



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0052077

(43) 공개일자 2015년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 19/18 (2006.01) B01F 7/00 (2006.01)  
B01J 19/00 (2006.01) B01J 19/02 (2015.01)  
B01J 19/26 (2006.01) B01J 3/08 (2015.01)  
C07C 17/25 (2006.01) C07C 17/383 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 19/1812 (2013.01)  
B01F 7/00033 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7006160

(22) 출원일자(국제) 2013년08월29일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년03월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/057186

(87) 국제공개번호 WO 2014/039358

국제공개일자 2014년03월13일

(30) 우선권주장

61/697,373 2012년09월06일 미국(US)

13/826,023 2013년03월14일 미국(US)

(71) 출원인

허니웰 인터내셔널 인코포레이티드

미국 뉴저지 07962 모리스타운 콜롬비아 로드 101

(72) 발명자

코트렐 스티븐 에이

미국 뉴저지주 07962-2245 모리스타운 피 오 박스  
2245 콜롬비아 로드 101 페이턴트 서비스 엠/에스  
에이비/2비 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 내

(74) 대리인

김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 제조 공정에서 유용한 반응기 및 교반기

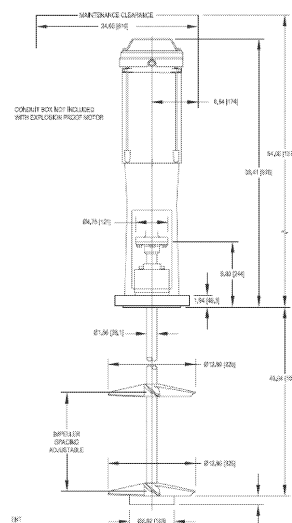
(57) 요약

본 발명에서는, 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(240fa)과 HF의 반응으로부터 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233zd)을 제조하기 위한 고압 공정에서 유용한 반응기 및 교반기로서, 상기 교반기는 하기 디자인 개선점:

(a) 불활성 배리어 유체(barrier fluid)를 갖는 이중 메카니칼 시일(seal) 또는 단일 시일;

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



(b) 시일의 회전 면(rotating face) 상의 세라믹;

(c) 시일의 고정 면(static face) 상의 세라믹;

(d) PTFE 웨지(wedge) 또는 동적 O-링(o-ring) 디자인 및 스프링 보강(spring-energized) 테플론으로 제작된 습윤 O-링; 및

(e) 내부식성 합금으로 제작된, 교반기의 습윤 금속 표면

중 하나 이상을 포함하는 것인 반응기 및 교반기가 개시되어 있다.

(52) CPC특허분류

**B01J 19/0066** (2013.01)

**B01J 19/0073** (2013.01)

**B01J 19/02** (2013.01)

**B01J 19/26** (2013.01)

**B01J 3/08** (2013.01)

**C07C 17/25** (2013.01)

**C07C 17/383** (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(240fa)과 HF의 반응으로부터 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233zd)을 제조하기 위한 고압 공정에서 유용한 반응기 및 교반기로서, 상기 교반기는 하기 개선점:

- (a) 불활성 배리어 유체(barrier fluid)를 갖는 이중 메카니칼 시일(seal) 또는 단일 시일;
- (b) 시일의 회전 면(rotating face) 상의 세라믹 부품 또는 코팅;
- (c) 시일의 고정 면(static face) 상의 세라믹 부품 또는 코팅;
- (d) PTFE 웨지(wedge) 또는 동적 O-링(o-ring) 디자인 및 스프링 보강(spring-energized) 테플론으로 제작된 습윤 O-링; 및
- (e) 내부식성 합금으로 제작된, 교반기의 습윤 금속 표면

중 하나 이상을 포함하는 것인 반응기 및 교반기.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 내부식성 합금은 니켈 합금을 포함하는 것인 반응기 및 교반기.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 니켈 합금은 알로이 020(Alloy 020), 하스텔로이(Hastelloy) 알로이 및 인코넬(Inconel) 알로이로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 반응기 및 교반기.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 배리어 유체는 플루오로루브(fluorolube)를 포함하는 것인 반응기 및 교반기.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 세라믹 부품 또는 코팅은 탄화규소를 포함하는 것인 반응기 및 교반기.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 스프링 보강 테플론은 옴니시일(OMNISEAL) 브랜드를 포함하는 것인 반응기 및 교반기.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 반응기 압력 범위는 150 psig 내지 600 psig인 반응기 및 교반기.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 반응기 압력 범위는 230 psig 내지 500 psig인 반응기 및 교반기.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 반응기 압력 범위는 350 psig 내지 450 psig인 반응기 및 교반기.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 반응기 온도 범위는 90℃ 내지 145℃인 반응기 및 교반기.

