



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월31일

(11) 등록번호 10-2689893

(24) 등록일자 2024년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 17/23 (2006.01) C07C 17/42 (2006.01)

C07C 19/10 (2006.01) C07C 21/04 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 17/23 (2013.01)

C07C 17/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7006579

(22) 출원일자(국제) 2016년09월09일

심사청구일자 2021년08월23일

(85) 번역문제출일자 2018년03월07일

(65) 공개번호 10-2018-0041689

(43) 공개일자 2018년04월24일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/050918

(87) 국제공개번호 WO 2017/044724

국제공개일자 2017년03월16일

(30) 우선권주장

62/217,291 2015년09월11일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007509942 A*

JP2015518898 A*

WO2008075017 A2*

WO2015050953 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨

미국 19801 델라웨어 윌밍턴 마켓 스트리트 1007

(72) 발명자

순, 수에후이

미국 19801 델라웨어주 윌밍턴 마켓 스트리트

1007 더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨 내

크라우스, 카를

미국 19801 델라웨어주 윌밍턴 마켓 스트리트

1007 더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨 내

(74) 대리인

양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 21 항

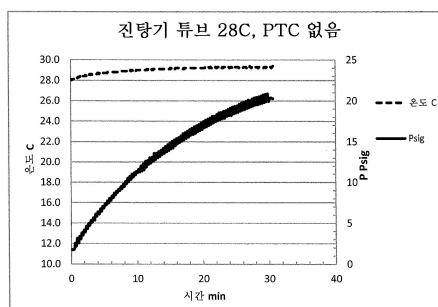
심사관 : 박중훈

(54) 발명의 명칭 히드로클로로플루오로카본의 탈할로젠화수소화

(57) 요약

본 명세서는 화학식 RCXYCZQT의 할로플루오로알칸을 약 0.1 내지 약 50 HP/1000 갤런 범위의 동력 투입에 의한 혼합을 제공하면서 촉매 부재 하에 수성 용매 중에서 임의로 아민의 존재 하에 가성 작용제와 접촉시켜 화학식 RCX=CZQ의 플루오로올레핀을 포함하는 생성물을 생성하는 것을 포함하며, 여기서 R은 퍼플루오린화 알킬 기이고, X, Z 및 Q는 독립적으로 H 또는 할로젠이고, Y 및 T 중 하나는 H이고 나머지는 할로젠인 탈할로젠화수소화 방법에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C07C 19/10 (2013.01)

C07C 21/04 (2013.01)

C07C 21/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 $RCXYCZQT$ 의 할로플루오로알칸을 0.1 내지 50 HP/1000 갤런 범위의 혼합 동력으로 교반하면서 촉매 부재 하에 수성 용매 중의 가성 작용제와 접촉시켜 화학식 $RCX=CZQ$ 의 플루오로올레핀을 포함하는 생성물을 생성하는 것을 포함하며, 여기서 R은 퍼플루오린화 알킬 기이고, X, Z 및 Q는 독립적으로 H 또는 할로젠이고, Y 및 T 중 하나는 H이고 나머지는 Cl, Br 또는 I이고; 할로플루오로알칸이 $CF_3CHClCH_2Cl$ 이고 플루오로올레핀이 $CF_3CCl=CH_2$ 이거나, 또는 할로플루오로알칸이 $CF_3CCl_2CH_3$ 이고 플루오로올레핀이 $CF_3CCl=CH_2$ 이고; 온도는 30℃ 내지 90℃의 범위이고; 가성 작용제는 NaOH, KOH, LiOH, CsOH, $Zn(OH)_2$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , K_3PO_4 , Na_3PO_4 , KF 또는 CsF인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 가성 작용제 대 할로플루오로알칸의 몰비가 0.01 내지 5의 범위인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 몰비가 0.02 내지 4의 범위인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 몰비가 0.04 내지 2의 범위인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 몰비가 0.05 내지 1.5의 범위인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 수성 용매가 물인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 아민이 부가적으로 존재하는 것인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 아민이 화학식 $NR_1R_2R_3$ 을 가지며, 여기서 R1, R2 및 R3은 독립적으로 수소, 알킬 기, 아릴, 아릴알킬 기, 헤테로시클릭, 헤테로시클릭알킬, 또는 $N(R_4)(R_5)N(R_6)(R_7)$ 이며, 여기서 R4, R5, R6 및 R7은 독립적으로 수소, 알킬 기, 아릴, 아릴알킬 기, 헤테로시클릭, 또는 헤테로시클릭알킬인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 아민 대 할로플루오로알칸의 몰비가 0.02 내지 3의 범위인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 아민 대 가성 작용제의 몰비가 0.02 내지 3의 범위인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 가성 작용제 대 할로플루오로알칸의 몰비가 0.01 내지 5의 범위인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 아민 대 할로플루오로알칸의 몰비가 0.02 내지 3의 범위이고, 아민 대 가성 작용제의 몰비가

0.02 내지 3의 범위이고, 가성 작용제 대 할로플루오로알칸의 몰비가 0.01 내지 5의 범위인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 가성 작용제가 NaOH, KOH, LiOH, CsOH, Zn(OH)₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, K₃PO₄ 또는 Na₃PO₄인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 아민이 트리에틸아민인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 15

제1항 또는 제7항에 있어서, -10 psig 내지 150 psig의 압력에서 수행되는 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 16

제7항에 있어서, 가성 작용제의 몰비가 0.01 내지 5의 범위인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 17

제7항에 있어서, 수성 용매가 물인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 18

제1항 또는 제7항에 있어서, 교반이 액체 1000 겔런당 0.5 내지 40 마력 범위의 혼합 동력으로 시행되는 것인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 교반이 액체 1000 겔런당 1 내지 35 마력 범위의 혼합 동력으로 시행되는 것인 탈할로젠화수소화 방법.

청구항 20

제1항 또는 제7항에 있어서, 0 psig 내지 100 psig 범위의 압력에서 수행되는 탈염화수소화 방법.

청구항 21

제1항 또는 제7항에 있어서, 5 psig 내지 100 psig 범위의 압력에서 수행되는 탈염화수소화 방법.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 일반적으로, 상 전이 촉매를 포함한 탈할로젠화수소화 촉매의 부재 하에 히드로클로로플루오로올레핀 (HCF0)을 제조하기 위한 액체 상에서의 히드로클로로플루오로카본 (HCFC)의 탈할로젠화수소화에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 낮은 오존 파괴 지수 및 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 히드로클로로플루오로올레핀 (HCF0)은 포화 CFC (클로로플루오로카본) 및 HCFC (히드로클로로플루오로카본)의 대체를 위한 후보물로서 간주된다. HCF0는 냉매, 용매, 폼 팽창제, 세정제, 에어로졸 추진제, 유전체, 화재 소화제 및 동력 사이클 작동 유체로서의 그의 용도를 포함한 폭넓은 범위의 적용에서 사용될 수 있다. 예를 들어, HCF0-1233xf ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$)는 폼 팽창제, 화재 소화제, 냉매 등으로서 사용될 수 있다. HCF0-1233xf는 또한 제로 오존 파괴 지수 및 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 냉매인 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (HFO-1234yf) 생성에 있어서 중간체이다.

[0003] 지금까지, HCF0를 제조하기 위해 상 전이 촉매가 사용되어 왔다. 그것들은 반응은 가속화하지만, 이들 소비된 촉매를 처리할 필요가 있기 때문에 환경 문제를 또한 제기한다. 추가로, 상 전이 촉매의 사용은 탈할로젠화수소화 반응의 비용을 증가시킨다.

[0004] 상 전이 촉매의 사용을 생략하면, 그는 고가이기 때문에 이들 탈할로젠화수소화 반응의 비용이 감소한다. 또한, 그의 생략은 폐기물 처리를 보다 용이하게 하고 비용이 덜 들게 할 것이다. 추가로, 상 전이 촉매의 생

략은 공정으로부터 그를 재생 및 회수할 필요성을 감소시킴으로써 탈할로젠화수소화 반응을 단순화시킬 것이다. 최종적으로, 촉매는 탈할로젠화수소화 반응의 활성화 에너지를 낮추기 때문에, 탈염화수소화된 생성물이 파괴되고 출발 물질을 낭비하는 경향이 증가한다. 탈할로젠화수소화 반응에서 상 전이 촉매의 생략은 그러한 위험을 감소시킬 것이다.

[0005] 따라서, 상 전이 촉매의 부재 하에 탈할로젠화수소화 반응을 수행할 필요가 있다.

발명의 내용

[0006] 본 개시내용은 상 전이 촉매를 포함한 탈할로젠화수소화 촉매의 부재 하의 탈할로젠화수소화 방법을 제공한다. 상기 방법은, 화학식 RCXYCZQT의 할로플루오로알칸을 약 0.1 내지 약 50 마력/1000 갤런 (HP/1000 gal) 범위의 동력에 의한 혼합을 제공하면서 약 20℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도에서 수용액 중의 가성 작용제와 접촉시켜 화학식 RCX=CZQ의 플루오로올레핀을 포함하는 생성물을 생성하는 것을 포함하며, 여기서 R은 퍼플루오린화 알킬 기이고, X, Z 및 Q는 독립적으로 H 또는 할로젠이고, Y 및 T 중 하나는 H이고 나머지는 할로젠, 예컨대 염소 또는 브로민 또는 아이오딘이다. 또 다른 실시양태에서, 아민 또는 암모니아가 부가적으로 존재한다. 또 다른 실시양태에서, 본 방법은, 할로플루오로알칸 RCXYCZQT를 약 0.1 내지 약 50 마력/1000 갤런 (HP/1000 gal) 범위의 동력에 의한 혼합을 제공하면서 약 0℃ 내지 약 80℃ 범위의 온도에서 수용액 중의 가성 작용제 및 화학식 NR₁R₂R₃의 아민과 접촉시켜 화학식 RCX=CZQ의 플루오로올레핀을 포함하는 생성물을 생성하는 것을 포함하며, 여기서 R은 퍼플루오린화 알킬 기이고, X, Z 및 Q는 독립적으로 H 또는 할로젠이고, Y 및 T 중 하나는 H이고 나머지는 할로젠이고, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 수소, 알킬 기, 아릴, 아릴알킬 기, 헤테로시클릭, 헤테로시클릭알킬, 또는 N(R₄)(R₅)N(R₆)(R₇)이며, 여기서 R₄, R₅, R₆ 및 R₇은 독립적으로 수소, 알킬 기, 아릴, 아릴알킬 기, 헤테로시클릭, 또는 헤테로시클릭알킬이다. 실시양태에서, 아민 대 RCXYCZQT의 몰비는 약 0.02 내지 약 3의 범위이다. 또 다른 실시양태에서, 아민 대 가성 작용제의 몰비는 약 0.02 내지 약 3의 범위이다. 또 다른 추가의 실시양태에서, 가성 작용제 대 할로플루오로알칸의 몰비는 약 0.01 내지 약 5의 범위이고; 또 다른 실시양태에서 약 0.02 내지 약 4의 범위이고, 또 다른 실시양태에서 약 0.04 내지 약 2의 범위이고, 또 다른 실시양태에서 약 0.05 내지 약 1.5의 범위이다. 다른 추가의 실시양태에서, 아민 대 RCXYCZQT의 몰비는 약 0.02 내지 약 3의 범위이고, 아민 대 가성 작용제의 몰비는 약 0.02 내지 약 3의 범위이고, 할로플루오로알칸 대 가성 작용제의 몰비는 약 0.01 내지 약 5의 범위이다.

도면의 간단한 설명

[0007] 개시내용의 특징 및 이점은 본 발명의 다양한 측면의 하기 비-제한적 실시예로부터 명백해질 것이다.

