

ÖZET**FLORLANMIŞ ORGANİK BİLEŞİKLERİN ÜRETİLMESİNE YÖNELİK YÖNTEM**

Tercihen $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 'nin (1234yf) ticarileştirilmesine yönelik adapte edilen florlanmış olefinlerin üretilmesine yönelik prosesler açıklanır. Tercih edilen düzenlemelerde üç adım kullanılabilir burada $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (1,2,3- trikloropropandan elde edilebilen veya sentezlenebilen) gibi bir beslenme stoğu, tercihen %80-96 seçicilikte $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ gibi bir bileşiği sentezlemek üzere (tercihen bir katalizörün varlığında gaz fazında HF ile) florlanır. $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ tercihen, akabinde katalizör olarak aktive edilmiş karbonu kullanarak tercihen gaz fazı katalitik reaksiyonda 1234yf'ye seçici olarak dönüştürülen katalizör olarak SbCl_5 kullanılarak $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ 'e (244-izomer) dönüştürülür. Birinci adıma yönelik bir Cr_2O_3 ve FeCl_3/C karışımı tercihen $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 'ye (%96) yüksek seçicilik elde etmek üzere katalizör olarak kullanılır. İkinci adımda SbCl_5/C tercihen, 1233xf'nin 244-izomeri, $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ 'e dönüşmeye yönelik seçici katalizör olarak kullanılır. Ara ürünler tercihen damıtma yoluyla izole edilir ve saflaştırılır ve tercihen yaklaşık %95'ten fazla bir seviyede bir saflık elde etmek üzere bir sonraki adımda tekrar saflaştırılmadan kullanılır.

İSTEMLER

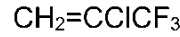
1. Bir formül (IB) bileşiğinin üretilmesine yönelik bir yöntem olup,

5



özelliği bir formül (IB) bileşiği üretmek üzere bir formül (IAA) bileşiğinin florlanmasını içermesidir,

10



burada reaksiyon sıvı veya gaz fazında gerçekleştirilir.

15

2. İsten 1'e göre yöntem olup, özelliği söz konusu yöntemin sıvı fazda gerçekleştirilmesi ve söz konusu reaksiyonun bir metal-halojenür ile katalize edilmesidir.

20

3. İstem 2'ye göre yöntem olup, özelliği söz konusu katalizörün antimon halojenür, kalay halojenür, talyum halojenür, demir halojenür veya bunların iki veya daha fazlasının kombinasyonu olmasıdır.

25

4. İstem 3'e göre yöntem olup, özelliği söz konusu katalizörün SbCl_5 olmasıdır.
5. İstem 1'e göre yöntem olup, özelliği söz konusu yöntemin gaz fazında gerçekleştirilmesi ve söz konusu reaksiyonun bir Sb-bazlı katalizör ile katalize edilmesidir.

30

6. İstem 1'e göre yöntem olup, özelliği söz konusu yöntemin gaz fazında gerçekleştirilmesi ve söz konusu yöntemin ağırlıkça %50 SbCl_5/C , ağırlıkça %3-6 FeCl_3/C , SbF_5/C , ağırlıkça %20 SnCl_4/C , ağırlıkça %23 TiCl_4/C veya aktive edilmiş karbon olmasıdır.

35

7. İstem 1'e göre yöntem olup, özelliği söz konusu yöntemin gaz fazında gerçekleştirilmesi ve söz konusu katalizörün SbCl_5/C olmasıdır.

8. İstemler 1 ila 7'den herhangi birine göre yöntem olup, özelliği söz konusu yöntemin 7 kPa ila 1379 kPa (1 ila 200psia) arasındaki mutlak bir basınçta gerçekleştirilmesidir.
- 5 9. Bir formül (II) bileşiğinin üretilmesine yönelik bir yöntem olup, özelliği istemler 1 ila 8'den herhangi birine göre yöntem ile bir formül (B) bileşiğinin üretilmesi ve bir Formül (II) bileşiğini oluşturmak üzere formülün (IB) söz konusu bileşiğinin dehidrohalojenize edilmesini içermesidir,
- 10
- $$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2 \quad (\text{II}).$$
10. İstem 9'a göre yöntem olup, özelliği bir Formül (II) bileşiğini oluşturmak üzere Formülün (IB) söz konusu bileşiğinin dehidrohalojenize edilmesinin bir gaz fazı reaksiyonunu içermesidir.
- 15
11. İstem 10'a göre yöntem olup, özelliği gaz fazı reaksiyonunun bir katalizör varlığında olmasıdır.
- 20 12. İstem 11'e göre yöntem olup, özelliği katalizörün bir karbon ve/veya metal bazlı katalizör olmasıdır.

TARİFNAME

FLORLANMIŞ ORGANİK BİLEŞİKLERİN ÜRETİLMESİNE YÖNELİK YÖNTEM

BULUŞUN ALT YAPISI

5

(1) Buluş Sahası:

Bu buluş, florlanmış organik bileşiklerin hazırlanmasına yönelik yeni yöntemler ile ilgilidir.

10

(2) Önceki Tekniğin Açıklaması:

Hidroflorokarbonlar (HFC'ler), özellikle tetrafloropropenler (2,3,3,3-tetrafloro-1-propen (HFO-1234yf) dahil olmak üzere) gibi hidrofloroalkenler ve 1,3,3,3-tetrafloro-1-propen (HFO-1234ze) etkili soğutucular, yangın söndürücüler, ısı aktarım ortamı, iticiler, köpük ajanları, üfleme ajanları, gaz halindeki dielektrikler, steril taşıyıcılar, polimerizasyon ortamı, partikül uzaklaştırma sıvıları, taşıyıcı sıvılar, parlatma aşındırma ajanları, yer değiştirme kurutma ajanları ve güç çevrimi çalışma akışkanları olarak açıklanmıştır. Her ikisi de Dünyanın ozon tabakasına potansiyel olarak zarar veren kloroflorokarbonların (CFC'ler) ve hidrokloroflorokarbonların (HCFC'ler) aksine HFC'ler klorin içermez ve bu nedenle ozon tabakasına herhangi bir tehdit oluşturmaz.

