



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2022년03월03일  
(11) 등록번호 10-2369619  
(24) 등록일자 2022년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 17/04 (2006.01) B01J 27/08 (2006.01)  
B01J 27/10 (2006.01) C07C 19/10 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C07C 17/04 (2013.01)  
B01J 27/08 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7018850  
(22) 출원일자(국제) 2014년12월18일  
심사청구일자 2019년12월18일  
(85) 번역문제출일자 2016년07월13일  
(65) 공개번호 10-2016-0100335  
(43) 공개일자 2016년08월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/071114  
(87) 국제공개번호 WO 2015/095497  
국제공개일자 2015년06월25일  
(30) 우선권주장  
61/917,657 2013년12월18일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2012502089 A\*  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 30 항

(73) 특허권자  
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915  
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자  
(72) 발명자  
순, 수에후이  
미국 19348 펜실베이니아주 케네스 스쿼어 메도우  
뱅크 로드 761  
나파, 마리오 조셉  
미국 19711 델라웨어주 뉴어크 오크리지 코트 3  
(74) 대리인  
양영준, 류현경

심사관 : 조호정

(54) 발명의 명칭 **3,3,3-트리플루오로프로펜의 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판으로의 촉매적 염소화**

**(57) 요약**

본 발명은 촉매의 존재 하에 염소를 3,3,3-트리플루오로프로펜과 접촉시켜 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 촉매는 적어도 1종의 금속 할라이드를 포함하고, 여기서 금속은 주기율표의 제13족, 제14족 또는 제15족으로부터의 금속 또는 전이 금속 또는 그의 조합인, 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

**B01J 27/10** (2013.01)  
**C07C 19/10** (2013.01)  
*C07C 2527/08* (2013.01)  
*C07C 2527/10* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110015543 A\*  
KR1020110004431 A  
WO2009125200 A1  
JP2014210765 A  
US20110031436 A1  
US20110160498 A1  
CN102056875 A  
CN102143930 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

촉매의 존재 하에 염소를 3,3,3-트리플루오로프로펜과 접촉시켜 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 촉매는 활성탄 상에 지지된 적어도 1종의 금속 할라이드를 포함하고, 금속은 주기율표의 제13족, 제14족 또는 제15족으로부터의 금속 또는 전이 금속 또는 그의 조합이며, 염소화 반응은 증기상에서 수행되는 것인, 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 제조하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 활성탄이 산 세척되거나 또는 가성 세척된 것인 방법.

#### 청구항 3

촉매 유효량의 촉매의 존재 하에 염소를 3,3,3-트리플루오로프로펜과 접촉시켜 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 촉매는 적어도 1종의 금속 할라이드를 포함하고, 금속은 주기율표의 제13족, 제14족 또는 제15족으로부터의 금속 또는 전이 금속 또는 그의 조합이며, 염소화 반응은 액체상에서 수행되고, 촉매 유효량은 존재하는 반응물의 총 양의 0.1 내지 10 중량%인, 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 제조하는 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 촉매 유효량은 존재하는 반응물의 총 양의 1 내지 4 중량% 범위인 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 금속이 니켈, 크로뮴, 철, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 몰리브덴, 텅스텐, 망가니즈, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 팔라듐, 구리, 아연, 탄탈럼, 알루미늄, 주석 또는 납인 방법.

#### 청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서, 금속 할라이드가 니켈 할라이드, 철 할라이드 또는 크로뮴 할라이드인 방법.

#### 청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서, 할라이드가 클로라이드인 방법.

#### 청구항 8

제5항에 있어서, 금속 할라이드가 니켈 클로라이드, 철 할라이드 또는 크로뮴 할라이드인 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 염소화를 80℃ 내지 200℃ 범위의 온도에서 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 염소화를 80℃ 내지 160℃ 범위의 온도에서 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 염소화를 80℃ 내지 130℃ 범위의 온도에서 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 압력이 10 psig 내지 100 psig 범위인 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 압력이 1 기압 내지 50 psig 범위인 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 압력이 10 내지 50 psig 범위인 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 3,3,3-트리플루오로프로펜 대 염소 기체의 몰비가 1:0.02 내지 1:1 범위인 방법.

**청구항 16**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 3,3,3-트리플루오로프로펜 대 염소 기체의 몰비가 1:0.1 내지 1:0.8 범위인 방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 3,3,3-트리플루오로프로펜 대 염소 기체의 몰비가 1:0.1 내지 1:0.5 범위인 방법.

