



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월18일
(11) 등록번호 10-1386906
(24) 등록일자 2014년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/20 (2006.01) C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/278 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0085689
(22) 출원일자 2007년08월24일
심사청구일자 2012년08월23일
(65) 공개번호 10-2008-0018851
(43) 공개일자 2008년02월28일
(30) 우선권주장
11/775,318 2007년07월10일 미국(US)
60/839,873 2006년08월24일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US06124510 A*
US20050090698 A1*
EP2014637 A1
JP11140002 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101
(72) 발명자
왕 하이유
미국, 뉴욕 14068, 윌리엄스빌, 아파트 2, 팜데일
드라이브 187
통 쉬에 성
미국, 뉴욕, 게츠빌, 바사 드라이브 16
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 12 항

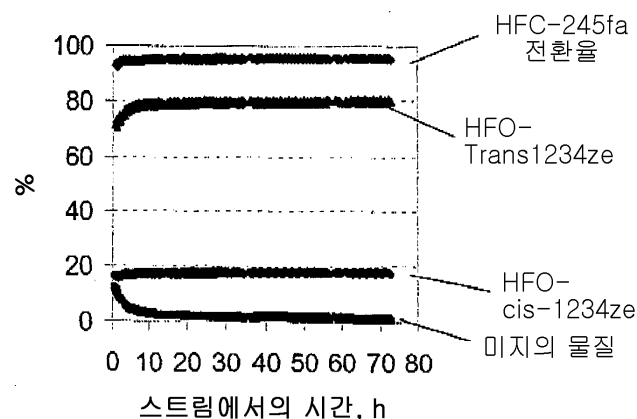
심사관 : 이선화

(54) 발명의 명칭 H F C -245 f a 로 부터 H F O 트랜스-1234 z e 를 제조하는방법

(57) 요약

본 발명은 HFO 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO 트랜스-1234ze)의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 먼저 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판올 디하이드로플루오로화하여 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 플루오로화 수소의 혼합물을 생성하는 HFO 트랜스-1234ze 제조방법에 관한 것이다. 그 후, 선택적으로 플루오로화 수소가 회수되고, 그 후, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜이 회수된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판을 디하이드로플루오로화하여 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 플루오로화 수소를 포함하는 결과물을 생성하는 단계;
- (b) 선택적으로 상기 (a) 단계의 결과물로부터 플루오로화 수소를 회수하는 단계;
- (c) 단계 (a) 또는 단계 (b)의 결과물을 증류하여 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 회수하는 단계;
- (d) 선택적으로 하나 이상의 플루오로화 수소, 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판을 포함하는 잔류물을 회수하는 단계;
- (e) 플루오로화에 의해 상기 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판으로 전환시키는 단계; 및
- (f) 그 결과물인 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판을 단계 (a)로 재순환시키는 단계를 포함하는 트랜스 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (b)가 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 잔류물은 회수됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 잔류물로부터 플루오로화 수소, 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판을 개별적으로 회수하는 후속단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (e)의 상기 플루오로화 반응은 액상반응임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 (e)의 상기 플루오로화 반응은 기상반응임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 디하이드로플루오로화는 기상반응으로 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 디하이드로플루오로화는 플루오로화된 금속 산화물, 플루오로화 금속 및 탄소 담지형 전이 금속 중 하나 이상을 포함하는 촉매를 사용하여 행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 디하이드로플루오로화는 벌크 형태의 플루오로화된 금속 산화물, 담지형 플루오로화 금속 산화물, 벌크 금속 플루오라이드 및 담지형 금속 플루오라이드 중 하나 이상을 포함하는 촉매를 사용하여 행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 디하이드로플루오로화는 플루오로화 Cr_2O_3 , AlF_3 , FeF_3 , 10% MgF_2 -90% AlF_3 , 활성탄상의 Fe, 활성탄상의 Ni, 및 활성탄상의 Co 중 하나 이상을 포함하는 촉매를 사용하여 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 디하이드로플루오로화는 약 100℃ 내지 약 600℃의 온도에서 증기상으로, 그리고 플루오로화 Cr_2O_3 , AlF_3 , FeF_3 , 10% MgF_2 -90% AlF_3 , 활성탄상의 Fe, 활성탄상의 Ni, 및 활성탄상의 Co중 하나 이상을 포함하는 촉매를 사용하여, 상기 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판과 상기 촉매의 접촉시간을 약 0.5초 내지 약 120초 범위로 하여 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조를 위한 연속적인 통합 제조방법인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2006년 8월 24일에 제출되고, 본 명세서에 참조로 편입된 미국 가출원번호 60/839,873의 이익을 향유한다.

배경 기술

[0002] 본 발명은 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO 트랜스-1234ze)의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 먼저 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판올 디하이드로플루오로화하여 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 플루오로화 수소의 혼합물을 생성함으로써 HFO 트랜스-1234ze를 제조하는 방법에 관한 것이다. 그런 다음, 선택적으로 플루오로화 수소를 회수(recovering)하고 그 다음에 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 회수한다.

