



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0134651
(43) 공개일자 2014년11월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/20 (2006.01) *C07C 17/383* (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01) *B01J 23/755* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7022668
- (22) 출원일자(국제) 2013년02월08일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년08월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/025299
- (87) 국제공개번호 WO 2013/119919
 국제공개일자 2013년08월15일
- (30) 우선권주장
 61/597,671 2012년02월10일 미국(US)
- (71) 출원인
 왕, 하이유
 미국, 뉴욕 14228, 애머스트, 811 캠벨 블러바드
 선, 쥬휴이
 미국, 펜실베니아 19348, 케네트 스퀘어, 761 미
 도우뱅크 로드
 (뒷면에 계속)
- (72) 발명자
 왕, 하이유
 미국, 뉴욕 14228, 애머스트, 811 캠벨 블러바드
 텅, 슈성
 미국, 뉴욕 14068, 게츠빌, 16 바사 드라이브
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 김성기, 김진희

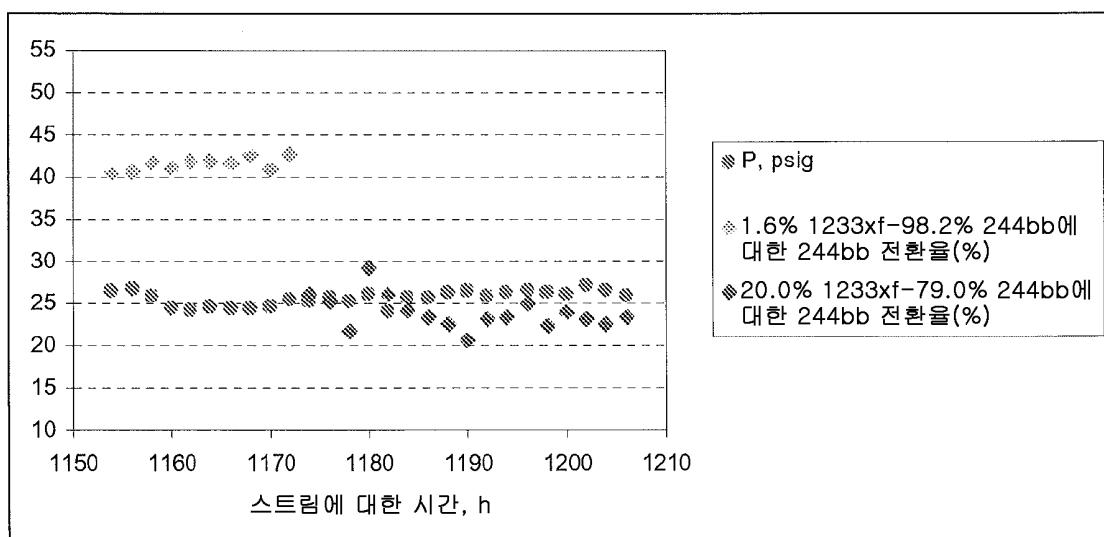
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 개선된 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 탈염화수소화 반응이 실질적인 양의 촉매를 이용하지 않거나 또는 오스테나이트 니켈계 재료를 포함하는 촉매를 이용하는 경우, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HCFO-1233xf)의 농도가 비교적 낮은, 특히 그리고 바람직하게는 약 8.0% 미만인 탈염화수소화 출발 물질을 제공하는 것을 포함하는, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)의 형성 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(71) 출원인

텅, 슈 성

미국, 뉴욕 14068, 게츠빌, 16 바사 드라이브

다 프라토, 필립 엘.

미국, 뉴저지 08801, 애난데일, 40 키세니옥 로드.

치우, 연

미국, 뉴저지 07834, 덴빌, 1 린다 플레이스

세리, 구스타보

미국, 뉴저지 07054, 파시파니, 3 파인 트리 플레이스

볼, 제프리

미국, 뉴저지 07962, 모리스타운, 앤이와이4, 101 콜롬비아 로드, 허니웰 인터내셔널 인크.

나파, 마리오 조셉

미국, 델라웨어 19711, 뉴왁, 3 오크릿지 코트

콥칼리, 할록

미국, 뉴욕 10308, 스테이튼 아일랜드, 364 기포즈 레인

(72) 발명자

콥칼리, 할록

미국, 뉴욕 10308, 스테이튼 아일랜드, 364 기포즈 레인

치우, 연

미국, 뉴저지 07834, 덴빌, 1 린다 플레이스

세리, 구스타보

미국, 뉴저지 07054, 파시파니, 3 파인 트리 플레이스

볼, 제프리

미국, 뉴저지 07962, 모리스타운, 앤이와이4, 101 콜롬비아 로드, 허니웰 인터내셔널 인크.

다 프라토, 필립 엘.

미국, 뉴저지 08801, 애난데일, 40 키세니옥 로드.

선, 쥬휴이

미국, 펜실베니아 19348, 케네트 스웨어, 761 미도우뱅크 로드

나파, 마리오 조셉

미국, 델라웨어 19711, 뉴왁, 3 오크릿지 코트

특허청구의 범위

청구항 1

2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하는 출발 조성물 중 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 농도를 감소시키는 방법으로서,

(a) 1 이상의 염소화제의 존재 하에 출발 조성물을 광염소화시켜 1,1,2-트리클로로-3,3,3-트리플루오로프로판을 형성시키고, 1,1,2-트리클로로-3,3,3-트리플루오로프로판으로부터 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 단계;

(b) 출발 조성물을, 활성탄 및 제올라이트 또는 분자체에서 선택되는 고체 흡착제의 고정상에 통과시키고, 고체 흡착제의 고정상으로부터 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 수집하는 단계; 및

(c) 상기 출발 조성물을 액상 플루오르화수소산과 혼합하여 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 HF를 포함하는 혼합물을 형성시키고(혼합물에 존재하는 상기 HF는 약 10 중량% 미만임), 결과로 나온 생성물을 리보일러(reboiler)에 공급하여 증류하고, 2-클로로-3,3,3-트리클로로프로펜을 실질적으로 함유하지 않으며(substantially free) 상기 출발 혼합물 중에서보다 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 중에서 더 순수한 생성물을 수집하는 단계

에서 선택되는 공정을 수행하는 단계를 포함하는 방법.

[청구항 1] 제1항에 있어서, 출발 조성물을 광염소화시키는 방법.

청구항 2

제2항에 있어서, 광염소화는 상기 1 이상의 염소화제의 존재 하에서 출발 조성물을 방사선에 노출시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 염소화 반응은 약 -20°C 내지 약 200°C 범위의 온도에서 증기상에서 실시하는 방법.

청구항 4

제4항에 있어서, 염소화 반응은 약 0°C 내지 약 100°C의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 활성탄을 사용하여 2-클로로-3,3,-트리플루오로프로펜으로부터 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 분자체 또는 제올라이트를 사용하여 2-클로로-3,3,-트리플루오로프로펜으로부터 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 방법.

청구항 7

제7항에 있어서, 분자체 또는 제올라이트의 공극은 약 3 옹스트롬 내지 약 10 옹스트롬 범위인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 출발 조성물을 액상 플루오르화수소산과 혼합하여 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 HF를 포함하는 혼합물을 형성시키고(혼합물에 존재하는 상기 HF는 약 10 중량% 미만임), 결과로 나온 생성물을 리보일러에 공급하여 증류하고, 2-클로로-3,3,3-트리클로로프로펜을 실질적으로 함유하지 않으며 상기 혼합물 중에서보다 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 중에서 더 순수한 생성물을 수집하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

제9항에 있어서, 혼합물에 존재하는 상기 HF는 3 성분 공비물(ternary azeotrope) 또는 공비물 유사(azeotropic-like) 조성물을 형성하기 위해 필요한 양 미만인 방법.

청구항 10

2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 방법으로서,

(i) 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하는 출발 조성물이 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않도록 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 농도를 감소시키는 정제 공정을 거치게 하는 단계; 및

(ii) 상기 출발 조성물을 탈염화수소화(dehydrochlorination) 촉매와 접촉시켜 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하는 최종 생성물을 생성시키는 단계

를 포함하며, 상기 정제 공정은

(a) 1 이상의 염소화제의 존재 하에 출발 조성물을 광염소화시켜 1,1,2-트리클로로-3,3,3-트리플루오로프로판을 형성시키고, 1,1,2-트리클로로-3,3,3-트리플루오로프로판으로부터 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 분리하는 단계;

(b) 출발 조성물을, 활성탄 및 제올라이트 또는 분자체에서 선택되는 고체 흡착제의 고정상에 통과시키고, 제올라이트 또는 분자체의 고정상으로부터 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 수집하는 단계; 및

(c) 상기 출발 조성물을 액상 플루오르화수소산과 혼합하여 1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 HF를 포함하는 혼합물을 형성시키고(혼합물에 존재하는 상기 HF는 약 10 중량% 미만임), 결과로 나온 생성물을 리보일러에 공급하여 증류하고, 2-클로로-3,3,3-트리클로로프로펜을 실질적으로 함유하지 않으며 상기 혼합물 중에서보다 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 중에서 더 순수한 생성물을 수집하는 단계

에서 선택되는 방법.

청구항 11

2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 방법으로서,

(i) 하기 식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는 출발 조성물을 제공하는 단계:



(상기 식 중, X는 독립적으로 F, Cl, Br 및 I에서 선택되며, 단, 1 이상의 X는 불소가 아님);

(ii) 상기 출발 조성물을 제1 플루오르화제와 접촉시켜 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 제1 염소 함유 부산물을 포함하는 제1 중간 조성물을 생성시키는 단계;

(iii) 상기 제1 중간 조성물을 제2 플루오르화제와 접촉시켜 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하는 제2 중간 조성물을 생성시키는 단계;

(iv) 제2 중간 조성물 중 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 수준을 감소시켜 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하고 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 제3 중간 조성물을 생성시키는 단계; 및

(v) 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판의 적어도 일부를 탈염화수소화시켜 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하는 반응 생성물을 생성시키는 단계로서, 상기 제2 중간 조성물이

(a) 1 이상의 염소화제의 존재 하에 출발 조성물을 광염소화시켜 1,1,2-트리클로로-3,3,3-트리플루오로프로판을 형성시키고, 1,1,2-트리클로로-3,3,3-트리플루오로프로판으로부터 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프

로판을 분리하는 단계;

(b) 출발 조성물을, 활성탄 및 제올라이트 또는 분자체에서 선택되는 고체 흡착제의 고정상에 통과시키고, 제올라이트 또는 분자체의 고정상으로부터 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 수집하는 단계; 및

(c) 상기 출발 조성물을 액상 플루오르화수소산과 혼합하여 2-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로프로판 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 HF를 포함하는 혼합물을 형성시키고(혼합물에 존재하는 상기 HF는 약 10 중량% 미만임), 결과로 나온 생성물을 리보일러에 공급하여 증류하고, 2-클로로-3,3,3-트리클로로프로펜을 실질적으로 함유하지 않으며 상기 혼합물 중에서보다 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 중에서 더 순수한 생성물을 수집하는 단계

에서 선택되는 공정을 거치게 함으로써, 상기 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜이 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않게 만드는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 출발 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 제2 중간 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 출발 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 20 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 출발 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 15 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 16

제11항에 있어서, 출발 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 10 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 17

제11항에 있어서, 출발 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 8 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 18

제11항에 있어서, 출발 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 5 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 19

제11항에 있어서, 출발 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 2.5 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 20

제11항에 있어서, 출발 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 1 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 21

제12항에 있어서, 제2 중간 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 20 중량%의 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 22

제12항에 있어서, 제2 중간 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 15 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 23

제12항에 있어서, 제2 중간 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 10 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 24

제12항에 있어서, 제2 중간 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 8 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 25

제12항에 있어서, 제2 중간 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 5 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 26

제12항에 있어서, 제2 중간 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 2.5 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 27

제12항에 있어서, 제2 중간 조성물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 약 1 중량% 미만의 양으로 포함하는 방법.