20

Hidrofloroalkenlerin hazırlanmasına yönelik birçok yöntem bilinir. Örneğin, U.S. Pat. No. 4,900,874 (Ihara et al) hidrojen gazının florlanmış alkoller ile temas ettirilmesiyle olefinleri içeren florin yapılmasına yönelik bir yöntemi açıklar. Bunun nispeten yüksek verimli bir proses olarak görülmesine rağmen ticari ölçekli üretime yönelik yüksek sıcaklıkta hidrojen gazının kullanımı güvenlikle ilgili zorlu sorunları artırır. Ayrıca, yerinde bir hidrojen tesisi kurulması gibi hidrojen gazı üretme maliyeti birçok durumda yasaklayıcı olabilir.

30

U.S. Pat. No. 2,931,840 (Marquis) metil klorid ve tetrafloroetilen veya klorodiflorometanın pirolizi ile olefinleri içeren florin yapılmasına yönelik bir yöntemi açıklar. Bu proses nispeten düşük verimli bir procestir ve organik başlangıç materyalinin çok büyük bir yüzdesi bu proste istenmeyen ve/veya önemli olmayan yan ürünlere dönüştürülür.

35

WO 98/42645, florometan ve klorotrifloroetilenin 2-kloro-2,3,3,3-tetrafluoropropanın hazırlanması açıklanır.

- 5 J. Am. Chem. Soc., Vol. 69, no. 4, 1947, pages 944-947, $CF_3CCl_2CH_3$ 'ün florlanması ile 2-kloro-2,3,3,3-tetrafluoropropanın hazırlanması açıklanır.

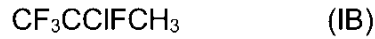
Trifloroasetilaseton ve sülfür tetraflorürden HFO-1234yf'nin hazırlanması açıklanmıştır. *Bakınız Banks, et al., Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Iss. 2, p. 171-174 (1997).*

- 10 Aynı zamanda, U.S. Pat. No. 5,162,594 (Krespan) tetrafloroetilenin bir polifluoroolefin ürünü üretmek üzere sıvı fazda diğer bir florlanmış etilen ile reakte edildiği bir prosesi açıklar.

KISA AÇIKLAMA

15

Başvuru sahipleri, bir formül (IB) bileşiğinin üretilmesine yönelik bir yöntem keşfetmişlerdir



20

yöntem, bir formül (IB) bileşiğini üretmek üzere bir formül (IAA) bileşiğinin florlanmasını içerir



25

Burada ve baştan sona kullanıldığı üzere, spesifik olarak aksi belirtilmedikçe "dönüştürme" terimi direkt olarak dönüştürmeyi (örneğin tek bir reaksiyonda veya esas olarak bir dizi reaksiyon koşulu altında, bunun bir örneğin buradan sonra açıklanır) ve dolaylı olarak dönüştürmeyi (örneğin iki veya daha fazla reaksiyon yoluyla veya tek bir dizi reaksiyon koşulundan daha fazlası kullanılarak) içerir.

30

TERCİH EDİLEN DÜZENLEMELERİN DETAYLI AÇIKLAMASI

FORMÜLÜN (IAA) BİLEŞİĞİNİN FLORLANMASI

35

Formül (IAA) bileşiği, bir Formül (IB) bileşiği (HCFC-244bb) üretmek üzere florinasyon reaksiyon(larına) tabi tutulur. Tercihen bu gaz fazı reaksiyonu en azından kısmen katalize edilmiştir.

- 5 Formülün (IA) bileşiğinin florlanması tercihen en az yaklaşık %40, daha fazla tercih edildiği üzere en az yaklaşık %50 ve daha fazla tercih edildiği üzere en az yaklaşık %60 oranında bir Formül (IA) dönüşümü sağlamak üzere etkili koşullar altında gerçekleştirilir. Ayrıca tercih edilen belirli düzenlemelerde Formülün (IAA) bileşiğinin dönüşümü en az yaklaşık %70, daha fazla tercih edildiği üzere en az yaklaşık %80, 10 daha fazla tercih edildiği üzere en az yaklaşık %85 olan bir seçicilikte, belirli düzenlemelerde elde edilen yaklaşık %90 veya daha fazla olan seçicilik ile HCFC-244bb üretmek üzere etkili koşullar altında bu tür bileşiğin reakte edilmesini içerir.

- 15 Genel olarak bu florlama reaksiyonu adımının sıvı fazda veya gaz fazda veya gaz ve sıvı fazların bir kombinasyonunda gerçekleştirilebilmesi mümkündür ve reaksiyonun kesikli, sürekli veya bunların bir kombinasyonu olarak gerçekleştirilebilmesi tasarlanır.