[0003] 전통적으로, 트리클로로플루오로메탄 및 디클로로디플루오로메탄과 같은 클로로플루오로카본들(CFCs)은 냉매, 발포제 및 가스 살균을 위한 희석제로 사용되어 왔다. 최근, 특정 클로로플루오로카본들이 지구 오존층에 유해할 수 있음이 많은 관심을 받고 있다. 그 결과 전세계적으로 염소 치환체를 더 적게 포함하거나, 포함하지 않는 할로카본을 사용하기 위해 노력하고 있다. 따라서, 하이드로플루오로카본 생성물 또는 오직 탄소, 수소 그리고 플루오로만 포함하는 화합물들이 용매, 발포제, 냉매, 세척제, 에어로졸 추진제, 열 교환 매체, 유전체, 소화 조성물(fire extinguishing composition) 및 파워 사이클 작동 유체(power cycle working fluid)로 사용될 수 있는 환경적으로 바람직한 생성물들을 제공하는데 대한 증가하는 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 관점에서, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(트랜스-1234ze)는 오존 파괴 지수(ODP)가 0이고, 낮은 지구 온난화 지수(GWP)를 갖는 냉매, 발포제, 에어로졸 추진제, 용매 등으로 사용될 수 있고, 또한 플루오로화된 단량체로서 사용될 수 있는 잠재력을 가진 화합물이다.

[0004] HFO-1234ze(즉, 하이드로플루오로올레핀-1234ze)를 제조하는 기술은 알려져 있다. 예를 들면, 미국 특허 5,710,352에는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(HCC-240fa)을 플루오로화하여 HCFC-1233zd 및 소량의 HFO-1234ze를 제조하는 것이 개시되어 있다. 미국 특허 5,895,825에는 HCFC-1233zd를 플루오로화하여 HFC-1234ze를 제조하는 것이 개시되어 있다. 미국 특허 6,472,573에도 역시 HCFC-1233zd를 플루오로화하여 HFC-1234ze를 제조하는 것이 개시되어 있다. 미국 특허 6,124,510에는 산소 함유 가스의 존재하에, 강한 염기 또는 크롬-기초 촉매를 사용하여 HFC-245fa의 디하이드로플루오로화에 의해 HFO-1234ze의 시스 및 트랜스 이성질체를 형성하는 것이 개시되어 있다. 유럽 특허 EP 0939071에는 HCFC-1233zd 및 HFO-1234ze의 공비 혼합물인 중간 반응 생성물을 통한 HCC-240fa의 플루오로화에 의해 HFC-245fa를 형성하는 것이 기재되어 있다.

[0005] 이러한 공지의 방법들은 그들의 생성물 수율과 관련하여 경제적이지 못한 것으로 여겨지고 있다. 또한, 이러한 공지의 방법들에서는 트랜스 이성질체와 함께 상당량의 시스-1234ze가 발생한다는 것이 주지되어 왔다. 따라서, 생성 혼합물로부터 트랜스-1234ze를 분리할 수 있고, 시스-1234ze를 재활용할 수 있는 수단이 요구된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 따라서, 본 발명은 종래 기술 방법에 비해 고순도의 트랜스-1234ze를 고 수율로 얻을 수 있고, 알려진 방법들과 달리 시스-1234ze를 재활용(recycle)할 수 있는 통합된 방법(integrated process)을 제공한다. 특히, 산소-함유 가스 없이 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판을 디하이드로플루오로화하여 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 플루오로화 수소의 혼합물을 제조함으로써 트랜스-1234ze를 제조할 수 있음을 알아내었다. 그런 다음 선택적으로, 그러나 바람직하게는 플루오로화 수소를 회수하고, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 회수한다. 그런 다음, 시스-1234ze 및 HFC-245fa는 재활용(recycle)될 수 있다.

과제 해결수단

- [0007] 본 발명에 의하면,
- [0008] (a) 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판을 디하이드로플루오로화하여 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 플루오로화 수소를 포함하는 결과물을 생성하는 단계;
- [0009] (b) 선택적으로 (a) 단계의 결과물로부터 플루오로화 수소를 회수하는 단계; 및
- [0010] (c) 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 회수하는 단계를 포함하는 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조방법이 제공된다.