도 1은, 실시예 1에 기재된 바와 같이, 28℃의 200 ml 진탕기 튜브 반응기에서 상 전이 촉매 부재 하에 12 wt% NaOH를 사용하는 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판의 탈염화수소화에 대한 온도 및 압력 대 시간의 도표이다.

도 2는, 실시예 2에 기재된 바와 같이, 상 전이 촉매 부재 하에 55℃의 200 ml 진탕기 튜브 반응기에서 12 wt% NaOH를 사용하는 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판의 탈염화수소화에 대한 온도 및 압력 대 시간의 도표이다.

도 3은, 실시예 3에 기재된 바와 같이, 상 전이 촉매 부재 하에 80℃의 200 ml 진탕기 튜브 반응기에서 12 wt% NaOH를 사용하는 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판의 탈염화수소화에 대한 온도 및 압력 대 시간의 도표이다.

도 4는, 실시예 5에 기재된 바와 같이, 상 전이 촉매 부재 하에 55℃의 오토클레이브에서 12 wt% NaOH를 사용하는 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판의 탈염화수소화에 대한 다양한 속도의 교란에서의 온도 대 시간의 도표이다.

도 5는, 실시예 7에 기재된 바와 같이, 상 전이 촉매 부재 하에 80℃의 오토클레이브에서 12 wt% NaOH를 사용하는 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판의 탈염화수소화에 대한 다양한 속도의 교란에서의 온도 대 시간의 도표이다.

도 6은, 실시예 10에 기재된 바와 같이, 상 전이 촉매 부재 하에 60℃의 오토클레이브에서 12 wt% NaOH를 사용하는 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판의 탈염화수소화에 대한 다양한 속도의 교란에서의 온도 대 시간의 도표이다.

도 7은, 실시예 10에 기재된 바와 같이, 상 전이 촉매 부재 하에 60℃의 오토클레이브에서 12 wt% NaOH를 사용하는 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판의 탈염화수소화에 대한 다양한 속도의 교란에서의 압력 대 시간의 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 상기 일반적 설명 및 하기 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적이며, 첨부된 청구범위에 정의된 바와 같은 본 발명을 제한하지 않는다. 임의의 하나 이상의 실시양태의 기타 특징 및 유익은 하기 상세한 설명 및 청구범위로부터 명백할 것이다.
- [0009] 본원에 사용되는 용어 "포함한다", "포함하는", "수반한다", "포함한", "갖는다", "갖는" 또는 그의 임의의 다른 변형은 비-배타적 포함을 커버하도록 의도된다. 예를 들어, 요소의 나열을 포함하는 공정, 방법, 물품 또는 장치는 반드시 그러한 요소로만 제한되는 것은 아니지만, 그러한 공정, 방법, 물품 또는 장치에 대해 고유하거나 또는 명백히 열거되지 않은 다른 요소를 포함할 수 있다. 추가로, 반대로 명백히 서술되어 있지 않는 한, "또는"은 총괄적인 또는을 지칭하며 배타적인 또는을 지칭하지 않는다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 다음 중 어느 하나를 충족시킨다: A가 참이고 (또는 존재하고) B가 거짓임 (또는 존재하지 않음), A가 거짓이고 (또는 존재하지 않고) B가 참임 (또는 존재함), 및 A 및 B 둘 다 참임 (또는 존재함).
- [0010] 또한, 단수표현의 사용은 본원에 기재된 요소 및 구성요소를 기재하는데 이용된다. 이는 단지 편의를 위한 것이고, 본 발명의 범주에 대한 일반적 의미를 제공하기 위한 것이다. 이와 같은 기재사항은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 해석되어야 하고, 단수형은 또한, 그것이 달리 의미함이 자명하지 않는 한, 복수형도 포함한다.
- [0011] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본원에 기재된 것들과 유사한 또는 동등한 방법 및 물질이 본 발명의 실시양태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 물질이 하기에 기재되어 있다. 본원에서 언급된 모든 공개물, 특허 출원, 특허, 및 기타 참고문헌은, 특정 구절이 인용되지 않는 한, 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 불일치하는 경우, 정의를 포함하여 본 명세서가 우선할 것이다. 또한, 물질, 방법 및 예는 단지 예시적인 것이며 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0012] 양, 농도, 또는 기타 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한값 및/또는 바람직한 하한값의 나열로서 주어지는 경우, 이는 임의의 범위 상한치 또는 바람직한 상한값과 임의의 범위 하한치 또는 바람직한 하한값의 임의의 쌍으로부터 형성되는 모든 범위는 그 범위가 별도로 개시되어 있는지의 여부와 상관없이 구체적으로 개시한 것으로 이해되어야 한다. 수치값의 범위가 본원에 언급되어 있는 경우, 달리 서술되지 않는 한, 그 범위는 그의 중점, 및 그 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하도록 의도된다.
- [0013] 본원에 사용되는 용어 "탈할로젠화수소화"란 해당 공정 동안 분자 내 인접 탄소 상의 수소 및 할로젠, 예를 들어 Cl, Br 또는 I가 제거되어 상응하는 올레핀을 형성하는 공정을 의미한다.
- [0014] 본원에 사용되는 용어 "탈염화수소화"란 해당 공정 동안 분자 내 인접 탄소 상의 수소 및 염소가 제거되어 상응하는 올레핀을 형성하는 공정을 지칭한다.
- [0015] 본원에 사용되는 용어 "플루오로올레핀" 및 "플루오로알켄"은 동일한 의미이고, 상호교환적으로 사용된다. 그것들은 각각 수소, 탄소, 플루오린, 및 탄소-탄소 이중 결합 및 임의로 염소 또는 다른 할로젠 원자를 함유하는 분자로서 정의된다. 예는 본 명세서 전반에 걸쳐 기재되어 있다. 한 예는 HCFO-1233xf이다.
- [0016] 본원에 사용되는 용어 "할로플루오로알칸"이란 탄소, 수소, 플루오린, 및 플루오린 이외의 적어도 하나의 할로젠, 예컨대 I, Br 또는 Cl을 함유하는 포화 알칸을 지칭한다.
- [0017] 본원에 사용되는 용어 "클로로플루오로알칸"이란 탄소, 수소, 플루오린 및 염소 및 임의로 다른 할로젠을 함유하는 포화 알칸을 지칭한다.
- [0018] 본원에 사용되는 용어 "알킬"이란 단독으로 또는 조합하여 또는 화합물 용어, 예컨대 "퍼플루오린화 알킬 기"에서, 시클릭 또는 비-시클릭 및 직쇄형 또는 분지형 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, 또는 그의 상이한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 알킬 기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 알킬 기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 저급 알킬일 수 있다.
- [0019] 본원에 사용되는 용어 "퍼플루오린화 알킬 기"란 탄소 원자 상의 모든 수소가 플루오린으로 치환된 알킬 기를

의미한다. 퍼플루오린화 알킬 기의 예는 $-CF_3$ 및 $-CF_2CF_3$ 을 포함한다.

[0020] 본원에 정의되는 "아릴"이란, 단독으로 사용되든 또는 조합하여 사용되든, 6, 10, 14 또는 18개의 고리 탄소 원자를 함유하는 방향족 고리를 지칭한다. 예는 페닐, α -나프틸, β -나프틸, 안트라세닐 등을 포함한다.

[0021] 용어 "아릴알킬"의 사용은, 본원에 정의되는 알킬 기가 한쪽 말단에서 주쇄에 부착되고 다른쪽 말단 상에서 아릴 기에 부착됨을 의미한다. 예는 벤질, 페네틸, 펜프로필 등을 포함한다.

[0022] 용어 "헤테로시클릭"이란, 단독으로 또는 조합하여 사용되는 경우, 3 내지 14개의 고리 원자를 함유하는 방향족, 부분 방향족, 부분 포화 또는 포화 모노시클릭, 비시클릭 또는 트리시클릭 고리 계를 지칭하며, 여기서 고리 원자 중 1, 2 또는 3개는 질소, 산소 및 황으로부터 독립적으로 선택되고, 나머지 고리 원자는 탄소 원자이다. 헤테로시클릭은 2 또는 3개의 융합 고리를 함유하는 융합 고리 계일 수 있고; 고리 중 적어도 하나는 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 함유한다. 헤테로원자 고리 원자는 완전 포화, 부분 포화 또는 방향족인 고리 상에 위치할 수 있다. 헤테로시클릭 고리는 완전 헤테로방향족일 수 있거나 또는 부분 헤테로방향족일 수 있으며, 여기서 헤테로시클릭 고리에 융합된 고리 중 하나는 방향족이거나 또는 헤테로원자가 방향족 고리 상의 고리 원자 상에 있다. 본원에 사용되는 헤테로시클릭은 헤테로방향족을 포함한다. 또한, 헤테로시클릭 고리는 하나 이상의 이중 결합을 2개의 고리 탄소 사이에, 또는 2개의 고리 질소 원자 사이에, 또는 고리 질소 원자와 고리 탄소 원자 사이에 함유할 수 있다. 헤테로시클릭 앞의 접두사로서 아자, 옥사 또는 티오의 지정은 적어도 고리 질소, 산소 또는 황 원자가 각각 고리 원자로서 존재함을 정의한다. 헤테로시클릭 화합물의 고리 질소 원자는 염기성 질소 원자일 수 있다. 헤테로시클릭 화합물의 고리 질소 또는 황 원자는 또한 임의로 상응하는 N-옥시드, S-옥시드 또는 S,S-디옥시드로 산화될 수 있다. 헤테로아릴이 히드록시 기로 치환되는 경우, 이는 또한 그의 상응하는 호변이성질체를 포함한다. 예시적 헤테로시클릭은 피페리딘, 피롤리딘, 피페라지닌, 모르폴리닌, 테트라히드로푸릴, 티오모르폴리닌, 티아졸리딘, 1,3-디옥솔라닌, 1,4-디옥사닌, 테트라히드로티오펜, 테트라히드로티오피라닌, 피라지닌, 티에닌, 이소티아졸릴, 옥사졸릴, 피라졸릴, 푸라닌, 피롤릴, 1,2,4-티아디아졸릴, 피리다지닌, 퀴놀라지닌, 프탈라지닌, 이미다조[1,2-a]피리딘, 이미다조[2,1-b]티아졸릴, 벤조푸라닌, 아자인돌릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조티에닐, 티에노피리딘, 티에노피리미딘, 피롤로피리딘, 이미다조피리딘, 벤조아자인돌릴, 1,2,4-트리아지닐, 벤조티아졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 인돌리지닐, 이속아졸릴, 이소퀴놀리닐, 이소티아졸릴, 옥사디아졸릴, 피라지닐, 피리다지닐, 피라졸릴, 피리딘, 피리미딘, 피롤릴, 퀴나졸리닐, 퀴놀리닐, 1,3,4-티아디아졸릴, 티아졸릴, 티에닐 및 트리아졸릴 등을 포함한다.

[0023] 본원에 정의되는 용어 "헤테로시클릭알킬"이란, 본원에 정의되는 바와 같이, 한쪽 말단에서 헤테로시클릭 고리에 부착되고 다른쪽 말단에서 주쇄에 부착된 알킬 기를 지칭한다.

[0024] 용어 "할로겐"이란 플루오린, 염소, 브로민 및 아이오딘을 지칭한다.

[0025] 용어 "수성 용매"란 물 또는 물과 혼합된 하나 이상의 용매의 혼합물로 구성된 용매를 지칭한다. 한 실시양태에서, 물은 단독 용매이다. 그러나, 수성 용매는 또한, 물과 혼화성인 또 다른 용매, 예컨대 메탄올, 에탄올 1-프로판올, 2-프로판올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 아세토니트릴, 아세트알데히드, 아세톤, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 테트라히드로푸란, 트리에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 글리세롤, 1,4 디옥산 등과 혼합된 물을 포함할 수 있다.

