



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월27일
 (11) 등록번호 10-1925339
 (24) 등록일자 2018년11월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/25 (2006.01) *B01J 23/18* (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01) *C07C 21/18* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7021634
- (22) 출원일자(국제) 2012년01월13일
 심사청구일자 2017년01월06일
- (85) 번역문제출일자 2013년08월16일
- (65) 공개번호 10-2014-0004725
- (43) 공개일자 2014년01월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/021158
- (87) 국제공개번호 WO 2012/099776
 국제공개일자 2012년07월26일
- (30) 우선권주장
 13/313,649 2011년12월07일 미국(US)
 61/434,005 2011년01월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2009227675 A

(뒷면에 계속)

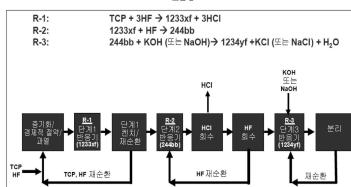
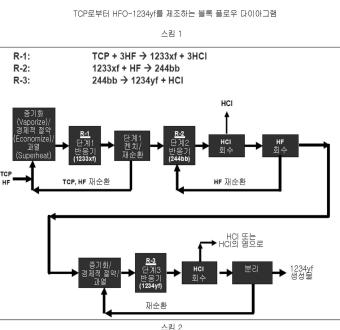
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 홍수민

(54) 발명의 명칭 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜의 제조방법

(57) 요약

(a) 기상에서, 1233xf를 형성하기 위한 TCP의 R-1 하이드로플루오르화; (b) 액상에서, 또는 액상 다음의 기상에서, 244bb를 형성하기 위한 1233xf의 R-2 하이드로플루오르화; 및 (c) 1234yf를 생성하기 위한 액상 또는 기상에서의 상기 244bb의 R-3 디하이드로클로르화인 3개의 통합된 단계에서, 상기 단계(a)에서 TCP의 기상 하이드로플루오르화는 1233xf의 액상 하이드로플루오르화보다 낮은 압력에서 행하여지며; 그리고 상기 단계 도중에 발생된 HCl은 산성 용액을 형성하도록 물로 스크립되며, 유기 성분은 가성 용액으로 스크립되고 그 후에 후속 공정 전에 건조되는, 본원에서 TCP로 약칭되는, 1,1,2,3-테트라클로로프로펜으로부터 1234yf를 제조하는 방법이 개시된다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

콥칼리, 할루크

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스
2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 임코
포레이티드, 특허서비스 앤/에스 에이비/2비]

통, 슈에 성

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스
2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 임코
포레이티드, 특허서비스 앤/에스 에이비/2비]

유리치, 케빈 디.

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스
2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 임코
포레이티드, 특허서비스 앤/에스 에이비/2비]

쉐이들, 피터

미국, 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스
2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 임코
포레이티드, 특허서비스 앤/에스 에이비/2비]

(56) 선행기술조사문현

KR1020110022592 A

US20090240090 A1*

WO2007079431 A2

WO2008054779 A1

WO2009140563 A1

WO2010059493 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 기상에서, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf)를 형성하기 위한 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)의 R-1 하이드로플루오르화;

(b) 액상에서, 또는 액상 다음의 기상에서, 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판(244bb)를 형성하기 위한 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf)의 R-2 하이드로플루오르화; 및

(c) 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜(1234yf)를 생성하기 위한 액상 또는 기상에서의 상기 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판(244bb)의 R-3 디하이드로클로르화;

를 포함하며,

상기 단계(a)에서 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)의 기상 하이드로플루오르화는 단계 (b)의 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf)의 액상 하이드로플루오르화보다 낮은 압력에서 행하여지며; 그리고

단계 (a) 및/또는 (b) 도중에 발생된 HCl은 산성 용액을 형성하도록 물로 스크럽되며, 단계 (a), (b) 및/또는 (c) 도중에 발생된 유기 성분은 가성 용액으로 스크럽되고 그 후에 후속 공정 전에 건조되는,

3개의 통합된 단계로 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)으로부터 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜(1234yf)를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 성분에 사용되는 건조 단계는

(a) 스트림을 황산을 갖는 순환 충전 타워를 통해 통과시키는 단계;

(b) 스트림을 알루미나의 충전 베드를 통해 통과시키는 단계;

(c) 스트림을 문자체의 충전 베드를 통해 통과시키는 단계;

(d) 스트림을 실리카 젤의 충전 베드를 통해 통과시키는 단계;

(e) 스트림을 칼슘 술페이트 및/또는 칼슘 클로라이드의 충전 베드를 통해 통과시키는 단계; 및

(f) 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는,

1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)으로부터 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜(1234yf)를 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP), HF 및 재순환은 Cr_2O_3 , Sb/C , FeCl_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$, $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 및 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 로 구성되는 그룹으로부터 선택된 촉매를 함유하는 기상 반응기에 공급되는,

1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)으로부터 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜(1234yf)를 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

기상에서 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf)로의 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)의 상기 하이드로플루오르화는 재순환 스트림, 새로운 HF 및 새로운 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)를 사용하여; 단일 반응기, 다단계 반응기 또는 일련의 반응기로 구성되는 그룹으로부터 선택된 반응기에서 일어나는,

1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)으로부터 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜(1234yf)를 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