[0011] 본 발명에 의하면, 또한,

- [0012] (a) 증기상 반응으로 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판을 디하이드로플루오로화하여 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 플루오로화 수소를 포함하는 결과물을 생성하는 단계;
- [0013] (b) (a)단계의 결과물로부터 플루오로화 수소를 회수하는 단계; 및
- [0014] (c) 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 회수하는 단계를 포함하는 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 연속적인 통합(integrated) 제조방법이 제공된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0015] 상기 방법의 제1단계는 HFC-245fa를 디하이드로플루오로화하여 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 플루오로화 수소의 혼합물을 포함하는 결과물을 생성하는 HFC-245fa의 촉매 전환과 관련되어 있다. 디하이드로플루오로화(dehydrofluorination) 반응은 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 바람직하게, HFC-245fa의 디하이드로플루오로화는 기상(vapor phase)에서 수행되며, 보다 바람직하게는 고정-베드 반응기에서, 기상에서 행하여진다. 상기 디하이드로플루오로화 반응은 어떠한 적절한 반응 용기 또는 반응기에서 수행될 수 있다. 다만, 이들은 하스텔로이(Hastelloy), 인코넬(Inconel), 인콜로이(Incoloy) 및 모넬(Monel)을 포함하는 니켈 및 그 합금과 같이 플루오로화 수소의 부식작용에 대한 저항성이 있는 물질로 제작되거나, 또는 플루오로 고분자로 안을덴(lined) 용기인 것이 바람직하다. 이들은 하나 이상의 벌크 형태 또는 담지형 플루오로화 금속 산화물, 벌크 형태 또는 담지형 금속 할라이드, 및 탄소 담지형 전이 금속, 금속 산화물 및 할라이드일 수 있는 디하이드로플루오로화 촉매로 충전된 단일(single) 또는 다중(multiple) 튜브일 수 있다. 적절한 촉매는, 이로써 제한되는 것은 아니지만, 플루오로화된 크로미아(fluorinated chromia)(플루오로화된 Cr_2O_3), 플루오로화된 알루미늄(플루오로화된 Al_2O_3), 플루오로화 금속(예를 들면, CrF_3 , AlF_3) 및 Fe/C, Co/C, Ni/C, Pd/C와 같은 탄소 담지된 전이금속(제로 산화 단계) 혹은 전이 금속 할라이드를 포함한다. 상기 HFC-245fa는 순수한 형태, 순수하지 않은(impure) 형태, 또는 선택적으로 질소, 아르곤 등과 같은 불활성 기체 희석액과 함께 반응기 내에 투입된다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 상기 HFC-245fa는 반응기에 투입하기 전에 예비-증기화 또는 예비-가열된다. 선택적으로, 상기 HFC-245fa는 반응기 내부에서 증기화(vaporized)된다. 유용한 반응 온도는 약 100℃ 내지 약 600℃의 범위 내이다. 바람직한 온도는 약 150℃ 내지 약 450℃이고, 보다 더 바람직한 온도는 약 200℃ 내지 약 350℃이다. 상기 반응은 대기압, 과대기압(super-atmospheric) 또는 진공 하에서 이루어질 수 있다. 상기 진공압은 약 5 Torr 내지 약 760 Torr일 수 있다. HFC-245fa와 촉매의 접촉 시간은 약 0.5초 내지 약 120초 범위 일 수 있으나, 이보다 길거나 짧은 접촉 시간도 사용될 수 있다.

[0016] 바람직한 구현예에서, 공정 흐름은 아래쪽 또는 위쪽 방향으로 촉매 베드를 통과한다. 또한, 반응기 내에 위치하는 동안 장기간 사용한 후에 촉매를 주기적으로 재생하는 것이 또한 바람직하다. 촉매의 재생은 당해 기술 분야에 알려진 어떠한 방법에 의해서든지 수행될 수 있으며, 예를 들면, 약 100℃ 내지 약 400℃의 온도, 바람직하게는 약 200℃ 내지 375℃의 온도에서, 약 0.5 시간 내지 약 3일동안 촉매 위로 공기 또는 질소로 희석된 공기를 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 이는 약 25℃ 내지 약 400℃의 온도, 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 350℃의 온도에서, 플루오로화된 금속 산화물 촉매 및 플루오로화 금속(metal fluoride) 촉매에 대한 HF 처리 또는 약 100℃ 내지 약 400℃의 온도, 바람직하게는 약 200℃ 내지 350℃의 온도에서 탄소 담지된 전이 금속 촉매에 대한 H_2 처리에 의해 이루어진다.

[0017] 본 발명의 선택적 구현예에서, HFC-245fa의 디하이드로플루오로화는 또한, 승온하에서, 이로써 제한되지는 않지만, KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$ 및 CaO를 포함하는 강한 가성 용액(caustic solution)과 함께 HFC-245fa를 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 이 경우, 상기 가성 용액의 가성 강도(caustic strength)는 약 2 중량% 내지 약 100중량%, 보다 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 90 중량%, 가장 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 80중량%이다. 상기 반응은 약 20℃ 내지 약 100℃, 보다 바람직하게는 약 30℃ 내지 약 90℃, 그리고 가장 바람직하게는 약 40℃ 내지 약 80℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기한 바와 같이, 상기 반응은 대기압, 과대 기압(super-atmospheric pressure) 또는 진공하에서 수행될 수 있다. 상기 진공 압력은 약 5 Torr 내지 약 760 Torr일 수 있다. 또한, 유기 화합물이 가성 용액에 용해되는 것을 돕기 위해, 선택적으로 용매를 사용할 수 있다. 이러한

선택적(임의의) 단계는 상기 목적에 맞게 당해 기술 분야에서 잘 알려진 용매를 사용하여 수행할 수 있다.