[0026] 본원에 기재된 바와 같이, 실시양태에서, 할로플루오로알칸은 약 0.1 내지 약 150 마력/1000 갤런 범위의 혼합 동력으로 수용액 중의 가성 작용제와 혼합되어 플루오로올레핀을 생성한다. 본원에 정의되는 용어 "혼합"이란 수용액 1000 갤런당 약 0.1 내지 약 50 마력의 특정 혼합 동력으로 반응물 할로플루오로알칸 및 가성 작용제를 교반하는 공정을 지칭한다. 교반, 즉, 혼합은, 실시양태에서, 할로플루오로알칸을 탈할로겐화수소화시켜 플루오로올레핀을 생성하기에 충분한 조건 하에 반응물이 서로 실질적으로 완전히 혼합되도록 기계적 수단, 예를 들어 교반기에 의해 또는 진탕기에서 시행될 수 있다.

[0027] 본원에 사용되는 용어 "혼합 동력" 및 "교반 동력" 또는 유사 용어는 동일한 의미하고, 상호교환적으로 사용된다.

[0028] 본 개시내용의 일부 플루오로올레핀, 예를 들어 $CF_3CH=CHCl$ (HCF0-1233zd)은 상이한 배위이성질체 또는 입체이성질체로서 존재한다. 구체적인 이성질체가 지정되어 있지 않은 경우, 본 개시내용은 모든 단일 배위이성질체, 단일 입체이성질체, 또는 그의 임의의 조합을 포함하도록 의도된다. 예를 들면, HCF0-1233zd는 E-이성질체, Z-

이성질체, 또는 임의의 비의 이들 둘 다의 이성질체의 임의의 조합 또는 혼합물을 나타내는 것으로 여겨진다.

- [0029] 실시양태에서, 화학식 RCXYCZQT의 할로플루오로알칸을 약 0.1 내지 약 50 HP/1000 갤런 범위의 동력 투입에 의한 혼합을 제공하면서 약 20℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도에서 수성 용매 중의 가성 작용제와 접촉시켜 화학식 $RCX=CZQ$ 의 플루오로올레핀을 생성하는 것을 포함하는 액체 상 중의 탈할로젠화수소화 방법이 개시되며, 여기서 R은 퍼플루오린화 알킬 기이고, X, Z 및 Q는 독립적으로 H 또는 할로젠이고, Y 및 T 중 하나는 수소이고 나머지는 할로젠, 예를 들어 염소 또는 브로민 또는 아이오딘이다. 탈할로젠화수소화 반응이 발생하는데 효과적인, 기재된 조건 하에, 할로플루오로알칸은 가성 염기에 의해 탈할로젠화수소화되어 상응하는 플루오로올레핀을 형성한다.
- [0030] 실시양태에서, Y 또는 T 중 어느 하나 (그러나, 둘 다는 아님)은 염소이다. 이와 같은 경우, 본 방법은 탈염화수소화 반응이다.
- [0031] 본 발명의 일부 실시양태에서, R은 $-CF_3$ 또는 $-CF_2CF_3$ 이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, RCXYCZQT는 $CF_3CHClCH_2Cl$ (HFC-243db)이고, $RCX=CZQ$ 는 $CF_3CCl=CH_2$ (HCF-1233xf)이다. 다른 예는 RCXYCZQT로서 $CF_3CH_2CHCl_2$, $CF_3CCl_2CH_3$, CF_3CHFCH_2Cl , $CF_3CHClCH_2F$, CF_2CH_2CHClF , $CF_3CClFCH_3$ 을 포함하고, 각 생성물은 $CF_3CH=CHCl$, $CF_3CCl=CH_2$, $CF_3CF=CH_2$, $CF_3CH=CHF$, $CF_3CH=CHF$, 및 $CF_3CF=CH_2$ 이다.
- [0032] 본 개시내용에서 탈할로젠화수소화 방법에 사용되는 클로로플루오로알칸, 즉, RCXYCZQT는 관련 기술분야에 공지된 방법에 의해 합성될 수 있다. 예를 들어, HFC-243db는 $CF_3CH=CH_2$ 의 염소화에 의해 또는 $CF_2=CHCl$ 의 $CFCI_2$ 에 의한 부가 반응에 의해 제조될 수 있다.
- [0033] 본 반응의 공정은, 실시양태에서, 가성 작용제의 존재 하에 수행되며, 이는 물에 넣었을 때 해리되는 염기를 포함한다. 예는 알칼리 금속 옥시드, 히드록시드 또는 아미드, 예컨대 나트륨 또는 칼륨 옥시드 또는 나트륨 또는 칼륨 히드록시드 또는 나트륨 또는 칼륨 아미드; 또는 알칼리 토금속 히드록시드, 알칼리 토금속 옥시드 또는 아미드, 알칼리 금속 카르보네이트 또는 알칼리 금속 포스페이트 또는 알칼리 금속 카르복실레이트를 포함한다.
- [0034] 그러나, 정의되는 바와 같이 용어 "가성 작용제"는 암모니아를 포함한 아민은 제외한다. 반대로 나타내지 않는 한, 용어 "아민"은 암모니아를 포함한다.
- [0035] 달리 서술되지 않는 한, 본원에 사용되는 용어 "알칼리 금속 히드록시드"란 리튬 히드록시드, 나트륨 히드록시드, 칼륨 히드록시드, 루비듐 히드록시드 및 세슘 히드록시드로부터 선택된 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 지칭한다.
- [0036] 유사하게, 용어 "알칼리 금속 아미드"란 리튬 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨 아미드, 루비듐 아미드 및 세슘 아미드로부터 선택된 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 지칭한다.
- [0037] 달리 서술되지 않는 한, 본원에 사용되는 용어 "알칼리 토금속 히드록시드"란 베릴륨 히드록시드, 마그네슘 히드록시드, 칼슘 히드록시드, 스트론튬 히드록시드 및 바륨 히드록시드로부터 선택된 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 지칭한다.
- [0038] 유사하게, 용어 "알칼리 토금속 아미드"란 베릴륨 아미드, 마그네슘 아미드, 칼슘 아미드, 스트론튬 아미드 및 바륨 아미드로부터 선택된 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 지칭한다.
- [0039] 가성 작용제는 수용액 중에 용해된 또는 수현탁액 중에 존재하는 NaOH, KOH, LiOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , K_3PO_4 , Na_3PO_4 , KF 또는 CsF 등을 포함한다. 수성 상 중의 가성 작용제는 탈할로젠화수소화에 대해 유효량으로 존재한다.
- [0040] 실시양태에서, 가성 작용제 대 화학식 RCXYCZQT의 할로플루오로알칸의 몰비는 약 0.01 내지 약 5의 범위이다. 실시양태에서, 몰비는 약 0.02 내지 약 4의 범위이고, 또 다른 실시양태에서 약 0.04 내지 약 2의 범위이고, 다른 추가의 실시양태에서 약 0.05 내지 약 1.5의 범위이다. 따라서, 예를 들어, 몰비는 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25, 0.26, 0.27, 0.28, 0.29, 0.30, 0.31, 0.32, 0.33, 0.34, 0.35, 0.36, 0.37, 0.38, 0.39, 0.40, 0.41, 0.42, 0.43, 0.44, 0.45, 0.46, 0.47, 0.48, 0.49, 0.50, 0.51, 0.52, 0.53, 0.54, 0.55, 0.56, 0.57, 0.58, 0.59, 0.60, 0.61, 0.62, 0.63, 0.64, 0.65, 0.66, 0.67, 0.68, 0.69, 0.70, 0.71,

0.72, 0.73, 0.74, 0.75, 0.76, 0.77, 0.78, 0.79, 0.90, 0.81, 0.82, 0.83, 0.84, 0.85, 0.86, 0.87, 0.88, 0.89, 0.90, 0.91, 0.92, 0.93, 0.94, 0.95, 0.96, 0.97, 0.98, 0.99, 1.00, 1.01, 1.02, 1.03, 1.04, 1.05, 1.06, 1.07, 1.08, 1.09, 1.10, 1.11, 1.12, 1.13, 1.14, 1.15, 1.16, 1.17, 1.18, 1.19, 1.20, 1.21, 1.22, 1.23, 1.24, 1.25, 1.26, 1.27, 1.28, 1.29, 1.30, 1.31, 1.32, 1.33, 1.34, 1.35, 1.36, 1.37, 1.38, 1.39, 1.40, 1.41, 1.42, 1.43, 1.44, 1.45, 1.46, 1.47, 1.48, 1.49, 1.50, 1.51, 1.52, 1.53, 1.54, 1.55, 1.56, 1.57, 1.58, 1.59, 1.60, 1.61, 1.62, 1.63, 1.64, 1.65, 1.66, 1.67, 1.68, 1.69, 1.70, 1.71, 1.72, 1.73, 1.74, 1.75, 1.76, 1.77, 1.78, 1.79, 1.80, 1.81, 1.82, 1.83, 1.84, 1.85, 1.86, 1.87, 1.88, 1.89, 1.90, 1.91, 1.92, 1.93, 1.94, 1.95, 1.96, 1.97, 1.98, 1.99, 2.00, 2.01, 2.02, 2.03, 2.04, 2.05, 2.06, 2.07, 2.08, 2.09, 2.10, 2.11, 2.12, 2.13, 2.14, 2.15, 2.16, 2.17, 2.18, 2.19, 2.20, 2.21, 2.22, 2.23, 2.24, 2.25, 2.26, 2.27, 2.28, 2.29, 2.30, 2.31, 2.32, 2.33, 2.34, 2.35, 2.36, 2.37, 2.38, 2.39, 2.40, 2.41, 2.42, 2.43, 2.44, 2.45, 2.46, 2.47, 2.48, 2.49, 2.50, 2.51, 2.52, 2.53, 2.54, 2.55, 2.56, 2.57, 2.58, 2.59, 2.60, 2.61, 2.62, 2.63, 2.64, 2.65, 2.66, 2.67, 2.68, 2.69, 2.70, 2.71, 2.72, 2.73, 2.74, 2.75, 2.76, 2.77, 2.78, 2.79, 2.80, 2.81, 2.82, 2.83, 2.84, 2.85, 2.86, 2.87, 2.88, 2.89, 2.90, 2.91, 2.92, 2.93, 2.94, 2.95, 2.96, 2.97, 2.98, 2.99, 3.00, 3.01, 3.02, 3.03, 3.04, 3.05, 3.06, 3.07, 3.08, 3.09, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.26, 3.27, 3.28, 3.29, 3.30, 3.31, 3.32, 3.33, 3.34, 3.35, 3.36, 3.37, 3.38, 3.39, 3.40, 3.41, 3.42, 3.43, 3.44, 3.45, 3.46, 3.47, 3.48, 3.49, 3.50, 3.51, 3.52, 3.53, 3.54, 3.55, 3.56, 3.57, 3.58, 3.59, 3.60, 3.61, 3.62, 3.63, 3.64, 3.65, 3.66, 3.67, 3.68, 3.69, 3.70, 3.71, 3.72, 3.73, 3.74, 3.75, 3.76, 3.77, 3.78, 3.79, 3.80, 3.81, 3.82, 3.83, 3.84, 3.85, 3.86, 3.87, 3.88, 3.89, 3.90, 3.91, 3.92, 3.93, 3.94, 3.95, 3.96, 3.97, 3.98, 3.99, 4.00, 4.01, 4.02, 4.03, 4.04, 4.05, 4.06, 4.07, 4.08, 4.09, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.40, 4.41, 4.42, 4.43, 4.44, 4.45, 4.46, 4.47, 4.48, 4.49, 4.50, 4.51, 4.52, 4.53, 4.54, 4.55, 4.56, 4.57, 4.58, 4.59, 4.60, 4.61, 4.62, 4.63, 4.64, 4.65, 4.66, 4.67, 4.68, 4.69, 4.70, 4.71, 4.72, 4.73, 4.74, 4.75, 4.76, 4.77, 4.78, 4.79, 4.80, 4.81, 4.82, 4.83, 4.84, 4.85, 4.86, 4.87, 4.88, 4.89, 4.90, 4.91, 4.92, 4.93, 4.94, 4.95, 4.96, 4.97, 4.98, 4.99, 또는 5.00일 수 있다.