- 20 Reaksiyonun bir sıvı faz reaksiyonu içerdiği düzenlemelere yönelik reaksiyon katalitik olabilir veya katalitik olmayabilir. Tercihen katalitik bir proses kullanılır. Antimon halojenürler, kalay halojenürler, talyum halojenürler, demir halojenürler ve bunlardan iki veya daha fazlasının kombinasyonları dahil olmak üzere metal-halojenür katalizörler gibi Lewis asidi katalizörü belirli düzenlemelerde tercih edilir. Metal kloridler ve metal florürler özellikle tercih edilir. Bu türde özellikle tercih edilen katalizörlerin örnekleri $SbCl_5$, $SbCl_3$, SbF_5 , $SnCl_4$, $TiCl_4$, $FeCl_3$ ve bunlardan iki veya daha fazlasının 25 kombinasyonlarını içerir.

- 30 Bir Formül (IAA) bileşiğinin tercih edilen gaz fazı florlanmasında reaksiyon, en azından kısmen katalize edilmiş bir reaksiyondur ve tercihen Formülün (IAA) bileşiğini içeren bir akımın tübüler bir reaktör gibi bir veya daha fazla reaksiyon haznesine eklenmesiyle sürekli bir şekilde gerçekleştirilir. Tercih edilen belirli düzenlemelerde Formülün (IAA) bileşiğini içeren akım, yaklaşık $50^{\circ}C$ ila yaklaşık $400^{\circ}C$ arasındaki bir sıcaklığa ve belirli düzenlemelerde tercihen yaklaşık $80^{\circ}C$ 'ye önceden ısıtılır. Diğer düzenlemelerde Formülün (IAA) bileşiğini içeren akımın yaklaşık $150^{\circ}C$ ila yaklaşık $400^{\circ}C$ arasındaki bir sıcaklığa, tercihen yaklaşık $300^{\circ}C$ 'ye önceden ısıtılması tercih edilir. Bu akım, tercihen 35 ön ısıtma işleminden sonra, tercihen bir reaksiyon haznesine (tercihen bir tüp reaktör)

eklenir, bu tercihen yaklaşık 50°C ila yaklaşık 250°C, daha çok tercihen yaklaşık 50°C ila yaklaşık 150°C arasındaki istenen sıcaklıkta muhafaza edilir, burada tercihen HF gibi katalizör veya florlama ajanı ile temas ettirilir.

- 5 Tercihen hazne, Hastelloy, Inconel, Monel ve/veya floropolimer astarlar olarak korozyon karşı dirençli olan materyallerden oluşur.

- 10 Hazne tercihen reaksiyon karışımının istenen yaklaşık reaksiyon sıcaklığı aralığında muhafaza edilmesini sağlamak üzere uygun araçlar ile uygun bir florlama katalizörü ile paketlenen örneğin sabitlenmiş veya akışkan katalizör yatağı gibi katalizörü içerir.

- 15 Bu nedenle florlama reaksiyonu adımının burada yer alan bütün öğretiler ışığında çok çeşitli proses parametreleri ve proses koşulları kullanılarak gerçekleştirilebilmesi tasarlanır. Ancak tercih edilen belirli düzenlemelerde bu reaksiyon adımının tercihen katalizör ve daha fazla tercih edildiği üzere bir Sb-bazlı katalizör örneğin yaklaşık %50 $SbCl_5/C$ olan katalizörün varlığında bir gaz fazı reaksiyonunu içermesi tercih edilir. Kullanılabilecek diğer katalizörler aşağıdakileri içerir: ağırlıkça %3 ila ağırlıkça %6 $FeCl_3/C$; SbF_5/C ; ağırlıkça %20 $SnCl_4/C$; ağırlıkça %23 $TiCl_4/C$; ve aktive edilmiş karbon. Tercihen katalizör Cl_2 ve HF önceden işlenmiş $SbCl_5/C$ içerir.

- 20 Genel olarak çok çeşitli reaksiyon basınçlarının, yine kullanılan spesifik katalizör ve en çok istenen reaksiyon ürünü gibi ilgili faktörlere bağlı olarak florlama reaksiyonuna yönelik kullanılabileceği tasarlanır. Reaksiyon basıncı örneğin süper atmosferik, atmosferik olabilir veya vakum altında ve tercih edilen belirli düzenlemelerde 7 ila 1379 kPa (1 ila 200 psia), daha çok tercih edildiği üzere belirli düzenlemelerde 7 ila 827 kPa (1 ila 120 psia) olur.

- 30 Belirli düzenlemelerde nitrojen gibi seyreltici atıl bir gaz, diğer reaktör beslemesi(beslemeleri) ile kombinasyon halinde kullanılabilir.

Katalizör kullanım miktarının her bir düzenlemede mevcut olan belirli parametrelere bağlı olarak değişiklik göstereceği tasarlanır.

III. FORMÜLÜN (IB) DEHİDROHALOJENASYONU

Mevcut buluşa göre tercih edilen bir reaksiyon adımı, Formülün (II) bir bileşiğinin (HCFC-244bb) bir Formül (II) bileşiği üretmek üzere dehidrohalojenasyona tabi tutulduğu bu reaksiyonlar ile açıklanabilir.

5



Tercih edilen belirli düzenlemelerde Formülün (IB) bileşiğini içeren akım yaklaşık 150°C ile yaklaşık 400°C, tercihen yaklaşık 350°C bir sıcaklığa önceden ısıtılır ve istenilen sıcaklıkta tercihen yaklaşık 200°C ile yaklaşık 700°C, daha fazla tercih edildiği üzere yaklaşık 300°C ile yaklaşık 700°C, daha fazla tercih edildiği üzere yaklaşık 300°C ile yaklaşık 450°C ve daha fazla tercih edildiği üzere belirli düzenlemelerde yaklaşık 350°C ile yaklaşık 450°C'de muhafaza edilen bir reaksiyon haznesine eklenir.