[0018] 그런 다음, 선택적으로, 그러나 바람직하게는 플루오로화 수소를 디하이드로플루오로화 반응의 결과물로부터 회수한다. 플루오로화 수소의 회수는 디하이드로플루오로화 반응으로부터의 결과물인 조성물을 황산 추출기에 통과시켜 플루오로화 수소를 제거하고, 후속적으로 황산으로부터 추출된 플루오로화 수소를 제거(탈착, desorb)한 후, 제거된(탈착된) 플루오로화 수소를 증류시킴으로써 수행된다. 상기 분리는 혼합물이 액체 또는 기체 상태인 경우에는 혼합물에 황산을 첨가하여 행할 수 있다. 황산 대 플루오로화 수소의 일반적인 중량비는 약 0.1:1 내지 약 100:1의 범위이다. 플루오로카본 및 플루오로화 수소의 액체 혼합물에서 시작할 수 있으며, 그럴 경우 상기 혼합물에 황산을 첨가할 수 있다.

[0019] 분리에 필요한 황산의 양은 시스템 내에 존재하는 HF의 양에 따라 결정된다. 온도 곡선의 함수로서 100% 황산에서의 HF의 용해도로부터, 황산의 최소한의 효과적인(practical) 양을 결정할 수 있다. 예를 들면, 30℃에서는 HF 약 34g이 100% 황산 100g에 용해될 수 있다. 그러나 100℃에서는, 단지 약 10g의 HF만이 100% 황산에 용해될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 황산은 약 50% 내지 약 100%의 순도를 가지는 것이 바람직하다.

[0020] 바람직한 구현예에서, 황산 대 플루오로화 수소의 중량비는 약 0.1:1 내지 약 1000:1의 범위이다. 보다 바람직하게는 상기 중량비는 약 1:1 내지 100:1 그리고 가장 바람직하게는 약 2:1 내지 약 50:1의 범위이다. 상기 반응은 바람직하게는 약 0℃ 내지 100℃, 보다 바람직하게는 약 0℃ 내지 40℃, 가장 바람직하게는 약 20℃ 내지 약 40℃의 온도범위에서 수행된다. 상기 추출(extraction)은 일반적으로 일반 대기압에서 수행되지만, 당업자에 의해 더 높거나 더 낮은 압력 조건이 사용될 수 있다. 상기 황산을 플루오로카본 및 HF의 혼합물에 첨가하면, 두 개의 상(phase)이 빠르게 형성(form)된다.

[0021] 위쪽 상(phase)은 플루오로카본이 풍부하게 형성되고, 아래쪽 상(phase)은 HF/황산이 풍부하게 형성된다. "풍부(rich)"라는 용어는, 상(phase)들이 그 상에서 지시한 성분을 50%를 초과하여, 바람직하게는 80%를 초과하여 포함함을 의미한다. 상기 플루오로카본의 추출 효율은 약 90% 내지 약 99% 범위일 수 있다.

[0022] 상기 상 분리 후에, 플루오로화 수소 및 황산이 풍부한 아래쪽 상으로부터, 플루오로카본이 풍부한 위쪽 상을 제거한다. 이것은 디켄팅(decanting), 사이펀닝(siphoning), 증류 또는 당해 기술 분야에 알려진 다른 기술에 의해 이루어질 수 있다. 선택적으로, 상기 제거된 아래쪽 상에 황산을 더 첨가하여 플루오로카본의 추출을 반복할 수 있다. 황산 대 플루오로화 수소가 약 2.25 : 1 중량비인 경우에, 한 단계에서 약 92%의 추출 효율을 얻을 수 있다. 그런 후에, 플루오로화 수소와 황산을 분리하는 것이 바람직하다. 황산으로부터 HF를 회수하기 위해서는 높은 온도에서 황산에 대한 HF의 용해도가 낮다는 이점을 이용할 수 있다. 예를 들면, 140℃에서, 100% 황산에는 단지 4g의 HF만이 용해된다. HF를 회수하기 위해, HF/황산 용액을 최고 250℃까지 가열할 수 있다. 그 후, HF와 황산은 재순환될 수 있다. 즉, 상기 HF는 HFC-245fa 생성을 위해 이전 반응으로 재순환(recycle)되고, 황산은 추가적인 추출 단계에 사용되도록 재순환된다.