청구항 28

3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 방법으로서,

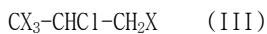
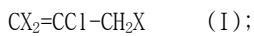
(i) 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로판을 포함하는 출발 조성물을 제공하는 단계; 및

(ii) 상기 출발 조성물을 탈염화수소화 촉매와 접촉시켜 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하는 최종 생성물을 생성시키는 단계로서, 상기 최종 조성물은 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 단계를 포함하는 방법.

청구항 29

3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 방법으로서,

(i) 하기 식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는 출발 조성물을 제공하는 단계:



(상기 식 중, X는 독립적으로 F, Cl, Br 및 I에서 선택되며, 단, 1 이상의 X는 불소가 아님);

(ii) 상기 출발 조성물을 제1 플루오르화제와 접촉시켜 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 제1 염소 함유

부산물을 포함하는 제1 중간 조성물을 생성시키는 단계;

(iii) 상기 제1 중간 조성물을 제2 플루오르화제와 접촉시켜 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하는 제2 중간 조성물을 생성시키는 단계;

(iv) 제2 중간 조성물 중 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 수준을 감소시켜 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하고 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 제3 중간 조성물을 생성시키는 단계; 및

(v) 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판의 적어도 일부를 탈염화수소화시켜 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하는 반응 생성물을 생성시키는 단계로서, 상기 반응 생성물은 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 30

제29항 또는 제30항에 있어서, 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판에 존재하는 3,3,3-트리플루오로프로핀의 양은 0.05 중량% 미만인 방법.

청구항 31

제29항 또는 제30항에 있어서, 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판에 존재하는 3,3,3-트리플루오로프로핀의 양을 측정하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

명세서

기술 분야

관련 출원

[0001] 본 출원은 그 내용을 참고로 인용하는, 2012년 2월 10일 미국 특허청에 출원된 USSN 61/597,672의 우선권 주장을 청구한다.

발명의 분야

[0004] 본 발명은 플루오르화 유기 화합물의 제조 방법, 더욱 특히는 플루오르화 올레핀의 제조 방법, 더욱 특히는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 특정 히드로플루오로올레핀(HFO), 예컨대 테트라플루오로프로펜[2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf) 포함]은 현재 효과적인 냉각제, 소화제(fire extinguishant), 전열 매체, 추진제(propellant), 기포제(foaming agent), 발포제(blowing agent), 기체 유전체(gaseous dielectric), 살균제 캐리어(sterilant carrier), 중합 매체, 미립자 제거 유체, 캐리어 유체, 버핑 연마제(buffing abrasive agent), 디스플레이스먼트(displacement) 건조제 및 발전 사이클 작동 유체로서 공지되어 있다. 대부분의 클로로플루오로카본(CFC) 및 히드로클로로플루오로카본(HCFC)과는 달리, 대부분의 HFO는 오존층을 위협하지 않는다. HFO-1234yf도 독성이 낮은 저 지구 온난화 화합물인 것으로 밝혀졌고, 따라서 모바일 공기 조절기 내 냉각제에 대한 증가하는 엄격한 요건을 충족시킬 수 있다. 따라서, HFO-1234yf를 함유하는 조성물은 다수의 상기 언급한 용도에 사용하기 위해 개발되고 있는 물질 중에서 선도자이다.

[0006] 몇 가지 HFO의 제조 방법이 공지되어 있다. 예컨대, 미국 특허 제4,900,874호(Ihara 등)는 수소 가스를 플루오르화 알콜과 접촉시켜 불소 함유 올레핀을 제조하는 방법을 기재한다. 이는 비교적 고효율의 공정처럼 보이지만, 상업적 규모로 고온에서 수소 가스를 다루는 것은 위험할 수도 있다. 또한, 현지 수소 플랜드의 건설과 같이 상업적으로 수소 가스를 제조하는 비용은 경제적으로 비용이 많이 든다.

[0007] 미국 특허 제2,931,840호(Marquis)는 염화메틸 및 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로디플루오로메탄의 열분해에 의한 불소 함유 올레핀의 제조 방법을 기재한다. 이 공정은 비교적 저수율 공정이고, 매우 큰 %의 유기 출발 물질이 공정에 사용되는 촉매를 탈활성화시키는 경향이 있는 대량의 카본 블랙을 비롯한 원하지 않는 및/또는 필

요하지 않은 부산물로 전환된다.

[0008] 트리플루오로아세틸아세톤 및 사플루오르화황으로부터의 HFO-1234yf의 제조가 개시되어 있다[문헌(Banks, et al., Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Iss. 2, p. 171-174 (1997)) 참조]. 또한, 미국 특허 제 5,162,594호(Krespan)는, 테트라플루오로에틸렌을 액상의 다른 플루오르화 에틸렌과 반응시켜 폴리플루오로올레핀 생성물을 생성시키는 공정을 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기 기재한 공정 및 특히 일반적인 플루오르화 올레핀 및 플루오르화 프로펜을 제조하기 위한 다른 공정에도 불구하고, 일반적인 히드로플루오로올레핀 및 특히 HFO-1234yf와 같은 히드로플루오로프로펜의 더욱 경제적으로 효율적인 제조 수단에 대한 필요가 남아 있는 것으로 이해되고 있었다. 본 발명은 특히 이러한 필요를 충족시킨다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일측면은 비교적 저농도의 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HCFO-1233xf)을 갖는 출발 물질의 탈염화수소화를 제공하는 단계, 및 금속 합금의 존재 하에서 상기 출발 물질을 탈염화수소화하는 단계를 포함하는 2,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)의 형성 방법을 제공한다. 임의의 특정 조작 이론에 의해 구속시키거나 이에 구속하려는 것은 아니지만, 본 발명의 특정 측면은, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 제조하기 위한 특정 탈염화수소화 출발 물질, 예컨대 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로판(HCFC-244bb)의 특정 탈염화수소화 반응 동안, HCFC-244bb 공급 원료와 같은 반응 출발 물질 중 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HCFO-1233xf)의 존재가 HCFC-244bb로부터 HFO-1234yf로의 전환을 상당히 감소시키고, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HCFO-1233xf)의 탈염화수소화 생성물인 3,3,3-트리플루오로프로핀(CF_3CCH)의 형성을 증가시킬 수 있다는 관찰 및 이해를 기초로 한다. 또한, 출발 물질에 공존하는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜은 탈염화수소화 처리될 때 타르를 생성시킬 수 있는 올리고머의 형성을 초래할 수 있다. 이 결과는 소정 생성물의 수율 감소의 관점에서 불리할 뿐 아니라, 3,3,3-트리플루오로프로핀(CF_3CCH) 부산물이 가연성 가스이고 독성이 있어서 바람직하지 않기 때문에 추가로 불리하다. 따라서, 본 발명은 특히, 반응기 공급물, 특히 HCFC-244bb 공급 스트림 중 HCFO-1233xf의 존재를 실질적으로 감소시키고 및/또는 실질적으로 제거함으로써, 특정 탈염화수소화 반응에서의 HCFC-244bb와 같은 탈염화수소화 출발 물질의 전환, 및 CF_3CCH 와 같은 원하지 않는 반응 부산물의 양의 감소를 개선시키는 방법에 관한 것이다.

[0011] 일측면에서, 본 발명은 플루오로올레핀의 제조에서, 특히 본 명세서에서 하기에 설명하는 탈염화수소화 반응에서 사용하기 위한 공급 원료에 관한 것이다. 일구체예에서 탈염화수소화 반응은 금속 합금의 존재 하에서 일어나고, 다른 구체예에서는 니켈 금속 합금을 사용하여 일어난다. 다른 구체예에서, 염화세슘계 촉매를 사용하지 않고 탈염화수소화 반응을 수행한다. 다른 구체예에서, 반응은 금속 합금으로 이루어진 반응기 내에서 일어난다. 본 발명의 다른 측면에서, 반응은 니켈 금속 합금으로 이루어진 반응기 내에서 수행되며, 다른 구체예에서, 반응기는 Inconel 625와 같은 오스테나이트 니켈계(austenitic nickel-based) 재료(들)로 이루어진다. 이러한 구체예의 다른 측면에서, Inconel 625와 같은 오스테나이트 니켈계 재료(들)로 이루어진 반응기와 같은 상기 기재된 구체예 중 임의의 것을 이용하여, 그리고 첨가된 CsCl계 촉매 재료 또는 입자의 실질적인 부재 하에, 그리고 특정 구체예에서는 임의의 첨가된 촉매 재료 또는 입자의 실질적인 부재 하에 반응이 실시된다. 이러한 구체예 모두에 있어서, 반응기에 들어가는 공급 원료 또는 공급 스트림은 약 20 중량% 미만의 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 갖는다. 다른 구체예에서, 공급 원료 또는 공급 스트림은 약 8.0 중량% 미만의 (본 명세서에서 하기에 정의되는 바의) HCFO-1233xf를 함유하며, 다른 구체예에서, 이는 약 2 중량% 미만의 HCFO-1233xf를, 일부 다른 구체예에서는, 약 1 중량% 미만의 HCFO-1233xf를 함유한다. 다른 구체예에서, 공급 스트림 또는 공급 원료는 HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로판을 포함한다. 본 발명의 일측면에서, 공급 원료 또는 유기 공급 스트림은 조성물 중 HCFO-1233xf의 존재가 임의의 기구에 의해 검출될 수 없기에 충분하거나 또는 실질적으로 순수한 HCFC-244bb를 주비율(major proportion)로 포함한다.