**청구항 18**

제9항에 있어서, 염소가 HCl과 O<sub>2</sub>의 반응으로부터 수득된 것인 방법.

**청구항 19**

제9항에 있어서, 접촉 시간이 0.1초 내지 2분 범위인 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 접촉 시간이 5초 내지 1분 범위인 방법.

**청구항 21**

제3항에 있어서, 온도가 20℃ 내지 200℃ 범위인 방법.

**청구항 22**

제21항에 있어서, 온도가 30℃ 내지 110℃ 범위인 방법.

**청구항 23**

제21항에 있어서, 온도가 35℃ 내지 90℃ 범위인 방법.

**청구항 24**

제21항에 있어서, 압력이 자가 압력이며, 3,3,3-트리플루오로프로펜 대 염소 기체의 몰비가 1:0.02 내지 1:1 범위인 방법.

**청구항 25**

제24항에 있어서, 3,3,3-트리플루오로프로펜 대 염소 기체의 몰비가 1:0.1 내지 1:0.95 범위인 방법.

**청구항 26**

제24항에 있어서, 3,3,3-트리플루오로프로펜 대 염소 기체의 몰비가 1:0.1 내지 1:0.9 범위인 방법.

**청구항 27**

제3항에 있어서, 용매 중에서 금속 할라이드의 존재 하에 염소를 3,3,3-트리플루오로프로펜과 접촉시키며, 상기

용매는 사염화탄소, 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄,  $CF_3(CF_2)_nCF_3$ 에 의해 나타내어지는  $C_{5-8}$  선형 퍼플루오로알킬 화합물 (여기서, n은 3 내지 6의 정수임) 또는 헥사클로로아세톤인 방법.

**청구항 28**

제1항 또는 제3항에 있어서, HCl을 3,3,3-트리플루오로프로펜 또는 염소와 공동-공급하는 것인 방법.

**청구항 29**

제28항에 있어서, HCl이 무수인 방법.

**청구항 30**

제29항에 있어서, HCl이 존재하는 3,3,3-트리플루오로프로펜 몰%에 대해 0.5 몰% 내지 20 몰%로 존재하는 것인 방법.

**청구항 31**

삭제

**청구항 32**

삭제

**청구항 33**

삭제

**청구항 34**

삭제

**청구항 35**

삭제

**청구항 36**

삭제

**청구항 37**

삭제

**청구항 38**

삭제

**청구항 39**

삭제

**청구항 40**

삭제

**청구항 41**

삭제

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜 (HFO-1243zf)의 염소화로부터 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판 (HCFC-243db)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 많은 산업은 지난 수십년 동안 오존을 고갈시키는 클로로플루오로카본 (CFC) 및 히드로클로로플루오로카본 (HCFC)에 대한 대체품을 찾기 위해 연구해 왔다. CFC 및 HCFC는 에어로졸 추진체, 냉매, 세정제, 열가소성 발포체 및 열경화성 발포체용 팽창제, 열 전달 매체, 기체 유전체, 소화 및 소방 작용제, 동력 사이클 작업 유체, 중합 매체, 미립자 제거 유체, 담체 유체, 버핑 연마제 및 치환 건조제로서의 그의 사용을 포함한, 광범위한 용에 사용되어 왔다. 이들 다목적 화합물을 위한 대체품에 대한 탐색에서, 많은 산업이 히드로플루오로카본 (HFC)의 사용으로 변화되고 있다.

[0003] HFC는 성층권 오존 파괴에 기여하지 않지만, "온실 효과"에 대한 그의 기여로 인한 문제를 가지며, 즉 이들은 지구 온난화에 기여한다. 지구 온난화에 대한 그의 기여 결과, HFC는 정밀 조사 중이어서, 그의 넓은 사용이 미래에는 제한적일 수도 있다. 따라서, 낮은 오존 고갈 지수 (ODP) 및 낮은 지구 온난화 지수 (GWP)를 갖는 화학적 화합물이 필요하다.