15 Tercihen hazne, Hastelloy, Inconel, Monel ve/veya floropolimer astarlar olarak korozyona karşı dirençli olan materyallerden oluşur. Hazne tercihen reaksiyon karışımının istenen yaklaşık reaksiyon sıcaklığına ısıtmak üzere uygun araçlar ile uygun bir dehidrohalojenasyon katalizörü ile paketlenen örneğin sabitlenmiş veya akışkan katalizör yatağı gibi katalizörü içerir.

20

Bu nedenle, dehidrohalojenasyon reaksiyon adımının, burada yer alan bütün öğretiler ışığında çok çeşitli proses parametreleri ve proses koşulları kullanılarak gerçekleştirilebileceği tasarlanır. Ancak belirli düzenlemelerde bu reaksiyon adımının, tercihen katalizör ve daha çok tercih edildiği üzere bir karbon ve/veya metal bazlı bir katalizör, tercihen aktive edilmiş karbon, bir nikel bazlı katalizör (Ni-ağı gibi) ve bunların kombinasyonlarının varlığında bir gaz fazı reaksiyonunu içermesi tercih edilir. Karbon üzerinde paladyum, paladyum bazlı katalizör (alüminyum oksitleri üzerinde paladyum dahil olmak üzere) dahil olmak üzere diğer katalizörler ve katalizör destekleri kullanılabilir ve diğer birçok katalizörün, burada yer alan öğretilerin ışığında belirli düzenlemelerin gerekliliklerine bağlı olarak kullanılabilmesi beklenir. Elbette bu katalizörlerden veya burada bahsedilmeyen diğer katalizörlerden iki veya daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir.

35 Gaz fazı dehidrohalojenasyon reaksiyonu, örneğin, Formülün (IB) bir bileşiğinin bir gaz formunun uygun bir reaksiyon haznesine veya reaktöre eklenmesiyle gerçekleştirilebilir.

Tercihen hazne, Hastelloy, Inconel, Monel ve/veya floropolimer astarlar olarak korozyona karşı dirençli olan materyallerden oluşur. Hazne tercihen reaksiyon karışımının istenen yaklaşık reaksiyon sıcaklığına ısıtmak üzere uygun araçlar ile uygun bir dehidrohalojenasyon katalizörü ile paketlenen örneğin sabitlenmiş veya akışkan katalizör yatağı gibi katalizörü içerir.

Çok çeşitli reaksiyon sıcaklıklarının kullanılabilmesi tasarlanırken kullanılan katalizör ve en çok istenen reaksiyon ürünü gibi ilgili faktörlere bağlı olarak genel olarak dehidrohalojenasyon adımına yönelik reaksiyon sıcaklığının yaklaşık 200°C ile yaklaşık 800°C, daha fazla tercih edildiği üzere yaklaşık 400°C ile yaklaşık 800°C, ve daha fazla tercih edildiği üzere yaklaşık 400°C ile yaklaşık 500°C, ve daha fazla tercih edildiği üzere belirli düzenlemelerde yaklaşık 300°C ile yaklaşık 500°C olması tercih edilir.

Genel olarak çok çeşitli reaksiyon basınçlarının, yine kullanılan spesifik katalizör ve en çok istenen reaksiyon ürünü gibi ilgili faktörlere bağlı olarak kullanılabilmesi tasarlanır. Reaksiyon basıncı örneğin süper atmosferik, atmosferik olabilir veya vakum altında ve tercih edilen belirli düzenlemelerde yaklaşık 7 ile yaklaşık 1379 kPa (yaklaşık 1 ile yaklaşık 200 psia) ve daha çok tercih edildiği üzere belirli düzenlemelerde yaklaşık 7 ile yaklaşık 827 kPa (yaklaşık 1 ile yaklaşık 120 psia) olur.

Belirli düzenlemelerde nitrojen gibi seyreltici atıl bir gaz, diğer reaktör beslemesi (beslemeleri) ile kombinasyon halinde kullanılabilir. Bu tür bir seyreltici kullanıldığında genel olarak Formülün (IB) bileşiğinin, seyreltici ve Formül (IB) bileşiğinin kombine edilmiş ağırlığına bağlı olarak yaklaşık ağırlıkça %50 ile %99'dan fazla içermesi tercih edilir.

Katalizör kullanım miktarının her bir düzenlemede mevcut olan belirli parametrelere bağlı olarak değişiklik göstereceği tasarlanır.

Bu bölümde açıklandığı üzere tercihen bu tür dehidroflorlama düzenlemelerinde Formül (IB) bileşiğinin dönüşümü en az yaklaşık %60, daha fazla tercih edildiği üzere en az yaklaşık %75 ve daha fazla tercih edildiği üzere en az yaklaşık %90'dır. Tercihen bu tür düzenlemelerde Formülün (II) bileşiğine HFO-1234yf'ye yönelik seçicilik yaklaşık %50, daha fazla tercih edildiği üzere en az yaklaşık %70 ve daha fazla tercih edildiği üzere en az yaklaşık %80'dir.

ÖRNEKLER

Mevcut buluşun ek özellikleri aşağıdaki örneklerde sağlanır.