[0023] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 플루오로카본 및 플루오로화 수소의 혼합물로부터 플루오로화 수소를 회수하는 단계는 플루오로카본 및 플루오로화 수소의 스트림(stream)에 황산 스트림을 도입하는 연속 공정에 의해 기상(gaseous phase)에서 수행될 수 있다. 이것은 황산 스트림을 플루오로카본 및 플루오로화 수소 스트림의 반대 방향(countercurrent)으로 흘려보냄으로써 표준 스크러빙 타워(standard scrubbing tower)에서 수행될 수 있다. 황산 추출은, 예를 들면, 본 명세서에 참조로 편입된 미국 특허 제 5,895,639호에 기재되어 있다. 다른 구현예에서, 디하이드로플루오로화 결과물로부터 플루오로화 수소의 제거는 결과물을 물과 가성물질을 포함하는 스크러버에 통과시키고, 그 후, 황산 건조 컬럼등에서 건조시켜서 행할 수 있다.

[0024] 선택적으로, HF는 물 또는 가성 스크러버(scrubbers)를 사용하거나 또는 금속 염과 접촉시켜서 회수 혹은 제거할 수 있다. 물 추출기(extractor)가 사용되는 경우에, 그 기술은 황산의 경우와 유사하다. 가성물질(caustic)이 사용되는 경우에, HF는 수용액 중의 플루오로화 염으로서, 시스템에서 단지 제거된다. 금속염(예 : 플루오로화 칼륨 혹은 플루오로화 나트륨)이 사용되는 경우에, 순수(neat)하게 또는 물과 함께 사용될 수 있다. 금속염

을 사용하는 경우에, HF가 회수될 수 있다.

- [0025] 그 후, 추출 및 바람직하게는 증류와 같이 당해 기술 분야에 잘 알려진 어떠한 수단으로 미반응 출발 물질 및 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 어떠한 부산물들 및/또는 출발 물질을 포함하는 부산물들을 포함하는 반응 생성 혼합물로부터 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 회수할 수 있다. 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 미반응 HFC-245fa 및 어떠한 부산물의 혼합물을 증류 컬럼에 통과시킨다. 예를 들면, 상기 증류는 대기압, 과대-기압 또는 진공에서 표준 증류 컬럼에서 수행되는 것이 바람직할 것이다. 바람직하게는 상기 압력은 약 300 psig 미만, 바람직하게는 약 150 psig 미만, 그리고 가장 바람직하게는 100 psig 미만이다. 증류 컬럼의 압력은 증류 작동 온도를 고유하게 결정한다. 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜은 약 -19℃의 끓는점을 갖는다; 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜은 약 9℃의 끓는점을 갖는다; HFC-245fa는 약 15℃의 끓는점을 갖는다. 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜은 약 -10℃ 내지 약 90℃, 바람직하게는 약 0℃ 내지 약 80℃에서 증류 컬럼을 작동시켜 증류물(distillate)로 회수될 수 있다. 단일 또는 다중(multi) 증류컬럼이 사용될 수 있다. 증류된 부분(distillate portion)은 실질적으로 모든 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함한다. 증류의 바닥 스트림(bottom stream)은 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, HFC-245fa, 소량의 미회수된 HF 뿐만 아니라 어떠한 다른 불순물들을 포함한다. 바람직한 구현에서, 상기 HFC-245fa 부분은 후속적으로 디하이드로플루오로화 반응되도록 재순환되고, 상기 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및/또는 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 245fa의 혼합물은 HFC-245fa가 플루오로화 반응되도록 단계 (a)로 재순환된다. 단계(b)에서 회수된 HF 및 증류의 바닥(bottoms)에 존재하는 어떠한 HF는 또한, 회수되어 후속적으로 플루오로화 반응되도록 재순환된다.
- [0026] 시스-1,3,3,3-테트라 플루오로프로펜의 HFC-245fa로의 플루오로화는 액상 혹은 기상에서 행해질 수 있다. 시스-1,3,3,3-테트라 플루오로프로펜의 HFC-245fa로의 기상 플루오로화는 반응용기에서 촉매 존재하에 시스-1,3,3,3-테트라 플루오로프로펜과 HF를 반응시켜서 행할 수 있다. 플루오르화 반응은 어떠한 적합한 플루오로화 반응 용기 또는 반응기 내에서 수행될 수 있다. 그러나, 바람직하게는 하스텔로이(Hastelloy), 인코넬(Inconel), 인콜로이(Incoloy) 및 모넬(Monel)을 포함하는 니켈 및 그 합금과 같이 플루오로화 수소의 부식작용에 대하여 저항성이 있는 물질로 제작되거나, 플루오로 중합체로 안을 댄(lined) 용기 또는 반응기가 바람직한 것이다.
- [0027] 바람직한 기상 플루오로화 촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 전이금속 할라이드, IVb 및 Vb 그룹 금속 할라이드 및 이들의 조합, 바람직하게는 활성탄 혹은 플루오로화 알루미늄에 담지된(supported) 전이금속 할라이드, IVb 및 Vb 그룹 금속 할라이드 및 이들의 조합을 포함한다. 보다 바람직한 플루오로화 촉매의 비-제한적인 예로는 SbCl₅, SbCl₃, TaCl₅, SnCl₄, NbCl₅, TiCl₄, MoCl₅, Cr₂O₃, Cr₂O₃/Al₂O₃, Cr₂O₃/AlF₃, Cr₂O₃/탄소, CoCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, NiCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, CoCl₂/AlF₃, NiCl₂/AlF₃ 및 이들의 혼합물을 포함하며, HF로 전처리(pre-treatment)한 후에, 혹은 HF 존재하에서 반응도중에 상기한 촉매는 부분적으로 플루오로화 될 것이다. 탄소에 담지된 촉매로서, 바람직한 촉매는 활성탄에 담지된 SbCl₃ 및 SbCl₅ 할라이드이다.
- [0028] 순도가 최소 90%인 플루오로화 촉매가 바람직한 것이다. 플루오로화 촉매는 상기 반응이 행하여지기에 충분한 양으로 존재한다.
- [0029] 플루오로화 수소(HF)중의 어떠한 물은 플루오로화 촉매와 반응하여 플루오로화 촉매를 비활성화 할 것이다. 따라서, 실질적으로 무수 플루오로화 수소가 바람직한 것이다. "실질적으로 무수"는 HF가 물을 약 0.05중량% 미만, 바람직하게는 물을 약 0.02중량% 미만으로 포함함을 의미한다. 그러나, 이 기술분야의 기술자는 HF에 존재하는 물은 사용되는 촉매의 양을 증가시키므로써 보상될 수 있음을 이해할 것이다.
- [0030] 기상 플루오로화 반응은 약 50℃ 내지 약 400℃의 온도, 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 375℃의 온도, 보다 바람직하게는 약 60℃ 내지 350℃의 온도에서 행할 수 있다. 상기 플루오로화는 약 15 psia 내지 약 215 psia의 압력, 보다 바람직하게는 약 15 psia 내지 약 165 psia의 압력 그리고 가장 바람직하게는 약 30 psia 내지 약