[0041] 실시양태에서, 아민 또는 암모니아가 부가적으로 존재한다. 탈할로젠화수소화 반응은, 실시양태에서, 상기 기재된 가성 작용제 및 화학식 R1R2R3N의 아민의 존재 하에 수행되며, 여기서 R1, R2 및 R3은 상기 정의된 바와 같다. R1, R2 및 R3의 알킬 기, 헤테로시클릭 기, 아릴 기, 아르알킬 기 및 헤테로시클릭알킬 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 본원에서 치환된 알킬 기, 치환된 헤테로시클릭 기, 치환된 아릴 기, 치환된 아르알킬 기 또는 치환된 헤테로시클릭알킬이란 탄소 원자 상의 하나 이상의 수소가 히드록실 기, 알콕시 기, 할로젠, 아미노 기 등과 같은 관능기로 치환되었음을 의미한다. 본원에 정의되는 아민은 지방족 아민, 방향족 아민, 또는 헤테로시클릭 아민 또는 그의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 아민은 지방족 아민이다.

[0042] 본 발명의 일부 실시양태에서, 존재하는 경우, 아민은 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 또는 그의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 아민은 화학식 RNH₂의 1급 비치환 알킬 아민이며, 여기서 R은 C₁-C₁₆ 비치환 알킬 기이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 아민은 화학식 R1NH₂의 1급 비치환 알킬 아민이며, 여기서 R1은 C₁-C₃ 비치환 알킬 기이다. 1급 비치환 알킬 아민의 예는 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 부틸아민, *sec*-부틸아민, *tert*-부틸아민, 아밀아민, 이소아밀아민, *tert*-아밀아민, 헥실아민, 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0043] 본 발명의 일부 실시양태에서, 존재하는 경우, 아민은 화학식 R1R2NH의 2급 비치환 알킬 아민이며, 여기서 각각의 R1 및 R2는 독립적으로 C₁-C₆ 비치환 알킬 기이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 아민은 화학식 R1R2NH의 2급 비치환 알킬 아민이며, 여기서 각각의 R은 독립적으로 C₁-C₃ 비치환 알킬 기이다. 2급 비치환 알킬 아민의 예는 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 디-*sec*-부틸아민, 디아밀아민, 디헥실아민, 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0044] 본 발명의 일부 실시양태에서, 아민은 화학식 R1R2R3N의 3급 비치환 알킬 아민이며, 여기서 각각의 R1, R2 및 R3은 독립적으로 C₁-C₆ 비치환 알킬 기이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 존재하는 경우, 아민은 화학식 R1R2R3N의 3급 비치환 알킬 아민이며, 여기서 각각의 R1, R2 및 R3은 독립적으로 C₁-C₃ 비치환 알킬 기이다. 3

급 비치환 알킬 아민의 예는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리아밀아민, 트리헥실아민, *N,N*-디메틸에틸아민, *N,N*-디메틸프로필아민, *N,N*-디메틸부틸아민, 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0045] 본 발명의 다른 실시양태에서, 존재하는 경우, 아민은 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 트리프로필아민, 부틸아민, *sec*-부틸아민, *tert*-부틸아민, 디부틸아민, 트리부틸아민, 디-*sec*-부틸아민, 아밀아민, 이소아밀아민, *tert*-아밀아민, 디아밀아민, 트리아밀아민, 헥실아민, 디헥실아민, 트리헥실아민, 1,1,3,3-테트라메틸부틸아민, *N,N*-디메틸에틸아민, *N,N*-디메틸프로필아민, *N,N*-디메틸부틸아민, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0046] 본 발명의 다른 실시양태에서, 아민은 탄소 원자 상의 하나 이상의 수소가 히드록실 기로 치환된 동일하거나 상이할 수 있는 치환된 알킬 기를 1 또는 2 또는 3개 갖는다. 이러한 아민의 예는 에탄올아민 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리스(히드록시메틸)아미노메탄 ($(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$), 2-(메틸아미노)에탄올 ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2-(에틸아미노)에탄올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2-(프로필아미노)에탄올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2-(이소프로필아미노)에탄올 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2-(부틸아미노)에탄올 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2-(*tert*-부틸아미노)에탄올 ($(\text{CH}_3)_3\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 트리아이소프로판올아민 ($[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_3\text{N}$), *N,N*-디메틸에탄올아민 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1-디메틸아미노-2-프로판올 ($(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), 3-디메틸아미노-1-프로판올 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$), 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$), 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0047] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 아민의 R1, R2 및 R3 중 하나는 탄소 원자 상의 하나 이상의 수소가 히드록실 기로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 치환 알킬 기를 갖고, 나머지 기는 수소 및 $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ 비치환 알킬 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 이러한 아민의 예는 에탄올아민 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 트리스(히드록시메틸)아미노메탄 ($(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$), 2-(메틸아미노)에탄올 ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2-(에틸아미노)에탄올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2-(프로필아미노)에탄올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2-(이소프로필아미노)에탄올 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2-(부틸아미노)에탄올 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2-(*tert*-부틸아미노)에탄올 ($(\text{CH}_3)_3\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), *N,N*-디메틸에탄올아민 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1-디메틸아미노-2-프로판올 ($(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), 3-디메틸아미노-1-프로판올 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$), 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$), 및 그의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 아민의 적어도 하나의 R1, R2 및 R3 기는 탄소 원자 상의 하나 이상의 수소가 아미아미노 기로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 치환 알킬 기이고, 나머지 기는 수소 및 $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ 비치환 알킬 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 이러한 아민의 예는 3-(디메틸아미노)프로필아민 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), 3-(디에틸아미노)프로필아민 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0048] 본 발명의 일부 실시양태에서, 존재하는 경우, 아민은 폴리아민이다. 폴리아민의 예는 에틸렌 디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, 1,4-디아미노부탄, 1,3-디아미노헵탄, 1,5-디아미노헵탄, 1,6-디아미노헵탄, 2-메틸-1,5-헵탄디아민, 스퍼미딘 (*N*-(3-아미노프로필)부탄-1,4-디아민), 스퍼민 (*N,N'*-비스(3-아미노프로필)부탄-1,4-디아민), 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0049] 본 발명의 일부 실시양태에서, 아민은 존재하는 경우 헤테로시클릭 아민이다. 헤테로시클릭 아민의 예는 피롤리딘, 피롤린 (1-피롤린, 2-피롤린 및 3-피롤린 포함), 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 이미다졸, 피라졸, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 피리딘, 비피리딘 (2,2'-비피리딘, 4,4'-비피리딘, 2,3'-비피리딘, 및 3,4'-비피리딘 등 포함), 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0050] 본 발명의 다른 실시양태에서, 아민은 존재하는 경우 히드라진 (NH_2NH_2), 히드라진 유도체, 예컨대 알킬 히드라진 또는 아릴 히드라진 또는 아르알킬 히드라진 등 및 그의 혼합물이다. 히드라진 유도체의 예는 메틸히드라진 (CH_3NHNH_2), 1,1-디메틸히드라진 ($(\text{CH}_3)_2\text{NHNH}_2$), 1,2-디메틸히드라진 ($\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$), 페닐히드라진, 2,4-디니트로페닐히드라진, 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0051] 본 발명의 일부 실시양태에서, 아민은 존재하는 경우 방향족 아민이다. 방향족 아민의 예는 아닐린, *o*-톨루이딘, *m*-톨루이딘, *p*-톨루이딘, 크실리딘, 2,4,6-트리메틸아닐린, *o*-아니시딘, *m*-아니시딘, *p*-아니시딘, *N*-메틸아

닐린, *N,N*-디메틸아닐린, *N*-에틸아닐린, *N,N*-디에틸아닐린, 및 그의 혼합물을 포함한다.

[0052] 실시양태에서, 임의의 상기한 아민의 혼합물이 본 개시내용에서 또한 사용될 수 있다.

[0053] 본 발명의 일부 실시양태에서, 아민은 존재하는 경우 헤테로시클릭 아민, 히드라진 및 그의 유도체, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 아민은 헤테로시클릭 아민, 및 그의 혼합물이다.

[0054] 실시양태에서, R1, R2 및 R3 중 하나는 수소이고, 나머지 R1, R2 및 R3은 독립적으로 저급 알킬이다. 실시양태에서, R2 및 R3은 동일하거나 상이할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, R1, R2 및 R3은 동일하거나 상이하고, 수소가 아니다. 예를 들어, R1 및 R2 및 R3은 독립적으로 저급 알킬이다. 또 다른 실시양태에서, R1은 페닐, 알킬, 피리딘, 알킬 치환된 피리딘이고, R2 및 R3은 상기 정의된 바와 같다. 또 다른 실시양태에서, 아민은 히드라진이다.

[0055] 실시양태에서, 아민은 존재하는 경우 트리알킬 또는 디알킬 아민이고, 바람직한 아민은 트리알킬아민이다.

[0056] R1, R2 및 R3의 모든 조합 및 순열이 고려됨을 참고하여야 한다.

[0057] 실시양태에서, 아민 (존재하는 경우) 대 할로폴루오로알칸의 몰비는 약 0.02 내지 약 3의 범위이다. 한 실시양태에서, 몰비는 약 0.05 내지 약 0.5의 범위이고, 또 다른 실시양태에서 몰비는 약 0.05 내지 약 0.25의 범위이다.

[0058] 또한, 실시양태에서, 아민 (존재하는 경우) 대 가성 작용제의 몰비는 약 0.05 내지 약 3의 범위이고, 또 다른 실시양태에서 약 0.05 내지 약 1의 범위이고, 다른 추가의 실시양태에서 약 0.05 내지 약 0.5의 범위이다.

[0059] 아민의 존재 또는 부재 하의 반응은 촉매 부재 하에 수행된다. "촉매"란 화학적 반응의 속도를 증가시키지만 반응에 의해 소비되지 않는 물질을 의미하며; 따라서 그것은 반응 말엽에 화학적으로 불변한 채로 회수될 수 있다. 상 전이 촉매는, 반응이 발생하는 경우 반응물이 어느 한 상으로부터 다른 상으로 이동하는 것을 촉진하는 불균질 촉매이다. 예를 들어, 상 전이 촉매는 이온성 화합물이 예를 들어 수상으로부터 유기 상으로 전이하는 것을 촉진하는 촉매이다. 용매로서 물이 사용되는 경우 알칼리 금속 히드록시드 때문에 수성 또는 무기 상이 존재하며, 플루오로카본으로 인해 유기 상이 존재한다. 상 전이 촉매는 이들 이중 성분의 반응을 촉진한다. 다양한 상 전이 촉매가 상이한 방식으로 작용할 수 있지만, 그의 작용 메카니즘은 본 발명에서 그의 유용성을 좌우하지 않되, 그것들은 탈할로젠화수소화 반응을 촉진한다. 상 전이 촉매는 이온성 또는 중성일 수 있고, 전형적으로 크라운 에테르, 오늄 염, 크립탄드 및 폴리알킬렌 글리콜 및 그의 유도체 (예를 들어, 그의 플루오린화 유도체)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0060] 크라운 에테르는 에테르 기가 디메틸렌 연결부에 의해 연결되는 시클릭 분자이다. 크라운 에테르는 알칼리 금속 히드록시드 이온을 수용 또는 보유할 수 있는 것으로 생각되는 분자 구조를 형성한다. 예는 18-크라운-6 (특히 칼륨 히드록시드와 조합), 15-크라운-5 (특히 나트륨 히드록시드와 조합) 및 12-크라운-4 (특히 리튬 히드록시드와 조합)를 포함한다.

