되돌려 보내는 역할을 한다. 상기 반응기는 2.75-인치 ID x 36 인치 L(길이)이며, 혼합기/교반기는 장착되지 않았다. 상기 반응기는 약 85℃ - 87℃로 가열된다. 그 후, 상기 촉매는 HF 1500 그램을 첨가한 후에 Cl₂ 1500그램을 첨가하여 활성화된다. 촉매의 플루오르화에 의해 발생하는 HCl은 반응시스템의 압력을 약 100psig로 상승시키며, 이는 조절된다. 연속 기상 HF 공급이 먼저 시작된다. 이는 1.1 lb/hr의 속도로 딥 튜브(dip tube)를 통해 액상 촉매내로 버블링(bubble)되며, HF 1.0 lbs가 첨가된 경우에, 기상 HCl 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜 공급이 시작된다. 이들은 또한, 상기 액상 촉매에 딥 튜브를 거쳐서 유입된다. HCl 및 HCFO-1233xf는 각각 0.56 lb/hr 및 1.0 lb/hr의 속도로 연속적으로 공급된다. HF 대 1233xf의 몰비는 7.1:1 이며, HCl 대 1233xf의 몰비는 2:1이다. 상기 반응 온도는 85℃-87℃로 유지되며, 상기 압력은 100 psig로 유지된다. 상기 HCl은 상기 조건에서 기상이며, 비활성(즉, 반응하지 않는다)이다. HCl이 상기 액체 반응 혼합물내로 버블링됨에 따라, 혼합이 현저하게 증가하며, 이는 높은 증기압이 상기 반응기 압력이 유지되도록 돕기 때문이다. HCl은 반응생성물, HCFC-244bb가 HCl과 함께 배출되도록 도와서 상기 촉매 스트리퍼의 상부를 통해 상기 반응시스템으로 부터 배출된다. 상기 시험은 50시간동안 연속적으로 행하여진다. 상기 실험에서 HCFO-1233xf의 평균 전환(conversion)은 > 99%이며, 244bb로의 선택(selectivity)은 98%에 도달한다.

[0048] 실시예 2

[0049] 주로 HCFC-244bb, 미반응 HF 및 HCl을 함유하는 실시예 1의 촉매 스트리퍼의 상부로 부터 배출되는 스트림이 통상의 증류 컬럼에 공급되며, 상기 통상의 증류컬럼에서 혼합, 압력유지 및 생성물 캐리어(product carrier)를 돕기위해 HCl이 회수되거나 및/또는 상기 액상 반응기로 재순환된다.

[0050] 실시예 3

[0051] 2000 갤론의 상업적 규모의 반응기에 안티모니 펜타클로라이드 촉매가 장입된다. HCFO-1233xf 및 HF가 상기 반응기에 연속적으로 공급된다. HF는 과량으로 공급된다. 염화 수소가 혼합 및 상기 생성물의 휘발을 돕기위해

부가적인 성분으로 첨가된다. HCFC-244bb, HF 및 염화수소가 상기 용기에서 배출되고 회수된다.

[0052] 실시예 4

[0053] 본 실시예는 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP) + 3HF → 2-클로로-3,3,3-트리플루오르프로펜(HCFO-1233xf) + 3HCl의 연속 기상 플루오르화 반응을 설명한다.

[0054] N₂, HF 및 유기 공급 시스템, 공급물 증발기(feed vaporizer), 수퍼히터(superheater), 4" ID Monel 반응기, 산 스크러버, 건조기 및 생성물 수집 시스템으로 이루어지는 연속 증기상 플루오르화 반응시스템이 상기 반응의 연구에 사용되었다. 상기 반응기에는 예비처리된 Cr₂O₃ 촉매 9415.2 그램(이는 촉매 약 6.5 리터에 해당함)이 장입되었다. 그 후, 상기 반응기는 항온 샌드 베스(constant temperature sand bath)에 설치된 다음에 촉매 전반에 N₂를 퍼지(purge) 하면서 약 235℃의 반응온도로 가열되었다. 상기 반응기는 약 3 psig 압력이었다. 상기 N₂ 흐름을 멈추었을때, HF 공급이 N₂와의 동시-공급으로 15분동안 상기 반응기에 도입(증발기 및 수퍼히터를 거쳐서)되었다. HF 유속은 1.4 lb/hr로 조절되었으며, 그 후에, 상기 반응기로 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)의 공급(증발기 및 수퍼히터를 거쳐서)이 시작되었다. HF 대 TCP의 몰비가 약 15 대 1이 되도록, TCP의 공급속도는 약 0.8 lb/hr로 일정하게 유지되었으며, HF 공급은 1.4 lb/hr로 일정하게 유지되었다. 일단 반응이 시작된 다음에, 상기 촉매 베드 온도를 250 - 260 ℃로 범위로 높였다. 250 - 260 ℃, 3psig 및 상기 공급 속도에서 상기 접촉시간은 약 16s로 계산되었다. 온-스트림 (on-stream)의 500시간동안 수집된 물질의 평균 조성은 HCFO-1233xf 약 97.2 GC 면적%, 244bb 1.6 GC 면적%, HFO-1234yf/HFC-245cb 0.6 GC 면적%, HCFC-1223xd 0.1 GC 면적%, 및 HCFO-1231xf 0.08 GC 면적%였다. 500시간후에, 촉매가 활성을 잃기 시작할 때에, HCFO-1233xf로의 선택성이 감소됨에 따라, 언더 플루오르화된 중간체(under fluorinated intermediate), 2,3-디클로로-3,3-디플루오르프로펜(HCFO-1232xf)가 나타나기 시작하였다. 온-스트림 650시간 후에, HCFO-1233xf로의 선택성이 약 83%로 감소되는 경우에, 촉매 활성의 손실로 인하여 반응이 정지되었다. 상기 실험 전반에서, TCP의 전환은 > 99%로 유지되었다.

[0055] 실시예 5

[0056] 실시예 4에 기술된 반응으로 부터의 반응기 유출물은 통상의 증류 컬럼으로 공급되며, 상기 통상의 증류 컬럼에서 HCl 증류물이 회수된다. 상기 증류 컬럼 하부(bottoms)는 미반응 HF 및 HCFO-1233xf를 주로 포함하며, 부가적으로 공정처리/정제되도록 전방으로 공급된다. 상기 HCl이 전부 혹은 부분적으로 회수되며 그 후, 상기 실시예 1에 기술된 바와 같이 상기 액상 반응 시스템으로 동시-공급되는 HCl 공급원으로 사용된다.

[0057] 본 발명은 바람직한 구현을 참고하여 특히 기술하고 설명하였으나, 이 기술분야의 기술자는 본 발명의 사상 및 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 개조를 용이하게 이해할 수 있을 것이다. 청구범위는 본 명세서중의 구현에 및 명세서에 기술되어 있는 사항 및 이에 대한 등가물을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.