[0012] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "포함한다", "포함하는", "갖는다", "갖는" 또는 이의 임의의 다른 변형은 베타적이지 않은 포함을 커버하고자 한다. 예컨대, 요소의 리스트를 포함하는 공정, 방법, 물품 또는 장치가 이들

요소에만 반드시 한정되는 것은 아니며, 이러한 공정, 방법, 물품 또는 장치에 내재되지 않거나 명시적으로 기재되어 있지 않은 다른 요소를 포함할 수도 있다. 또한, 반대로 명시적으로 되어 있지 않는 한, "또는"은 포함적인 "또는"을 지칭하며, 배타적인 "또는"은 지칭하지 않는다. 예컨대, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나를 만족시킨다: A는 사실이고(또는 존재하고) B는 거짓이다(또는 존재하지 않는다), A는 거짓이고(또는 존재하지 않고) B는 사실이다(또는 존재한다), 및 A 및 B는 모두 사실이다(또는 존재한다).

[0013] 또한, "a" 또는 "an"은 본 명세서에 기재된 요소 및 성분을 기술하기 위해 사용된다. 이는 단순히 편의를 위한 것이며 본 발명의 범위의 일반적인 의미를 제공하기 위한 것이다. 이 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하며, 다르게 의미하는 것이 명백하지 않은 한 단수는 복수도 포함한다.

[0014] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에 사용된 바의 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 분야의 당업자가 보통 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 충돌이 있는 경우, 정의를 비롯한 본 발명 명세서가 우위에 있다. 본 명세서에 기재된 것과 유사한 또는 등가의 방법 및 재료를 본 발명의 구체예의 실시 또는 시험에 이용할 수 있지만, 적절한 방법 및 재료를 하기로 기재한다. 또한, 재료, 방법 및 예는 단지 예시적인 것이며, 한정하려는 것은 아니다.

[0015] 양, 농도 또는 다른 값 또는 변수가 상한의 바람직한 범위 값 및/또는 하한의 바람직한 값의 범위, 바람직한 범위 또는 리스트로 제공된 경우, 범위가 개별로 개시되어 있더라도, 이는 임의의 상부 범위 한계 또는 바람직한 값 및 임의의 하부 범위 한계 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 명확하게 개시하는 것으로 이해해야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에 기재된 경우, 달리 기재되어 있지 않으면, 범위는 이의 종료점, 및 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하고자 한다.

[0016] 공급 스트림 또는 공급 원료 중 HCFO-1233xf의 양과 관련하여 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "중량%"는 탈염화수소화 반응물의 유기물 부분과 반응기로 가는 공급물 중 1233xf의 총량을 기준으로 한 HCFO-1233xf의 중량%를 의미한다.

[0017] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "실질적으로 함유하지 않는(substantially free)"은 약 0.3 중량% 미만을 의미한다.

[0018] 본 발명의 구체예에서, 특히 탈염화수소화 반응을 포함하는 구체예에서, HCFO-1233xf는 반응 재료에 약 20 중량% 미만의 양으로 존재한다. 다른 구체예에서, HCFO-1233xf는 15 중량% 미만으로 존재하는 반면, 다른 측면에서는, 이는 약 10 중량% 미만으로 존재한다. 본 발명의 다른 측면에서, 이는 약 8 중량% 미만으로 존재한다. 특정 구체예에서, HCFO-1233xf는 반응 재료에 약 5 중량% 미만, 다른 구체예에서는 약 2.5 중량% 미만, 다른 구체예에서는 약 1.0 중량% 미만의 양으로 존재한다. 특정 구체예에서, 공급 재료는 HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않는다.

[0019] 다른 측면에서, 본 발명은 탈염화수소화 반응 공급 재료, 예컨대 HCFO-1233xf를 함유하는 HCFC-244bb를 포함하는 조성물을 제공하는 단계, 및 HCFO-1233xf의 존재량이 약 20 중량% 미만, 일구체예에서는 15 중량%, 다른 구체예에서는 약 10 중량% 미만, 다른 구체예에서는 약 8 중량% 미만, 추가의 구체예에서는 약 5 중량% 미만, 약 2.5 중량% 미만, 다른 구체예에서는 약 1 중량% 미만이 되도록 HCFO-1233xf의 수준을 감소시키는 단계에 의해, HCFC-244bb 공급 원료와 같은 탈염화수소화 반응 공급물 중 HCFO-1233xf의 수준을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

[0020] 본 발명의 다른 측면에서, 탈염화수소화 반응 공급 재료는 HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않는다. 본 명세서에 기재된 바와 같이, 탈염화수소화 반응은 본 명세서에 기재된 공급 원료 또는 공급 스트림을 사용하여 액상 또는 증기상으로 수행할 수 있다. 일구체예에서, 탈염화수소화 반응은 실질적인 양의 촉매를 사용하지 않거나, 또는 오스테나이트 니켈계 재료를 포함하는 촉매를 사용한다. HCFO-1233xf의 수준을 감소시키는 방법은 본 명세서에 제공된 방법 중 임의의 하나 또는 이의 조합을 포함할 수 있으며, 특정 측면에서, 상기 방법은 하기 중 하나 또는 이의 임의의 조합을 포함한다:

[0021] (i) 조성물을 증류하여 HCFC-244bb와 같은 탈염화수소화 반응 공급물로부터 HCFO-1233xf를 분리하는 단계. 특정 구체예에서, 증류 방법은 2-클로로-3,3-트리플루오로프로펜 및/또는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판의 휘발성을 변화시키기에 충분한 양의 용매 또는 추출제를 사용하여 HCFO-1233xf 또는 HCFC-244bb를 추출하는 추출 증류를 포함할 수 있다. 그 다음, 조성물을 증류하여 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 증류액으로서 얻는다. 이러한 제제 또는 용매는 트랜스-HCFO-1233zd, 시스-HCFO-1233zd, HCFO-1223 이성체 및 HCFO-1232 이성체 및 이의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다;

- [0022] (ii) 출발 조성물을 과량의 HF로 처리하여 촉매 작용 후 반응기(post-catalysis reactor)에서 촉매의 존재 하에서 미반응 HCFO-1233xf를 HCFC-244bb로 전환시키는 단계. 특정 측면에서, 조성물을 약 70°C 내지 약 120°C의 온도 및/또는 약 50 psig 내지 약 120 psig의 압력에서 과량의 HF와 반응시킨다;
- [0023] (iii) 공비 중류를 이용하여 출발 조성물을 처리하는 단계. 특정 구체예에서, 이러한 처리는 조성물에 제3 성분을, HCFO-1233xf 및 HCFC-244bb와 같은 탈염화수소화 반응 공급물과의 3 성분 공비율 및/또는 HCFO-1233xf 및 HCFC-244bb와 같은 탈염화수소화 반응 공급물 중 하나 또는 둘다와의 2 성분 공비율을 형성시키기에 충분한 양으로 첨가하는 것을 포함한다. 그 다음, 중류를 포함하나 이에 한정되지 않는 표준 분리 기술을 이용하여 조성물로부터 공비율을 제거한다;
- [0024] (iv) 출발 조성물을 광염소화시켜 HCFO-1233xf를 포화시키고 1,2,2-트리클로로-3,3,3-트리플루오로프로판(HCFC-233ab)을 형성시키는 단계. 특정 구체예에서, 광염소화처리는 1 이상의 염소화제의 존재 하에 조성물을 방사선(예컨대 자외광)에 노출시키는 것을 포함한다. 그 다음, 중류를 포함하나 이에 한정되지 않는 표준 방법을 이용하여 조성물로부터 HCFC-233ab를 제거한다;
- [0025] (v) 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 중 하나가 고체를 형성하고 나머지 하나가 액체로 남는 온도로 출발 조성물을 냉각시키는 단계. 특정 구체예에서, 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판이 고체를 형성하고 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜이 액체인 온도로 조성물을 냉각시킨다. 그 다음, 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 제거한다. 특정 구체예에서, 조성물을 -75°C 내지 -85°C의 온도로 냉각시킨다;
- [0026] (vi) 활성탄 및 제올라이트 및/또는 분자체에서 선택되는 고체 흡착제의 고정상에 출발 조성물을 통과시키는 단계로서, 제올라이트 및/또는 분자체 내 공극을 사이징하여 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜으로부터 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 여과하는 단계. 특정 측면에서, 공극은 약 3Å 내지 약 10Å이다;
- [0027] (vii) 크로마토그래피에 의해 HCFC-244bb와 같은 탈염화수소화 반응 공급물로부터 HCFO-1233xf를 분리하는 단계로서, HCFO-1233xf 및 HCFC-244bb의 혼합물을 고정 기재를 담은 컬럼을 통해 공급하는 단계; 및
- [0028] (viii) 상기 출발 조성물을 액상 플루오르화수소산과 혼합하여 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 HF를 포함하는 혼합물을 형성시키고(상기 HF는 출발 조성물의 약 10 중량% 미만으로 존재함), 리보일러에서 생성된 혼합물을 중류하고, HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않으며 생성된 출발 혼합물 중에서보다 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 중에서 더 순수한 생성물을 수집하는 단계.
- [0029] 추가의 구체예에서, 본 발명은, HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않는 HCFC-244bb를 포함하는 출발 조성물을 제공하는 단계, 및 상기 출발 조성물을 탈염화수소화 촉매와 접촉시켜 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 HFO-1234yf를 포함하는 최종 조성물을 생성하는 단계에 의한 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 HFO-1234yf의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0030] 특정 구체예에서, 탈염화수소화 촉매는 (i) 1 이상의 금속 할라이드, (ii) 1 이상의 할로겐화 금속 산화물, (iii) 1 이상의 0가 금속/금속 합금, (iv) 오스테나이트 니켈계 재료(예컨대 Inconel 625) 및 (v) 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다. 특정 구체예에서, 탈염화수소화 촉매는 플루오르화마그네슘(MgF₂)계 촉매와 함께 실질적인 양의 염화세슘(CsCl)계 촉매를 우세하게 포함하지 않고, 더욱더 바람직하게는 이를 함유하지 않는다.
- [0031] 다른 구체예에서, 본 발명은 하기를 포함하는, 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 방법에 관한 것이다:
- [0032] (i) 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하는 출발 조성물을 제공하는 단계; 및
- [0033] (ii) 상기 출발 조성물을 탈염화수소화 촉매와 접촉시켜 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하는 최종 생성물을 생성시키는 단계로서, 상기 최종 조성물은 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 단계.
- [0034] 일구체예에서, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 방법은 최종 조성물에 존재하는 3,3,3-트리플루오로프로핀의 양을 측정하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0035] 다른 추가의 측면에서, 본 발명은 하기에 의한 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 방법에 관한 것이다:

- [0036] (i) 하기 식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는 출발 조성물을 제공하는 단계;
- [0037] $\text{CX}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (I);
- [0038] $\text{CX}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$ (II); 또는
- [0039] $\text{CX}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (III)
- [0040] (상기 식 중, X는 독립적으로 F, Cl, Br 및 I에서 선택되며, 단, 1 이상의 X는 불소가 아님);
- [0041] (ii) 상기 출발 조성물을 제1 플루오르화제와 접촉시켜 HCFO-1233xf 및 제1 염소 함유 부산물을 포함하는 제1 중간 조성물을 생성시키는 단계;
- [0042] (iii) 상기 제1 중간 조성물을 제2 플루오르화제와 접촉시켜 HCFC-244bb 및 HCFO-1233xf를 포함하는 제2 중간 조성물을 생성시키는 단계;
- [0043] (iv) 제2 중간 조성물 중 HCFO-1233xf의 수준을 감소시켜 HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않는 HCFC-244bb를 포함하는 제3 중간 조성물을 생성시키는 단계; 및
- [0044] (v) HCFC-244b의 적어도 일부를 탈염화수소화시켜 3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 HFO-1234yf를 포함하는 반응 생성물을 생성시키는 단계.
- [0045] 본 명세서에 제공된 개시 내용에 기초하여, 본 발명에 대한 추가의 구체예 및 이점은 당업자에게는 용이하게 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1은 오스테나이트 니켈계 재료(특히 Inconel 625)로 이루어진 반응 용기에서의 기상 반응으로의 압력 대 시간으로 나타낸 HCFC-244bb에서 HFO-1234yf로의 전환에 있어서의 HCFO-1233xf 농도의 효과를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

바람직한 구체예의 상세한 설명

- [0048] 일구체예에 따르면, 본 발명은 HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않는 HCFC-244b를 포함하는 출발 또는 중간 재료를 사용하여 HFO-1234yf를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명자들은, HCFO-1233xf의 존재가 HCFC-244bb의 HFO-1234yf로의 전환을 감소시키고, 이것이 더 큰 사이클, 장비 비용 증가 및 조작 비용의 상승을 초래한다는 것을 놀랍게도 발견하였다. 또한, HCFO-1233xf의 존재는 가연성 가스이며 따라서 바람직하지 않은 3,3,3-트리플루오로프로펜(CF_3CCH)의 형성을 증가시킨다. 최종 생성물, 즉 HFO-1234yf로부터 이를 제거하면 별도의 비용을 발생시키고 수율 손실도 초래할 수 있다. 예컨대, CF_3CCH 수준을 50-100 ppm에서 5-12 ppm으로 감소시키기 위해 증류를 이용하면 거의 10%의 HFO-1234yf 손실이 발생한다. 따라서, 본 발명은 반응기 공급물로부터 HCFO-1233xf를 제거하여 HFO-1234yf 전환 공정의 전체 효율을 개선시키는 방법을 제공한다.

- [0049] 특정 측면에서, HFO-1234yf의 제조는 일반적으로 하기와 같은 3 이상의 반응 단계를 포함한다:

- [0050] (i) 고상 촉매로 충전된 증기상 반응기에서의 $(\text{CX}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{X} \text{ 또는 } \text{CX}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2 \text{ 또는 } \text{CX}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{X}) + \text{HF} \rightarrow 2\text{-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HCFO-1233xf)} + \text{HCl}$;

- [0051] (ii) 액상 플루오르화수소화(hydrofluorination) 촉매로 충전된 액상 반응기에서의 $2\text{-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(HCFO-1233xf)} + \text{HF} \rightarrow 2\text{-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb)}$; 및

- [0052] (iii) 증기상 반응기에서의 $2\text{-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb)} \rightarrow 2,3,3,3\text{-테트라플루오로펜(HFO-1234yf)}$

- [0053] (상기 식 중, X는 독립적으로 F, Cl, Br 및 I에서 선택되며, 단, 1 이상의 X는 불소가 아님).

- [0054] 일반적으로 말하면, 제1 반응 단계의 출발 물질은 1 이상의, 하기 식 I, II 및/또는 III에 따른 염소화 화합물로 표시될 수 있다:

- [0055] $\text{CX}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (식 I);

- [0056] $CX_3-CCl=CH_2$ (식 II); 또는
- [0057] $CX_3-CHCl-CH_2X$ (식 III)
- [0058] 상기 식 중, X는 독립적으로 F, Cl, Br 및 I에서 선택되며, 단, 1 이상의 X는 불소가 아니다. 특정 구체예에서, 이들 화합물은 1 이상의 염소를 함유하며, X의 대부분은 염소이거나, 또는 모든 X는 염소이다.
- [0059] 제1 단계에서, 이러한 출발 물질[이는 특정 구체예에서 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(1230xa) 및/또는 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판(HCC-240db)을 포함함]을 제1 증기상 반응기(플루오르화 반응기)에서 무수 HF와 반응시켜 적어도 HCFO-1233xf(2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜) 및 HCl의 혼합물을 생성시킨다. 반응은 약 200~400°C의 온도 및 약 0~200 psig의 압력에서 실시할 수 있다. 증기상 반응기로부터 배출되는 유출 스트림은 임의로 미반응 HF, 중질 중간체, HCFC-244bb, HFC-245cb(1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판) 등과 같은 추가의 성분을 포함할 수 있다.
- [0060] 이 반응은 증기상 플루오르화 반응에 적절한 임의의 반응기에서 수행할 수 있다. 반응기는 Hastalloy, Inconel, Monel과 같은 촉매 및 플루오르화수소의 부식 효과에 내성이 있는 재료로 구성될 수 있다. 증기상 공정의 경우, 반응기를 증기상 플루오르화 촉매로 충전한다. 당업계에 공지된 임의의 플루오르화 촉매를 이 공정에 사용할 수 있다. 적절한 촉매는 크롬, 알루미늄, 코발트, 망간, 니켈 및 철 산화물, 수산화물, 할라이드, 옥시할라이드, 이의 무기 염 및 임의로 할로겐화될 수 있는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 적절한 촉매의 조합은 비배타적으로 Cr_2O_3 , $FeCl_3/C$, Cr_2O_3/Al_2O_3 , Cr_2O_3/AlF_3 , $Cr_2O_3/\text{탄소}$, $CoCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $NiCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $CoCl_2/AlF_3$, $NiCl_2/AlF_3$ 및 이의 혼합물을 포함한다. 산화크롬/산화알루미늄 촉매는 그 내용을 본 명세서에서 참고로 인용하는 미국 특허 제5,155,082호에 기재되어 있다. 결정질 산화크롬 또는 무정질 산화크롬과 같은 산화크롬(III)이 바람직하며, 무정질 산화크롬이 가장 바람직하다. 산화크롬(Cr_2O_3)은 다양한 입자 크기로 구입할 수 있는 시판 재료이다. 순도가 98% 이상인 플루오르화 촉매가 바람직하다. 플루오르화 촉매는 과량으로, 그러나 적어도 반응을 유도하기에 충분한 양으로 존재한다.
- [0061] 반응의 이 제1 단계는 상기 설명한 바의 증기상 반응에 반드시 한정되지는 않으며, 액상 반응, 또는 그 내용을 본 명세서에서 참고로 인용하는 미국 공개 특허 출원 제20070197842호에 기재된 바와 같은 액상과 증기상의 조합을 이용하여 수행할 수도 있다. 반응을 회분식, 연속식 또는 이들의 조합으로 실시할 수 있는 것도 고려된다. 반응이 액상 반응을 포함하는 구체예에 있어서, 반응은 접촉식 또는 비접촉식일 수 있다. 할로겐화안티몬, 할로겐화주석, 할로겐화탈륨, 할로겐화철 및 이들 중 2 이상의 조합을 비롯한, 금속-할라이드 촉매와 같은 루이스산 촉매를 이용할 수 있다. 특정 구체예에서, $SbCl_5$, $SbCl_3$, SbF_5 , $SnCl_4$, $TiCl_4$, $FeCl_3$ 및 이들 중 2 이상의 조합을 포함하나 이에 한정되지 않는 금속 염화물 및 금속 플루오르화물을 이용한다.
- [0062] 소정 정도의 분리 및/또는 다른 가공을 달성하기 위해, 반응기로부터의 유출물을 임의로 가공할 수 있다. 비제한적인 예로서, 생성물 유출물은 HCl, 미전환 반응물 및/또는 다른 부산물과 같은 1 이상의 불순물을 함유할 수 있다. 이들 생성물은 공지된 또는 아니면 본 명세서에 논의된 표준 방법을 이용하여 제거할 수 있다. 예컨대 HCl은 종래의 증류에 의해, 또는 하기에 더욱 상세히 논의하는 바의 물 또는 가성(caustic) 스크리버를 이용하여 회수할 수 있고, 미반응 시약을 단리 및 리사이클링한다.
- [0063] 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 형성시키는 방법의 제2 단계에서, HCFO-1233xf를 HCFC-244bb로 전환시킨다. 일 구체예에서, 이 단계는 TFE 또는 PFA 라이닝될 수 있는 액상 반응기에서 액상으로 수행할 수 있다. 이러한 공정은 약 70~120°C의 온도 범위 및 약 50~120 psig에서 수행할 수 있다.
- [0064] 임의의 액상 플루오르화 촉매를 본 발명에서 이용할 수 있다. 비배타적인 리스트는 루이스산, 전이 금속 할라이드, 전이 금속 산화물, IVb족 금속 할라이드, Vb족 금속 할라이드, 또는 이의 조합을 포함한다. 액상 플루오르화 촉매의 비배타적인 예는 할로겐화안티몬, 할로겐화주석, 할로겐화탄탈, 할로겐화티탄, 할로겐화니오븀 및 할로겐화몰리브덴, 할로겐화철, 플루오르화 할로겐화크롬, 플루오르화 산화크롬 또는 이의 조합이다. 액상 플루오르화 촉매의 구체적인 비배타적인 예는 $SbCl_5$, $SbCl_3$, SbF_5 , $SnCl_4$, $TaCl_5$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $MoCl_6$, $FeCl_3$, $SbCl_5$ 의 플루오르화 종, $SnCl_3$ 의 플루오르화 종, $SnCl_4$ 의 플루오르화 종, $TaCl_5$ 의 플루오르화 종, $TiCl_4$ 의 플루오르화 종, $NbCl_5$ 의 플루오르화 종, $MoCl_6$ 의 플루오르화 종, $FeCl_3$ 의 플루오르화 종, 또는 이의 조합이다. 오염화안티몬이 가장 바람직하다.

