



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월20일
(11) 등록번호 10-1698482
(24) 등록일자 2017년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/358 (2006.01) C07B 63/00 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7016180
(22) 출원일자(국제) 2009년12월10일
심사청구일자 2014년12월03일
(85) 번역문제출일자 2011년07월12일
(65) 공개번호 10-2011-0106363
(43) 공개일자 2011년09월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/067420
(87) 국제공개번호 WO 2010/068715
국제공개일자 2010년06월17일
(30) 우선권주장
12/633,420 2009년12월08일 미국(US)
61/122,218 2008년12월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20080103342 A1
KR1020010102579 A
KR1020070005737 A
KR1020080018847 A

(73) 특허권자
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101
(72) 발명자
헬스, 라이언
미국 뉴저지 07962, 모리스타운, 콜롬비아 로드
101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드, 특허 서
비스 엠/에스 에이비/2비
싱, 라지브 알.
미국 뉴저지 07962, 모리스타운, 피.오. 박스
2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인
코포레이티드, 특허 서비스 엠/에스 에이비/2비
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 이성질화

(57) 요약

(E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜간의 이성질화 반응에 대한 방법이 개시된다. 개시된 제조방법의 일부는 가열된 표면과 공급 스트림이 접촉하는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 공급 스트림은 (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 얻어지는 생성물 스트림은 (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하며, 여기서 생성물 스트림내에서 (E) 이성질체 대 (Z) 이성질체의 비율은 공급 스트림과 상이하다. 생성물 스트림에서 상기 (E) 및 (Z) 이성질체는 각각 분리될 수 있다.

(72) 발명자

포크로브스키, 콘스탄틴

미국 뉴저지 07962, 모리스타운, 콜롬비아 로드
101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드, 특허 서
비스 엠/에스 에이비/2비

통, 슈 성

미국 뉴저지 07962, 모리스타운, 콜롬비아 로드
101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드, 특허 서
비스 엠/에스 에이비/2비

머켈, 대니얼

미국 뉴저지 07962, 모리스타운, 콜롬비아 로드
101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드, 특허 서
비스 엠/에스 에이비/2비

왕, 하이유

미국 뉴저지 07962, 모리스타운, 콜롬비아 로드
101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드, 특허 서
비스 엠/에스 에이비/2비

벤 더 푸이, 마이클

미국 뉴저지 07962, 모리스타운, 콜롬비아 로드
101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드, 특허 서
비스 엠/에스 에이비/2비

명세서

청구범위

청구항 1

(E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 또는 5 wt% 이하의 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 가지는 (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 혼합물로 필수적으로 구성되는 공급 스트림을 제공하는 단계;

상기 공급 스트림을 적어도 상기 (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 일부를 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로 전환하기에 충분한 시간 동안 150℃ 내지 350℃로 유지되는 가열된 표면(heated surface)과 접촉하여 생성물 스트림(product stream)을 생성하는 단계; 및

상기 생성물 스트림을 증류하여 (E) 및 (Z) 이성질체로 서로 분리하는 단계를 포함하고,

상기 가열된 표면은 충전 재료(packing material)의 외부 표면을 포함하며, 상기 충전 재료는 금속 산화물, 할로젠화된 금속 산화물, 루이스산 금속 할로젠화물(halide), 또는 영가(zero-valent) 금속, 또는 이들의 혼합물 또는 합금을 포함하는 촉매 재료 또는 스테인리스 스틸인,

(E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로 전환하는 방법.

청구항 2

(Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 또는 15 wt% 이상의 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 가지는 (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 혼합물로 필수적으로 구성되는 공급 스트림을 제공하는 단계;

상기 공급 스트림을 적어도 상기 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 일부를 (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로 전환하기에 충분한 시간 동안 50℃ 내지 350℃로 유지되는 가열된 표면(heated surface)과 접촉시켜 생성물 스트림(product stream)을 생성하는 단계; 및

상기 생성물 스트림을 증류하여 (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로 서로 분리하는 단계를 포함하고,

상기 가열된 표면은 충전 재료(packing material)의 외부 표면을 포함하며, 상기 충전 재료는 금속 산화물, 할로젠화된 금속 산화물, 루이스산 금속 할로젠화물(halide), 또는 영가(zero-valent) 금속, 또는 이들의 혼합물 또는 합금을 포함하는 촉매 재료 또는 스테인리스 스틸인,

(Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로 전환하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 생성물 스트림(product stream)은 5 wt% 내지 17 wt%의 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 갖는, 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 생성물 스트림(product stream)에서 (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 양이 상기 공급 스트림(feed stream)에서 (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 wt% 보다 적어도 5 퍼센트 포인트 더 높은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 내부 표면, 제 1 개구부, 제2 개구부, 상기 제1 및 제2 개구부를 유동적으로 연결하는 통로, 및 상기 통로에 배치된 충전 재료(packing material)를 포함하는 온도가 조절되는 반응 용기를 제공하는 단계를 추가로 포함하며, 상기 가열된 표면이 상기 내부 표면 및 상기 충전 재료를 포함하는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급 스트림을 가열된 표면과 접촉시키는 단계 전에 상기 공급 스트림(feed stream)이 증발되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 재료는 AlF_3 , 플루오르화된 Cr_2O_3 , 또는 Cr_2O_3 인, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전환하는 방법은 반응물이 없는, 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2008. 12. 12에 출원되고, 여기에서 전체로서 참조예로 병합된, 발명의 명칭이 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 이성질화인, US 가특허 출원 61/122,218을 우선권 주장한 출원이다.