[0004] 낮은 GWP를 갖는 1종의 이러한 유용한 HFC는 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜 (HFC-1234yf)이다. 그것은 냉매 및 발포제로서 유용하다. 그것은 많은 방법에 의해 제조되며, 이들 중 1종은 하기 방법으로부터의 것이다:

[0005] (1) 고체 촉매가 충전된 증기상 반응기 내에서,  $(CX_2=CCl-CH_2X \text{ 또는 } CX_3-CCl=CH_2 \text{ 또는 } CX_3-CHCl-CH_2X) + HF \rightarrow 2\text{-클로로-}3,3,3\text{-트리플루오로프로펜 (HFCO-1233xf) + HCl}$ ;

[0006] (2) 액체 히드로플루오르화 촉매가 충전된 액체상 반응기 내에서,  $2\text{-클로로-}3,3,3\text{-트리플루오로프로펜 (HFCO-1233xf) + HF} \rightarrow 2\text{-클로로-}1,1,1,2\text{-테트라플루오로프로판 (HCFC-244bb)}$ ; 및

[0007] (3) 증기상 반응기 내에서,  $2\text{-클로로-}1,1,1,2\text{-테트라플루오로프로판 (HCFC-244bb)} \rightarrow 2,3,3,3\text{-테트라플루오로프로펜 (HFO-1234yf)}$ .

[0008] 따라서, 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 (HFCO-1233xf)은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 (HFO-1234yf)의 제조 방법에서의 중간체이다. HCFC-1233xf는 본 발명의 방법의 생성물인 HCFC-243db의 탈염화수소화에 의해 수득된다.

[0009] HCFC-243db의 제조를 위한 다양한 방법, 예컨대 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜 (HFO-1243zf)을 UV 광으로 염소화하는 방법 또는 고온에서 염소화하는 방법 또는 촉매를 사용하지 않고 액체상에서 염소화하는 방법이 존재한다. 그러나, 이들 방법과 연관된 많은 문제가 존재한다. UV 광을 사용한 접근법은 선택성이 낮고, 상업적인 방법으로서의 대규모화가 어려우며, 촉매를 사용하지 않는 액체상에서의 반응은 매우 느리고, 고온에서 수행하는 것이 필요하다. 그럼에도 불구하고, 이들 조건 하에서도, 타르가 또한 형성된다.

[0010] 따라서, 선행 기술의 부적절성을 겪지 않는 HCFC-243db의 새로운 제조 방법이 관련 기술 분야에서 필요하다. 본 발명은 이러한 문제를 극복한다.

**발명의 내용**

[0011] 본 발명의 방법은 촉매의 존재 하에 염소를 3,3,3-트리플루오로프로펜과 접촉시켜 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 촉매는 적어도 1종의 금속 할라이드를 포함하고, 여기서 금속은 주기율표의 제13족, 제14족 또는 제15족으로부터의 원소이거나 또는 전이 금속 또는 그의 조합인, 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이러한 반응은 증기상 또는 액체상에서 진행될 수 있다. 본 발명의 방법은 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 우수한 수율 및 높은 선택성으로 제조한다.

**도면의 간단한 설명**

[0012] 하기 도면은 본 발명을 비제한적인 방식으로 추가로 설명한다.

도 1은 대기압에서 하기 촉매를 사용한 1243zf의 염소화로부터의 243db의 선택성을 그래프로 비교한다: 활성탄 (비교 실시예 1), 15% CrCl<sub>3</sub>/C (실시예 1), 5% FeCl<sub>3</sub>/C (실시예 3) 및 5% CrCl<sub>3</sub>/C (실시예 6).