### 발명의 설명

## 기술분야

[0001] 관련 출원 상호 참조

[0002] 본 출원은 35 U.S.C. 119(e) 하에 2012년 9월 6일 출원된 미국 가출원 일련번호 제61/697,373호가 보유한 미국 국내 우선권을 특허청구하며, 이의 개시내용은 이로써 본원에 참조 인용된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(240fa)과 HF의 반응으로부터 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233zd)을 제조하기 위한 공정에서 유용한 반응기 및 교반기를 위한 개선된 디자인에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0005] 화합물 1233zd는 예를 들어 폼 발포 및 에어로졸 추진제 분야에서 고 지구 온난화 물질의 대체품으로서의 용도를 갖는 저 지구 온난화 화합물이다.

[0006] 명칭 1233은 본원에서 모든 트리플루오로 모노클로로 프로펜, 즉 화학식  $C_3H_2ClF_3$ 을 갖는 올레핀 화합물을 지칭하도록 사용된다. 명칭 1233zd는 본원에서 총칭적으로 1,1,1-트리플루오-3-클로로프로펜을 지칭하도록 사용되며, 이는 형태가 시스형 또는 트랜스형인지와는 독립적이다. 용어 "시스-1233zd" 및 "트랜스-1233zd"는 본원에서 각각 1,1,1-트리플루오-3-클로로프로펜의 시스형 및 트랜스형을 기술하도록 사용된다. 그러므로 명칭 "1233zd"은 이의 범위 내에 시스-1233zd, 트랜스-1233zd, 및 이들의 모든 조합 및 혼합물을 포함한다.

[0007] 미국 특허 제6,844,475호에서는 150℃ 미만의 온도에서 및 저압에서 240fa로부터 1233zd를 제조하는 방법이 교시되어 있다. 이 특허의 개시내용은 이로써 본원에 참조 인용된다.

[0008] 미국 특허 제6,362,383호에서는 (1) 상당한 양으로 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233zd)을 포함하는 반응 생성물들의 혼합물을 수득하기에 적합한 조건 하에 제1 불화수소화 촉매의 존재 하에 액상에서 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(240fa)을 불화수소와 반응시키는 제1 반응 단계, 및 (2) 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(245fa)을 얻기 위하여, 바람직하게는 염화수소가 연속적으로 공급되면서, 제2 불화수소화 촉매의 존재 하에 액상에서 제1 단계에서 수득된 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233zd)을 불화수소와 반응시키는 제2 반응 단계에 의해 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(245fa)을 제조하는 방법이 교시되어 있다. 이 특허의 개시내용은 이로써 본원에 참조 인용된다.

[0009] 미국 특허 공개공보 제2012-0296127호에서는 중간 온도에서 작동하는 1233zd를 제조하기 위한 고압 공정이 개시되어 있다. 이 문헌의 개시 내용은 이로써 본원에 참조 인용된다. 이 공정에서, 불화수소(HF)가 원료로서 사용되고 HCl이 부산물로서 생성된다. 교반이 이 공정에서 요구된다. 반응에서 사용되고 생성되는 화학 물질의 부식 특성으로 인해, 적절한 수명을 가질 수 있는 교반기를 디자인하는 것은 도전할만한 일이다.

[0010] 본 발명은 이 공정을 안에서 수행하기 위한 적합한 반응기 및 특히 교반기를 제공하며, 상기 교반기는 반응의 부식성 화학물질들의 영향에 저항성이 있는 물질들로 제작된다.