배경 기술

[0002] 클로로플루오로카본(CFC)를 기반으로 한 화학물질은 냉매, 에어로졸 추진제, 발포제(blowing agents) 및 용매 등을 포함하는 많은 다른 적용처에서 산업적으로 광범위한 용도로 사용되었다. 하지만, 특정한 오존-파괴(ozone-depleting) CFCs의 사용은 보다 상업적으로 허용가능한 화학물질로 인해 축소되었다. 하나의 예는 두 개의 이성질체(1233zd(Z) 및 1233zd(E))를 갖는 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(이하 "1233zd")이다. 두 이성질체간의 상이한 물리적 특성 때문에, 순수한 1233zd(E), 순수한 1233zd(Z) 또는 두 이성질체의 특정 혼합물은 냉매, 추진제, 발포제(blowing agents), 용매, 또는 다른 용도로서 특정 적용처에 적합할 수 있다. 상업적으로 바람직한 1233zd의 이성질체중 하나 또는 둘 모두를 선택적으로 제공하는 방법에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 1233zd(Z) 및 1233zd(E) 간의 전환방법을 제공한다. 일부 구현예에서, 상기 전환방법은 1233zd(E) 또는 약 5 wt% 이하의 1233zd(Z)를 가지는 1233zd(E) 및 1233zd(Z)의 혼합물로 필수적으로 구성되는 공급 스트림(feed stream)을 제공하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 또한 상기 공급 스트림(feed stream)을 150℃ 내지 350℃로 유지되는 가열된 표면과 접촉하는 단계를 포함한다. 상기 공급 스트림(feed stream)을 적어도 1233zd(E)의 일부를 1233zd(Z)로 전환하여 생성물 스트림(product stream)을 생성하기에 충분한 시간동안 가열된 표면과 접촉시킨다. 다음으로, 상기 생성물 스트림(product stream)은 분리 공정(separation operation)에서 처리되어 (E) 및 (Z) 이성질체로 각각 나누어진다.

[0004] 다른 구현예에서, 상기 공급 스트림(feed stream)은 1233zd(Z) 또는 약 15 wt% 이상의 1233zd(Z)를 가지는 1233zd(E) 및 1233zd(Z)의 혼합물로 필수적으로 구성된다. 상기 제조방법은 또한 50℃ 내지 350℃로 유지되는 가열된 표면과 공급 스트림(feed stream)을 접촉하는 단계를 포함한다. 상기 공급 스트림(feed stream)은 적어도 상기 1233zd(Z)의 일부를 1233zd(E)로 전환하여 생성물 스트림(product stream)을 생성하기에 충분한 시간동안 상기 가열된 표면과 접촉시킨다. 다음으로, 상기 생성물 스트림(product stream)은 분리 공정(separation operation)에서 처리되어 (E) 및 (Z) 이성질체로 각각 나누어진다.

[0005] 일부 구현예에서, 상기 가열된 표면은 충전 재료(packing material)의 외부 표면을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 충전 재료(packing material)는 스테인리스 스틸을 포함하나, 다른 구현예에서 상기 충전 재료(packing material)는 하나 이상의 금속 산화물, 할로겐화된 금속 산화물, 루이스산 금속 할로겐화물(halides), 염가