5

Örnek 1 (Referans Örnek)

Gaz fazda $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 'nin $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 'ye (HFO-1233xf) selektif katalize edilmiş dönüşümü

10

Bir 56 cm (22-inç) uzunluğunda ve 1.27 cm (1/2-inç) çapında Monel borulu gaz fazı reaktörü, yaklaşık 120 cc bir katalizör veya iki katalizörün bir karışımı ile yüklenir. Bir karışım durumunda Cr_2O_3 katalizörü yaklaşık 270°C - 500°C sabit bir sıcaklıkta reaktörün alt bölgesinde saklanır ve FeCl_3/C gibi diğer katalizör, yaklaşık 120°C -

15

220°C sabit bir sıcaklıkta reaktörün orta ve üst bölgesinde saklanır. Reaktör, üç bölgesi (üst, orta ve alt) olan bir ısıtıcının içine monte edilir. Reaktör sıcaklığı, reaktörün orta kısmında içerde saklanan özel yapım 5 noktalı termokuple ile okunur. Reaktörün alt kısmı, elektrikli ısıtma ile 300°C 'de saklanan bir ön ısıtıcıya bağlanır. Sıvı-HF, saat başına yaklaşık 1 ila yaklaşık 1000 gram (g/h) bir sabit akışta bir iğne valfi, sıvı kütle

20

akış ölçer ve bir araştırma kontrol valfi aracılığıyla ön ısıtıcıda bir silindirden beslenir. HF silindiri, silindir tepe boşluğuna anhidroz N_2 gaz basıncı uygulayarak 412 kPa (45 psig) sabit bir basınçta saklanır. Yaklaşık 10 ila yaklaşık 1000 g/h $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$, yaklaşık 412 kPa (45 psig) N_2 basıncı altında bir silindirden derin bir tüp aracılığıyla bir sıvı olarak beslenir. Organik, 1-1000 g/h bir sabit akışta bir iğne valfi, sıvı kütle akış

25

ölçer ve bir araştırma kontrol valfi aracılığıyla derin tüpten ön ısıtıcıya (yaklaşık 250°C 'de saklanan) akar. Organik aynı zamanda, yaklaşık 220°C 'de organik içeren silindir ısıtılırken bir gaz olarak beslenir. Silindirden dışarı çıkan gaz, bir iğne valfi ve bir kütle akış kontrolörü aracılığıyla ön ısıtıcıya geçirilir. Silindirden ön ısıtıcıya organik hattı, sabit sıcaklıkla yerden ısıtma ve elektrikle ısıtma elemanları ile sarılarak yaklaşık

30

200°C 'de saklanır. Bütün besleme silindirleri, fark yoluyla ağırlıklarını izlemek üzere ölçek üzerine monte edilir. Katalizörler yaklaşık 8 saat üzerinde reaksiyon sıcaklığında kurutulmuştur ve akabinde yaklaşık 6 saatlik bir periyot üzerinde atmosferik basınç altında ve akabinde $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ içeren organik besleme ile temas ettirilmeden önce yaklaşık 6 saatlik bir periyot üzerinde 446 kPa (50 psig) HF basıncı altında

35

yaklaşık 50 g/h HF ile önceden işlenmiştir. Reaksiyonlar, reaktör çıkış gazlarının akışı

diğer bir araştırma kontrol valfi ile kontrol edilerek yaklaşık 101 ila 1136 kPa (0 ila yaklaşık 150 psig) bir sabit reaktör basıncında çalıştırılır. Reaktörden çıkan gazlar, yoğunlaşmayı önlemek üzere bir sıcak kutu valf düzeneğine bağlanan hat üzerine GC ve GC/MS ile analiz edilir. $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 'nin dönüşümü yaklaşık %70 ila yaklaşık 100'dür ve 1233xf'ye yönelik seçicilik sırasıyla yaklaşık %80 ila yaklaşık %95'tir. Ürün, reaktörden çıkan gazları su içinde ağırlıkça yaklaşık %20 ila ağırlıkça yaklaşık %60 KOH içeren bir temizleyici üzerine akıtılarak ve akabinde temizleyiciden çıkan gazları kuru buz veya sıvı N_2 içinde saklanan bir silindirin içine kapatılarak toplanır. Ürün 1233xf akabinde damıtma ile büyük oranda izole edilir. Sonuçlar Tablo 1'de tablanılır.

10

Tablo 1: $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 'nin $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ($\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl} + 3\text{HF} \rightarrow \text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2 + 3\text{HCl}$) dönüşümü

#	Katalizör	T, °C	HF akışı, g/h	$\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ akışı, g/h	$\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ Dönüşüm %'si	1233xf'ye Seçicilik %'si
1	%10 v/v Cr_2O_3 -%90 v/v FeCl_3/C	350/150	50	12	79	81
2	%20 v/v Cr_2O_3 -%80 v/v FeCl_3/C	350/150	50	12	83	86
3	%30 v/v Cr_2O_3 -%70 v/v FeCl_3/C	350/150	50	12	89	96
4	%30 v/v Cr_2O_3 -%70 v/v FeCl_3/C	350/150	70	12	79	93
5	%30 v/v Cr_2O_3 -%70 v/v FeCl_3/C	345/170	50	25	85	90
6	Cr_2O_3	350	50	20	90	93
7	FeCl_3/C	150	50	20	74	39
8	SbCl_5/C	150	50	20	81	52

Reaksiyon koşulları: Kullanılan katalizör (toplam) 120 cc; basınç, 122 kPa (1.5 psig);

Örnekler 2A ve 2B

CF₃CCI=CH₂'nin (1233xf) HF ile CF₃CFCICH₃'e (244bb) sıvı faz katalitik florlanması

5 Örnek 2A

Yaklaşık 327 gram HF, yaklaşık 50 gram 1233xf ve yaklaşık 75 gram SbCl₅, bir 1-L otoklav içine yüklenmiştir. Reaksiyon karışımı, yaklaşık 4376 kPa (620 psig) basınç altında yaklaşık 3 saat boyunca yaklaşık 80°C bir sıcaklıkta karıştırılmıştır.