## 발명의 내용

[0011] 본 발명은 HCl이 부산물로서 생성되는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(240fa)과 HF의 반응으로부터 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233zd)을 제조하기 위한 고압 공정에서 유용한 액상 반응기 및 교반기를 위한 개선된 디자인에 관한 것이다. 교반이 이 공정에 요구된다는 점을 감안할 때, 반응기 용기 및 교반기 둘 다는 이 공정을 수행하기 위한 유용한 수명을 갖기 위해 내부식성 물질로 제조되어야 한다.

[0012] 따라서, 본 발명의 한 실시양태는 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(240fa)과 HF의 반응으로부터 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233zd)을 제조하기 위한 고압 공정에서 유용한 반응기 및 교반기로서, 상기 교반기는 하기 개선점:

[0013] (a) 불활성 배리어 유체(barrier fluid)를 갖는 이중 메카니칼 시일(seal) 또는 단일 시일;

[0014] (b) 세라믹(부품 또는 코팅)이 시일의 회전 면(rotating face) 상에 사용됨;

[0015] (c) 세라믹(부품 또는 코팅)이 또한 시일의 고정 면(static face) 상에 사용될 수 있음;

[0016] (d) PTFE 웨지(wedge) 또는 동적 O-링(o-ring) 디자인 및 스프링 보강(spring-energized) 테플론으로 제작된

습윤 0-링; 및

- [0017] (e) 적절한 내부식성 합금으로 제작된, 교반기의 습윤 금속 표면
- [0018] 중 하나 이상을 포함하는 것인 반응기 및 교반기에 관한 것이다.
- [0019] 촉매를 사용하거나 사용하지 않는, 240과 HF의 고압 액상 반응은, 1233zd, 부산물, HCl 및 미반응 HF를 포함하는 생성물 스트림을 산출한다. 특정 실시양태에서, 압력 범위는 150 psig 내지 600 psig이다. 특정 실시양태에서, 보다 바람직한 압력 범위는 230 psig 내지 500 psig이고, 가장 바람직한 압력 범위는 350 psig 내지 450 psig이다.
- [0020] 특정 실시양태에서, 촉매 선택은 공지된 루이스산 촉매로부터 선택된다. 바람직한 촉매는  $TiCl_4$  또는  $SbCl_5$ 이며,  $TiCl_4$ 가 보다 바람직하다. 특정 실시양태에서, 가장 바람직한 선택은 임의 촉매를 사용하지 않는 반응기의 작동이다.
- [0021] 반응 스트림에서 관찰되는 통상적인 부산물은 1233zd에 대한 전구체, 예컨대 241fa, 242fa, 및 243fa이다. 이들은 공지된 기술을 이용하여 용이하게 반응 스트림으로부터 분리되고 재순환될 수 있다.
- [0022] 1233zd를 제조하기 위한 고압 공정의 한 실시양태에서, 반응물 240fa 및 HF는 연속적으로 스테어링된(stirred) 또는 교반된 반응기에 공급되며, 상기 반응기는 본원에서 기술된 개선된 교반기 디자인을 갖고, 고압에서 작동되며,
- [0023] (a) 1233zd, HCl, HF, 및 기타 부산물을 포함하는 생성되는 생성물 스트림을 증류하고 HF가 농후한 바닥부 생성물(bottoms product)을 반응기로 재순환하며;
- [0024] (b) 증류 컬럼으로부터의 오버헤드(overhead) 생성물을 제2 증류 컬럼으로 공급하여 HCl를 제거하며;
- [0025] (c) 오버헤드 스트림의 HCl을 물로 스크리빙하고 수용액으로서 회수하며;
- [0026] (d) 이후 제2 증류 컬럼으로부터의 바닥부 스트림을 상분리하여 HF를 회수하며;
- [0027] (e) 상 분리의 HF 농후 상부 층(top layer)을 반응기로 다시 재순환하고;
- [0028] (f) 바람직한 1233zd를 포함하는 상 분리 바닥부 층 성분을 스크리빙, 건조 및 증류하여 상업용 제품 규격을 만족시킨다.
- [0029] 상기 기술된 바와 같이, 1233zd의 제조를 위한 고압 공정에서, 반응기의 작동 조건은 극히 공격적이고 공정은 이 반응 조건 하에 매우 부식성인 반응물 물질을 사용한다. 특정 디자인 특성들이 교반기 디자인에 대해 특히 바람직하다는 것이 밝혀졌으며, 이는 특히 하기를 포함한다:
- [0030] (a) 불활성 배리어 유체, 예컨대 플루오로루브(fluorolube)를 갖는 이중 메카니칼 시일 또는 단일 시일.
- [0031] (b) 시일의 회전 면 상의 탄화규소(부품 또는 코팅).
- [0032] (c) 탄화규소(부품 또는 코팅)이 또한 시일의 고정 면 상에 사용될 수 있음.
- [0033] (d) PTFE 웨지 또는 동적 0-링 디자인 및 스프링 보강 테플론(예컨대 St. Gobain사제 옴니시일(OMNISEAL) 브랜드)으로 제작된 습윤 0-링.
- [0034] (e) 적절한 니켈 합금, 예컨대 엘로이(Alloy) 20, 하스텔로이(Hastelloy) 엘로이 또는 인코넬(Inconel) 엘로이로 제작된, 교반기의 습윤 금속 표면.
- [0035] 당업자는 본 발명이, 본 발명의 임의 특정 양태 및/또는 실시양태에 대해 본원에서 기술된 특징들 중 임의의 것이 본원에 기술된 본 발명의 임의 다른 양태 또는 실시양태의 다른 특징들 중 어느 하나 이상과 조합될 수 있으며, 그 조합의 호환성을 보장하기에 적절한 변형이 함께한다는 것에 관한 것임을 이해할 것이다. 이러한 조합은 본 개시내용에 의해 고려되는 본 발명의 일부인 것으로 간주된다.
- [0036] 전술한 일반적 설명과 이후의 상세한 설명 둘 모두는 단지 예시적이고 설명을 위한 것이며, 청구된 바와 같은 본 발명의 제한이 아니라는 점이 이해되어야 한다. 다른 실시양태들은 본원에 개시된 본 발명의 명세서 및 실시예의 고려사항으로부터 당업자에게 명백할 것이다.