도 2는 본 발명의 방법의 결과를 더 높은 온도에서 촉매 없이 진행된 반응과 압력 및 시간의 함수로서 그래프로

비교한다. 아래 플롯은 실시예 11의 절차에 따라서 형성된 생성물에 대한 시간의 함수로서의 압력 변화를 그래프로 도시한다. 중간 플롯은 비교 실시예 2의 절차에 따라서 형성된 생성물에 대한 시간의 함수로서의 압력 변화를 그래프로 도시한다. 위 플롯은 비교 실시예 3의 절차에 따라서 형성된 생성물에 대한 시간의 함수로서의 압력 변화를 그래프로 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0013] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "포함한다", "포함하는", "포함하다", "포함한", "갖는다", "갖는" 또는 그의 임의의 다른 변형체는 비배타적인 포함 사항을 망라하고자 함이다. 예를 들어, 요소의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물질 또는 장치는 반드시 이러한 요소만으로 제한되는 것은 아니지만, 명확하게 열거되지 않거나 이러한 공정, 방법, 물질 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수 있다. 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는 한, "또는"은 포괄적인 또는을 말하며 배타적인 또는을 말하는 것이 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B 둘 모두가 참 (또는 존재함).
- [0014] 또한, 단수("a" 또는 "an")의 사용은 본원에서 기술된 요소 및 성분을 기술하기 위해 사용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 일반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 기술은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그것이 다른 것을 의미하는 것이 명백하지 않는 한 복수형을 또한 포함한다.
- [0015] 값의 범위가 표현된 경우, 또 다른 실시양태는 하나의 특정 값으로부터 그리고/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 유사하게, 선행사 "약"의 사용에 의해 값이 근사치로서 표현된 경우, 특정 값이 또 다른 실시양태를 형성한다는 것을 이해할 것이다. 모든 범위가 포함되고, 조합될 수 있다. 추가로, 범위로 기재된 값의 참조는 그 범위 내의 각각의 모든 값을 포함한다.
- [0016] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 기술자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본원에 기술되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료를 본 발명의 실시양태의 실시 또는 시험에 사용할 수 있지만, 적합한 방법 및 재료는 하기에 기술되어 있다. 본원에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 다른 참조 문헌은 특정 구절이 인용되지 않는 한, 그의 전문이 참고로 본원에 포함된다. 상충되는 경우에는, 정의를 포함한 본 명세서가 우선할 것이다. 또한, 재료, 방법 및 실시예는 단지 설명이며 제한하고자 함이 아니다.
- [0017] 많은 측면 및 실시양태가 본원에 기술되어 있고, 그것은 제한이 아니라 단지 예시이다. 본 명세서를 읽은 후, 통상의 기술자는 다른 측면 및 실시양태가 본 발명의 범주를 벗어나지 않고 가능함을 인지할 것이다. 실시양태의 임의의 하나 이상의 다른 특징부 및 이점은 하기 상세한 설명 및 청구범위로부터 명백할 것이다.
- [0018] 상기에서 기술된 바와 같이, 본 발명의 방법은 촉매의 존재 하에 3,3,3-트리플루오로프로펜을 염소화하여 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 형성하는 것에 관한 것이며, 여기서 촉매는 적어도 1종의 금속 할라이드를 포함하고, 금속은 주기율표의 제13족, 제14족 또는 제15족으로부터의 금속 또는 전이 금속이다.
- [0019] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "할라이드"는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 및 요오다이드를 말한다.
- [0020] 용어 금속은 본원에서 사용되는 바와 같이 주기율표의 금속을 말한다. 그것은 비금속, 할로젠, 영족 기체 및 악티나이드를 제외한다. 그러나, 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 금속은 준금속을 포함한다. 금속의 예는 주기율표의 제13족 및 제14족 금속을 포함한다. 그 용어는 또한 본원에 정의된 바와 같은 전이 금속을 포함한다. 금속의 예는 니켈, 크로뮴, 철, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 몰리브데넘, 텅스텐, 망가니즈, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 팔라듐, 구리, 아연, 탄탈럼, 안티모니, 알루미늄, 주석 및 납을 포함한다. 본원에서 정의된 바와 같이, 안티모니는 준금속이고, 본원에서 정의된 바와 같이, 금속임을 주목해야 한다.
- [0021] 용어 "전이 금속"은 란타나이드를 포함한, 제3열, 제4열, 제5열, 제6열, 제7열, 제8열, 제9열, 제10열, 제11열 및 제12열의 원소를 말한다. 전이 금속의 예는 니켈, 크로뮴, 철, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 몰리브데넘, 텅스텐, 망가니즈, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 팔라듐, 구리, 아연 및 탄탈럼을 포함한다.
- [0022] 본원에 기술된 염소화 반응에서 사용되는 촉매는 금속 할라이드의 형태이기 때문에, 본원에서 사용되는 금속은

할라이드와 염을 형성하는 금속의 성질에 따라서 +1, +2, +3, +4 또는 +5의 양의 산화가를 갖는다.