[0061] 상기 크라운 에테르의 유도체, 예컨대 디벤질-18-크라운-6, 디시클로헥사닐-18-크라운-6, 디벤질-24-크라운-8 및 디벤질-12-크라운-4는 상 전이 촉매로 간주되며, 또한 제외된다. 하나 이상의 산소 원자가 다른 종류의 공여자 원자, 특히 N 또는 S로 교체되어 상이한 크라운 에테르와 유사한 다른 화합물이 또한 제외된다. 추가로, 플루오린화 유도체, 예컨대, 수소 원자 중 하나 이상이 플루오린으로 치환된 화합물 또한 제외된다.

[0062] 제외되는 또 다른 부류의 화합물은 크립탄드이다. 이들은 적절한 간격의 공여자 원자를 함유하는 쉘과 브리지 헤드 구조를 연결함으로써 형성되는 3차원 폴리매크로시클릭 킬레이트화제이다. 브리지의 공여자 원자는 모두 O, N 또는 S일 수 있거나, 또는 화합물이 브리지 스트랜드가 그러한 공여자 원자의 조합을 함유하는 혼합 공여자 매크로사이클일 수 있다. 예를 들면, [2.2.2]크립탄드 (브랜드명 크립탄드(Kryptand) 222 및 크립토폭스(Kryptofix) 222로 입수가능한 4,7,13,16,21,24-헥사옥사-1,10-디아자비시클로[8.8.8]헥사코산)에서와 같이, $(-OCH_2CH_2-)$ 기의 쉘과 질소 브리지헤드를 연결하여 초래되는 비시클릭 분자를 포함하는 크립탄드가 제외된다.

[0063] 촉매로서 유용한, 4급 포스포늄 염 및 4급 암모늄 염을 포함한 임의의 종류의 오늄 염이 제외된다. 제외되는 상기와 같은 포스포늄 염 및 4급 암모늄 염의 구체적인 예는 테트라메틸암모늄 클로라이드, 테트라메틸암모늄 브로마이드, 벤질트리에틸암모늄 클로라이드, 메틸트리옥틸암모늄 클로라이드 (브랜드 알리콰트(Aliquat) 336 및 아도젠(Adogen) 464로 상업적으로 입수가능), 테트라-*n*-부틸암모늄 클로라이드, 테트라-*n*-부틸암모늄 브로마

이드, 테트라-n-부틸암모늄 하이드로젠 술페이트, 테트라-n-부틸포스포늄 클로라이드, 테트라페닐포스포늄 브로마이드, 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 트리페닐메틸포스포늄 브로마이드 및 트리페닐메틸포스포늄 클로라이드 및 벤질트리에틸암모늄 클로라이드를 포함한다.

[0064] 고온 안정성 (예를 들어, 약 200℃까지)을 나타내는 다른 오늄 염, 예를 들어 4-디알킬아미노피리디늄 염, 테트라페닐아르소늄 클로라이드, 비스 [트리스 (디메틸아미노) 포스핀] 이미늄 클로라이드 및 테트라키스 [트리스 (디메틸아미노) 포스피니미노] 포스포늄 클로라이드가 또한 제외된다.

[0065] 상 전이 촉매로서 유용한 폴리알킬렌 글리콜 화합물이 또한 제외된다. 예를 들어, 화학식 $R^6O(R^5O)_mR^7$ 로 나타내는 폴리알킬렌 글리콜 화합물이 또한 제외되며, 여기서 R^5 는 C_{1-10} 알킬렌 기이고, 각각의 R^6 및 R^7 은 독립적으로 H, C_{1-10} 알킬 기, 아릴 기 (즉, 6, 10 또는 14개의 고리 탄소 원자를 함유하는 방향족 기, 또는 5 내지 14개의 고리 원자 및 N, O 및 S로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 함유하고 나머지 고리 원자는 탄소 원자인 헤테로아릴 기, 예를 들어 페닐, 나프틸 또는 피리디닐) 또는 아릴알킬 기 (예를 들어, 벤질 또는 C_{1-10} 알킬-치환된 페닐)이고, m은 적어도 2의 정수이다. 이러한 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 펜타에틸렌 글리콜, 헥사에틸렌 글리콜, 디이소프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜 및 테트라메틸렌 글리콜, 모노알킬 글리콜 에테르, 예컨대 그러한 글리콜의 모노메틸, 모노에틸, 모노프로필 및 모노부틸 에테르, 디알킬 에테르, 예컨대 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 펜타에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 그러한 글리콜의 페닐 에테르, 벤질 에테르, 및 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 (평균 분자량 약 300) 및 폴리에틸렌 글리콜 (평균 분자량 약 400), 및 그러한 폴리알킬렌 글리콜의 디알킬 (예를 들어, 디메틸, 디프로필, 디부틸)에테르가 제외된다.

[0066] 본원에 기재된 탈할로젠화수소화 반응은 액체 상에서 수행되므로, 증기 상에서 탈할로젠화수소화 반응을 촉매하는 증기 상 촉매가 또한 제외된다.

[0067] 탈할로젠화수소화 촉매, 예컨대 탈염화수소화 촉매는 본원에 기재된 반응에서 사용되지 않기 때문에, 이들 촉매가 고가임에 따라 반응 비용이 최소화된다. 그러나, 보다 중요하게는, 이들 촉매는 환경 우려 때문에 처리하기가 어려우며, 상기 처리는 촉매화 시스템에 추가의 비용을 부가한다. 촉매 부재 하에 수행되는 본 방법은 상기 와 같은 부가 비용을 갖지 않는다. 추가로, 상 전이 촉매의 생략은 공정으로부터 이들 촉매의 재생 및 회수 필요성을 감소시킴으로써 탈할로젠화수소화 반응을 단순화시킨다. 최종적으로, 이들 촉매는 탈할로젠화수소화 반응의 활성화 에너지를 낮추기 때문에, 그리고 탈할로젠화수소화 생성물이 파괴되고 출발 물질을 형성하는 경향이 증가하기 때문에, 탈할로젠화수소화 반응에서 상 전이 촉매의 생략은 상기 와 같은 위험을 감소시킨다.

[0068] 탈할로젠화수소화 반응은, 아민이 존재하든지 존재하지 않든지 간에, 수성 용매 중에서 수행된다. 예를 들어, 탈할로젠화수소화 반응은, 한 실시양태에서, 물 중에서 수행된다. 그러나, 시스템 점도를 개질시키기 위해, 생성물이 반응을 위한 바람직한 상으로서 작용하기 위해 또는 열 질량을 증가시키기 위해 공-용매 또는 희석제가 또한 존재할 수 있다. 유용한 공-용매 또는 희석제는 공정의 평형상태 또는 반응속도에 부정적 영향을 미치거나 반응성이 있지 않는 것들을 포함하며, 알콜, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜; 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, THF, 디옥산; 에스테르, 예컨대 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 등; 선형, 분지형 및 시클릭 알칸, 예컨대 시클로헥산, 메틸시클로헥산; 플루오린화 희석제, 예컨대 헥사플루오로이소프로판올, 퍼플루오로테트라히드로푸란; 플루오린화 희석제, 예컨대 헥사플루오로이소프로판올, 퍼플루오로테트라히드로푸란 및 퍼플루오로데칼린을 포함한다.

[0069] 본원에 기재된 탈할로젠화수소화 반응은, 아민이 존재하든지 아민이 부재하든지 간에, 약 20℃ 내지 약 100℃ 및 또 다른 실시양태에서 약 30℃ 내지 약 90℃ 범위의 온도에서 수행된다. 따라서, 본 방법에서 탈할로젠화수소화 반응은 20℃, 21℃, 22℃, 23℃, 24℃, 25℃, 26℃, 27℃, 28℃, 29℃, 30℃, 31℃, 32℃, 33℃, 34℃, 35℃, 36℃, 37℃, 38℃, 39℃, 40℃, 41℃, 42℃, 43℃, 44℃, 45℃, 46℃, 47℃, 48℃, 49℃, 50℃, 51℃, 52℃, 53℃, 54℃, 55℃, 56℃, 57℃, 58℃, 59℃, 60℃, 61℃, 62℃, 63℃, 64℃, 65℃, 66℃, 67℃, 68℃, 69℃, 70℃, 71℃, 72℃, 73℃, 74℃, 75℃, 76℃, 77℃, 78℃, 79℃, 80℃, 81℃, 82℃, 83℃, 84℃, 85℃, 86℃, 87℃, 88℃, 89℃, 90℃, 91℃, 92℃, 93℃, 94℃, 95℃, 96℃, 97℃, 98℃, 99℃, 또는 100℃에서 수행될 수 있다.

[0070] 그러나, 아민이 존재하는 경우, 반응은 보다 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 보다 구체적으로, 아민 존재 하의 탈할로젠화수소화 반응은 약 0℃ 내지 약 100℃, 및 또 다른 실시양태에서 약 15℃ 내지 약 90℃ 범위의 온도에서

서 수행된다. 따라서, 본 방법에서 탈할로젠화수소화 반응은 0℃, 1℃, 2℃, 3℃, 4℃, 5℃, 6℃, 7℃, 8℃, 9℃, 10℃, 11℃, 12℃, 13℃, 14℃, 15℃, 16℃, 17℃, 18℃, 19℃, 20℃, 21℃, 22℃, 23℃, 24℃, 25℃, 26℃, 27℃, 28℃, 29℃, 30℃, 31℃, 32℃, 33℃, 34℃, 35℃, 36℃, 37℃, 38℃, 39℃, 40℃, 41℃, 42℃, 43℃, 44℃, 45℃, 46℃, 47℃, 48℃, 49℃, 50℃, 51℃, 52℃, 53℃, 54℃, 55℃, 56℃, 57℃, 58℃, 59℃, 60℃, 61℃, 62℃, 63℃, 64℃, 65℃, 66℃, 67℃, 68℃, 69℃, 70℃, 71℃, 72℃, 73℃, 74℃, 75℃, 76℃, 77℃, 78℃, 79℃, 80℃, 81℃, 82℃, 83℃, 84℃, 85℃, 86℃, 87℃, 88℃, 89℃, 90℃, 91℃, 92℃, 93℃, 94℃, 95℃, 96℃, 97℃, 98℃, 99℃, 또는 100℃에서 수행될 수 있다.