## 도면의 간단한 설명

[0037] 도 1에서는 본 발명의 바람직한 교반기 디자인이 도시되어 있다.

도 2에서는 본 발명의 바람직한 연속 스테어링된 탱크 반응기 용기 디자인이 도시되어 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 상기 기술된 바와 같이, 1233zd의 제조를 위한 고압 공정에서, 반응기의 작동 조건은 극히 공격적(예: 140℃ 및 400 psig)이고 공정은 이 반응 조건 하에 고부식성인 반응 물질을 사용한다. 공정은 반응이 진행되도록 하기 위해 교반을 필요로 한다. 따라서, 교반기의 디자인은 혹독한 조건에서 적절한 작동 수명을 보장하기 위해 결정적이다. 본 발명은 이러한 반응기 및 교반기 디자인에 관한 것이다.

[0039] 교반기 디자인의 핵심 특징:

[0040] (a) 불활성 배리어 유체, 예컨대 플루오로루브를 갖는 이중 메카니칼 시일.

[0041] (b) 시일의 회전 면 상의 탄화규소 세라믹(또는 그 유사물).

[0042] (c) 탄화규소 세라믹(또는 그 유사물)은 또한 시일의 고정 면 상에 사용될 수 있음.

[0043] (d) 퍼플루오로엘라스토머 O-링 및 PTFE 웨지 디자인.

[0044] (e) 교반기의 습윤 금속 표면이 적절한 니켈 합금, 예컨대 엘로이 20, 하스텔로이 엘로이 또는 인코넬 엘로이로 제작됨.

[0045] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 교반기는 회전 면 상의, 세라믹 물질, 예를 들어 탄화규소 및 균등물로 이루어진 이중 메카니칼 시일, 적절한 니켈 합금으로 제작된 습윤 부품, 및 스프링 보강 O-링을 포함한다. 교반기는 상단 또는 바닥 장착(mount) 위치에 설치될 수 있다.

[0046] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 반응기 용기는 도 1의 방식의 교반기, 적절한 니켈, 합금(솔리드 또는 클래드(clad))으로 제작된 물질을 포함하고, 외부 또는 내부의 가열 또는 냉각 시스템을 포함할 수 있다. 디자인은 액상 또는 기상으로 반응물을 공급하도록 변형될 수 있고 용기의 바닥 또는 상단으로 공급될 수 있다.