액상에서 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판(244bb)로의 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf)의 상기 하이드로플루오르화는, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf), HCl, 과량의 HF 및 어떠한 미반응 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)과 중간체를 함유하는 어떠한 반응기 유출물의 스트림을, 미반응 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP) 및 과량의 HF의 분리를 하여 상기 방법의 단계 (a)에 사용하도록 재순환시키기 위해, 켄치/재순환 컬럼에 공급함으로써, 상기 어떠한 반응기 유출물을 처리하는 것을 추가로 포함하는,

1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)으로부터 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜(1234yf)를 제조하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf), HCl 및 HF는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf)를 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판(244bb)로 하이드로플루오르화하기 위해, SbCl₃, SbCl₅, SbF₅, TiCl₄, SnCl₄로부터 선택된 촉매를 함유하는 액상 반응기에 공급되는,

1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)으로부터 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜(1234yf)를 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 액상에서 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판(244bb)로의 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf)의 상기 하이드로플루오르화는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf) 및 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판(244bb)를 함유하는 어떠한 반응기 유출물의 스트림을, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf)를 분리하여 상기 방법의 단계 (b)에 사용하도록 재순환시키기 위해, 켄치/재순환 컬럼으로 공급하여, 상기 어떠한 반응기 유출물을 처리하는 것을 추가로 포함하는,

1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)으로부터 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜(1234yf)를 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판(244bb), HCl, 미반응 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf) 및 HF의 혼합물은 촉매 스트리퍼를 경유하여 상기 액상 반응기 시스템으로부터 배출되며, 상기 촉매 스트리퍼는 대부분의 미반응 HF 및 촉매가 상기 반응기로 다시 환류되도록 사용되는,

1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)으로부터 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜(1234yf)를 제조하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 촉매 스트리퍼로부터의 상기 유출물은 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜(1233xf)의 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판(244bb)로의 추가적인 전환을 위해 촉매를 함유하는 베드를 통해 통과될 수 있는,

1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)으로부터 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜(1234yf)를 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 촉매는 탄소 상에 담지된 SbCl₅인,

1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP)으로부터 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜(1234yf)를 제조하는 방법.

발명의 설명

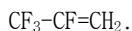
기술 분야

[0001] 본 발명은 공유되고, 계류증인 2011.1.19일자로 출원된 미국 가특허출원 제61/434,005호에 대한 우선권을 주장하는 것이며, 상기 출원의 개시사항은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0002] 플루오로카본 종류, 특히 플루오르화된 올레핀은 화학적 중간체 및 단량체를 포함하는 많은 다양한 용도를 갖는다. 특히, 수소화된 생성물은 냉매, 냉매 제조용 단량체 또는 중간체로서 유용하며, 특히, 낮은 지구 온난화지수를 갖는 냉매, 이러한 냉매의 단량체 또는 중간체로서 유용하다.

배경 기술

[0003] 본 발명은 특히, 1234yf로 또한 알려져 있으며, 하기 화학식을 갖는 2,3,3,3-테트라플루오로-2-프로펜의 개선된 제조에 관한 것이다:



[0005] 상기 화학 화합물은 제로 오존파괴지수(ozone depletion potential) 및 낮은 지구-온난화 지수를 가지며, 따라서, 134a로도 알려져 있고 화학식 CH₂F-CF₃로도 알려져 있는, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄과 같은 플루오로카본이 현재 사용되는 냉각, 포움 발포 및 다른 적용처에 사용되는 현존하는 물질에 대한 대체제로서 유용하고 바람직할 수 있다.

[0006] WO 2009/138764는 (1) 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로판(236ea)을 생성하도록 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜(1216)을 수소와 수소화 촉매 존재하에서 접촉시키는 단계; (2) 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜(1225ye)을 생성하도록 236ea를 디하이드로플루오르화 하는 단계(dehydrofluorinating); (3) 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로판(245eb)를 생성하도록 1225ye를 수소와 수소화 촉매 존재하에서 접촉시키는 단계; 및 (4)(1234yf)를 생성하도록 245eb를 디하이드로플루오르화하는 단계의 4 단계를 포함하는 1234yf의 제조 방법을 개시한다. 상기 방법의 일부는 반응물에서 물을 제거하기 위해 드라이 타워(drying tower)에서 H₂SO₄를 사용하는 것을 포함한다.

[0007] 비]-통합된(non-integrated) 3 단계 루트를 사용하여, 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(TCP 또는 $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$)으로부터 1234yf를 제조하는 것이 이 기술분야에 알려져 있다: 예를 들어, 미국 특허 공개 제2007/0197842호를 참고할 수 있으며, 상기 출원의 개시사항은 본 명세서에 참고로 포함된다:

[0008] $\text{TCP} + 3\text{HF} \rightarrow 1233\text{xf} + 3\text{HCl}$ (단, 1233xf는 $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CF}_3$ 임)

[0009] $1233\text{xf} \rightarrow 244\text{bb}$ (단, 244bb는 $\text{CF}_3-\text{CFCl}-\text{CH}_3$ 임)

[0010] $244\text{bb} \rightarrow 1234\text{yf} + \text{HCl}$

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은, 후속 반응이 가하여지기 전에, 각각의 개별적인 공정의 중간체를 생성하고, 분리하기 위해 별도의 장치를 필요로하는 통상의 디자인 처리방법에 비하여, 공정에 필요한 공정 장치의 양이 감소되고, 이에 따라, 투자비용 및 작동 비용이 감소하는, 통합된 방법(integrated process)을 제공한다. 따라서, 본 발명은 2,3,3-테트라-플루오로-2-프로펜(1234yf)의 제조에 대한 자본 및 작동 측면 모두에서 보다 더 경제적인 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 견지는