(zero-valent) 금속, 또는 이러한 촉매들의 임의의 조합과 같은 촉매를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0006] 대부분의 CFCs는 오존을 파괴하는 화합물로 알려져 있기 때문에, 이러한 화합물의 용도는 보다 상업적으로 허용되는 화합물질로 인해 축소되었다. 일부 사례에서, CFC 대체 화합물은 효과적이고 보다 환경 친화적인 것으로 밝혀졌다. 일례로, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(이하 "1233zd")은 예를 들면, 다른 용도들 중에서 열 전달 물질(heat transfer agent)로서, 발포제로서, 및 용매로서와 같은 광범위한 다양한 용도를 가지고 있는 것이 밝혀졌다. 발명의 명칭이 "트리플루오로모노클로로프로펜을 포함하는 열전달 조성물을 이용한 열 전달 방법"인 U.S. 특허 공보 Nos. 2008/0098755, 및 발명의 명칭이 "플루오로로 치환된 할로젠을 포함하는 발포제 및 물품, 및 그 제조방법"인 2008/0207788, 및 발명의 명칭이 "염화 하이드로카본의 하이드로-플루오로화"인 U.S. 특허 No. 6,362,383에 이러한 용도의 예가 개시되어 있다. 1233zd는 상이한 여러 가지 방법으로 생성될 수 있다. 예를 들면, 발명의 명칭이 "3-클로로-1,1,1,3-테트라플루오로프로펜을 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로 디하이드로플루오로화하는 방법"인 특허 출원 No. 61/047,613; 발명의 명칭이 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로펜 및 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 기상 제조방법"인 U.S. 특허 Nos. 5,710,352, 발명의 명칭이 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로펜 제조방법"인 6,111,150, 및 발명의 명칭이 "1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 (HCFC-1233ZD)의 저온 제조"인 6,844,475에 1233zd 제조방법이 몇 가지 기재되어 있다. 이러한 특허문헌은 모두 전체로서 여기에서 참조예로 병합되었다.
- [0007] 1233zd는 상이한 물리적 특성을 갖는 두 개의 이성질체가 있다. 두 이성질체간의 상이한 특성의 일 예로, 1233zd(Z)는 끓는 점이 약 38℃이나, 1233zd(E)의 끓는 점은 약 19℃이다. 일부 적용처에서는, 순수한 1233zd(E), 순수한 1233zd(Z), (Z) 및 (E) 이성질체의 특정 혼합물 또는 특정 혼합물을 사용하여 용액의 특성을 조절하기 위해 하나 또는 둘의 1233zd 이성질체 및 다른 화합물의 특정 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 일부 용매 적용처에서는, 상대적으로 높은 끓는 점을 가지는 것이 바람직하다. 이러한 일부 적용처에서, 순수한 1233zd(Z)는 순수한 1233zd(E) 또는 1233zd의 두 가지 이성질체의 혼합물보다 더 바람직한 물리적 특성(예, 더 높은 끓는 점)을 가지고 있을 수 있다.
- [0008] 이성질화 반응에 대한 일부 선행기술에서, 반응물(reagents)(여기에서 화학적으로 반응성 있는 임의의 물질로 정의되며, 예를 들어, 1233zd 그 자체 또는 여기에 기술된 다양한 촉매가 아닌)을 사용하여 상기 1233zd의 이성질화를 촉진시킨다. 예를 들면, 이성질화 반응에 관한 선행기술에서 1233zd를 이성질화하기 위해 브롬을 1233zd(E)에 첨가하였다. 본 발명의 일부 구현예에서, 상기 이성질화 반응은 반응물이 없거나, 또는 임의의 반응물의 사용을 요구하지 않는다. 하기에 추가로 기술되는 바와 같이, 일부 구현예에서 반응물의 부존재는 순수한 1233zd의 제조를 가능하게 하고, 보다 특별하게는 순수한 1233zd(Z) 및 순수한 1233zd(E)의 제조를 가능하게 할 수 있다.
- [0009] 하기에 추가로 기술되는 바와 같이, 본 발명의 일부 구현예에서 상기 공급 스트림은 1233zd(Z), 1233zd(E), 또는 이들의 혼합물로 필수적으로 구성된다. 하지만, 일부 구현예에서 상기 공급 스트림은 1233zd(Z) 또는 1233zd(E) 외에 다른 물질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 공급 스트림은 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로클로로플루오로카본, 할로젠화된 올레핀 또는 다른 화합물을 5wt% 이하(적어도 95wt%의 1233zd), 3wt% 이하(적어도 97wt%의 1233zd), 2wt% 이하(적어도 98wt%의 1233zd), 1.5wt% 이하(적어도 98.5wt%의 1233zd), 또는 1wt% 이하(적어도 99wt%의 1233zd) 포함할 수 있다. 이러한 화합물의 일부는 상기 1233zd 제조의 부산물 또는 미반응 화합물일 수 있다. 일부 구현예에서, 이러한 화합물은 여기에 기술된 이성질화 반응에 상당한 영향을 미치지 않는 다. 다른 구현예에서, 이러한 화합물의 일부는 이성질화 반응 내에서 상기 1233zd 또는 다른 화합물과 함께 반응할 수 있고, 상기 제조방법에 있어서 상기 이성질화 반응으로부터의 생성물 스트림(product stream)의 수율 또는 순도에 영향을 미칠 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 1233zd의 (Z) 및 (E) 이성질체간의 전환방법을 제공한다. 상기 방법은 (E) 이성질체 대 (Z) 이성질체가 평형비로 존재하는 열역학적 평형을 이루는 이성질화 반응을 포함한다. 하기에 기술되는 실시예에 표시되는 바와 같이, 상기 평형비는 온도, 반응기 용기의 타입(type) 및 구성, 및/또는 하나 이상의 촉매의 존재를 포함하는 특정 반응 조건에 따라 달라질 수 있다. Z 대 E 이성질체의 비율이 평형비보다 크면, 상기 1233zd(Z)의 적어도 일부가 1233zd(E)로 전환된다. 다른 구현예에서, Z 대 E 이성질체의 비율이 평형비보다 적으면 상기 1233zd(E)의 적어도 일부가 1233zd(Z)로 전환된다.
- [0011] 일부 구현예에서, 상기 방법은 가열된 표면의 온도를 50℃ 이상으로 조절하는 단계를 포함한다. 상기 가열된 표면은 1233zd(E) 또는 (E) 및 1233zd(Z)의 혼합물로 필수적으로 구성되는 공급 스트림(feed stream)과 접촉시킨

다. 상기 공급 스트림(feed stream)은 적어도 상기 1233zd(E)의 일부를 1233zd(Z)로 전환하여 생성물 스트림(product stream)을 생성하기에 충분한 시간동안 가열된 표면과 접촉시킨다. 다른 구현예에서, 상기 가열된 표면은 1233zd(Z) 또는 (E) 및 1233zd(Z)의 혼합물로 필수적으로 구성되는 공급 스트림(feed stream)과 접촉시킨다. 상기 공급 스트림(feed stream)은 적어도 상기 1233zd(Z)의 일부를 1233zd(E)로 전환하여 생성물 스트림(product stream)을 생성하기에 충분한 시간동안 가열된 표면과 접촉시킨다.