[0047] 내부식성 합금은 공지되고 본 발명의 반응기 용기 및 교반기의 제작에 사용되는 바람직한 물질이다. 시판되는 내부식성 합금 중 일부는 하기를 포함한다:

[0048] (a) 니켈 200

[0049] 니켈 200은 시판되는 순수한(99.6%) 가공(wrought) 니켈이다. 이는 우수한 기계적 특성 및 많은 부식성 환경에 대한 매우 우수한 저항성을 가진다.

[0050] (b) 모넬(Monel)® 400

[0051] 모넬® 니켈-구리 엘로이 400은 냉간 가공에 의해서만 경화될 수 있는 고용체 합금이다. 이것은 넓은 온도 범위에 걸쳐 높은 강도 및 인성을 가지고 많은 부식성 환경에 대한 매우 우수한 저항성을 가진다.

[0052] (c) 인코넬® 600

[0053] 인코넬® 니켈-크롬-철 엘로이 600은 부식 및 열에 대한 저항성이 요구되는 용도를 위한 표준 공학 재료이다. 합금은 부식성 용액에서 또는 고온에서 산화 조건에 저항성을 나타낸다.

[0054] (d) 인코넬® 625

[0055] 인코넬® 니켈 크롬 엘로이 625는 이의 높은 강도, 매우 우수한 제작성(fabricability)(접합(joining) 포함), 및 뛰어난 내부식성에 대해 사용된다.

[0056] (e) INCO C-276

[0057] INCO 엘로이 C-276은 넓은 범위의 가혹한 매질에서의 이의 뛰어난 내부식성으로 알려져있다. 높은 니켈 및 몰리브덴 함량은 환원성 환경에서 우수한 내부식성을 제공하고 동시에 크롬은 산화 매질에 대한 저항성을 부여한다.

[0058] (f) 인콜로이(Incoloy)® 엘로이 800

[0059] 인콜로이® 엘로이 800은 반드시 높은 강도를 가지고 산화, 침탄화, 및 고온 노출의 기타 유해 효과에 저항성이 있어야 하는 장치의 제작에 널리 사용되는 물질이다. 합금 중의 크롬은 산화 및 부식에 대한 저항성을

부여한다.

[0060] (g) 인콜로이(Incoloy)® 825

[0061] 인콜로이® 엘로이 825은 몰리브덴, 구리 및 티탄이 첨가된 니켈-철-크롬 합금이다. 합금의 화학 조성은 많은 부식성 환경에 뛰어난 저항성을 제공하도록 디자인된다.

[0062] (h) 엘로이 020

[0063] INCO 엘로이 020은 구리 및 몰리브덴이 첨가된 오스테나이트계 니켈-철-크롬 합금이다. 니켈 함량은 INCO 엘로이 020이 염화-이온 스트레스-부식 크래킹에 저항성이 있게 한다. 구리 및 몰리브덴은 환원성 환경에 대한 저항성을 제공한다. 몰리브덴 함량은 또한 피팅 및 틈 부식에 대한 우수한 저항성을 제공한다. 크롬은 산화성 환경에 대한 저항성을 제공한다.

[0064] (i) 하스텔로이®

[0065] 하스텔로이®는 물질 용어 "초합금" 또는 "고성능 합금" 하에 금속공학 산업(metallurgical industry)에 의해 대략적으로 그룹화되는 22가지의 상이한 고 내부식성 금속 합금의 범위에 대한 상표명이다. 주된 합금 성분은 통상적으로 전이 금속 니켈이다.

[0066] 실시예

[0067] 엘로이 20 습윤 부품 및 플루오로루브 배리어 유체를 갖는 이중 메카니칼 시일, 모든 시일 면 상의 탄화규소, 스프링 보강 테플론 O-링 및 PTFE 웨지 시스템으로 제작된 교반기를, HF 및 HCC-240으로부터 HFCO-1233zd를 제조하기 위한 공정에서 100 내지 400 psig 및 90℃ 내지 145℃ 범위의 조건에서 작동시켰다. 교반기는 수개월간 성공적으로 작동했다.