[0013] (a) 기상에서, 1233xf를 형성하기 위한 TCP의 R-1 하이드로플루오르화;

[0014] (b) 액상에서 또는 액상 후의 기상에서, 244bb를 형성하기 위한 1233xf의 R-2 하이드로플루오르화; 및

[0015] (c) 1234yf를 생성하기 위한 액상 또는 기상에서의 244bb의 R-3 디하이드로클로르화;

[0016] 를 포함하며,

[0017] 상기 단계(a)에서 TCP의 기상 하이드로플루오르화는 1233xf의 액상 하이드로플루오르화보다 낮은 압력에서 행하여지며;

[0018] 이를 단계 도중에 발생된 HCl은 물로 스크립(scrub)되어 산성 용액을 형성하며, 유기 성분은 가성 용액(caustic solution)으로 스크립되고 그 후에 후속 공정 전에 건조되는,

[0019] 3개의 통합된 단계로 TCP 즉, 1,1,2,3-테트라클로로프로펜으로부터 1234yf를 제조하는 방법이다.

[0020] 상기한 바와 같이, 상기 방법 도중에 발생된 HCl은 물로 스크립되어 용액을 형성하며, 잔류 유기 성분은 가성 용액으로 스크립되고, 수집되기 전에 건조된다. 유기 성분을 건조시키는 몇 가지의 선택사항이 있다:

[0021] (1) 상기 스트림을 황산이 함유되어 있는 순환 충전 타워(circulating packed tower)를 통해 통과시키는 단계;

[0022] (2) 상기 스트림을 알루미나의 충전 베드(packed bed)를 통해 통과시키는 단계;

[0023] (3) 상기 스트림을 적합한 분자체, 예를 들어, 3A의 충전 베드를 통해 통과시키는 단계;

[0024] (4) 상기 스트림을 실리카 젤의 충전 베드를 통해 통과시키는 단계;

[0025] (5) 상기 스트림을 칼슘 술페이트 및/또는 칼슘 클로라이드의 충전 베드를 통해 통과시키는 단계; 및

- [0026] (6) 이들 건조 기술의 조합.
- [0027] 상기한 바와 같이, 상기 방법은 수용액으로 세척하고 그 후에 상기 반응 스트림에서 물을 제거하기 위해 건조하여, 반응 단계 도중에 형성된 원하지 않는 HCl을 제거하는 단계를 이롭게 포함한다. 상기 세척 및 건조는 후속 공정 단계의 반응을 억제할 수 있는 수분 및 산성(acidity) 모두를 제거함으로써 부식 방지를 포함하는, 전반적인 반응에 이점을 제공한다.
- [0028] 바람직하게, TCP의 1233xf로의 하이드로플루오르화는 재순환 스트림, 새로운 HF 및 새로운 TCP를 사용하여; 단일 반응기, 다단계 반응기, 또는 일련의 반응기로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 반응기에서 플루오르화 촉매의 존재하에서 기상으로 일어난다. 플루오르화 촉매는 Cr₂O₃, Sb/C, FeCl₃, Cr₂O₃/Al₂O₃, Cr₂O₃/AlF₃, Cr₂O₃/C, CoCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, NiCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, CoCl₂/AlF₃로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나이다.
- [0029] 바람직하게, 액상(또는 액상 다음의 기상)에서 1233xf의 244bb로의 하이드로플루오르화는 1233xf, HCl, 과량의 HF 및 어떠한 미반응 TCP와 중간체를 함유하는 어떠한 반응기 유출물의 스트림을, 미반응 TCP 및 과량의 HF를 분리하여 방법의 단계 R-1에 사용하도록 재순환시키기 위해, 켄치/재순환 컬럼(Quench/Recycle Column)으로 공급하는 상기 어떠한 반응기 유출물의 처리를 추가로 포함한다.
- [0030] 바람직하게, 1233xf를 244bb로 하이드로플루오르화하기 위해, 상기 1233xf, HCl 및 HF는 SbCl₃, SbCl₅, SbF₅, TiCl₄, SnCl₄ 및 이들의 조합으로부터 선택된 촉매를 함유하는 액상 반응기에 공급된다. 바람직하게, 244bb, HCl, 미반응 1233xf 및 HF의 혼합물을 촉매 스트리퍼를 경유하여 상기 액체 반응기 시스템으로부터 배출되며, 상기 촉매 스트리퍼는 대부분의 미반응 HF 및 촉매가 상기 반응기로 다시 환류(reflux)되도록 사용된다.
- [0031] 바람직하게, 상기 촉매 스트리퍼로부터의 유출물은 1233xf의 244bb로의 추가적인 전환을 위해 SbCl₅/탄소 촉매를 함유하는 베드를 통해 통과될 수 있다. 이롭게, 상기 촉매 스트리퍼로부터의 유출물 또는 SbCl₅/C 베드로부터의 유출물은 244bb, 1233xf, HF 및 HCl의 혼합물로부터 오버헤드로 본질적으로 순수한 HCl을 분리하도록, HCl 컬럼에 공급된다.
- [0032] 이롭게, 244bb, 1233xf, HF의 혼합물은 HF가 풍부한 스트림 및 244bb와 1233xf가 풍부한 다른 스트림의 회수 및 재순환을 위해 HF 회수 섹션에 공급된다. 이러한 방법 중 하나는 244bb, 1233xf, HF의 혼합물을 냉각하고, 유기층과 HF 층을 분리하기 위해 상분리하는 것을 포함한다. 다른 방법은 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,371,363호에 기술되어 있는 바와 같이, 244bb, 1233xf, HF의 혼합물을 H₂SO₄용액으로 처리하는 것이다.
- [0033] 바람직하게, 소량의 HF를 함유하는 유기층은 디하이드로클로르화 반응기에 직접 공급되거나 또는 잔류 HF를 제거하기 위해 추가적으로 처리된다. 바람직하게, 조질의 244bb 스트림은 디하이드로클로르화 촉매를 함유하는 기상 반응기를 사용하여 디하이드로클로르화된다. 상기 촉매는 Cr₂O₃, Sb/C, FeCl₃, Cr₂O₃/Al₂O₃, Cr₂O₃/AlF₃, Cr₂O₃/C, CoCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, NiCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, CoCl₂/AlF₃ 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 임의로, 조질의 244bb 스트림은 수성 염기성 용액(aqueous base solution)의 존재하에, 액상 반응기에서 디하이드로클로르화된다. 상기 수성 염기성 용액은 바람직하게는, NaOH 또는 KOH이지만, 다른 수성 염기성 용액이 본원에서 마찬가지로 사용될 수 있다. 도면의 스킴 2를 참고할 수 있다.
- [0034] 바람직하게, 1234yf, HCl 및 미반응 244bb를 함유하는 유출물은 흡수 장치에서 탈산처리되고(deacidify), 건조