[0012] 일부 구현예에서, 상기 가열된 표면은 반응기 용기의 내부를 포함한다. 추가적으로 또한, 선택적으로, 상기 가열된 표면은 충전 재료(packing material), 예를 들면 반응 용기 내에서 충전되는 충전 재료(packing material)의 외부 표면을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 반응기 용기는 공급 스트림(feed stream)으로 충전될 수 있는 배치-와이즈(batch-wise) 반응기 용기이다. 이러한 일부 구현예에서, 상기 공급 스트림(feed stream)은 배치-와이즈(batch-wise) 반응기에 밀봉될 수 있고, 또한 1233zd의 원하는 양을 이성질화하기에 충분한 시간이 지난 후에, 상기 반응기 용기는 상기 생성물 스트림(product stream)을 제거하기 위해 오픈될 수 있다.

[0013] 다른 구현예에서, 상기 반응기 용기는 연속-타입의 반응기 용기, 예를 들면 첫번째와 두번째 및 상기 첫번째와 두번째 사이에 유동적으로 유체 통로를 가지는 반응기 용기이다. 상기 공급 스트림(feed stream)은 첫번째 개구부를 통해 반응기 용기에 공급되고, 원하는 양의 1233zd를 이성질화 하기에 충분한 속도로 반응기 용기를 통과한다. 상기 결과 생성물 스트림(resulting product stream)은 두번째 개구부로 나간다. 일예에서, 상기 반응기 용기는 제 1 말단에 첫번째 개구부를 가지고, 제 2 말단에 두번째 개구부를 가지는 긴 반응기 용기(예, MONELTM 튜브)이다.

[0014] 일부 구현예에서, 상기 반응기 용기는 충전 재료(packing material), 예를 들면 스테인리스 스틸 충전재로 부분적으로 또는 전체적으로 충전될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 충전 재료(packing material)의 비교적 넓은 표면적은 상기 (E) 및 (Z) 이성질체간의 전환 반응을 촉진할 수 있다. 상기 충전 재료(packing material)를 지지하는 지지체 구조물이 또한 반응기 용기의 안 또는 밖에 배치될 수 있다. 예를 들면, 상기 충전 재료(packing material)는 메쉬(mesh) 또는 상기 충전 재료 아래, 둘레, 및/또는 내에 배치되는 다른 구조에 의해 지지될 수 있다. 상기 지지체 구조물은 상기 충전 재료와 동일한 재료(예, 스테인리스 스틸), 니켈, 또는 임의의 다른 적합한 재료를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 충전 재료(packing materials)는 또한 하나 이상의 촉매 재료를 포함할 수 있다. 1233zd의 이성질화를 위한 적합한 촉매의 예에는 금속 산화물, 할로겐화된 금속 산화물, 루이스산 금속 할로겐화물(halides), 영가(zero-valent) 금속뿐만 아니라 이러한 촉매의 조합이 있다.

[0016] 상기 촉매가 금속 산화물 또는 할로겐화된 금속 촉매를 포함하는 경우, 이는 약 21 내지 약 57의 원자 번호를 갖는 전이 금속, 약 13 내지 약 81의 원자 번호를 갖는 IIIA 그룹의 금속, 약 51 내지 약 83의 원자 번호를 갖는 VA 그룹의 금속, 세륨과 같은 희토류 금속, 약 3 내지 약 36의 원자 번호를 갖는 IA 그룹의 알칼리 금속, 약 12 내지 약 56의 원자 번호를 갖는 IIA 그룹의 알칼리 토금속, 또는 이러한 금속의 임의의 적합한 혼합물 또는 합금(alloy)을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 촉매가 루이스산 금속 할로겐화물(halide)을 포함하는 경우, 이는 약 21 내지 약 57의 원자 번호를 가지는 전이 금속, 약 13 내지 약 81의 원자 번호를 가지는 IIIA 그룹의 금속, 약 51 내지 약 83의 원자 번호를 가지는 VA 그룹의 금속, 세륨과 같은 희토류 금속, 약 3 내지 약 37의 원자 번호를 가지는 IA 그룹의 알칼리 금속, 약 12 내지 약 56의 원자 번호를 가지는 IIA 그룹의 알칼리 토금속, 또는 이러한 금속의 임의의 적합한 혼합물 또는 합금(alloy)을 포함할 수 있다.

[0018] 적합한 촉매의 특정 예들에는 AlF_3 , Cr_2O_3 , 플루오로화된 Cr_2O_3 , 지르코늄 옥사이드 및 이들의 할로겐화된 형태(versions), 또는 알루미늄 옥사이드 및 이들의 할로겐화된 형태(versions)가 있다. 또한, 상기 촉매는 사용하기에 앞서 활성화될 수 있다. 몇 가지 적합한 촉매의 활성화 방법의 예는 여기에서 전체로서 참조예로 병합된, 발명의 명칭이 "할로겐화된 올레핀의 기하 이성질화 방법"인 U.S. 공개 No. 2008-0103342에서 확인할 수 있다.