[0068] 비교예 1

[0069] 엘로이 020 습윤 부품 및 플루오로루브 배리어 유체를 갖는 이중 메카니칼 시일, 모든 시일 면 상의 탄화규소, 퍼플루오로엘라스토머 O-링 및 PTFE 웨지 시스템으로 제작된 교반기를, HF 및 HCC-240으로부터 HFCO-1233zd를 제조하기 위한 공정에서 100 내지 400 psig 및 90℃ 내지 145℃ 범위의 조건에서 작동시켰다. 교반기 시일 시스템은 퍼플루오로엘라스토머 습윤 O-링의 화학 침식으로 인해 작동 3주 후에 고장을 일으켰다.

[0070] 비교예 2

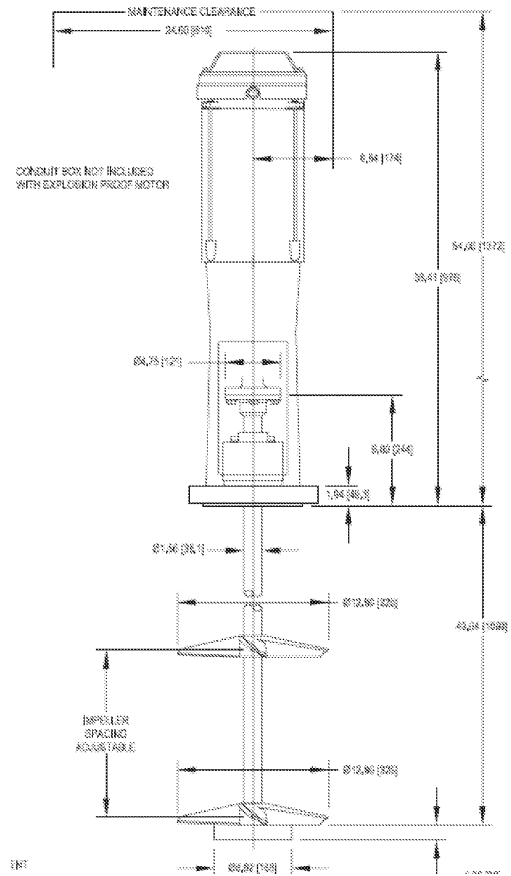
[0071] 엘로이 020 습윤 부품 및 플루오로루브 배리어 유체를 갖는 이중 메카니칼 시일, 회전 시일 면 상의 탄화텅스텐, 퍼플루오로엘라스토머 O-링 및 PTFE 웨지 시스템으로 제작된 교반기를, HF 및 HCC-240으로부터 HFCO-1233zd를 제조하기 위한 공정에서 100 내지 150 psig 및 90℃ 내지 100℃ 범위의 조건에서 작동시켰다. 교반기 시일 시스템은 시일 면의 고장으로 인해 작동 2주 후에 고장을 일으켰다.

[0072] 본원에서 사용된 바와 같이, 단수형 "a", "an" 및 "the"는 문맥이 달리 명확하게 기술하지 않은 한 복수형을 포함한다. 더 나아가, 양, 농도 또는 다른 값 또는 매개변수가 범위, 바람직한 범위, 또는 보다 높은 바람직한 값 및 보다 낮은 바람직한 값의 목록으로 주어지는 경우, 범위들이 개별적으로 개시되었는지와는 관계 없이, 이것은 임의의 보다 높은 범위 한계 또는 바람직한 값 및 임의의 보다 낮은 범위 한계 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성되는 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것과 같이 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본원에 나열되는 경우, 달리 기재되지 않은 한, 범위는 이의 종점, 및 그 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 범위를 정의하는 경우 나열된 구체적인 값에 본 발명의 범위가 한정되는 것으로 의도하지 않았다.

[0073] 전술한 설명이 오직 본 발명의 예시임이 이해되어야 한다. 다양한 대안 및 변형이 본 발명으로부터 벗어나지 않으면서 당업자에 의해 고안될 수 있다. 따라서, 본 발명은 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 포함되는 모든 이러한 대안, 변형 및 변경을 포괄하는 것으로 의도된다.

도면

도면1





도면2