되고, 압축되고 중류 트레인에 공급되며, 중류 트레인에서, 1234yf는 회수되고 미반응 244bb는 디하이드로클로르화 반응기로 재순환된다. 이롭게, 어떠한 미반응 244bb 부분은 1233xf를 페지하기 위해 액상 반응기로 재순환된다. 이롭게, 1234yf, 미반응 244bb 및 수증기를 함유하는 유출물은 건조되고, 압축되고, 중류 트레인으로 공급되며, 중류 트레인에서, 1234yf는 회수되고, 미반응 244bb는 디하이드로클로르화 반응기로 재순환된다. 바람직하게, 미반응 244bb 부분은 1233xf를 페지하기 위해 액상 반응기로 재순환된다.

[0035] 상기 방법의 제3 단계 도중에 요구되는 건조 조작은 몇 가지 선택사항을 사용하여 달성될 수 있다:

[0036] (1) 상기 스트림을 황산을 함유하는 순환 충전 타워를 통해 통과시키는 단계;

[0037] (2) 상기 스트림을 알루미나의 충전 베드를 통해 통과시키는 단계;

[0038] (3) 상기 스트림을 적합한 분자체, 예를 들어, 3A의 충전 베드를 통해 통과시키는 단계;

[0039] (4) 상기 스트림을 실리카 젤의 충전 베드를 통해 통과시키는 단계;

[0040] (5) 상기 스트림을 CaSO_4 및/또는 CaCl_2 의 충전 베드를 통해 통과시키는 단계; 및

[0041] (6) 이들 건조 기술의 조합.

도면의 간단한 설명

[0042] 도면은 TCP, 1,1,2,3-테트라클로로프로펜으로부터 1234yf를 제조하는데 사용되는 공정단계에 대한 2개의 블록 플로우 다이아그램(스킴 1 및 스Kim 2)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명은 3개의 반응 단계로, TCP, 1,1,2,3-테트라클로로프로펜으로부터 1234yf를 제조하는 통합 방법으로 일 반적으로 기술될 수 있으며, 여기서 제 1 반응은 제 2 반응보다 높은 압력에서 행하여진다.

[0044] 본 발명에 의한 통합 방법의 특징은 후속적인 액상 플루오르화 반응기에서 요구되는 중간체의 압축 또는 분리를 필요로 하지 않도록, 제 1 기상 플루오르화 반응기를 충분히 높은 압력에서 작동시키는 것을 포함한다. 또한, 제 1 단계에서 발생된 HCl 가스는 -혼합을 촉진하고 과도한-플루오르화를 억제하기 위해- 제 2 액상 플루오르화 반응기의 제 2 단계에 직접 공급된다. 상기 2개의 플루오르화 반응기는 매우 과량의 HF, 전형적으로, 대략 1몰의 유기물에 대하여 20몰의 HF으로 작동되며, 제1단계에서는 TCP의 증기화를 향상시키고 부산물의 형성을 최소화하며, 제 2 단계에서는 부산물의 형성을 최소화한다. 용어 "통합 방법(integrated process)"은 중간체 반응물의 분리를 필요로 하지 않도록, 어떻게 공정 단계를 편성하는지를 기술한다. 이는 비-통합 방법에 비하여 우수한 수율을 제공하며, 상기 방법의 작동 비용을 감소시킨다.

[0045] 도면에서 스Kim 1은

[0046] (a) 기상에서 1233xf를 형성하기 위한 TCP의 R-1 하이드로플루오르화;

[0047] (b) 액상에서 (또는 액상 다음의 기상에서), 244bb를 형성하기 위한 1233xf의 R-2 하이드로플루오르화; 및

[0048] (c) 1234yf를 생성하기 위한 액상 또는 기상에서의 244bb의 R-3 디하이드로클로르화를 포함하는,

[0049] 3개의 통합된 단계로 TCP, 1,1,2,3-테트라클로로-프로펜으로부터 1234yf를 제조하는 방법을 기술한다.