- 10 Reaksiyondan sonra reaktör yaklaşık 0°C'ye soğutulmuştur ve yaklaşık 3000 ml su yaklaşık 45 dakikalık bir periyot üzerinde otoklav içine yavaşça eklenmiştir. Karıştırılarak suyun ekleme işleminin tamamlanmasından sonra reaktör oda sıcaklığına soğutulmuştur ve akabinde yukarıdaki gazlar diğer bir toplama silindire aktarılmıştır. CF₃CFCICH₃ verimi yaklaşık %98 bir 1233xf dönüşüm seviyesinde yaklaşık %90
- 15 olmuştur. Diğer temel yan ürünler CF₃CF₂CH₃ (%2) ve genel formülün bir C4 bileşiğinin tanımlanmamış bir izomeri C₄H₃Cl₃F₄ (%8) olmuştur.

Örnek 2B

- 20 Yaklaşık 327 gram HF, yaklaşık 50 gram 1233xf ve yaklaşık 75 gram SbCl₅, bir 1-L otoklav içine yüklenmiştir. Reaksiyon karışımı, yaklaşık 4411 kPa (625 psig) basınç altında yaklaşık 3 saat boyunca yaklaşık 80°C'de karıştırılmıştır. Reaksiyondan sonra reaktör yaklaşık 45°C'ye soğutulmuştur ve akabinde yukarıdaki gaz karışımı, HF'yi gaz akışından çıkarmak üzere yaklaşık 80°C'de saklanan iyice kurutulmuş bir KF, NaF
- 25 veya Al₂O₃ (350 g) paketli kolonun içinden geçirilmiştir. Kolondan dışarı çıkan gaz karışımları, kuru buz (-70°C) banyosunda saklanan bir silindirin içinde toplanır. CF₃CFCICH₃ verimi, %93 1233xf dönüşüm seviyesinde %87 olmuştur. Diğer temel yan ürünler CF₃CF₂CH₃ (%1) ve genel formülün bir C4 bileşiğinin tanımlanmamış bir izomeri C₄H₃Cl₃F₄ (%7) olmuştur. Ürün CF₃CFCICH₃, %98 saflık ile damıtılarak izole
- 30 edilmiştir.

Örnek 3

CF₃CCI=CH₂'nin (1233xf) HF ile CF₃CFCICH₃'e (244bb) gaz faz katalitik florlanması

Bir 56 cm (22-inç) 1.27 cm (1/2-inç) çapında Monel borulu gaz fazı reaktörü, yaklaşık 120 cc bir katalizör ile yüklenmiştir. Reaktör, üç bölgesi (üst, orta ve alt) olan bir ısıtıcının iç kısmına monte edilir. Reaktör sıcaklığı, reaktörün orta iç kısmında saklanan özel yapım 5 noktalı termokuple ile okunmuştur. Reaktörün iç kısmı, elektrikli ısıtma ile 300°C'de saklanan bir ön ısıtıcıya bağlanmıştır. Organik (1233xf) bir regülatör, iğne valfi ve gaz kütle akış ölçer aracılığıyla 70°C'de saklanan bir silindirden beslenmiştir. Ön ısıtıcıya organik hat yerden ısıtılmıştır ve yoğunlaşmadan kaçınmak üzere elektrikli ısıtma ile yaklaşık 73°C sabit bir sıcaklıkta saklanmıştır. N₂, bazı durumlarda bir seyreltici olarak kullanılmıştır ve bir silindirden ön ısıtıcıya bir regülatör ve bir kütle akış kontrolörü aracılığıyla beslenmiştir. Bütün besleme silindirleri, fark yoluyla ağırlıklarını izlemek üzere ölçek üzerine monte edilmiştir. Reaksiyonlar, reaktör çıkış gazlarının akışı diğer bir araştırma kontrol valfi ile kontrol edilerek yaklaşık 101 ila 791 kPa (0 ila yaklaşık 100 psig) bir sabit reaktör basıncında çalıştırılmıştır. Reaktörden çıkan gazlar, yoğunlaşmayı önlemek üzere bir sıcak kutu valf düzeneklerine bağlanan hat üzerine GC ve GC/MS ile analiz edilmiştir. 1233xf'nin dönüşümü yaklaşık %50 ila yaklaşık %65 olmuştur ve 244bb izomerine (CF₃CFClCH₃) seçicilik, yaklaşık 50 g/h bir HF akışı ve yaklaşık 15 g/h organik akışı ile yaklaşık 65°C ila yaklaşık - 85°C'de katalizör olarak 120 cc ağırlıkça %50 SbCl₅/C kullanılarak reaksiyon koşullarına bağlı olarak yaklaşık %90 ila yaklaşık %93 olmuştur. Reaksiyon koşulları altında herhangi bir CF₃CF₂CH₃ gözlemlenmemiştir. Katalizör, birinci olarak yaklaşık 2 saat boyunca yaklaşık 65°C'de 50 g/h HF ile ve akabinde yaklaşık 4 saat boyunca yaklaşık 65°C'de yaklaşık 50 g/h HF ve yaklaşık 200 sccm Cl₂ ile önceden işlenmiştir. Ön işlemeden sonra yaklaşık 50 sccm N₂, organik besleme (1233xf) ile etkileşime girmeden önce katalizör yüzeyinden serbest klorini sürüklemek üzere katalizör yatağı üzerinde yaklaşık 40 dakikalık bir periyot üzerinde akar. Ön işlemin, buluşun birçok düzenlemesine yönelik önemli olduğu düşünülür. Ürünler, reaktörden çıkan gazları ağırlıkça yaklaşık %20-60 aköz KOH temizleyici solüsyonu üzerine akıtılarak ve akabinde temizleyiciden çıkan gazları kuru buz veya sıvı N₂ içindeki bir silindirin içine kapatılarak toplanmıştır. Ürünler akabinde damıtma ile izole edilmiştir. Shiro saga, Calgon, Norit ve Aldrich gibi 4 farklı aktive edilmiş karbon kullanılarak yaklaşık ağırlıkça %50 SbCl₅/C, yaklaşık ağırlıkça %3 ila yaklaşık 6 FeCl₃/C, ağırlıkça %20 SnCl₄/C ve yaklaşık ağırlıkça %23 TiCl₄/C yaklaşık 60 ila yaklaşık 150°C'de katalizör olarak kullanılmıştır. Bu reaksiyona yönelik kullanılan bütün katalizörler arasından Cl₂ ve HF ön işlenmiş SbCl₅/C'nin genel olarak aktivite