[0071] 아민의 존재 또는 부재 하의 탈할로젠화수소화 방법은 초대기압, 대기압 또는 아대기압에서 수행될 수 있다. 실시양태에서, 탈할로젠화수소화 반응을 위한 압력은 약 -10 psig 내지 약 150 psig, 및 또 다른 실시양태에서 약 0 psig 내지 약 100 psig 및 또 다른 실시양태에서 약 5 psig 내지 약 100 psig 범위의 압력에서 수행된다. 따라서, 예를 들어, 압력은 -10 psig, -9 psig, -8 psig, -7 psig, -6 psig, -5 psig, -4 psig, -3 psig, -2 psig, -1 psig, 0 psig, 1 psig, 2 psig, 3 psig, 4 psig, 5 psig, 6 psig, 7 psig, 8 psig, 9 psig, 10 psig, 11 psig, 12 psig, 13 psig, 14 psig, 15 psig, 16 psig, 17 psig, 18 psig, 19 psig, 20 psig, 21 psig, 22 psig, 23 psig, 24 psig, 25 psig, 26 psig, 27 psig, 28 psig, 29 psig, 30 psig, 31 psig, 32 psig, 33 psig, 34 psig, 35 psig, 36 psig, 37 psig, 38 psig, 39 psig, 40 psig, 41 psig, 42 psig, 43 psig, 44 psig, 45 psig, 46 psig, 47 psig, 48 psig, 49 psig, 50 psig, 51 psig, 52 psig, 53 psig, 54 psig, 55 psig, 56 psig, 57 psig, 58 psig, 59 psig, 60 psig, 61 psig, 62 psig, 63 psig, 64 psig, 65 psig, 66 psig, 67 psig, 68 psig, 69 psig, 70 psig, 71 psig, 72 psig, 73 psig, 74 psig, 75 psig, 76 psig, 77 psig, 78 psig, 79 psig, 80 psig, 81 psig, 82 psig, 83 psig, 84 psig, 85 psig, 86 psig, 87 psig, 88 psig, 89 psig, 90 psig, 91 psig, 92 psig, 93 psig, 94 psig, 95 psig, 96 psig, 97 psig, 98 psig, 99 psig, 100 psig, 101 psig, 102 psig, 103 psig, 104 psig, 105 psig, 106 psig, 107 psig, 108 psig, 109 psig, 110 psig, 111 psig, 112 psig, 113 psig, 114 psig, 115 psig, 116 psig, 117 psig, 118 psig, 119 psig, 120 psig, 121 psig, 122 psig, 123 psig, 124 psig, 125 psig, 126 psig, 127 psig, 128 psig, 129 psig, 130 psig, 131 psig, 132 psig, 133 psig, 134 psig, 135 psig, 136 psig, 137 psig, 138 psig, 139 psig, 140 psig, 141 psig, 142 psig, 143 psig, 144 psig, 145 psig, 146 psig, 147 psig, 148 psig, 149 psig, 또는 150 psig일 수 있다. 실시양태에서, 압력은 상기 열거된 임의의 psig의 전체수 사이의 값일 수 있다.

[0072] 아민의 존재 또는 부재 하의 탈할로젠화수소화 반응은, 임의로 TFE 또는 PFA-라이닝될 수 있고 가성 작용제 및 클로라이드와 같은 할라이드 염의 부식 효과에 내성인 물질로부터 구성된 반응기에서 수행된다. 반응기는 덜 휘발성인 출발 물질을 반응기에 있게 하면서 더 휘발성인 생성물은 상단에서 증기로서 방출되게 하는 응축기 및 환류 칼럼을 가질 수 있다. 실시양태에서, 반응기는 액체를 보유할 수 있는 탱크로 구성되고, 교반기 및 일체형 가열/냉각 시스템을 함유한다. 교반기는 반응기에서 액체를 교란, 즉 혼합하는 교반기이다. 반응기는 부가적으로 교반기와 통신하는 제어기를 포함하며, 여기서 제어기는 교반기의 회전을 제어하도록 구성된다. 교반기는 실시양태에서 전기 모터에 의해 움직이며, 이는 액체를 교란, 즉 혼합하기 위해 교란기가 회전하는 속도를 제어한다. 또 다른 실시양태에서, 반응기는 드라이브 유닛에 연결되는 중앙 탑재된 드라이브 샤프트를 갖는다. 실시양태에서, 드라이브 샤프트 상에 임펠러 블레이드가 탑재된다. 실시양태에서, 블레이드는 반응기 직경의 약 1/2 내지 약 2/3를 커버한다. 반응기는 또한 회전 교란기에 의해 야기되는 유동을 파괴하는 배플, 즉 고정형 블레이드를 사용할 수 있다. 이들은 용기 커버에 고정될 수 있거나 또는 측벽 내부 상에 탑재될 수 있다. 이들 용기는 크기가 1 리터 미만에서부터 40,000 리터 초과까지 다양할 수 있다. 액체 및 고체는 통상 반응기의 상단 커버에서 연결부를 통해 충전된다. 증기 및 기체는 또한 상단에서 연결부를 통해 방출된다. 액체는 통상 바닥으로부터 방출되거나 또는 상단에 연결된 침지 튜브를 통해 방출된다.

[0073] 반응기는 교란기에 탱크 내 액체를 혼합하도록 동력을 부여함으로써 RCXYCZQT 및 가성 작용제, 및 아민 (존재하는 경우)을 포함하는 반응 혼합물을 혼합한다. 동력 투입은 용기의 기하구조, 배플의 디자인, 만약 있다면, 임펠러의 디자인, 및 임펠러가 회전하는 속도를 포함한 여러 파라미터의 조합에 기반하여 계산된다. 이와 같은 계산은 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 수행된다. 본원에 기재된 공정에서, 수율을 최대화하기 위해, 실시양태에서 가성 작용제, RCXYCZQT, 및 아민 또는 암모니아 (존재하는 경우)를 함께 혼합하여, 작은 기포 및 높은 상계면 표면적을 생성한다. 오토클레이브 반응기는 액체 1 갤런당 상기 나타낸 마력을 달성할 수 있는 반응기의 예이다. 실시양태에서, 교란기에 액체 1000 갤런당 약 0.1 내지 약 50 마력이 부여되어 교란기가 반응 혼합물을 교란하도록 하고, 또 다른 실시양태에서 교란기에 액체 1000 갤런당 약 0.5 내지 약 40 마력이 부여되어 교란기가 반응 혼합물을 교란하도록 하며, 또 다른 실시양태에서 교란기에 액체 1000 갤런당 약 1 내지 약 35

마력이 부여되어 교란기가 반응 혼합물을 혼합하게 한다.

[0074] 이하 실시예에서는 기계적 교란기에 의해 제공되는 혼합이 사용되지만, 다른 방법에 의해 혼합 동력 투입이 제공될 수 있다. 이들 방법은 산업계에 공지되어 있으며, 액체의 증발에 의해 용기 내에서 발생되거나 또는 용기에 첨가되는 기체로부터의 기체 기포에 의해 제공되는 혼합을 사용하는 것을 포함한다. 혼합은 또한 액체를 용기에서부터 펌프로 취출하고 액체를 다시 용기 내로 펌핑함으로써 제공될 수 있다. 추가의 혼합 동력 투입을 제공하기 위해 액체의 순환 경로에, 내용물을 혼합하도록 의도되는 정적 혼합기, 회전자 고정자 헤드, 또는 다른 기구가 존재할 수 있다. 혼합은 단일 방법에 의해 또는 둘 이상의 방법의 조합에 의해 제공될 수 있다.

[0075] 아민의 존재 또는 부재 하의 탈할로젠화수소화 방법은 불활성 기체, 예컨대 He, Ar 또는 N₂의 존재 하에 수행될 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 불활성 기체는 출발 물질과 함께 반응기 내로 공동 공급된다.

[0076] 실시양태에서, 아민의 존재 또는 부재 하의, 본원에 기재된 탈할로젠화수소화 방법은 널리 공지된 화학적 엔지니어링 실시, 예컨대 연속식 공정, 회분식 공정, 반연속식 공정 또는 그의 조합을 사용하여 수성 용매인 액체 상 중에서 수행된다.

[0077] 기재된 조건 하에, 및 모든 경우의 연속식, 회분식 또는 반연속식 작동에서, 반응은 개시된 후 비교적 짧은 시간에 완료된다. 실시양태에서, 최대 약 4시간의 반응 시간이면 충분하다. 예를 들어, 실시양태에서, 반응 시간은 약 1 내지 약 120분의 범위이고, 또 다른 실시양태에서 반응 시간은 약 3 내지 약 60분, 및 또 다른 실시양태에서 약 5 내지 약 30분의 범위이다.

[0078] 화학식 RCX=CZQ의 플루오로알켄은 증류, 크로마토그래피, 추출 등과 같은 관련 기술분야에 공지된 분리 기술을 사용하여 분리된다.

[0079] 하기 비-제한적 실시예는 본 발명을 추가로 예시한다. 실시예에서, 1233xf는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜이고, 1233zd는 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜이고, 1243zf는 3,3,3-트리플루오로프로펜이고, 243fa는 3,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판이고, 243db는 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판이고, 233ab는 1,2,2-트리클로로-3,3,3-트리플루오로프로판이다.

[0080] 실시예 1

[0081] 28℃의 200 ml 진탕기 튜브 반응기에서 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

[0082] 12 wt% NaOH 용액 (87.4 g) 및 243db (33.2 g)를 진탕기 튜브 반응기 내로 충전하였다. 반응기를 실온 (28℃)에서 30분 동안 진탕하였다. 산정된 혼합 동력은 30 내지 40 HP/1000 갤런이었다. 압력은 도 1에 나타낸 바와 같이 1.8 psig에서 20.2 psig로 연속적으로 증가하였으며, 이는 반응의 진행을 나타낸다. 생성물을 GC-MS에 의해 분석하였고 (표 1), 분석으로부터, 상 전이 촉매 없이 30분이 지나면 243db의 ~80%가 전환되었음을 알 수 있다. 본 실시예에 기재된 반응물은, 비교 실시예 1에서 생성된 데이터와 비교하여 하기 데이터에 의해 나타나는 바와 같이, 비교 실시예 1의 것보다 더 격렬하게 진탕하였다.

[0083] 표 1

화합물	GC 면적%
1233xf	79.70%
1233zd	0.01%
243fa	0.40%
243db	19.23%
233ab	0.44%
기타	0.22%

[0084]

[0085] 실시예 2

[0086] 55℃의 200 ml 진탕기 튜브 반응기에서 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

[0087] 12 wt% NaOH 용액 (86 g) 및 243db (36.5 g)를 진탕기 튜브 반응기 내로 충전하였다. 반응기를 -10℃로 냉각

시키고, 잠시동안 탈기시켰다. 이어서, 그를 교란 없이 55℃로 가열하였다. 온도가 47℃에 도달하면, 그를 진탕하고, 55℃로 가열하였다. 그런 다음, 그를 ~55℃에서 60분 동안 유지시켰다. 산정된 혼합 동력은 30 내지 40 HP/1000 갤런이었다. 반응 동안, 압력은 도 2에 나타낸 바와 같이 -6.34 psig에 ~47 psig로 연속적으로 증가하였으며, 이는 반응의 진행을 나타낸다. 온도 및 압력 프로파일에 기반하여, 반응은 약 25분에 98% 전환율에 도달하는 것으로 산정되었다. 생성물을 GC-MS에 의해 분석하였고 (표 2), 표 2의 분석으로부터, 243db의 ~98%가 전환되었음을 알 수 있다.

표 2

화합물	GC 면적%
1233xf	96.97%
1233zd	0.11%
243fa	0.43%
243db	1.06%
233ab	1.00%
기타	0.43%

실시예 3

80℃의 200 ml 진탕기 튜브 반응기에서 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

12 wt% NaOH 용액 (87 g) 및 243db (36.1 g)를 진탕기 튜브 반응기 내로 충전하였다. 반응기를 -10℃로 냉각시키고, 잠시동안 탈기시켰다. 이어서, 그를 교란 없이 67℃로 가열하였다. 온도가 67℃에 도달하면, 그를 진탕하고, 80℃로 가열하였다. 그런 다음, 그를 ~80℃에서 60분 동안 유지시켰다. 산정된 혼합 동력은 30 내지 40 HP/1000 갤런이었다. 반응 동안, 압력은 도 3에 나타낸 바와 같이 3.8 psig에서 ~105 psig로 연속적으로 증가하였으며, 이는 반응의 진행을 나타낸다. 온도 및 압력 프로파일에 기반하여, 반응은 약 10분에 98% 전환율에 도달하는 것으로 산정되었다. 생성물을 GC-MS에 의해 분석하였고 (표 3), 표 3의 분석으로부터, 243db의 ~98.4%가 전환되었음을 알 수 있다.