[0050] 바람직하게, 스Kim 1 방법에서, 기상 하이드로플루오르화는 액상 하이드로플루오르화 보다 높은 압력에서 행하여진다. 이롭게, 스Kim 1 방법에서, TCP, HF 및 재순환은 Cr_2O_3 , Sb/C , FeCl_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$,

$\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$, 또는 이러한 촉매의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 촉매를 함유하는 기상 반응기로 공급된다. 기상에서 TCP의 1233xf로의 하이드로플루오르화에 사용되는 반응기는 재순환 스트림, 새로운 HF 및 새로운 TCP의 조합을 사용하는; 단일 반응기, 다단계 반응기, 또는 일련의 반응기로부터 선택된다.

[0051] 기술된 바와 같이, 액상에서, 1233xf의 244bb로의 하이드로플루오르화는 1233xf, HCl, 과량의 HF 및 어떠한 미반응 TCP와 중간체를 함유하는 어떠한 반응기 유출물의 스트림을, 미반응 TCP 및 과량의 HF를 분리하여 방법의 단계 R-1에 사용하도록 재순환시키기 위해, 펜치/재순환 컬럼(Quench/Recycle Column)으로 공급하는 상기한 어떠한 반응기 유출물의 처리를 추가로 포함한다. 상기 1233xf, HCl 및 HF는 1233xf를 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판(244bb)으로 하이드로플루오르화하기 위해 SbCl_3 , SbCl_5 , SbF_5 , TiCl_4 , 및 SnCl_4 로부터 선택된 촉매를 함유하는 액상 반응기에 공급된다. 액상에서, 1233xf의 244bb로의 하이드로플루오르화는 1233xf 및 244bb를 함유하는 어떠한 반응기 유출물인 스트림을, 1233xf를 분리하여 방법의 단계(R-2)에 사용하도록 재순환하도록 위해, 펜치/재순환 컬럼에 공급하여, 상기 어떠한 반응기 유출물을 처리하는 것을 추가로 포함한다.

[0052] 나타낸 바와 같이, 244bb, HCl, 미반응 1233xf 및 HF의 혼합물은 촉매 스트리퍼를 경유하여 액체 반응기 시스템으로부터 배출되며, 촉매 스트리퍼는 대부분의 상기 미반응 HF 및 촉매가 상기 반응기로 다시 환류되도록 사용된다. 상기 촉매 스트리퍼로부터의 유출물은 1233xf의 244bb로의 추가적인 전환을 위해 촉매를 함유하는 베드를 통해 통과될 수 있다. 상기 전환에 바람직한 한가지 촉매는 탄소에 담지된 SbCl_5 이다. 바람직하게, 상기 촉매 스트리퍼로부터의 유출물 또는 탄소에 담지된 SbCl_5 를 함유하는 베드로부터의 유출물은 244bb, 1233xf, HF 및 HCl의 혼합물로부터 오버헤드에서 본질적으로 순수한 HCl을 분리하도록 HCl 컬럼에 공급된다.

[0053] 본질적으로 순수한 HCl 생성물은 그대로 회수되거나 또는 잔류 HF를 제거하기 위해 실리카 젤을 통해 통과되고 물에 흡수된다. HF는 244bb, 1233xf, 및 HF의 혼합물로부터 회수된다. HF를 회수하는 한가지 방법은 냉각 및 상분리에 의해 유기물이 풍부한 층과 HF가 풍부한 층을 분리하는 것이다. 이 방법은 상 분리 및 공비 증류(azeotropic distillation)로 HF를 회수하는 것을 추가로 포함한다. HF를 회수하는 또 다른 방법은 황산으로의 흡수에 의한 것이다. HF의 회수에 이들 각각의 선택사항이 단독으로 또는 다른 것과 함께 사용될 수 있다.

[0054] 본 발명의 방법에서, 소량의 HF를 함유하는 유기층은 디하이드로클로르화 반응기에 직접 공급되거나 또는 탈산된다. 조질의 244bb 스트림이 디하이드로클로르화되는 경우에, Cr_2O_3 , Sb/C , 및 FeCl_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$, $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 및 이들의 조합으로부터 선택된 디하이드로클로르화 촉매를 함유하는 기상 반응기가 사용된다.

[0055] 도면의 스크립트 2에 나타낸 바와 같이, 조질의 244bb 스트림이 액상 반응기에서 디하이드로클로르화(dehydrochlorinated)되는 경우에, 수성 염기성 용액이 사용된다. 상기 수성 염기성 용액은 바람직하게는 NaOH 또는 KOH이다. 1234yf, HCl 및 미반응 244bb를 함유하는 유출물이 흡수장치에서 탈산되고, 건조되고, 압축되고 증류 트레인에 공급되는 경우에, 1234yf는 회수되고 미반응 244bb는 디하이드로클로르화 반응기로 재순환된다. 바람직하게, 어떠한 미반응 244bb 부분은 1233xf를 펴지하기 위해 액상 반응기로 재순환된다. 1234yf, 미반응 244bb 및 수증기를 함유하는 유출물이 건조되고, 압축되고, 증류 트레인으로 공급되는 경우에, 1234yf는 회수되고 미반응 244bb는 디하이드로클로르화 반응기로 재순환된다. 바람직하게는, 상기 미반응 244bb 부분은 1233xf의 펴지를 위해 액상 반응기로 재순환된다.