[0019] 상기 공급 스트림(feed stream)은 기상(vapor phase)으로 반응기 용기에 공급될 수 있다. 선택적으로, 상기 공급 스트림(feed stream)은 액상으로 반응기 용기에 공급되고 반응기 용기 내의 가열된 표면의 온도는 공급 스트림(feed stream)의 증발을 야기한다. 반응기 용기 내에서 가열된 표면의 적합한 온도의 예는 약 50℃ 이상, 약 100℃ 이상, 약 250℃ 이상, 약 50℃ 내지 약 400℃, 약 50℃ 내지 약 350℃, 약 100℃ 내지 약 350℃, 약 150℃ 내지 약 350℃, 약 200℃ 내지 약 300℃, 약 50℃, 약 100℃, 약 150℃, 약 200℃, 약 250℃ 또는 약 300℃

이다.

- [0020] 상기 이성질화 반응 동안 반응기 용기 내의 압력은 대기압 또는 대기압보다 약간 높거나, 대기압 내지 300 psi, 대기압 내지 200 psi, 또는 대기압 내지 100 psi일 수 있다. 연속-타입 반응기 용기에서, 상기 공급 스트림은 대기압보다 약간 높게 또는 상기 언급된 증가된 압력의 임의의 특정 범위 내에서 공급될 수 있거나, 상기 공급 스트림은 대기압 아래에서 반응기 용기내로 공급될 수 있고 상기 반응기 용기의 출구는 진공하에 놓일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일부 구현예에서, 1233zd(E)를 1233zd(Z)로 전환하는 방법은 1233zd(E) 또는 약 5 wt% 이하의 1233zd(Z)를 갖는 E 및 Z 이성질체의 혼합물을 포함하거나 또는 필수적으로 구성되는 공급 스트림을 제공하는 단계를 포함한다. 다른 구현예에서, 상기 공급 스트림은 약 7 wt% 이하의 1233zd(Z) 또는 약 9 wt% 이하의 1233zd(Z)를 갖는다. 상기 공급 스트림은 원하는 1233zd(Z)의 양이 생성물 스트림 내에 존재하기에 충분한 시간 동안 가열된 표면과 접촉시킨다. 일부 구현예에서, 상기 생성물 스트림은 1233zd(Z) 및 1233zd(E)로 필수적으로 구성된다. 생성물 스트림(product stream)에서 1233zd(Z)의 양은 약 5 wt% 이상, 약 7 wt% 이상, 약 9 wt% 이상, 약 10 wt% 이상, 약 12 wt% 이상, 약 15 wt% 이상, 약 5 wt% 내지 약 20 wt%, 약 5 wt% 내지 약 17 wt%, 약 5 wt% 내지 약 15 wt%, 약 5 wt% 내지 약 12 wt%, 또는 약 5 wt%, 약 7 wt%, 약 9 wt%, 약 10 wt%, 약 12 wt%, 또는 약 15 wt%일 수 있다. 일부 구현예에서, 생성물 스트림 내의 1233zd(Z)의 양은 1233zd(Z)의 평형비에 해당하지만, 다른 구현예에서 1233zd(Z)의 양은 1233zd(Z)의 평형비 이하에 해당한다.
- [0022] 본 발명의 다른 구현예에서, 1233zd(Z)를 1233zd(E)로 전환하는 방법은 1233zd(Z) 또는 약 15 wt% 이하의 1233zd(Z)를 갖는 (E) 및 (Z) 이성질체의 혼합물을 포함하거나 필수적으로 구성되는 공급 스트림을 제공하는 단계를 포함한다. 다른 구현예에서, 상기 공급 스트림은 약 25 wt% 이상의 1233zd(Z), 약 50 wt% 이상의 1233zd(Z), 약 75 wt% 이상의 1233zd(Z), 약 85 wt% 이상의 1233zd(Z), 약 90 wt% 이상의 1233zd(Z), 또는 약 95 wt% 이상의 1233zd(Z)를 가진다. 상기 공급 스트림은 원하는 1233zd(E)의 양이 생성물 스트림 내에 존재하기에 충분한 시간 동안 가열된 표면과 접촉시킨다. 일부 구현예에서, 상기 생성물 스트림은 1233zd(Z) 및 1233zd(E)로 필수적으로 구성된다. 생성물 스트림에서 1233zd(E)의 양은 약 15 wt% 이상, 약 25 wt% 이상, 약 40 wt% 이상, 약 50 wt% 이상, 약 55 wt% 이상, 약 60 wt% 이상, 약 70 wt% 이상, 약 80 wt% 이상, 약 90 wt% 이상, 또는 약 95 wt% 이상일 수 있다. 일부 구현예에서, 생성물 스트림에서 상기 1233zd(E)의 wt%는 약 55 wt%, 약 60 wt%, 약 65 wt%, 또는 약 70 wt%이다. 일부 구현예에서, 생성물 스트림에서 상기 1233zd(E)의 wt%는 적어도 약 1 wt%, 적어도 약 3 wt%, 적어도 약 5 wt%, 적어도 약 7 wt%, 적어도 약 9 wt%, 적어도 약 10 wt%, 적어도 약 15 wt%, 적어도 약 20 wt%, 적어도 약 30 wt%, 적어도 약 40 wt%, 적어도 약 50 wt%, 적어도 약 75 wt%, 적어도 약 80 wt%, 적어도 약 85 wt%, 적어도 약 90 wt%, 또는 적어도 약 95 wt% 이고, 이는 공급 스트림에 존재하는 1233zd(E)의 wt% 보다 높다. 일부 구현예에서, 생성물 스트림에서 상기 1233zd(Z)의 양은 약 5 wt% 내지 약 50 wt%, 약 10 wt% 내지 약 40 wt%, 또는 약 20 wt% 내지 약 40 wt%이다. 일부 구현예에서, 생성물 스트림 내에서 1233zd(E)의 양은 1233zd(E)의 평형비에 해당하지만, 다른 구현예에서 1233zd(E)의 양은 1233zd(E)의 평형비 이하에 해당한다.
- [0023] 본 발명의 일부 구현예에서, (E)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 (Z)1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 간에 전환하는 방법은 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 하나 또는 두개의 이성질체를 포함하거나 또는 필수적으로 구성되는 증발된 공급 스트림을 제공하는 단계를 포함한다. 상기 공급 스트림은 (E) 이성질체 대 (Z) 이성질체의 제 1 비율을 갖는다. 여기에서 기술된 바와 같이, 내부 표면, 첫번째 개구부, 두번째 개구부, 첫번째 및 두번째 개구부를 유동적으로 연결하는 통로 및 상기 통로에 배치된 충전 재료를 포함하는 온도 제어된 반응 용기가 사용될 수 있다. 상기 가열된 표면은 내부 표면 및 공급 스트림을 원하는 온도로 유지되는 가열된 표면과 접촉시키는 충전 재료를 포함할 수 있다. 상기 원하는 온도는 여기에서 언급된 임의의 온도 범위, 예를 들면 50℃ 내지 350℃일 수 있다. 상기 공급 스트림은 공급 스트림을 (E) 대 (Z) 이성질체의 제 2 비율을 가지는 생성물 스트림으로 전환하기에 충분한 시간 동안 가열된 표면과 접촉시킬 수 있다.
- [0024] 상기 기술된 방법은 평형 반응을 포함하기 때문에, 상기 생성물 스트림은 1233zd의 두개의 이성질체의 혼합물을 포함할 것이다. 하지만, 두개의 이성질체의 상이한 물리적 특성(예, 상이한 끓는점) 때문에 상기 두개의 이성질체는 분리 방법을 사용하여 서로 분리될 수 있다. 예를 들면, 상기 방법 중에서 임의의 방법으로부터 생성된 상기 생성물 스트림은 적합한 증류 공정으로 직접 공급될 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 생성물 스트림은 증류 칼럼에 공급되기 전에 중간 유닛 공정(intermediate unit operation)을 통해 공급되거나, 증류 칼럼을 통해 공급되기 전에 저장된다. 일부 구현예에서, 상기 증류 방법은 실질적으로 순수한 또는 순수한 분리된 1233zd(Z) 및 1233zd(E) 생성물 스트림(product streams)을 생성한다. 여기서 (Z) 또는 (E)의 분리된 생성물 스트림(product streams) 중 하나만이 상업적으로 바람직한 경우, 원하지 않는 분리된 생성물 스트림(product stream)