- [0065] 이를 촉매는 탈활성화되면 당업계에 공지된 임의의 수단에 의해 용이하게 재생시킬 수 있다. 하나의 적절한 촉매의 재생 방법은 촉매에 염소의 스트림을 흘리는 것을 수반한다. 예컨대, 시간당 약 0.002 내지 약 0.2 lb의 염소를 액상 플루오르화 촉매 1 파운드에 대해 액상 반응에 첨가할 수 있다. 이는 예컨대, 약 65°C 내지 약 100°C의 온도에서 약 1 내지 약 2 시간 동안 또는 연속적으로 수행할 수 있다.
- [0066] 반응의 이 제2 단계는 액상 반응에 반드시 한정되지는 않으며, 증기상 반응, 또는 그 내용을 본 명세서에서 참고로 인용하는 미국 공개 특허 출원 제20070197842호에 개시된 바와 같은 액상과 증기상의 조합을 이용하여 수행할 수도 있다. 이를 위해서, 공급 스트림을 함유하는 HCFO-1233xf를 약 50°C 내지 약 400°C의 온도로 예비 가열하고, 촉매 및 플루오르화제와 접촉시킨다. 촉매는 이러한 반응에 사용되는 표준 증기상 제제를 포함할 수 있으며, 플루오르화제는 플루오르화수소를 포함하나 이에 한정되지 않는 당업계에 일반적으로 공지된 것들을 포함할 수 있다.
- [0067] HFO-1234yf 제조의 제3 단계에서, HCFC-244bb를 탈염화수소화시키는 제2 증기상 반응기(탈염화수소화 반응기)에 공급하여 소정 생성물 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 제조한다. 이 반응기는 비접촉식일 수 있거나, 또는 HCFC-244bb를 접촉 탈염화수소화시켜 HFO-1234yf를 제조할 수 있는 촉매를 함유할 수 있다.
- [0068] 존재하는 경우, 촉매는 금속 할라이드, 할로겐화 금속 산화물, 중성(또는 0 산화 상태) 금속 또는 금속 합금, 또는 별크 또는 지지된 형태의 활성탄일 수 있다. 금속 할라이드 또는 금속 산화물 촉매는 1가, 2가 및 3가 금속 할라이드, 산화물 및 이들의 혼합물/조합, 더욱 바람직하게는 1가 및 2가 금속 할라이드 및 이들의 혼합물/조합을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 성분 금속은 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ 및 Cs^+ 를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 할로겐 성분은 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 유용한 1가 또는 2가 금속 할라이드의 예는 LiF , NaF , KF , CsF , MgF_2 , CaF_2 , LiCl , NaCl , KCl 및 CsCl 을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 할로겐화 처리는 종래 기술에서 공지된 것들 중 임의의 것, 특히 할로겐화원으로서 HF , F_2 , HCl , Cl_2 , HBr , Br_2 , HI 및 I_2 를 이용하는 것들을 포함할 수 있다.
- [0069] 중성, 즉 0가일 경우, 금속, 금속 합금 및 이들의 혼합물을 사용한다. 유용한 금속은 합금 또는 혼합물로서의 Pd , Pt , Rh , Fe , Co , Ni , Cu , Mo , Cr , Mn 및 상기의 조합을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 촉매는 지지되거나 또는 지지되지 않을 수 있다. 금속 합금의 유용한 예는 SS 316, Monel 400, Incoloy 825, 합금 20, Hastelloy, Inconel 600 및 Inconel 625를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0070] 본 발명의 일측면에서, 촉매는 활성탄, 스테인리스강(예컨대 SS 316), 오스테나이트 니켈계 합금(예컨대 Inconel 625), 니켈을, 그리고 특정 구체에서는 플루오르화 10% CsCl/MgO 를 포함한다. 적절한 반응 온도는 약 300-550°C이고, 적절한 반응 압력은 약 0-150 psig일 수 있다. 반응기 유출물을 가성 스크러버 또는 중류 컬럼에 공급하여, 당업계에 공지된 정제 기술 중 하나 또는 이의 임의의 조합을 이용하는 추가의 정제를 임의로 거칠 수 있는 산 무함유 유기 생성물을 생성시킬 수 있다.
- [0071] 반응은 약 200°C 내지 약 800°C, 약 300°C 내지 약 600°C, 또는 약 400°C 내지 약 500°C 범위의 온도에서 실시할 수 있다. 적절한 반응기 압력은 약 0 psig 내지 약 200 psig, 약 10 psig 내지 약 100 psig, 또는 약 20 psig 내지 약 70 psig 범위이다.
- [0072] 일반적으로, 소정 정도의 분리 및/또는 다른 가공을 달성하기 위해, 탈염화수소화 반응기로부터의 유출물을 가공할 수 있다. 생성된 HFO-1234yf 외에도, 유출물은 일반적으로 HCl , 미전환된 HCFC-244bb 및 HCFO-1233xf(주로 이전 HCFO-1233xf 플루오르화수소화 단계로부터 전달됨)를 함유한다. 임의로, 그 다음 HCl 을 탈염화수소화 반응의 결과로부터 회수할 수 있다. HCl 의 회수는 종래의 중류에 의해 수행하며, 여기서 중류액으로부터 제거된다. 대안적으로, HCl 은 물 또는 가성 스크러버를 사용하여 회수 또는 제거될 수 있다. 물 추출기를 사용시, HCl 은 수용액으로서 제거된다. 가성 소다를 사용시, HCl 은 수용액 중 염화물 염으로서 계로부터 제거된다. HCl 의 회수 또는 제거 후, 유기계는 분리를 위해 중류 컬럼으로 이송될 수 있다. 컬럼의 오버헤드로부터 수집된 HFO-1234yf는 추가의 정제를 위해 다른 컬럼에 이송될 수 있으며, 리보일러에 축적된 HCFO-1233xf 및 HCFC-244bb의 혼합물의 분획은 HCFC-244bb의 리사이클을 위해 탈염화수소화 반응기로 다시, 그리고 나머지는 HCFO-1233xf의 리사이클을 위해 HCFO-1233xf 플루오르화수소화 반응기로 이송될 수 있다.
- [0073] 본 발명자들은, HFO-1234yf를 형성시키기 위한, HCFC-244bb와 같은 탈염화수소화 반응물의 탈염화수소화 동안, 공급 원료 중 HCFO-1233xf의 존재가 HCFC-244bb와 같은 반응물의 HFO-1234yf로의 전환을 감소시키고, 원하지 않은 부산물인 3,3,3-트리플루오로프로핀의 형성을 증가시킴을 놀랍게도 발견하였다. 더 낮은 전환의 결과는 더

많은 부피의 시약 리사이클, 반응당 더 많은 장비 이용, 및 더 높은 전체적인 작동 비용을 포함한다. 트리플루오로프로핀의 형성의 결과는 이의 제거에서 일어나는 1234yf의 수율 손실 및 여분의 비용을 포함한다. 본 발명은 공급 스트림 중 HCFO-1233xf의 함량을 감소시켜 HFO-1234yf 제조 효율을 개선시키는 것에 의해 적어도 이들 문제에 대한 해결책을 제공한다. 이를 위해서, 제3 반응 단계 전에, 일구체예에서 공급 원료 조성물은 HCFC-244bb를 포함하고, 다른 구체예에서는 HCFC-244bb로 실질적으로 이루어지며, 이는 바람직하게는 우선 정제되어 약 20 중량% 미만의 HCFO-1233xf를 함유하는 공급 원료를 형성시킨다. 다른 구체예에서, 공급 스트림은 약 8.0 중량% 미만의 HCFO-1233xf를 함유한다. 또 다른 구체예에서, 공급 스트림은 HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않는다. 일측면에서, HCFO-1233xf는 HCFC-244bb의 정제된 공급 원료에 약 20.0 중량% 미만, 약 15 중량% 미만, 약 10.0 중량% 미만, 약 8.0 중량% 미만, 약 5.0 중량% 미만, 약 2.5 중량% 미만, 약 1.0 중량% 미만의 양으로 제공된다. 다른 구체예에서, 탈염화수소화 단계를 위한 공급 스트림은 HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않는다. 다른 구체예에서, 탈염화수소화 반응을 위한 공급 원료는, 2-클로로-3,3,3-트리클로로프로펜의 농도가 20% 또는 19% 또는 18% 또는 17% 또는 16% 또는 15% 또는 14% 또는 13% 또는 12% 또는 11% 또는 10% 또는 9% 또는 8% 또는 7% or 6% 또는 5% 또는 4% 또는 3% 또는 2% 또는 1% 또는 0.9% 또는 0.8% 또는 0.7% 또는 0.6% 또는 0.5% 또는 0.4% 또는 0.3%(중량 기준)인 2-클로로-3,3,3-트리클로로프로펜 및 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판으로 이루어진다. 다른 구체예에서, 탈염화수소화를 위한 공급 원료는 2-클로로-3,3,3-트리클로로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함한다. 본 발명의 일측면에서, 공급 원료 용액은 약 80 중량% 이상의 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판으로 이루어지고, 다른 구체예에서, 이는 약 85 중량% 이상의 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판으로 이루어지며, 다른 구체예에서, 이는 약 90 중량% 이상의 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판으로 이루어지며, 다른 구체예에서, 이는 약 92 중량% 이상의 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하고, 또 다른 구체예에서, 약 95 중량% 이상의 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함한다. 또 다른 구체예에서, 공급 원료는 약 97.5 중량% 이상의 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하며, 다른 구체예에서, 약 99 중량% 이상의 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하고, 또 다른 구체예에서, 약 99.7 중량% 이상의 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함한다. 또 다른 구체예에서, 공급 원료는 하기 구체예로 이루어진다: 80 중량%, 81 중량%, 82 중량%, 83 중량%, 84 중량%, 85 중량%, 86 중량%, 87 중량%, 88 중량%, 89 중량%, 90 중량%, 91 중량%, 92 중량%, 93 중량%, 94 중량%, 95 중량%, 96 중량%, 97 중량%, 98 중량%, 99 중량%, 99.1 중량%, 99.2 중량%, 99.3 중량%, 99.4 중량%, 99.5 중량%, 99.6 중량%, 99.7 중량% 또는 그 이상의 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판.

[0074] 특정 측면에서, 이러한 조성물은 HCFC-244bb의 HFO-1234yf로의 전환율을 일구체예에서 20% 이상, 다른 구체예에서 25% 이상, 또 다른 구체예에서 30% 이상, 또는 본 발명의 다른 측면에서 35% 이상 개선시킨다. 또한, 탈염화수소화 반응에서의 CF₃CCH의 형성을 일구체예에서 적어도 1000 ppm 이하, 다른 구체예에서 500 ppm 이하, 제3 구체예에서 400 ppm 이하, 다른 구체예에서 300 ppm 이하, 또는 또 다른 구체예에서 200 ppm 이하 감소시킨다. 형성된 생성물(HFO-1234yf)의 몰수를 소비된 반응물의 몰수로 나누거나, 또는 아니면 당업계에 공지된 표준 방법을 이용하여 전환율 및/또는 선택율을 산출할 수 있다.