[0056] 본 발명에 의한 통합 방법의 일 바람직한 실시형태의 상세한 기술은 다음과 같다:

[0057] (1) 도면에서(스크립트 1), "R-1, 단계 1 반응기"로 나타낸 바와 같이, 재순환 스트림(들), 새로운 HF 및 새로운 TCP의 조합을 사용하여, 촉매를 함유하는 기상으로, 단일 반응기 또는 다단계 반응기 또는 일련의 반응기를 사

용하여, 1233xf를 형성하도록, TCP, 1,1,2,3-테트라클로로-프로펜의 하이드로플루오르화. 바람직한 실시형태에서, 상기 반응은 TCP의 1233xf로의 적어도 50% 전환, 바람직하게는 80% 내지 85% 전환이 제공되기에 효과적인 조건하에서 행하여지며, 여기서, HF 대 TCP의 몰비는 약 20:1이고, 반응 온도는 약 300°C이고 압력은 약 120psig이다.

[0058] (2) 도면에서(스킴 1), "R-2, 단계 2 반응기"로 나타낸 바와 같이, 1233xf, HCl, 과량의 HF 및 어떠한 미반응 TCP와 중간체를 함유하는 상기 (1) 반응기 유출물의 냉각, 및 (1)로의 재순환을 위해 미반응 TCP와 중간체 및 과량의 HF의 분리를 위하여 상기 스트림의 켄치/재순환 컬럼으로의 공급; 및 1233xf, HCl 및 HF의 액상 반응기 (3)으로의 공급.

[0059] (3) 1233xf를 244bb로 하이드로플루오르화하기 위한 촉매(상기한 촉매 선택 리스트 참고) 함유 액상 반응기로 1233xf, HCl 및 HF의 공급. 바람직한 실시형태에서, 상기 반응은 1233xf의 244bb로의 적어도 96% 전환, 바람직하게는 98% 전환을 제공하기에 효과적인 조건하에서 행하여지며, 여기서, HF 대 TCP의 몰비는 약 20:1이고, 반응 온도는 약 85°C이며 압력은 약 100psig이다.

[0060] (4) 244bb, HCl, 미반응 1233xf 및 HF의 혼합물을 촉매 스트리퍼를 경유하여 액체 반응기 시스템으로부터 배출되며, 상기 촉매 스트리퍼는 대부분의 상기 미반응 HF 및 촉매가 상기 반응기로 다시 환류되도록 사용된다.

[0061] (5) 상기 촉매 스트리퍼로부터의 유출물은 상기 (3)에서 언급한 바와 같이 총 98% 전환을 달성하도록, 1233xf의 244bb로의 추가적인 전환을 위해, SbCl₅/탄소 촉매를 함유하는 베드를 통해 통과될 수 있다.

[0062] (6) (4)의 촉매 스트리퍼로부터의 유출물 또는 (5)의 SbCl₅/C 베드로부터의 유출물은 244bb, 1233xf, HF 및 HCl의 혼합물로부터 오버헤드로 본질적으로 순수한 HCl을 분리하도록 HCl 컬럼에 공급된다.

[0063] (7) 상기 (6)으로부터의 본질적으로 순수한 HCl 생성물은 그대로 회수되거나 또는 잔류 HF를 제거하기 위해 실리카 젤을 통해 통과되고 물에 흡수된다.

[0064] (8) 유기물이 풍부한 스트림과 HF가 풍부한 스트림을 분리하기 위해, 상기 (6)으로부터의 244bb, 1233xf, HF의 혼합물이 HF 회수 시스템에 공급된다. 이러한 방법은 상 분리 및 HF의 황산으로의 선택 흡수(preferential absorption)를 포함한다.

[0065] (9) 최소량의 HF를 함유하는 유기 스트림은 디하이드로클로르화 반응기에 직접 공급되거나 또는 하기 (10)의 디하이드로클로르화 반응기에 공급되기 전에 추가적으로 탈산된다.

[0066] (10) 244bb 스트림은 디하이드로클로르화 촉매를 함유하는 기상 반응기를 사용하여 디하이드로클로르화된다. 바람직한 실시형태에서, 상기 반응은 244bb의 1234yf로의 적어도 20% 전환, 바람직하게는 적어도 50% 전환을 제공하기에 효과적인 조건하에서 행하여지며, 여기서, 반응 온도는 약 400°C 그리고 압력은 약 15psig이다. 임의로, 상기 스트림은 약 50°C의 온도에서 NaOH 또는 KOH와 같은 수성 염기성 용액의 존재하에서 액상 반응기에서 디하이드로클로르화될 수 있다. 도면의 스케 2를 참고로 한다.

[0067] (11) 기상 디하이드로클로르화 반응기가 사용되면, 1234yf, HCl 및 미반응 244bb를 함유하는 상기 (10)으로부터의 유출물은 흡수 장치(KOH 또는 NaOH 스크러빙)에서 탈산되고, 3A 분자체 또는 본원에 개시된 다른 적합한 건

조제로 건조되고, 압축되고 증류 트레인에 공급되며, 증류 트레인에서, 1234yf는 회수되고 미반응 244bb는 상기 (10)의 디하이드로클로르화 반응기로 재순환된다. 미반응 244bb 부분은 1233xf의 상기 섹션을 펴지하기 위해 (3)의 액상 반응기로 재순환될 수 있다.