açısından tercih edildiği bulunmuştur. Katalizör olarak SbCl_5 kullanmanın sonuçları Tablo 2'de gösterilir.

Tablo 2: $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 'nin $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ 'e katalize edilmiş gaz faz dönüşümü

#	Kat	T, °C	$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (1233xf) Dönüşümü	$\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ 'e seçicilik
1	ağırlıkça %10 SbCl_5/C	60	15	100
2	ağırlıkça %20 SbCl_5/C	60	21	98
3	ağırlıkça %30 SbCl_5/C	60	32	98
4	ağırlıkça %50 SbCl_5/C	60	55	97
5	ağırlıkça %50 SbCl_5/C	80	62	93
6	ağırlıkça %50 SbCl_5/C	100	56	87
7	ağırlıkça %60 SbCl_5/C	60	59	91
8	ağırlıkça %50 $\text{SbCl}_5/\text{NORIT}$ RFC 3 Aktive Edilmiş Karbon	60	34	92
9	Ağırlıkça %50 $\text{SbCl}_5/\text{Shiro}$ Saga Aktive Edilmiş Karbon	60	56	96
10	Ağırlıkça %50 $\text{SbCl}_5/\text{Aldrich}$ Aktive Edilmiş Karbon	60	57	94

Reaksiyon koşulları: 1233xf akış, 150 sccm; HF akışı 50 g/h; basınç, 119 ila 138 kPa (2.5-5.3 psig); 1-5 reaksiyonlarda Calgon ile aktive edilmiş karbon, katalizör desteği olarak kullanılmıştır; katalizör, 120 cc. Bütün katalizörler, 1233xf ile temas ettirilmeden önce Cl_2 ve HF ile önceden işlenmiştir.

5

Örnek 4

Gaz fazda $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ 'ün $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 'ye dönüşümü

- 10 Bir 56 cm (22-inç) 1.27 cm (1/2-inç) çapında Monel borulu gaz fazı reaktörü, 120 cc bir katalizör ile yüklenmiştir. Reaktör, üç bölgesi (üst, orta ve alt) olan bir ısıtıcının iç kısmına monte edilir. Reaktör sıcaklığı, reaktörün orta iç kısmında saklanan özel yapım 5 noktalı termokupleler ile okunmuştur. Reaktörün iç kısmı, elektrikli ısıtma ile 300°C'de saklanan bir ön ısıtıcıya bağlanmıştır. Organik ($\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$) bir regülatör, iğne valfi ve
- 15 gaz kütle akış ölçer aracılığıyla yaklaşık 65°C'de saklanan bir silindirden beslenmiştir. Ön ısıtıcıya organik hat yerden ısıtılmıştır ve yoğunlaşmadan kaçınmak üzere elektrikli

ısıtma ile yaklaşık 65°C ila yaklaşık 70°C'lik sabit bir sıcaklıkta saklanmıştır. Besleme silindiri, fark yoluyla ağırlıklarını izlemek üzere ölçek üzerine monte edilmiştir. Reaksiyonlar, reaktör çıkış gazlarının akışı diğer bir araştırma kontrol valfi ile kontrol edilerek yaklaşık 101 ila 791 kPa (0 ila yaklaşık 100 psig) bir sabit reaktör basıncında çalıştırılmıştır. Reaktörden çıkan gaz karışımı, yoğunlaşmayı önlemek üzere bir sıcak kutu valf düzeneğine bağlanan hat üzerine GC ve GC/MS ile analiz edilmiştir. CF₃CFCICH₃'ün dönüşümü yaklaşık %98 olmuştur ve HFO-1234yf'ye seçicilik, reaksiyon koşullarına bağlı olarak yaklaşık %69 ila yaklaşık %86 olmuştur. Ürünler, reaktörden çıkan gazları ağırlıkça yaklaşık %20 ila ağırlıkça yaklaşık %60 aköz KOH temizleyici solüsyonu üzerine akıtarak ve akabinde temizleyiciden çıkan gazları kuru buz veya sıvı N₂ içindeki bir silindirin içine kapatarak toplanmıştır. Ürünler akabinde damıtma ile izole edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3'te tablolandır.