[0075] 당업계에 공지된 임의의 기술을 HCFC-244bb와 같은 탈염화수소화 반응 공급물의 정제에, 또는 아니면 HCFO-1233xf의 제거에 사용할 수 있다. 이러한 정제 방법의 구체예로서 하기 분리 방법을 제공하지만, 본 발명에 반드시 한정되는 것은 아니다. 이러한 구체예는 단독으로, 임의로 조합하여, 및/또는 당업계에 공지된 1 이상의 대안적인 분리 방법을 이용하여 수행할 수 있다.

[0076] 일구체예에서, HCFO-1233xf는 중류 및/또는 추출 중류를 이용하여 HCFC-244bb 스트림으로부터 분리할 수 있다. 중류는 당업계에서 이해되는 바와 같이 2가지 화합물 사이의 휘발성의 차이에 기초하여 HCFO-1233xf로부터 HCFC-244bb를 분리하는 것이다. 본 발명에서, 이러한 기술은 성분의 비점, 주위 압력 등에 기초한 표준 방법을 이용하여 수행할 수 있다.

[0077] 추출 중류는 추출제 또는 용매를 이용하여 다른 것으로부터 HCFO-1233xf 또는 HCFC-244bb 중 하나를 분리하는 것을 지칭한다. 그 내용을 본 명세서에서 참고로 인용하는 미국 특허 제7,803,283호에 기재된 바와 같이, HCFO-1233xf 및 HCFC-244bb는 특정 성분량으로 함께 제공될 때 공비 특성을 나타내는 것으로 당업계에 공지되어 있다. 하나의 성분을 다른 것으로부터 분리하기 위해, 이러한 용액에 추출제를 첨가할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "추출제"는 HCFO-1233xf 및 HCFC-244bb 중 하나 또는 둘다의 휘발성을 변경하여 표준 수단, 예컨대 중류를 이용하여 이들 화합물의 분리를 가능하게 하는 화합물 또는 화합물의 혼합물을 지칭한다. 배타적인 것은 아니지만 바람직하게는, 이러한 제제는 휘발성이 낮고 HCFO-1233xf 및 HCFC-244bb 중 하나 또는 둘다와 2차 공비물 또는 공비물 유사 조성물을 형성하지 않는다. 비제한적인 예로서, 일구체예에서, 추출제는 고농도로

HCFO-1233xf 및 HCFC-244bb의 혼합물에 첨가한다. 조성물을 중류하고, HCFO-1233xf 또는 HCFC-244bb 중 하나를 그 다음 중류액으로서 혼합물로부터 배출시킨다. 나머지 성분 및 추출제를 포함하는 바텀 생성물을 단리하고, 임의로 필요하거나 또는 요망되는 정도로 정제한다. 본 발명의 특정 구체예에서, 추출제는 중류액으로서의 HCFC-244bb의 단리를 촉진하는 임의의 제제일 수 있다. 이를 위해서, HCFC-244bb는 중류액으로서 단리/분리하고, 그 다음 HFO-1234yf로의 전환을 위해 가공한다. HCFO-1233xf를 바텀 스트림으로부터 임의로 정제하고, HCFC-244bb로의 전환을 위해 바텀 스트림을 리사이클링할 수 있다. 특히 중류액 중 HCFC-244bb의 정제를 위해 본 발명에 따라 유용한 추출제는 트랜스-HCFO-1233zd, 시스-HCFO-1233zd, HCFO-1223 이성체 및 HCFO-1232 이성체를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0078] 다른 구체예에서, 스트림이 임의의 미반응 HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않을 때까지, 이를 촉매 작용 후 반응기에서 과량의 HF를 처리할 수 있다. 특정의 비제한적인 구체예에서, 예컨대, 과잉의 HCFO-1233xf가 HCFC-244bb로 추가로 전환되도록, 증기상 촉매 반응기에서 HCFC-244bb 유출물을 처리할 수 있다. 이러한 반응은 통상적으로 사용될 수 있는 것보다 온화한 조건 하에서 진행할 수 있다. 이를 위해서, 증기 반응에서 통상적으로 사용되는 것 미만의 온도 및 압력 조건 하에서 촉매 작용 후 반응을 제공할 수 있다. 이러한 조건은 반응 후 유출물의 거의 완전한 전환을 달성하기 위해 더욱 이상적인 것으로 밝혀졌다. 일구체예에서, 촉매 작용 후 반응은 약 70°C 내지 약 120°C, 또는 특정 구체예에서 100°C 부근의 온도에서 진행된다. 이는 또한 약 50 psig 내지 약 120 psig 또는 90 psig 부근의 압력에서 진행될 수 있다. 반응을 진행시키기 위해 추가의 HF가 반드시 필요하지는 않지만, 오히려 초기 반응에 제공된 과잉의 HF를 사용할 수 있다. 그러나, 추가의 HF는 전환을 완료하는 데에 필요한 정도로 반응기에 투입할 수 있다. HCFO-1233xf의 HCFC-244bb로의 플루오르화에 적절한 임의의 촉매가 허용 가능하다. 이러한 촉매는 활성탄에 지지된 오염화안티몬 또는 플루오르화안티몬, 또는 본 명세서에서 확인되거나 또는 아니면 당업계에 공지된 촉매 중 1 이상을 포함할 수 있다.

[0079] 추가의 측면에서, 공비 중류를 이용하여 HCFC-244bb 공급 스트림으로부터 HCFO-1233xf를 제거할 수 있다. 이를 위해서, 나중에 조성물로부터 단리되는 공비물 또는 공비 조성물의 형성을 위해 HF를 포함하나 이에 한정되지 않는 제3 성분을 제공할 수 있다. 더욱 구체적으로, 제3 성분의 첨가로 HCFO-1233xf 및/또는 HCFC-244bb와의 3 성분 공비물 및/또는 2 성분 공비물이 형성된다. 이를 공비물은 HCFC-244bb의 일부가 용액에 남도록, 중류와 같은 표준 분리 수단을 이용하여 용액으로부터 분리할 수 있다. 이 일부는 그 다음 HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않는 정제된 HCFC-244bb로서 단리한다. 이러한 공비물 및 공비 분리 또는 중류의 방법은 각각의 내용을 본 명세서에서 참고로 인용하는 미국 특허 제7,803,283호 및 미국 공개 출원 제2010/0187088호 및 제2009/0256110호에 개시된 것들을 추가로 포함할 수 있다.

[0080] 대안적인 구체예에서, HCFC-244bb 생성물 스트림이 광염소화되어 HCFO-1233xf를 포화시키고 HCFC-233ab(1,2,2-트리클로로-3,3,3-트리플루오로프로판)를 형성시키며, 이는 그 다음 용액으로부터 제거될 수 있다. 특정 구체예에서, 광염소화 반응은 염소화 시약의 존재 하에서 방사선에 HCFC-244bb 공급 스트림을 노출시키는 단계를 포함한다. 이에 한정되지는 않지만, 특정 측면에서, 방사선은 자외선 범위, 특히 약 200 내지 약 400 nm 범위에 있다. 염소화제는 질소와 같은 화석제와 함께 또는 순수하게 염소 가스를 포함할 수 있다. 염소를 UV광의 존재 하에 HCFO-1233xf와 반응시켜 염소가 이중 결합 사이에 첨가되게 한다. 반응은 바람직하게는 약 5 초 내지 약 5 시간, 더욱 바람직하게는 약 15 초 내지 약 30 분 동안, 약 -20°C 내지 약 200°C, 더욱 바람직하게는 약 0°C 내지 약 100°C의 온도에서, 증기상으로 실시한다. 반응 생성물, 예컨대 HCFC-233ab가 변경된 비점을 가지며, 따라서 이는 그 다음 HCFC-244bb 공급물로부터 이를 제거하기 위한 1 이상의, 중류와 같은 분리 단계를 거칠 수 있다. 증기상 광염소화 반응을 예시하는 상기 구체예는 본 발명에 반드시 한정되는 것은 아니다. 이를 위해서, 당업계에 공지된 표준 절차를 이용하여 액상으로 수행되도록 상기 반응을 적합화할 수도 있다. 액상 반응에서는, 반응 온도를 1233xf/244bb 혼합물의 비점 이하로 유지하는 것이 바람직하다. 이를 위해서, 반응 혼합물이 적어도 부분적으로 액상으로 남도록, 반응의 압력 또는 온도를 조정할 수 있다. 상기 증기 및 액상 반응 및 반응 조건의 예는 그 내용을 본 명세서에서 참고로 인용하는 미국 특허 제7,205,444호 및 제5,336,377호에 제공되어 있다.

[0081] 다른 추가의 구체예에서, 우선적으로 HCFO-1233xf 상에 HCFC-244bb를 냉동 또는 "콜드 트래핑"하고, 이어서 더 순수한 HCFC-244bb 스트림을 회수함으로써 HCFO-1233xf를 분리할 수 있다. 더욱 구체적으로, 조성물의 온도를 HCFC-244bb 및 HCFO-1233xf 중 하나의 어는점 이하 그러나 다른 것의 어는점 이상으로 낮출 수 있다. 특정 구체예에서, 온도는 HCFC-244bb의 어는점 이하 그러나 HCFO-1233xf의 어는점 이상이다. 이러한 온도는 약 -85°C 내지 약 -75°C, 추가의 구체예에서, 약 -81°C 내지 약 -78°C일 수 있다. 그 결과, HCFC-244bb는 고체 형태로 제공되는 반면, HCFO-1233xf는 액체 형태로 제공된다. 고상 HCFC-244bb는 디캔테이션, 여과, 원심 분리 등과 같은

표준 수단에 의해 회수할 수 있다.

[0082]

추가의 구체예에서, 활성탄 및 제올라이트 및/또는 분자체에서 선택되는 고체 흡착제를 사용하여 HCFO-1233xf를 제거할 수 있다. 더욱 구체적으로, (액상 또는 증기상으로서의) HCFO-1233xf 및 HCFC-244bb의 혼합물을 활성탄 및 제올라이트 및/또는 분자체에서 선택되는 고체 흡착제의 고정상에 통과시킬 수 있으며, 여기서 상기 제올라이트 및/또는 분자체는, HCFO-244bb로부터 HCFO-1233xf를 선택적으로 여과하도록 적합화된 공극 크기를 갖는다. 일구체예에서, 공극 직경은 약 3 Å 내지 약 10 Å, 추가의 구체예에서는 약 3 Å 내지 약 5 Å 범위일 수 있다. 이러한 분자체의 구체예에는 UOP, LLC 제조의 것들과 같은 Type 5A 및 Type 13X 분자체를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 5A 합성 제올라이트 및 천연 유래 제올라이트, 칼슘 차바자이트(chabazite)도 유용하다. 상기는 본 발명에 한정되지 않는다. 이를 위해서, HCFC-244bb로부터 HCFO-1233xf를 선택적으로 여과하기 위해 적합하거나 적합화 가능한 임의의 분자체 및/또는 제올라이트를 본 발명에 따라 사용할 수 있다. 이러한 분자체 및/또는 제올라이트를 본 발명에 사용할 수 있는 방법의 예는 본 명세서에서 그 내용을 참고로 인용하는 미국 특허 제4,906,796호에 제공되어 있다.