[0068] (12) 액상 디하이드로클로르화 반응기가 사용되면, 1234yf, 미반응 244bb 및 수증기를 함유하는 상기 (10)으로부터의 유출물은 적합한 건조제로 건조되고, 압축되고 증류 트레인에 공급되며, 증류 트레인에서, 1234yf는 회수되고 미반응 244bb는 상기한 (10)의 디하이드로클로르화 반응기로 재순환된다. 상기 미반응 244bb 부분은 1233xf의 상기 섹션을 펴지하기 위해 (3)의 액상 반응기로 재순환될 수 있다.

[0069] (13) 건조는 예를 들어, 황산 또는 입자상 건조제(particulate desiccant)를 사용하는 어떠한 적합한 건조 방법으로 행할 수 있다. 상기 용어, 건조제는 건조되는 플루오로카본을 용해시키지 않거나 또는 다르게 오염시키지 않고, 물을 흡수할 수 있는 어떠한 물질을 의미한다. 이러한 건조제로는 알루미나, 실리카 젤, 분자체(예, 3A), 칼슘 술페이트(CaSO_4) 및 CaCl_2 등을 포함한다.

[0070] (14) 일 실시형태에서, 충전 타워(packed tower)가 사용되고 플루오로카본 공급 물질의 기상 스트림이 상기 컬럼에 공급됨에 따라, 강한 황산이 상기 컬럼에 순환되고, 스트림 중의 수분이 황산과의 반응으로 제거된다.

[0071] (15) 다른 실시형태에서, 입자상 건조제는 드라이 용기에 충진되고, 액체 또는 기상 플루오로카본이 상기 스트림 중의 수분이 건조제에 의해 제거되도록, 상기 물질에 통과된다.

[0072] 실시예

[0073] 다음의 비-제한적인 실시예는 가능성 있는 것으로, 본 발명을 설명하기 위해 표준 공정의 모사 및 물리적 특성의 예측 절차로부터 얻어진 결과를 나타낸다. 하기 표에서:

[0074] "R-1 유입(Outlet)"은 제 1 하이드로플루오르화 반응기로 공급되는 스트림이다.

[0075] "R-1 배출(Exit)"은 바람직한 조건에서의 반응기 작동의 결과 유출물이다.

[0076] "켄치 오버헤드(Quench Overhead)" 및 "R-1 재순환"은 각각 주요 목적이 제1 하이드로플루오르화 반응기로 재순환되도록, 상기 반응 생성물로부터 TCP 및 HF를 분리하는 것인, 증류 타워에서 배출되는 오버헤드 및 하부 스트림이다.

[0077]

[표 1] R-1

다양한 스트림에 대한 조성 퍼센트, wt%				
	R-1 유입	R-1 배출	켄치 오버헤드	R-1 재순환
온도 °C	300	300	48.8	93.9
압력 psig	119.73	119.5	110	110
TCP + 1231 + 1232	33.9%	5.7%	0.0%	10.1%
HF	65.8%	56.2%	14.2%	89.3%
HCl	0.0%	17.3%	39.3%	0.0%
245cb	0.3%	0.8%	1.1%	0.6%
244bb	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
1234yf	0.0%	0.1%	0.2%	0.0%
1233xf	0.0%	19.8%	45.1%	0.0%

[0078]

하기 표에서:

[0080] "R-2 유입(Inlet)"은 제2의 하이드로플루오르화 반응기로 공급되는 스트림이다.

[0081] "R-2 배출(Exit)"은 바람직한 조건에서의 반응기 작동의 결과 유출물이다.

[0082] "회수된 HCl"은 주요 목적이 반응물과 반응 생성물의 혼합물로부터 HCl을 분리하는 것인, 중류 타워로부터의 오버헤드 스트림이다.

[0083] "R-2 재순환"은 공정의 HF 회수 섹션으로부터의 결과물인 스트림이다. 이는 상기 중류 타워의 하부(bottoms)가 HF 회수됨에 따른 결과물인 스트림이다.

[0084]

[표 2]: R-2

다양한 스트림에 대한 조성 퍼센트, wt%				
	R-2 유입	R-2 배출	회수된 HCl	R-2 재순환
온도 °C	85	61.9	-42.8	85
압력 psig	100	100	80	
TCP + 1231 + 1232	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
HF	49.8%	46.0%	21 ppm	93.8%
HCl	21.6%	21.7%	99.80%	0.0%
245cb	0.6%	1.2%	0.0%	0.0%
244bb	3.0%	30.4%	0.19%	6.1%
1234yf	0.1%	0.1%	없음	0.0%
1233xf	24.8%	0.5%	0.0%	0.1%

[0085]

하기 표에서:

[0086] "R-3 유입(Inlet)"은 디하이드로클로르화 반응기로 공급되는 스트림이다.

[0087] "R-3 배출(Exit)"은 바람직한 조건에서의 반응기 작동의 결과 유출물이다.

[0089] "1234yf 생성물"은 정제 트레인에서 회수된 생성물이다.

[0090] "R-3 재순환"은 정제 트레인으로부터의 결과 스트림이다. 본 실시예에서, 상기 스트림은 디하이드로클로르화 반응에 재순환된다. 임의로, 이의 일부(또는 이의 전부)는 1233xf의 함량이 감소되도록, 제2의 하이드로플루오르화 반응기로 재순환될 수 있다.