표 3

화합물	GC 면적%
1233xf	96.52%
1233zd	0.46%
243fa	0.08%
243db	1.91%
233ab	0.47%
기타	0.56%

비교 실시예 1

250 ml 유리기구에서 용매 및 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

250 ml 3구 플라스크에 기계적 교반기, 열전쌍, 및 기포발생기에 연결된 라인을 장착하였다. 이어서, 243db (30 g)를 플라스크 내로 첨가하고, 30℃로 가열하였다. 그런 다음, 30℃로 예열된 30 wt% NaOH (7.2 g)를 243db 내로 첨가하였다. 이를 30℃에서 1시간 동안 515 rpm으로 혼합하였고, 이 유리 플라스크 내 혼합은 두 액체 상의 와류인 것으로 관찰되었다. 반응 포트 내 유기 물질을 GC-MS에 의해 분석하였고 (표 4), 이로부터 243db의 1233xf로의 전환율이 2.78%임을 알 수 있다.

[0098] **표 4**

성분	GC 면적%
1233xf	2.78%
1233zd	0.01%
243fa	0.34%
243db	96.87%

[0099]

[0100] **실시예 4**

[0101] 500 rpm으로 50℃의 400 ml 교반 오토클레이브 반응기에서 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

[0102] 12 wt% NaOH 용액 (150 g)을 400 ml 오토클레이브 내로 충전하고, 50℃로 가열한 다음, 243db (68 g)를 펌핑 투입하였다. 반응 혼합물을 50℃에서 500 rpm으로 혼합하였다. 산정된 혼합 동력은 1.2 HP/1000 갤런이었다. 압력은 도 4에 나타난 바와 같이 5 psig에서 46 psig로 연속적으로 증가하였으며, 이는 반응의 진행을 나타낸다. 반응기의 압력이 안정화된 후, 그를 20분 동안 더 교반하였다. 생성물을 GC-MS에 의해 분석하였고 (표 5), 분석으로부터, 상 전이 촉매 없이 45분이 지나면 243db의 ~99.4%가 전환되었음을 알 수 있다.

[0103] **표 5**

화합물	GC 면적%
1233xf	98.775%
1233zd	0.005%
243fa	0.007%
243db	0.564%
233ab	0.020%
기타	0.629%

[0104]

[0105] **실시예 5**

[0106] 1000 rpm으로 50℃의 400 ml 교반 오토클레이브 반응기에서 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

[0107] 12 wt% NaOH 용액 (150 g)을 400 ml 오토클레이브 내로 충전하고, 50℃로 가열한 다음, 243db (68 g)를 펌핑 투입하였다. 반응 혼합물을 50℃에서 1000 rpm으로 혼합하였다. 산정된 혼합 동력은 10.1 HP/1000 갤런이었다. 압력은 도 4에 나타난 바와 같이 5 psig에서 50 psig로 연속적으로 증가하였으며, 이는 반응의 진행을 나타낸다. 1000 rpm에서의 가동 온도 및 압력 둘 다 500 rpm에서의 것보다 훨씬 더 빨리 피크 값에 도달하였으며, 이는 1000 rpm 혼합 속도에서의 훨씬 더 빠른 반응 속도를 나타낸다. 반응기의 압력이 안정화된 후, 반응 혼합물을 20분 동안 더 교반하였다. 생성물을 GC-MS에 의해 분석하였고 (표 6), 분석으로부터, 상 전이 촉매 없이 30분이 지나면 243db의 ~99.5%가 전환되었음을 알 수 있다.

표 6

화합물	GC 면적%
1233xf	99.175%
1233zd	0.025%
243fa	0.010%
243db	0.458%
233ab	0.020%
기타	0.312%

실시예 6

500 rpm의 혼합 속도로 80℃의 400 ml 교반 오토클레이브 반응기에서 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

12 wt% NaOH 용액 (150 g)을 400 ml 오토클레이브 내로 충전하고, 80℃로 가열한 다음, 243db (68 g)를 펌핑 투입하였다. 반응 혼합물을 80℃에서 500 rpm으로 혼합하였다. 산정된 혼합 동력은 1.2 HP/1000 갤런이었다. 압력은 도 5에 나타낸 바와 같이 22.5 psig에서 100 psig로 연속적으로 증가하였으며, 이는 반응의 진행을 나타낸다. 반응기의 압력이 안정화된 후, 그를 20분 동안 더 교반하였다. 생성물을 GC-MS에 의해 분석하였고 (표 7), 분석으로부터, 상 전이 촉매 없이 44분이 지나면 243db의 ~99.9%가 전환되었음을 알 수 있다.

표 7

화합물	GC 면적%
1233xf	99.443%
1233zd	0.177%
243fa	0.015%
243db	0.012%
233ab	0.029%
기타	0.324%

실시예 7

1000 rpm으로 혼합 및 80℃의 400 ml 교반 오토클레이브 반응기에서 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

12 wt% NaOH 용액 (150 g)을 400 ml 오토클레이브 내로 충전하고, 80℃로 가열한 다음, 243db (68 g)를 펌핑 투입하였다. 반응 혼합물을 80℃에서 1000 rpm으로 혼합하였다. 산정된 혼합 동력은 10.1 HP/1000 갤런이었다. 압력은 도 5에 나타낸 바와 같이 25 psig에서 117 psig로 연속적으로 증가하였으며, 이는 반응의 진행을 나타낸다. 1000 rpm에서의 가동 온도 및 압력 둘 다가 500 rpm에서의 것보다 훨씬 더 빨리 피크 값에 도달하였으며, 이는 1000 rpm 혼합 속도에서의 훨씬 더 빠른 반응 속도를 나타낸다. 반응기의 압력이 안정화된 후, 그를 20분 동안 더 교반하였다. 생성물을 GC-MS에 의해 분석하였고 (표 8), 분석으로부터, 상 전이 촉매 없이 34분이 지나면 243db의 ~99.9%가 전환되었음을 알 수 있다.

[0118] 표 8

화합물	GC 면적%
1233xf	98.797%
1233zd	0.123%
243fa	0.010%
243db	0.029%
233ab	0.013%
기타	1.028%

[0119]

[0120] 실시예 8

[0121] 500 rpm으로 혼합 및 60℃의 400 ml 교반 오토클레이브 반응기에서 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염 화수소화

[0122] 12 wt% NaOH 용액 (150 g)을 400 ml 오토클레이브 내로 충전하고, 60℃로 가열한 다음, 243db (68 g)를 펌핑 투입하였다. 반응 혼합물을 60℃에서 500 rpm으로 혼합하였다. 산정된 혼합 동력은 1.2 HP/1000 갤런이었다. 압력은 도 7에 나타낸 바와 같이 6 psig에서 62.5 psig로 연속적으로 증가하였으며, 이는 반응의 진행을 나타낸다. 반응기의 압력이 안정화된 후, 혼합물을 20분 동안 더 교반하였다. 생성물을 GC-MS에 의해 분석하였고 (표 9), 분석으로부터, 상 전이 촉매 없이 35분이 지나면 243db의 ~99.3%가 전환되었음을 알 수 있다.

[0123] 표 9

화합물	GC 면적%
1233xf	97.617%
1233zd	0.061%
243fa	0.010%
243db	0.682%
233ab	0.026%
기타	1.605%

[0124]

[0125] 실시예 9

[0126] 1000 rpm으로 60℃의 400 ml 교반 오토클레이브 반응기에서 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

[0127] 12 wt% NaOH 용액 (150 g)을 400 ml 오토클레이브 내로 충전하고, 60℃로 가열한 다음, 243db (68 g)를 펌핑 투입하였다. 반응 혼합물을 60℃에서 1000 rpm으로 혼합하였다. 산정된 혼합 동력은 10.1 HP/1000 갤런이었다. 압력은 도 6 및 도 7에 나타낸 바와 같이 6 psig에서 65 psig로 연속적으로 증가하였으며, 이는 반응의 진행을 나타낸다. 1000 rpm에서의 가동 온도 및 압력 둘 다가 500 rpm에서의 것보다 훨씬 더 빨리 피크 값에 도달하였으며, 이는 1000 rpm 교반 속도에서의 훨씬 더 빠른 반응 속도를 나타낸다. 반응기의 압력이 안정화된 후, 그를 20분 동안 더 교반하였다. 생성물을 GC-MS에 의해 분석하였고 (표 10), 분석으로부터, 상 전이 촉매 없이 30분이 지나면 243db의 ~99.2%가 전환되었음을 알 수 있다.

표 10

화합물	GC 면적%
1233xf	98.874%
1233zd	0.067%
243fa	0.015%
243db	0.830%
233ab	0.009%
기타	0.206%

실시예 10

1500 rpm으로 60℃의 400 ml 교반 오토클레이브 반응기에서 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화 12 wt% NaOH 용액 (150 g)을 400 ml 오토클레이브 내로 충전하고, 60℃로 가열한 다음, 243db (68 g)를 펌핑 투입하였다. 반응 혼합물을 60℃에서 1500 rpm으로 혼합하였다. 산정된 혼합 동력은 34.1 HP/1000 갤런이었다. 압력은 도 6 및 도 7에 나타난 바와 같이 6 psig에서 72.5 psig로 연속적으로 증가하였으며, 이는 반응의 진행을 나타낸다. 1500 rpm에서의 가동 온도 및 압력 둘 다 1000 rpm에서의 것보다 훨씬 더 빨리 피크 값에 도달하였으며, 이는 1500 rpm에서의 훨씬 더 빠른 반응 속도를 나타낸다. 반응기의 압력이 안정화된 후, 반응기 혼합물을 20분 동안 더 교반하였다. 생성물을 GC-MS에 의해 분석하였고 (표 11), 분석으로부터, 상 전이 촉매 없이 30분이 지나면 243db의 ~99.2%가 전환되었음을 알 수 있다.

표 11

화합물	GC 면적%
1243zf	4.273%
1233xf	95.288%
243db	0.167%
기타	0.271%

실시예 11

트리에틸아민과 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

250 ml 3구 플라스크에 기계적 교반기, 열전쌍, 및 기포발생기에 연결된 라인을 장착하였다. 이어서, 243db (30 g) 및 트리에틸아민 (10 g)을 플라스크 내로 첨가하고, 30℃로 가열하였다. 그런 다음, 30℃로 예열된 30 wt% NaOH (7.2 g)를 243db 및 트리에틸아민의 혼합물 내로 첨가하였다. 이를 1시간 동안 혼합하였다. 반응 포트 내 유기 화합물을 GC/MS에 의해 분석하였고, 이로부터, 243db의 1233xf로의 전환율이 27%임을 알 수 있다.

표 12

화합물	GC 면적%
1233xf	27.27%
1233zd	0.05%
243fa	0.38%
243db	71.55%
기타	0.75%

비교 실시예 2

[0141] 용매 및 상 전이 촉매 없이 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

[0142] 250 ml 3구 플라스크에 기계적 교반기, 열전쌍, 및 기포발생기에 연결된 라인을 장착하였다. 이어서, 243db (30 g)를 플라스크 내로 첨가하고, 30℃로 가열하였다. 그런 다음, 30℃로 예열된 30 wt% NaOH (7.2 g)를 243db 내로 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 30℃에서 1시간 동안 515 rpm으로 혼합하였다. 반응 포트 내 유기 화합물을 GC/MS에 의해 분석하였고, 이로부터, 243db의 1233xf로의 전환율이 2.78%임을 알 수 있다.

[0143] **표 13**

화합물	GC 면적%
1233xf	2.78%
1233zd	0.01%
243fa	0.34%
243db	96.87%

[0144]

[0145] **비교 실시예 3**

[0146] 톨루엔과 NaOH에 의한 243db 탈염화수소화

[0147] 250 ml 3구 플라스크에 기계적 교반기, 열전쌍, 및 기포발생기에 연결된 라인을 장착하였다. 이어서, 243db (30 g) 및 톨루엔 (10 g)을 플라스크 내로 첨가하고, 30℃로 가열하였다. 그런 다음, 30℃로 예열된 30 wt% NaOH (7.2 g)를 243db 및 톨루엔의 혼합물 내로 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 30℃에서 1시간 동안 515 rpm으로 혼합하였다. 반응 포트 내 유기 화합물을 GC/MS에 의해 분석하였고, 이로부터, 243db의 1233xf로의 전환율이 0.87%임을 알 수 있다.