[0083]

다른 추가의 구체예에서, 표준 크로마토그래피에 의해 HCFO-1233xf를 HCFC-244bb로부터 분리할 수 있다. 이를 위해서, HCFO-1233xf 및 HCFC-244bb의 공급물 혼합물을 고정 크로마토그래피 기재를 담은 상(bed)과, 상기 기재에 의한 성분 중 하나의 선택적 체류 및 실질적으로 순수한 다른 성분의 회수를 실시하는 조건에서 접촉시킨다. 예로서, 60/80 Carbopack B 지지체 상의 5% Fluocol 상(phase)을 이러한 고정 기재로서 사용할 수 있다. 이러한 기술의 예는 그 내용을 본 명세서에서 참고로 인용하는 미국 특허 제3,903,187호에서 찾을 수 있다.

[0084]

본 발명의 다른 구체예에서, 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하는 조성물에 액상 플루오르화수소산을 첨가한다. 조성물은 본 발명에 상기 기재된 제2 플루오르화 공정으로부터 얻어진 생성물일 수 있다. 일구체예에서 이의 농도는 약 0.01 중량% 초과 및 약 20 중량% 미만이고, 다른 구체예에서 상기 농도는 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량% 범이며, 다른 구체예에서 플루오르화수소산의 농도는 약 5 중량% 미만이다. 사용되는 HCFC-244bb는 선행 단계로부터의 반응기 유출물로부터 올 수 있거나 이의 일부이다. 대안적으로, 이는 다른 공급원으로부터 도입될 수 있다. 첨가량은 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판으로부터 분리될 수 있는 혼합물을 형성하고, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않으며 생성되는 혼합물 중에서보다 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 중에서 더 순수한 생성물을 형성하기에 충분하다. 일구체예에서, 생성된 혼합물은 3 성분 공비물 또는 3 성분 공비물 유사 조성물이 아니다. 추가의 구체예에서, HF는 3 성분 공비물 또는 공비물 유사 조성물을 형성하는 데에 필요한 양 미만인 양으로 혼합물에 존재한다. 다른 구체예에서, 생성된 혼합물은 3 성분 공비물 또는 3 성분 공비물 유사 조성물을 형성한다. 혼합물에 존재하는 HF의 양은 혼합물의 10 중량% 미만이다. 다른 구체예에서, 이는 혼합물의 약 5 중량% 미만으로 존재한다. 다른 추가의 구체예에서, 이는 혼합물의 3 중량% 미만의 양으로 존재한다. 생성된 조성물을 증류하고, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 생성물을 수집한다. 일구체예에서, 플레이트 또는 트레이 타워(trayed tower)과 연통되어 있는 리보일러를 이용한다. 이 구체예에서, 응축기 및 트레이 컬럼으로 이루어진 어셈블리를 리보일러에 통상 사용되는 온도 제어 수단을 갖는 리보일러와 함께 사용한다. 타워는 각각 그 위에서 증기 및 액체가 접촉하는 플레이트 또는 트레이의 수직형 어셈블리이다. 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 플루오르화수소화 용액을 플레이트 타워로 들어가는 공급물에 공급한다. 통상적으로, 공급물은 플레이트 타워의 중간 부근에 위치한다. 액체가 중력 하에서 타워로 하향 유동하고, 증기는 플레이트에서 플레이트로 약한 압력 강하력 하에서 상향 유동한다. 그러나, 플레이트 타워와 연통되어 있는 바텀에 위치한 허터인 리보일러에서의 비등에 의해 최고압이 생성된다. 증기가 각각의 플레이트 내 개구를 통과하고, 플레이트를 가로질러 흐르는 액체와 접촉한다. 컬럼의 리보일러 부분을 이용하여 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판을 포함하는 리보일러 스트림 내 조성물을 제거하고, 컬럼을 작동시켜 오버헤드 스트림 내의, 리보일러 부분보다 더 큰 농도의 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 일부 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로판의 혼합물을 포함하는 조성물을 제거한다. 플레이트 타워의 상부에 연결된 통상적인 환류 응축기를 사용하여 추가의 증류 및 분리를 위해 나중 조성물(즉, 오버헤드 부분)의 일부를 플레이트 타워로 되돌린다. 증류가 유지되므로, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 더 수순한 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판으로 이루어진 분획이 리보일러 스트림으로부터 연속 제거된다.

[0085]

상기 기재한 바와 같이, HCFO-1233xf를 실질적으로 함유하지 않는 HCFC-244bb의 조성물을 제공하기 위해 상기 분리 기술을 단독으로 또는 임의로 조합하여 이용할 수 있다. 이를 위해서, 약 20.0 중량% 미만, 약 15.0 중량% 미만, 약 10.0 중량% 미만, 약 8.0 중량% 미만, 약 5.0 중량% 미만, 약 2.5 중량% 미만, 또는 약 1.0 중량% 미

만의 HCFO-1233xf를 갖는 조성물을 생성하기 위해, 분리 기술을 단독으로 또는 임의로 조합하여 수행할 수 있다. 다른 비제한적인 구체예에서, HCFO-1233xf를 완전히 함유하지 않는(completely free) 조성물, 또는 표준 검출 수단을 이용하여 HCFO-1233xf의 양을 검출할 수 없는 조성물을 제공하기 위해, 상기 기술을 수행할 수 있다. 예컨대, 비제한적인 구체예에서, 공비 증류 후 광염소화 후 HCFO-1233xf의 수준을 낮추고 HCFO-1233xf를 함유하지 않거나(free) 또는 이를 실질적으로 함유하지 않는 조성물을 생성시키기 위한 문자체/제올라이트의 조합으로 혼합물을 처리할 수 있다. 그러나, 이러한 조합은 본 발명에 한정되지 않으며, 소정 수준의 HCFO-1233xf를 달성하기 위해 본 명세서에 제공된 기술 중 임의의 것 1 이상 또는 다른 것을 삽입하도록 적합화할 수 있다.

[0086] 상기 기재된 바와 같이, 본 발명은 또한 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로핀을 제공한다. 따라서, 본 발명의 구체예는 하기를 포함하는, 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 방법에 관한 것이다:

[0087] (i) 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로핀을 포함하는 출발 조성물을 제공하는 단계; 및

[0088] (ii) 상기 출발 조성물을 탈염화수소화 촉매와 접촉시켜 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하는 최종 생성물을 생성시키는 단계로서, 상기 최종 조성물은 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 단계.

[0089] 본 발명의 다른 측면은 하기를 포함하는, 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 제조 방법에 관한 것이다:

[0090] (i) 하기 식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는 출발 조성물을 제공하는 단계:

[0091] $\text{CX}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (I);

[0092] $\text{CX}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$ (II); 또는

[0093] $\text{CX}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (III)

[0094] (상기 식 중, X는 독립적으로 F, Cl, Br 및 I에서 선택되며, 단, 1 이상의 X는 불소가 아님);

[0095] (ii) 상기 출발 조성물을 제1 플루오르화제와 접촉시켜 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 및 제1 염소 함유 부산물을 포함하는 제1 중간 조성물을 생성시키는 단계;

[0096] (iii) 상기 제1 중간 조성물을 제2 플루오르화제와 접촉시켜 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로핀 및 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 포함하는 제2 중간 조성물을 생성시키는 단계;

[0097] (iv) 제2 중간 조성물 중 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜의 수준을 감소시켜 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로핀을 포함하고 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜을 실질적으로 함유하지 않는 제3 중간 조성물을 생성시키는 단계; 및

[0098] (v) 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로핀의 적어도 일부를 탈염화수소화시켜 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하는 반응 생성물을 생성시키는 단계로서, 상기 반응 생성물은 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는 단계.

[0099] 일구체예에서, 형성되는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜은 3,3,3-트리플루오로프로핀을 실질적으로 함유하지 않는다. 예컨대 이들 반응으로부터 생성물로서 형성되는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜은 약 0.1 중량% 미만의 3,3,3-트리플루오로프로핀을 함유한다. 다른 구체예에서, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜과 함께 존재하는 3,3,3-트리플루오로프로핀의 농도는 0.01 중량% 미만, 다른 구체예에서는 약 0.005 중량% 미만의 3,3,3-트리플루오로프로핀을 함유한다. 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜과 함께 존재하는 3,3,3-트리플루오로프로핀의 양은 가스 크로마토그래피와 같이 당업계에 공지된 기술에 의해 측정할 수 있다.

[0100] 하기는 본 발명의 예이며, 한정으로서 해석되어서는 안 된다.

[0101] **실시예**

[0102] 실시예 1

[0103] 이 실시예는 HCFC-244bb에서 HF0-1234yf로의 연속 증기상 탈염화수소화 반응 동안 HCFC-244bb 공급물 중 HCFO-1233xf 농도가 HCFC-244bb의 전환에 어떻게 영향을 미치는지를 예시한다. 3존 전기로에 침지된 $\frac{3}{4}$ " 직경의 원주

형 Inconel 625 반응기를 사용하였다. 반응기 내부에 위치한 다중점 열전대를 이용하여 공정 온도를 기록하였다. HCFC-244bb 공급물을 수직 탑재 반응기의 바텀에 공급하고, 반응 구역에 도달하기 전에 증발시켰다. 반응을 480°C, 25 psig 및 12 g-유기물/h의 조건 하에서 수행하였다. 가스 샘플링 튜브의 함량의 GC 분석을 통해 반응의 진행을 주기적으로 모니터링하도록, 유출물 가스를 가스 샘플링 튜브에 통과시켰다. 하기 표 1에 나타난 바와 같이, HCFC-244bb 공급물 중 HCFO-1233xf 농도를 8.1 GC 면적%에서 1.6 GC 면적%로 감소시켰을 때, HCFC-244bb의 전환율이 현저하게 증가하였다.