[0091] [표 3]: R-3

다양한 스트림에 대한 조성 퍼센트, wt%				
	R-3 유입	R-3 배출	1234yf 생성물	R-3 재순환
온도 °C	400	400	27.1	86.9
압력 psig	15	15	90	
TCP + 1231 + 1232	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
HF	0.0%	0.1%	0.0%	0.0%
HCl	0.0%	3.6%	0.0%	0.0%
245cb	0.7%	0.4%	0.5%	0.0%
244bb	73.3%	58.2%	0.0%	68.9%
1234yf	0.1%	11.5%	99.5%	0.0%
1233xf	25.9%	26.3%	0.0%	31.1%

[0092]

[0093] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태 "a," "an" 및 "the"는 문맥에서 명백하게 달리 언급하지 않는 한 복수를 포함한다. 더욱이, 양, 농도 및 다른 수치 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 수치의 상한과 바람직한 수치의 하한의 리스트로 주어진 경우에, 이는 범위가 별도로 개시되어 있는지 여부와 무관하게, 어떠한 상한 범위의 제한 또는 바람직한 범위 및 어떠한 하한 범위의 제한 또는 바람직한 범위의 어떠한 쌍에 의해 이루어지는 모든 범위를 특히 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 본원에서 수치 범위가 언급된 경우에, 특히 달리 언급되지 않는 한, 상기 범위는 이들의 종말점 및 이를 범위 내의 모든 정수 및 분획을 포함하는 것으로 의도된다. 범위를 한정한 경우에, 본 발명의 범위를 언급된 특정한 값으로 제한하는 것은 아니다.

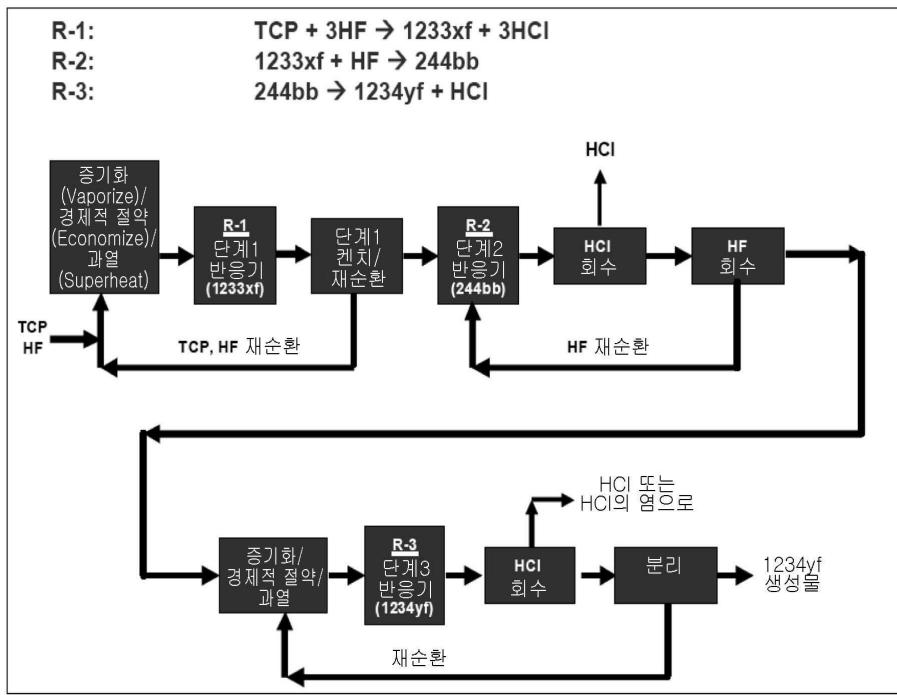
[0094] 본 발명을 바람직한 실시형태를 참고하여 특히 나타내고 기술하였으나, 이 기술분야의 기술자는 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 다양한 변형 및 변경을 용이하게 고려할 수 있다. 특히 청구범위는 개시된 실시형태, 상기한 변형 및 이에 해당하는 모든 등가물을 포함하는 것으로 해석됨을 의미한다.

도면

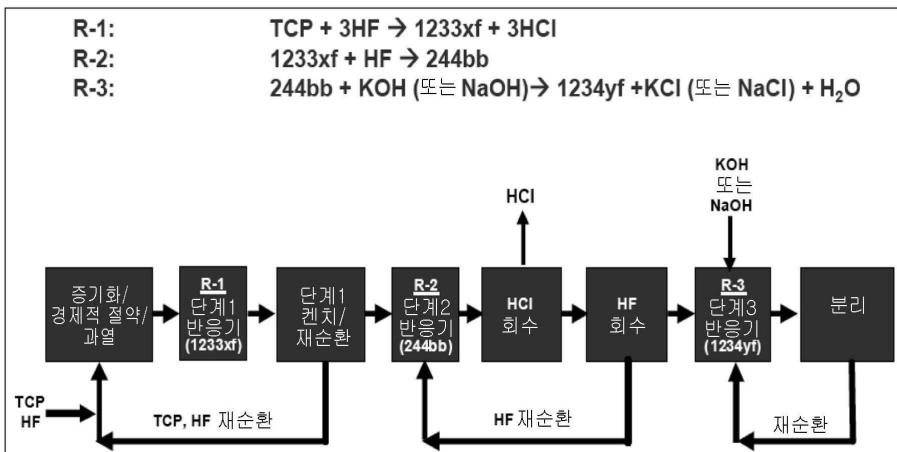
도면1

TCP로부터 HFO-1234yf를 제조하는 블록 플로우 다이아그램

스킴 1



스킴 2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제8항

【변경전】

…상기 액체 반응기 시스템으로부터 배출되며,

【변경후】

…상기 액상 반응기 시스템으로부터 배출되며,