100 psia의 압력에서 행할 수 있다. 본 발명의 방법에서, 상기 반응기는 바람직하게는 무수 HF가 반응기에 공급되는 동안에 원하는 플루오로화 반응 온도로 예비가열된다. 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 HF는 본 명세서에 기재된 원하는 온도 및 압력에서 반응기에 공급될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현에서, 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 HF는 모두 혹은 둘 중 하나가 반응기에 도입되기 전에 예비-증기화(pre-vaporized) 혹은 예비가열(preheat)된다. 선택적으로, 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 HF는 반응기 내에서 증기화될 수 있다. 플루오로화 반응도중에, 시스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 HF는 플루오로화 촉매와 기상으로 반응된다. 반응물 증기는 플루오로화 촉매와 약 0.01 내지 약 240초, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 약 60초 그리고 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 20초동안 접촉될 수 있다.

[0031] 바람직한 구현에서, 공정 플로우(flow)는 촉매 배드를 통하여 아래방향이다. 각각의 사용전에, 촉매는 바람직하게는 건조되고, 예비-처리(전처리, pre-treat)되고 활성화된다. 또한, 촉매를 반응기내에 위치하는 동안 장기간 사용한 후에 주기적으로 재생하는 것이 또한 바람직하다. Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, Cr_2O_3 /탄소, $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ 촉매에 대하여, 예비처리는 촉매를 질소 혹은 다른 불활성 가스 스트림에서 약 150℃ 내지 약 430℃로 가열하여 행할 수 있다. 그 후, 상기 촉매는 높은 촉매 활성을 얻도록 다량의 질소가스로 희석된 HF 스트림으로 촉매를 처리하여 활성화할 수 있다. 촉매의 재생은 이 기술 분야에 알려져 있는 어떠한 수단, 예를들어, 반응기의 크기에 따라, 약 00℃ 내지 약 400℃의 온도, 바람직하게는 약 200℃ 내지 375℃의 온도에서, 약 1 시간 내지 약 3일 동안 촉매 위로 공기 또는 질소로 희석된 공기를 통과시킴으로써 수행할 수 있다. 활성탄과 같은 고체 지지체에 담지된(지지된, supported) SbCl_5 , SbCl_3 , TaCl_5 , SnCl_4 , NbCl_5 , TiCl_4 , MoCl_5 촉매에 대한 예비-처리 혹은 활성화는 촉매를 질소 혹은 다른 비활성 가스 스트림에서 약 30 ℃ 내지 약 250℃로 촉매를 제 1(first) 가열하여 행할 수 있다. 그 후, 이는 높은 촉매 활성을 얻도록 하기 위해서 염소가스와 같은 산화제의 존재하에 혹은 이러한 산화제를 사용하지 않고 HF 스트림으로 처리된다. 더욱이, 선택적으로(optionally), 상기 촉매는 반응도중에 반응기에 염소와 동시-공급(co-feeding)하여 활성을 유지시킬 수 있다.