표 1

공급물 중 1233xf GC 면적%	244bb 전환율, %
20.0	21.0
14.0	21.6
8.1	21.6
4.6	28.3
1.6	36.4

[0104]

실시예 2

[0106]

이 실시예는 HCFC-244bb에서 HFO-1234yf로의 연속 증기상 탈염화수소화 반응 동안 HCFC-244bb 공급물 중 HCFO-1233xf 농도가 HCFC-244bb의 전환에 어떻게 영향을 미치는지를 예시한다. 3존 전기로에 침지된 $\frac{3}{4}$ " 직경의 원주형 Inconel 625 반응기를 사용하였다. 반응기 내부에 위치한 다중점 열전대를 이용하여 공정 온도를 기록하였다. HCFC-244bb 공급물을 수직 탑재 반응기의 바텀에 공급하고, 반응 구역에 도달하기 전에 증발시켰다. 반응을 480°C, ~25 psig 및 12 g-유기물/h의 조건 하에서 수행하였다. 가스 샘플링 튜브의 함량의 GC 분석을 통해 반응의 진행을 주기적으로 모니터링하도록, 유출물 가스를 가스 샘플링 튜브에 통과시켰다. 도 1에 도시된 바와 같이, HCFC-244bb 공급물 중 HCFO-1233xf 농도를 1.6 GC 면적%에서 20 GC 면적%로 증가시켰을 때, HCFC-244bb의 전환율이 약 40%에서 약 25% 이하로 현저하게 감소하였다.

[0107]

실시예 3

[0108]

이 실시예는 HCFC-244bb에서 HFO-1234yf로의 연속 증기상 탈염화수소화 반응 동안 HCFC-244bb 공급물 중 HCFO-1233xf 농도가 형성된 CF_3CCH 의 양에 어떻게 영향을 미치는지를 예시한다. 샌드배스로(SandBath furnace)에 침지된 1" 직경의 U자형 Inconel 625 반응기를 사용하였다. 반응기 내부에 위치한 다중점 열전대를 이용하여 공정 온도를 기록하였다. HCFC-244bb 공급물을 수직 탑재 증발기의 바텀에 공급하고, 반응 구역에 도달하기 전에 증발시켰다. 반응을 480°C, 50 psig 및 1 lb-유기물/h의 조건 하에서 수행하였다. 반응의 진행을 모니터링하도록, 유출물 가스의 GC 분석을 주기적으로 샘플링하였다. 하기 표 2에 나타난 바와 같이, 244bb 공급물 중 1233xf 농도를 10.0 GC 면적%에서 3.0 GC 면적%로 감소시켰을 때, 형성된 CF_3CCH 의 양 및 반응기 유출물 중 $\text{CF}_3\text{CCH}/1234yf$ 의 몰 비는 현저하게 감소하였다.

표 2

공급물 중 1233xf GC 면적%	반응기 유출물 중 CF_3CCH 농도, ppm	$\text{CF}_3\text{CCH}/1234yf$ 몰비 × 1000
10.0	409	2.69
7.6	368	1.92
3.0	258	0.87

[0109]

실시예 4

[0111]

이 실시예는 244bb 및 1233xf의 혼합물에의 HF의 첨가가 후속 증류에서 1233xf의 제거를 어떻게 돋는지를 예시한다. 사용된 증류 컬럼은 10 갤런 리보일러, 2" ID × 8 피트 Propack 컬럼, 및 5 ft² 웰앤투브식 응축기로 이루

어져 있었다. 컬럼을 Monel $\frac{1}{4}$ " Pro-Pack 덤프 패킹으로 패킹하였으며, 이 컬럼은 약 30~35개의 이론단을 갖고 있었다. 중류 컬럼은 온도, 압력 및 차압 트랜스미터를 구비하였다.

[0112] 106 1b의 3% HF/92.15% 244bb/4.85% 1233xf를 리보일러에 충전하였다. 40 psig에서 회분식 중류를 시작하였다. 샘플을 컬럼 오버헤드로부터 주기적으로 취하고, 유기 조성물에 대한 GC 및 HF 농도에 대한 산-염기 적정에 의해 분석하였다. 리보일러 내 244bb 농도가 약 98 면적%에 도달한 후(또는 1233xf가 약 2 GC 면적%가 된 후), 연속 중류를 개시하였다. HF, 244bb 및 1233xf를 포함하는 혼합 공급물을 컬럼 중간에 위치한 공급구를 통해 액체 형태로서 컬럼에 연속 공급하였다. 산 제거를 위해 오버헤드 스트림이 10 중량% KOH 수용액을 향하게 한 후, 유기물을 압축하고, 건조 컬럼을 통과시킨 후 PCC(생성물 수집 실린더)에 수집하였다. 리보일러 스트림을 직접 압축하고, 다른 PCC에 수집하였다. 조작 과정 동안, 오버헤드 테이크오프(takeoff) 속도 및 리보일러 제거 속도의 합을 공급 속도와 동일하게 유지함으로써, 리보일러 내 액체 수준을 일정한 수준으로 유지하였다. 하기 표 3에 나타난 바와 같이, 1233xf는 오버헤드 스트림에는 풍부했지만, 리보일러 스트림에는 결핍되어 있었다. 그 결과, 98 GC 면적%의 244bb를 중류로부터 얻었다. 분석은 또한, 공급물에 포함된 대부분의 모든 HF가 오버헤드로부터의 중류 컬럼에서 배출되었음(즉, 리보일러 스트림에는 HF가 없거나 적음)을 시사하였다.

표 3

시간, h	공급 속도 ¹ , lb/h	OH 테이크오프 속도, lb/h	리보일러 스트림		오버헤드 스트림에 서의 조성, GC 면적%		리보일러 스트림에 서의 조성, GC 면적%	
			245cb	244hb	1233xf	기타	245cb	244hb
4	0.5	0.15	0.35	0.0349	92.1626	7.8025	0.0000	
8	0.5	0.15	0.35	0.0102	92.5472	7.4335	0.0091	
12	0.5	0.15	0.35		92.5188	7.2292	0.2520	98.0218
16	0.5	0.15	0.35	0.0063	91.9291	8.0579	0.0067	1.9630
20	0.5	0.15	0.35	0.0075	91.8093	8.1832	0.0000	0.0152

¹ 공급물 조성: 3 중량% HF/97 중량% 유기물(0.0029 % 245cb, 94.9636% 244bb 및 5.0335% 1233xf)

[0113]

실시예 5

[0114] 약 400 ppm의 액상 HF만을 함유하는 공급물을 사용한 것 외에는 동일한 중류 컬럼을 이용하여 실시예 4와 같이

이 증류를 수행하였다. 하기 표 4에 나타난 바와 같이, 단 몇백 ppm의 HF의 존재 하에서는, 오버헤드 테이크오프 스트림 중 1233 xf 농도는 6 GC 면적% 이상인 반면, 이는 리보일러 배출 스트림 중에는 약 2.5 GC 면적%로 남아 있었으며, 이것은 단 몇백 ppm의 HF의 존재가 244bb로부터의 1233xf의 분리를 촉진함을 시사한다.

표 4

시간, h	공급 속도, lb/h	OH 테이크오프 속도, lb/h	리보일러 스트림 속도, lb/h	오버헤드 스트림에서의 조성, GC 면적%		리보일러 스트림에서의 조성, GC 면적%	
				245cb	244bb	1233xf	기타
4	1.5	0.9	0.6	93.6515	6.3485	0.0000	97.5396
8	1.5	0.9	0.6	93.6585	6.2925	0.0490	97.5003
12	1.5	0.9	0.6	94.2539	5.7461	0.0000	
16	1.5	0.9	0.6	93.9344	6.0656	0.0000	
20	1.5	0.9	0.6	93.7662	6.2238	0.0000	97.4410
24	1.5	0.9	0.6	93.8983	6.1017	0.0000	97.4466
28	1.5	0.9	0.6	93.7186	6.2814	0.0000	97.4543
32	1.5	0.9	0.6	93.8642	6.1358	0.0000	97.4230
36	1.5	0.9	0.6	93.8747	6.1253	0.0000	
40	1.5	0.9	0.6	93.6065	6.3925	0.0000	
44	1.5	0.9	0.6	93.7067	6.2953	0.0000	97.4151
48	1.5	0.9	0.6	93.7888	6.2112	0.0000	2.5849
52	1.5	0.9	0.6	93.8067	6.1933	0.0000	97.3860
56	1.5	0.9	0.6	93.6921	6.3041	0.0038	2.614
60	1.5	0.9	0.6	93.7278	6.2272	0.0000	97.3845

¹ 공급을 조성: ~400 ppm HF/~99.96 중량% 유기물(94.9376% 244bb 및 5.0554% 1233xf)

[0116]

이에 따라 얻어진 244bb를 다음에 HFO-1234yf를 제조하기 위한 본 명세서에 기재된 절차에 따라 탈염화수소화하였다.

[0118]

실시예 6

[0119]

480°C에서 244bb 중 1233xf 농도의 증가에 따라 3,3,3-트리플루오로프로핀 형성이 증가하였다.

[0120]

상이한 양의 1233xf를 함유하는 244bb를 480°C에서 시간당 1.2 ml 액체의 공급 속도로의 탈염화수소화를 위해 ½" x12" (ID 0.334") Inconel 625 튜브에 통과시켰다. 반응기로부터 나오는 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 시험 결과를 하기 표에 기재하였다. 결과는, 1233xf 농도의 증가에 따라 3,3,3-트리플루오로프로핀의 형성이 증가함을 보여준다.

표 5

샘플	3,3,3-트리플루오로프로핀	
	출발 재료	반응 후
GC 면적%		
244bb 중 1% 1233xf	0.003	0.049
244bb 중 5% 1233xf	ND	0.047
244bb 중 9% 1233xf	ND	0.079
97.5% 1233xf	ND	0.778

[0121]

실시예 7

[0123] 460°C에서 244bb 중 1233xf 농도의 증가에 따라 3,3,3-트리플루오로프로핀 형성이 증가하였다.

[0124]

상이한 수준의 1233xf를 함유하는 244bb를 460°C에서 시간당 1.2 ml 액체의 공급 속도로의 탈염화수소화를 위해 $\frac{1}{2}$ "x12"(ID 0.334") Inconel 625 투브에 통과시켰다. 반응기로부터 나오는 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 시험 결과를 하기 표에 기재하였다. 결과는, 1233xf 농도의 증가에 따라 3,3,3-트리플루오로프로핀의 형성이 증가함을 보여준다.

표 6

샘플	3,3,3-트리플루오로프로핀	
	출발 재료	반응 후
GC 면적%		
244bb 중 1% 1233xf	0.003	0.003
244bb 중 5% 1233xf	ND	0.016
244bb 중 9% 1233xf	ND	0.032

[0125]

[0126] 본 발명의 범위 및 사상을 예시하기 위해 상기 바람직한 구체예 및 실시예를 제공하였다. 이들 구체예 및 실시예로부터 다른 구체예 및 실시예가 가능함은 당업자에게는 명백할 것이다. 다른 구체예 및 실시예는 본 발명의 개념 내에 있다. 따라서, 본 발명은 청구 범위에 의해서만 한정되어야 한다.

도면

도면1