m)의 전부 또는 일부는 이성질화 공정으로 돌아가 재순환될 수 있다.

[0025] 일부 구현예에서, 상기 언급한 방법의 생성물 스트림(product stream)은 상기 1233zd의 이성질체 이외에 추가적인 화합물을 포함하고, 상기 추가적인 화합물은 상기 추가적인 화합물이 (Z) 또는 (E) 생성물 스트림(product streams) 둘 모두 또는 하나를 포착할 수 있도록 하는 (Z) 또는 (E) 이성질체 중 하나와 유사한 특성(예, 끓는 점)을 가질 수 있다. 이러한 구현예에서, 추가적인 화합물을 갖는 상기 (Z) 또는 (E) 생성물 스트림(들)(product stream(s))은 특정 적용처에서 유용할 수 있다. 다른 구현예에서, 추가적인 화합물을 갖는 상기 생성물 스트림(들)(product stream(s))은 폐기될 수 있고, 추가적인 화합물을 갖는 상기 생성물 스트림(들)의 일부는 상기 이성질화 방법 중 하나에 대한 공급 스트림으로 재순환될 수 있으며, 및/또는 상기 생성물 스트림(들)의 일부는 추가적인 화합물의 전부 또는 하나로부터 1233zd를 분리할 추가적인 유닛 공정으로 보내질 수 있다. 다른 구현예에서, 추가적인 화합물은 1233zd(Z) 및 1233zd(E) 둘 다와 상이하여, 상기 1233zd(Z), 상기 1233zd(E) 및 상기 추가적인 화합물을 세 개 이상의 생성물 스트림으로 분리시키는 것이 가능한 특성을 가질 수 있다.