[0032] HFC-245fa는 미국특허 제 5,763,706에 기술되어 있는 바와 같은 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 수단으로 미 반응 출발물질 및 부산물을 포함하는 플루오로화 반응 생성 혼합물로 부터 회수될 수 있다. 바람직한 구현에서, 존재하는 어떠한 HF는 또한, 회수되어 후속적인 플루오로화 반응에 재순환될 수 있다.

[0033] 또한, 액상 공정이 시스-1234ze를 HFC-245fa로 플루오로화하는데 사용될 수 있다. 시스-1234ze는 액상 플루오로화 촉매 존재하에서 HF와 반응된다. 그 후, HFC-245fa가 회수된다. 출발물질 및 부산물은 재순환(재활용)될 수 있다. 액상 플루오로화 촉매가 반응기를 가열하기 전에 플루오로화 반응기에 장입된다. 유용한 플루오로화 촉매의 비-제한적인 예로는 전이금속 할라이드, IVa 및 Va 그룹 금속 할라이드, IVb 그룹 금속 할라이드, Vb 그룹 금속 할라이드 및 VIb 그룹 금속 할라이드 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 비-제한적인 예로는 SbCl_5 , SbCl_3 , TaCl_5 , SnCl_4 , NbCl_5 , TiCl_4 , MoCl_5 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명에 의한 반응기는 상기한 바와 같은 어떠한 적합한 플루오로화 반응 용기일 수 있다.

[0034] 반응기가 원하는 온도에 도달한 후에 반응기에 시스-1234ze 혹은 시스-1234ze 및 HFC-245fa의 혼합물 및 HF이 동시에 공급된다. 반응기는 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 140℃의 온도, 보다 바람직하게는 약 70℃ 내지 약 120℃의 온도, 가장 바람직하게는 약 80℃ 내지 약 110℃의 온도 범위로 가동된다. 상기 HF 대 시스-1234ze의 몰비(mole ratio)는 바람직하게는 약 4 내지 약 10; 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 9; 가장 바람직하게는 약 5.5 내지 약 8 범위이다. 반응기 압력은 약 0 psia 내지 약 300 psia, 보다 바람직하게는 약 50 psia 내지 약 275 psia, 그리고 가장 바람직하게는 약 100 psia 내지 약 260 psia 범위에서 행할 수 있다. 염소 공급은 선택적이거나, 촉매 활성을 유지하기 위해서는 바람직한 것이다. 염소 공급은 촉매로 염화 안티모니가 사용되는 경우에 특히 이롭다. SbCl_5 1 파운드당, 약 0.06 내지 약 0.2 lb.의 염소가 반응기에 공급된다. 염소는 배치 혹은 연속 모드로 장입될 수 있다.

[0035] 임의로, 그러나, 바람직하게, 가장 상부의 촉매 스트리퍼(stripper)가 대부분의 미반응 HF 및 촉매가 상기 반응기로 환류(reflux)되도록 사용된다. 상기 촉매 스트리퍼는 콘덴서가 장착된 충전된(packed) 파이프이며, 이 단계는 콘덴서의 온도를 약 20℃ 내지 약 100℃ 범위로 조절하여 행한다. HFC-245fa는 미국 특허 제 5,763,706에 기술되어 있는 바와 같이 회수된다.

[0036] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 하기 실시예로 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0037] 실시예 1

[0038] 플루오로화된 Cr₂O₃ 촉매상에서 HFC-245fa의 디하이드로플루오로화

[0039] 본 실시예에 사용된 촉매는 플루오로화 크로미아 촉매(플루오로화 Cr₂O₃) 20 cc였다. >99% 순도 HFC-245fa 공급이 250℃ 내지 350℃ 범위의 온도에서 12 g/h의 속도로 상기 촉매상에 통과되었다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 반응온도를 250℃ 에서 350℃로 상승시킴에 따라, HFC-245fa 전환율이 65.2% 에서 96.0%로 증가하였으며, 트랜스-1234ze에 대한 선택성은 84.7%에서 80.6%로 조금 감소되었다. 250℃에서, 트랜스/시스-1234ze는 단지 생성물만으로 나타났다. 도 1에 도시한 바와 같이, 350℃에서, 약 8시간의 활성화 기간 후에, HFC-245fa의 전환 및 트랜스-1234ze에 대한 선택성은 72시간동안 계속된 연구 기간동안 같은 수준으로 유지되었다. 이들 결과는 플루오로화 Cr₂O₃ 촉매가 매우 활성이며 245fa의 시스-1234ze 및 트랜스-1234ze로의 전환에 대하여 선택적임을 그리고 촉매는 매우 높은 안정성을 가짐을 나타낸다.