Tablo 3: CF₃CFCICH₃'ün HFO-1234yf'ye katalize edilmiş dönüşümü

#	Kat	T, °C	Akış hızı, CF ₃ CFCICH ₃ (244bb izomer) sccm	244bb Dönüşümü	1234yf (Seçicilik %)
1	A	400	150	100	46
2	B	400	150	96	63
3	C	400	100	100	64
4	D	400	100	99	93
5	D	400	150	92	89
6	E	400	100	96	56
7	F	400	100	87	51
8	G	400	100	100	37

Reaksiyon koşulları: basınç, 119 ila 138 kPa (2.5-5.3 psig); katalizör, 100 cc, A NORIT RFC 3'tür; B Shiro-Saga aktive edilmiş karbondur; C Aldrich aktive edilmiş karbondur; D Calgon aktive edilmiş karbondur; aktive edilmiş karbon; E ağırlıkça %0.5 Pd/C'dir; F ağırlıkça %0.5 Pt/C'dir; G Ni-ağıdır; Organik silindir sıcaklığı-65°C; ön ısıtıcıya-60°C CF₃CFCICH₃ (244bb) hattı; Ön ısıtıcı, 350°C; P-136 kPa (5 psig).

15

Örnek 5 (Referans Örnek)

Gaz fazda CCl₃CCl=CH₂'nin CF₃CCl=CH₂'ye (HFO-1233xf) selektif katalize edilmiş dönüşümü

Bir 56cm (22-inç) uzunluğunda ve 1.27 cm (1/2-inç) çapında Monel borulu gaz fazı reaktörü, 120 cc bir katalizör veya iki katalizörün bir karışımı ile yüklenmiştir. Bir karışım durumunda Cr_2O_3 katalizörü yaklaşık 270°C ile yaklaşık 500°C 'lik büyük oranda sabit bir sıcaklıkta reaktörün alt bölgesinde saklanır ve FeCl_3/C gibi diğer katalizör, yaklaşık 120°C ile yaklaşık 220°C 'lik büyük oranda sabit bir sıcaklıkta reaktörün orta ve üst bölgesinde saklanır. Reaktör, üç bölgesi (üst, orta ve alt) olan bir ısıtıcının içine monte edilir. Reaktör sıcaklığı, reaktörün orta kısmında içerde saklanan özel yapım 5 noktalı termokupleler ile okunmuştur. Reaktörün alt kısmı, elektrikli ısıtma ile 300°C 'de saklanan bir ön ısıtıcıya bağlanmıştır. Sıvı-HF, yaklaşık 1 ila yaklaşık 1000 g/h'lik bir büyük oranda sabit akışta bir iğne valfi, sıvı kütle akış ölçer ve bir araştırma kontrol valfi aracılığıyla ön ısıtıcıda bir silindirden beslenmiştir. HF silindiri, silindir tepe boşluğuna anhidroz N_2 gaz basıncı uygulayarak 412 kPa (45 psig) büyük oranda sabit bir basınçta saklanmıştır. Yaklaşık 10 g/h ila yaklaşık 1000 g/h bir besleme aralığında $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, yaklaşık 412 kPa (45 psig) N_2 basıncı altında bir silindirden derin bir tüp aracılığıyla bir sıvı olarak beslenmiştir. Organik, yaklaşık 1 ila yaklaşık 1000 g/h büyük oranda sabit bir akışta bir iğne valfi, sıvı kütle akış ölçer ve bir araştırma kontrol valfi aracılığıyla derin tüpten ön ısıtıcıya (yaklaşık 250°C 'de saklanan) akmıştır. Organik aynı zamanda, yaklaşık 220°C 'de organik içeren silindir ısıtılırken bir gaz olarak beslenir. Silindirden atılan gaz, bir iğne valfi ve bir kütle akış kontrolörü aracılığıyla ön ısıtıcıya geçirilir. Silindirden ön ısıtıcıya organik hattı, sabit sıcaklıkla yerden ısıtma ve elektrikle ısıtma elementleri ile sarılarak yaklaşık 200°C 'de saklanmıştır. Bütün besleme silindirleri, fark yoluyla ağırlıklarını izlemek üzere ölçek üzerine monte edilmiştir. Katalizörler yaklaşık 8 saatlik bir periyot üzerinde reaksiyon sıcaklığında kurutulmuştur ve akabinde yaklaşık 6 saatlik bir periyot üzerinde atmosferik basınç altında ve akabinde organik besleme $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ile temas ettirilmeden önce yaklaşık 6 saatlik bir periyot üzerinde 446 kPa (50 psig) HF basıncı altında yaklaşık 50 g/h HF ile önceden işlenmiştir. Reaksiyonlar, reaktör çıkış gazlarının akışı diğer bir araştırma kontrol valfi ile kontrol edilerek yaklaşık 101 ila 1136 aralığında kPa (0 ila yaklaşık 150 psig) büyük oranda sabit bir reaktör basıncında çalıştırılmıştır. Reaktörden çıkan gazlar, yoğunlaşmayı önlemek üzere bir sıcak kutu valf düzeneklerine bağlanan hat üzerine GC ve GC/MS ile analiz edilmiştir. $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 'nin dönüşümü yaklaşık %90 ila yaklaşık %100 aralığında olmuştur ve $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 'ye (1233xf) seçicilik yaklaşık %79 olmuştur. Yaklaşık %7.7 miktarında HFO-1243zf, yaklaşık %1.3 miktarında 1232-izomeri ve yaklaşık %0.8 miktarında 1223 ve tanımlanamayan bir yan

ürüne ek olarak atık da bulunmuştur. Ürün, reaktörden çıkan gazları ağırlıkça yaklaşık %20-60 aköz KOH temizleyici solüsyonu üzerine akıtarak ve akabinde temizleyiciden çıkan gazları kuru buz veya sıvı N₂ içindeki bir silindirin içine kapatarak toplanmıştır. Ürün 1233xf akabinde damıtma ile büyük oranda izole edilmiştir. Sadece Cr₂O₃ katalizörü kullanılarak yaklaşık %79 bir dönüşüm seviyesinde 1233xf'ye yönelik yaklaşık %68'lik bir seçicilik elde edilmiştir.