[0026] 또한, 1233zd를 생성하는 일부 제조방법에서, 상기 생성물 스트림은 부산물 및 미반응 물질과 함께 (Z) 및 (E) 이성질체를 둘 다 포함한다. 이러한 일부 구현예에서, 분리 공정(예, 증류 공정)은 (Z) 및 (E) 생성물 스트림을 서로 분리하기 위해 사용되지만, 상기 부산물 및 미반응 물질의 대부분은 부산물 및 미반응 물질의 적어도 일부가 생성물 스트림 중 하나, 예를 들면 1233zd(E) 생성물 스트림내에 포획되게 하는 끓는 점 및/또는 다른 특성을 갖는다. 이러한 구현예에서, 상기 1233zd(E) 생성물 스트림은 다른 용도를 위해 포획될 수 있고, 상기 순수하거나 실질적으로 순수한 1233zd(Z) 생성물 스트림은 상기에 기술된 이성질화 방법 중 하나에서 상기 공급 스트림으로서 사용되어 (E) 및 1233zd(Z)의 혼합물로 필수적으로 구성되는 생성물 스트림을 생성할 수 있다. 상기 기재된 바와 같이, 상기 이성질화 방법으로부터의 상기 생성물 스트림은 다음으로 분리 공정에 공급되어 (Z) 및 (E) 이성질체로 분리된 생성물 스트림을 생성할 수 있다.

[0027] 일부 구현예에서, 1233zd 생성 공정은 직접 또는 간접적으로 첫번째 분리 공정과 연결되어 상기 (Z) 이성질체, 상기 (E) 이성질체 및 상기 부산물 및 미반응 물질을 분리한다. 상기 첫번째 분리 공정은 직접 또는 간접적으로 이성질화 공정과 연결될 수 있고, 차례로 두번째 분리 공정과 직접 또는 간접적으로 연결될 수 있다. 여기에서 사용된 것으로서, "간접적으로 연결된"은 다른 유닛 공정뿐만 아니라 생성물 스트림이 다음 공정에 공급되기 전 시간 동안 저장되는 구현예를 모두 포함한다.

[0028] 실시예 1

[0029] 99.9 % 순수한 1233zd(E) 샘플을 AlF_3 로 충전된 MONELTM 튜브를 통해 공급했다. 상기 튜브는 로(furnace)를 이용해서 200℃ 온도로 유지시켰다. 상기 1233zd(E)는 주위 압력 근처에서 튜브를 통해 통과시키고, 드라이 아이스로 냉각시킨 실린더에 있는 상기 튜브를 빠져나갈 때 포획하였다(captured). 다음으로, 상기 동일한 출발 물질을 300℃로 세트된 로(furnace)를 갖춘 튜브를 통해 다시 통과시켰다. 각 온도에서 시험한 후 캡처된 물질의 샘플을 수집하여 GC로 분석하였다. 200℃에서 AlF_3 를 거쳐 통과한 상기 샘플은 4.4 % 1233zd(Z)로 전환되었고, 여전히 클리어(clear)했다. 300℃에서 촉매를 통과한 상기 샘플은 연한 노란색이었고 10.8% 1233zd(Z)로 전환되었다.

[0030] 실시예 2

[0031] 99.9 % 순수한 1233zd(E) 샘플을 스테인리스 스틸 충전재 206 gm으로 충전된 MONELTM 튜브를 통해 통과시켰다. 상기 튜브는 로(furnace)를 이용해서 300℃로 가열시키고, 상기 1233zd(E)를 튜브를 통해 통과시켜, 드라이 아이스로 냉각된 실린더에 있는 상기 튜브 끝에서 수집하였다. 수집된 물질은 반응 튜브를 통해 재순환시켜 열 평형에 도달했는지를 검사했다. 상기 수집된 물질의 재순환은 반응 튜브를 통한 총 4회 통과에 대하여 수행했다. 각 통과 후에 샘플을 수집했고 이러한 샘플의 분석은 표1에 나타났다. 이 시험에서 수집된 샘플 전부는 색깔이 선명했다. 본 실시예는 1233zd(E)가 열에 의해 매우 높은 수율로 1233zd(Z)로 전환할 수 있음을 나타낸다.

표 1

	GC에 의한 면적%		
	1233zd(E)	1233zd(Z)	기타
초기	99.9	-	0.1
1 st Pass	97.8	2.1	0.1

2 nd Pass	95.7	4.2	0.1
3 rd Pass	94.4	5.5	0.1
4 th Pass	93.3	6.6	0.2

[0033] 실시예 3

[0034] 1233zd(E)의 1233zd(Z)로의 전환은 니켈 메쉬로 가득 채워 열전달을 향상시킨 MONELTM 예열기(ID 1인치, 길이 32인치)가 장착된 MONELTM 반응기(ID 2인치, 길이 32 인치)를 사용하여 수행하였다. 상기 반응기는 펠릿화된 (pelletized) 플루오로화시킨 Cr₂O₃ 촉매 1.5 L로 채워졌다. 니켈 메쉬는 촉매를 지지하기 위해 반응기의 상부 및 하부에 배치되었다. 다점 열전대(multi-point thermocouple)를 반응기의 가운데에 삽입시켰다. 99.9% 순수한 1233zd(E)를 반응기 내에 0.8 lb/hr 속도로 도입시켰다. 상기 공급물은 반응기 예열기에 넣기 전에 증발되었다. 이 시험에서 상기 반응기 온도는 250℃로 세팅되었다. 상기 온도 구배는 반응기 전체에 걸쳐 3-5℃를 절대 초과하지 않았다. 반응 생성물의 샘플은 매 시간마다 수집하였고, 이러한 샘플의 GC 분석은 표2에 나타났다.