[0040] [표 1]

[0041] HFC-245fa 디하이드로플루오로화 도중의 "플루오로화 크로미아 촉매"의 성능에 대한 반응온도 영향

[0042]

온도(℃)	HFC-245fa 전환율, %	트랜스-1234ze 선택도, %	시스-1234ze 선택도, %	미지의 것들에 대한 선택도, %	트랜스-1234ze lbs./hr./ft ³
350	96.0	80.6	18.0	1.4	26.0
300	90.2	83.0	16.8	0.2	25.1
275	81.5	83.9	16.0	0.1	23.0
250	65.2	84.7	15.3	0.0	18.5

[0043] 반응조건: 20cc 촉매, 12 g/h HFC-245fa, 1atm

[0044] 실시예 2

[0045] 금속 플루오로화 촉매에 대한 HFC-245fa 디하이드로플루오로화

[0046] 본 실시예에서 사용된 촉매는 3가지의 금속 플루오로화 촉매, 즉, AlF₃, FeF₃ 및 10% MgF₂-90%AlF₃를 포함한다. 반응도중에 각각의 촉매 20cc가 사용되었다. >99% 순도 HFC-245fa 공급이 350℃에서 12 g/h의 속도로 상기 3가지 촉매 각각에 통과되었다. 표 2에 나타낸 바와 같이, AlF₃ 및 10% MgF₂-90%AlF₃ 모두가 HFC-245 디하이드로플루오로화에 대하여 높은 활성(>95% HFC-245fa 전환율)을 제공하였으며, FeF₃는 훨씬 낮은 활성(<60% HFC-245fa 전환율)을 나타내었다. AlF₃ 및 10% MgF₂-90%AlF₃ 촉매상에서의 HFO-트랜스-1234ze에 대한 선택성은 350℃에서 약 80%였다.

[0047]

[0048] [표 2] 금속 플로라이드 촉매상에서의 HFC-245fa의 디하이드로플루오로화

[0049]

촉매	HFC-245 fa 전환율 (%)	트랜스-1234ze 선택도(%)	시스-1234ze 선택도(%)	미지의 것들에 대한 선택도(%)	트랜스-1234ze (lbs/hr/ft ³)
AlF ₃	96.8	80.4	16.3	3.3	26.2
FeF ₃	55.4	78.3	21.1	0.6	14.6
10%MgF ₂ -90% AlF ₃	98.3	78.6	17.5	4.0	26.0

[0050] 반응 조건 : 20cc 촉매, 12 g/h HFC-245fa, 350℃, 1atm

[0051] 실시예 3

[0052] 활성탄 담지된 금속 촉매상에서의 HFC-245fa의 디하이드로플루오로화

[0053] 실시예 3에서 사용된 촉매는 3가지의 활성탄 담지된 금속촉매, 즉, 0.5wt% Fe/AC, 0.5wt% Ni/AC 및 0.5wt% Co/AC를 포함한다. 반응도중에 각각의 촉매 20cc가 사용되었다. >99% 순도 HFC-245fa 공급이 350℃에서 12 g/h의 속도(rate)로 상기 3가지 촉매 각각에 통과되었다. 표 3에 나타난 바와 같이, 활성탄 담지된 비귀금속 촉매 중, 철이 가장 높은 활성을 나타내었다. 525℃의 반응온도에서, 0.5wt% Fe/AC 촉매가 약 91%의 시스/트랜스-1234ze 선택도 및 약 80%의 HFC-245fa 전환율을 제공하였다.

[0054] [표 3] 525℃에서 활성탄 담지된 금속 촉매상에서의 HFC-245fa의 디하이드로플루오로화

[0055]

촉매	HFC-245 fa 전환율 (%)	트랜스-1234ze 선택도(%)	시스-1234ze 선택도(%)	미지의 것들에 대한 선택도(%)	트랜스-1234ze (lbs/hr/ft ³)
0.5wt% Fe/AC	80.0	67.8	23.4	8.8	18.2
0.5wt% Ni/AC	24.8	46.6	16.6	36.8	3.9
0.5wt% Co/AC	10.9	20.1	7.2	72.7	0.7

[0056] 반응 조건 : 20cc 촉매, 12 g/h HFC-245fa, 525℃, 1atm

[0057] 본 발명은 바람직한 구현예를 참조하여 설명하고, 기재되었으나, 당해 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해, 본 발명의 개념과 범주내에서 다양한 변형 및 수정이 이루어질 수 있으리라는 것을 쉽게 예상할 수 있을 것이다. 본 발명의 특허청구범위는 개시된 구현예, 상기에 기재된 다른 대체가능한 사항 및 이에 대한 균등물을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1은 실시예 1의 "플루오로화 크로미아 촉매의 성능에 대한 스트림에서 시간의 영향을 나타내는 그래프이다. (반응조건:20 cc 촉매, 12 g/h HFC-245fa, 350℃, 1 기압).

도면

도면1