[0148] **표 14**

화합물	GC 면적%
1233xf	0.87%
243fa	0.33%
243db	98.25%
기타	0.72%

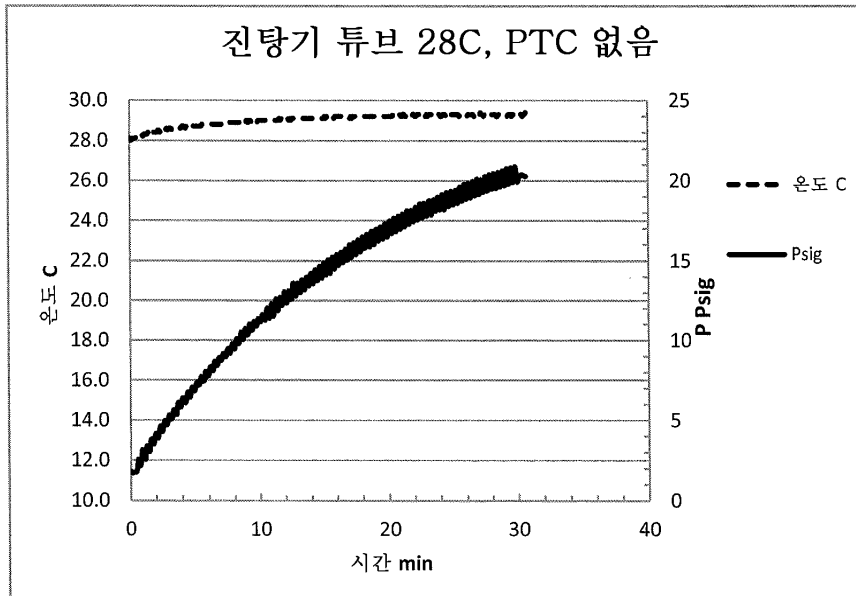
[0149]

[0150] 본 발명과 관련되는 관련 기술분야(들)의 통상의 기술자는, 본 발명의 임의의 특정 측면 및/또는 실시양태에 관하여 본원에 기재된 임의의 특징이, 조합의 상용성을 보장하도록 적절하게 변경과 함께, 본원에 기재된 본 발명의 임의의 다른 측면 및/또는 실시양태의 임의의 다른 특징 중 하나 이상과 조합될 수 있음을 인지하여야 한다. 그러한 조합은 본 개시내용에 의해 고려되는 본 발명의 일부인 것으로 간주된다.

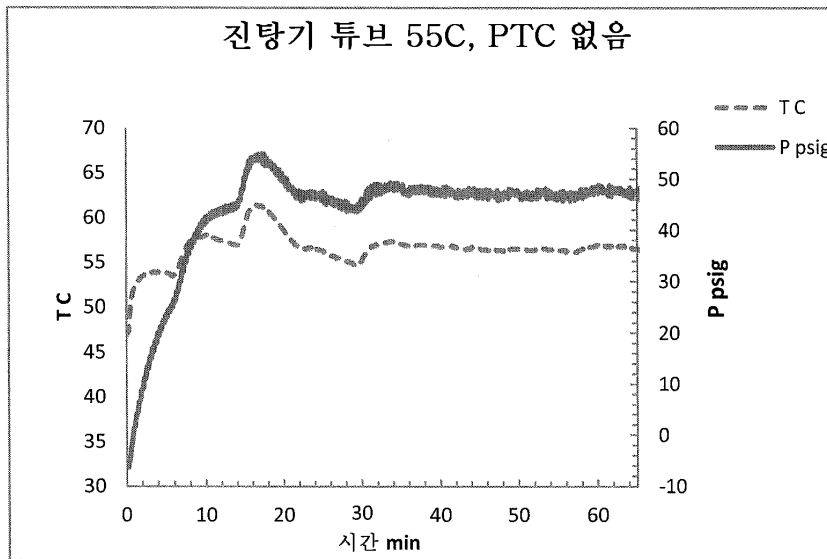
[0151] 상기 일반적 설명 및 하기 상세한 설명 둘 다는 단지 예시적이고 설명적이며, 청구된 발명을 제한하지 않음을 이해하여야 한다. 본원에 개시된 발명의 명세 사항 및 실시를 고려하여 다른 실시양태가 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다.

도면

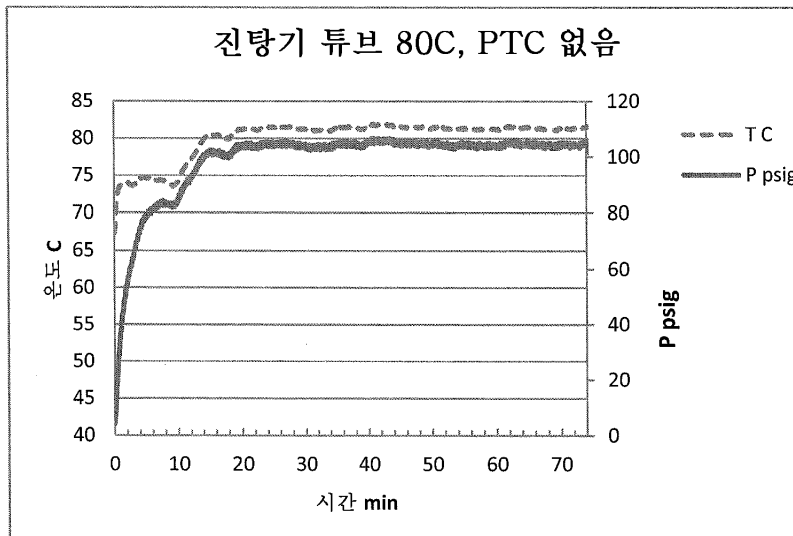
도면1



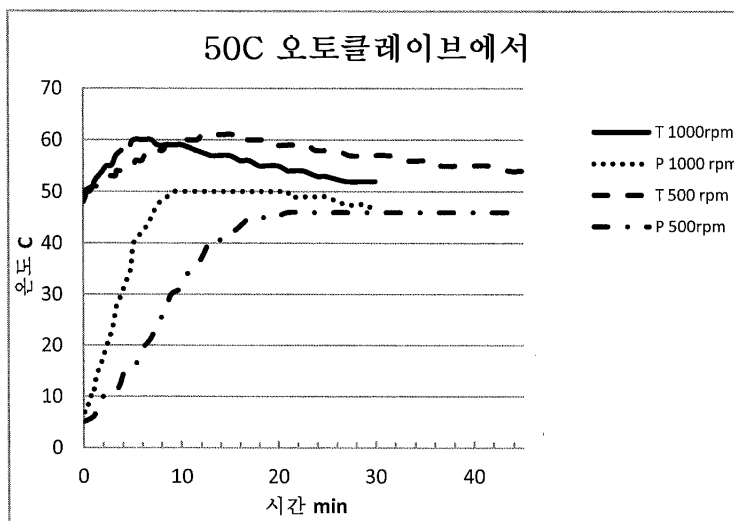
도면2



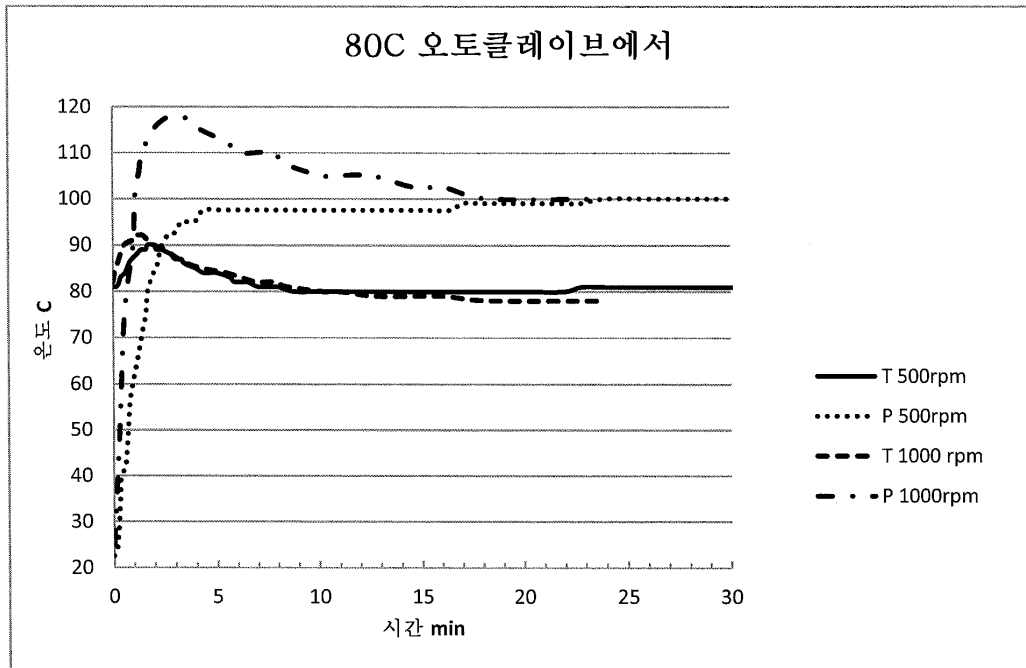
도면3



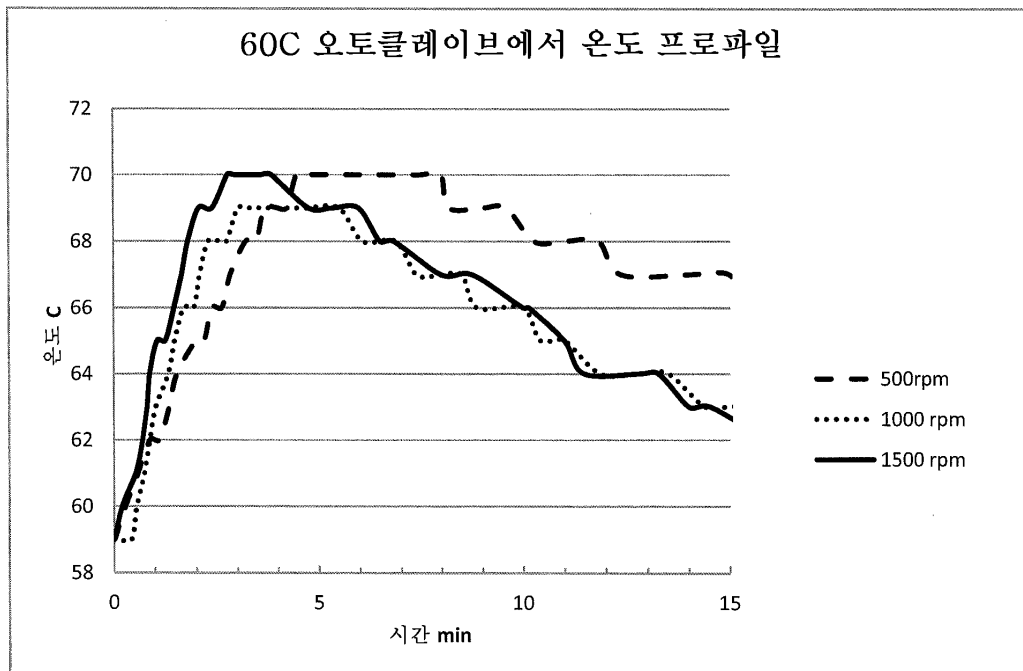
도면4



도면5



도면6



도면7