표 2

[0035]

반응 시간(hr)	GC에 의한 면적%		
	1233zd(E)	1233zd(Z)	기타
1	90.34	8.56	1.10
2	90.47	8.62	0.91
3	90.63	8.50	0.87
4	90.16	8.96	0.88
5	90.17	8.95	0.87
6	90.11	9.01	0.89
7	90.13	8.98	0.89
8	90.11	9.00	0.89
9	90.13	8.98	0.89
10	90.41	8.69	0.90

[0036] 실시예 4

[0037] 반응 온도를 300℃로 설정한 것을 제외하고 실시예 3을 반복하였다. 상기 온도 구배는 반응기 전체에 걸쳐 3-5℃를 절대 초과하지 않았다. 반응 생성물의 샘플은 매 시간마다 수집하였고, 이러한 샘플의 GC 분석은 표3에 나타났다.

표 3

[0038]

반응 시간 (hr)	GC에 의한 면적%		
	1233zd(E)	1233zd(Z)	기타
1	88.95	9.35	1.70
2	87.78	9.76	2.45
3	87.59	9.90	2.52
4	87.53	10.00	2.46
5	87.46	9.97	2.57
6	87.50	10.06	2.44
7	87.51	9.97	2.52
8	87.37	10.22	2.41
9	87.62	10.02	2.36
10	87.45	10.12	2.43

[0039] 실시예 5

[0040] 1233zd(Z)의 1233zd(E)로의 전환은 니켈 메쉬로 가득 채워 열전달을 향상시킨 MONELTM 예열기(ID 1인치, 길이 32

인치)가 장착된 MONELTM 반응기(ID 2인치, 길이 32 인치)를 사용하여 수행하였다. 상기 반응기는 펠렛화된 플루오로화시킨 Cr₂O₃ 촉매 1.5 L로 채워졌다. 니켈 메시는 촉매를 지지하기 위하여 반응기의 상부 및 하부에 배치되었다. 다점 열전대를 반응기의 가운데에 삽입시켰다. 약 10.0wt% 1233zd(E) 및 86.3 wt% 1233zd(Z)를 포함하는 공급물을 반응기 내에 0.7 lb/hr 속도로 도입시켰다. 상기 공급물은 반응기 예열기에 도입하기 전에 증발되었다. 이 시험에서 상기 반응기 온도는 100℃ 내지 200℃로 변화시켰다. 상기 온도 구배는 반응기 전체에 걸쳐 3-5℃를 절대 초과하지 않았다. 반응 생성물의 샘플은 매 시간마다 수집하였고, 이러한 샘플의 GC 분석은 표4에 나타냈다.

표 4

[0041]

반응 온도 ℃	GC에 의한 면적%		
	1233zd(E)	1233zd(Z)	기타
초기	10.0	86.3	3.7
103	69.6	27.9	2.5
104	69.8	27.9	2.4
128	70.2	27.6	2.2
128	65.0	32.8	2.2
128	62.8	35.0	2.2
128	60.9	36.9	2.2
151	60.8	37.1	2.1
151	61.8	36.2	2.0
151	62.4	35.6	2.0
151	58.9	39.0	2.1
181	62.2	35.8	2.0
199	68.3	29.4	2.3

[0042]

비교예

[0043]

110-mL 유리 압력 용기는 질소로 정화하여 공기를 제거하고 13.75 g의 99.7 % 순수한 1233zd(E) 및 0.07 g의 브롬(1233zd(E)에 대하여 0.4 mol %)으로 채웠다. 상기 혼합물은 17.75 시간 동안 실온에서 60-W의 광역 스펙트럼 광(broad spectrum light)을 조사하였다. 분석결과는 95.85 %의 1233zd(E) 및 3.57 %의 1233zd(Z)을 나타냈다. 상기 실험은 1233zd(E)에 대하여 2 mol %의 브롬이 사용되는 것을 제외하고 반복하였다. 22시간 동안 조사 후에, 분석은 95.1 %의 (E)이성질체 및 3.27 %의 (Z)이성질체를 나타냈다. 따라서, 실험적으로 상기 열역학적 비율은 약 95.5 % (E)이성질체 및 3.4 % (Z)이성질체이다. 이를 확인하기 위해, 89.5 % 1233zd(E) 및 10.2 % 1233zd(Z)를 포함하는 혼합물 14.86g을 0.4 g의 브롬 및 상기에서 19시간 동안 조사된 혼합물을 조합하였다. 분석은 95.5 % 1233zd(E) 및 3.2 % 1233zd(Z)를 나타냈다. 본 비교예에서 반응물인 브롬을 사용한 것은 반응물을 요구하지 않는 실시예 1-5의 이성질화 반응과 대조된다.

[0044]

추가적인 노력 없이, 당해 기술분야에 숙련된 자들은 상기 기술된 설명을 사용하여, 그 한도 내에서 본 발명을 이용할 수 있는 것으로 믿어진다. 따라서, 상기의 바람직한 특정 구현 예는 단지 설명을 위한 것으로 해석되며, 어떤 방법으로도 상기 개시의 나머지를 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 상기에서, 달리 표시되지 않는 한, 모든 온도는 섭씨 온도로 환산되어 맞추어지고, 모든 부 및 퍼센트는 중량 기준이다.

[0045]

상기에서, 본 기술 분야에서 숙련된 자는 본 발명의 필수적인 특징을 확인할 수 있고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어남이 없이 다양한 변형 및 개조를 하여 다양 다양한 용도 및 조건에 적용할 수 있다.