- [0023] 용어 "활성탄"은 비교적 넓은 표면적, 예컨대 약 50 내지 약 3000 m<sup>2</sup> 또는 약 100 내지 약 2000 m<sup>2</sup> (예를 들어, 약 200 내지 약 1500 m<sup>2</sup> 또는 약 300 내지 약 1000 m<sup>2</sup>)의 넓은 표면적을 갖는 임의의 탄소를 포함한다. 활성탄은 임의의 탄소질 재료, 예컨대 콜(coal) (예를 들어, 차콜), 견과류 껍질 (예를 들어, 코코넛) 및 나무로부터 유래될 수 있다. 임의의 형태의 활성탄, 예컨대 분말 활성탄, 과립 활성탄 및 펠렛 활성탄이 사용될 수 있다. Cr, Mn, Au, Fe, Sn, Ta, Ti, Sb, Al, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd 및/또한 Pt 및/또한 이들 금속의 하나 이상의 화합물 (예를 들어, 할라이드)의 부가에 의해 개질된 (함침된) 활성탄이 사용될 수 있다.
- [0024] 일부 실시양태에서, 활성탄은 규산염을 제거하기 위해 적어도 하나의 염기성 용액으로 세척된다. 예를 들어, 활성탄은 알칼리 수산화물 또는 알칼리 토류 수산화물 또는 수산화암모늄으로 세척된다. 활성탄을 세척하는 데 사용된 염기성 용액의 예는 수산화나트륨, 수산화암모늄, 수산화칼륨 등을 포함한다.
- [0025] 또한, 활성탄의 다른 적합한 형태는 갈탄의 스팀 활성화에 의해 제조된 산 세척된 활성탄 분말을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다. 일부 실시양태에서, 유기 및/또는 무기 질소 함유 산, 예컨대 질산이 사용된다. 사용될 수 있는 추가 산은 황산, 염산, 인산 및 그의 조합을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다. 산은 바람직하게는 2 내지 12 몰/1의 수성 농도를 갖는다. 한 측면에 따라서, 활성탄을 적어도 1시간, 예컨대 1 내지 36시간 동안, 예를 들어 1 내지 10시간 동안 담근다. 임의로는, 담그는 동안 활성탄을 아지테이션(agitation) 할 수 있다. 바람직한 경우, 활성탄을 세척 후에 탈이온수로 헹구어서 pH를 5 내지 8로 상승시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 활성탄은 하소된 재를 감소시키고, 규산염을 제거하기 위해 적어도 하나의 산 및 적어도 하나의 염기로 세척된다.
- [0026] 촉매로서 사용되는 금속 할라이드는 주기율표의 제13족 및 제14족의 금속뿐만 아니라 전이 금속 및 준금속 안티모니이다. 금속의 예는 니켈, 크로뮴, 철, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 몰리브데넘, 텅스텐, 망가니즈, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 팔라듐, 구리, 아연, 탄탈럼, 알루미늄, 주석 및 납을 포함한다. 본원에 정의된 바와 같이, 안티모니는 준금속임을 주목해야 한다. 그러나, 본원에 정의된 바와 같이, 준금속은 금속의 정의에 포함된다. 금속 할라이드의 예는 니켈 할라이드, 크로뮴 할라이드, 철 할라이드, 스칸듐 할라이드, 이트륨 할라이드, 란타넘 할라이드, 티타늄 할라이드, 지르코늄 할라이드, 하프늄 할라이드, 바나듐 할라이드, 몰리브데넘 할라이드, 텅스텐 할라이드, 망가니즈 할라이드, 레늄 할라이드, 루테튬 할라이드, 오스뮴 할라이드, 코발트 할라이드, 팔라듐 할라이드, 구리 할라이드, 아연 할라이드, 안티모니 할라이드, 탄탈럼 할라이드, 알루미늄 할라이드, 주석 할라이드 및 납 할라이드를 포함한다. 한 실시양태에서, 금속 할라이드는 니켈 할라이드, 철 할라이드 또는 크로뮴 할라이드 또는 그의 조합이고, 이들은 활성탄 상에 지지되거나 또는 지지되지 않고 촉매로서 사용된다. 또 다른 실시양태에서, 금속 할라이드는 브로마이드 또는 클로라이드이다. 또 다른 실시양태에서, 할라이드는 클로라이드이다. 또 다른 실시양태에서, 금속 할라이드는 니켈 클로라이드, 철 클로라이드 또는 크로뮴 클로라이드 또는 그의 조합이다.
- [0027] 본 염소화 방법의 촉매인 금속 할라이드는 지지되지 않을 수 있거나 또는 활성탄 상에 지지될 수 있다. 활성탄은 세척되지 않을 수 있거나 또는 산 세척될 수 있거나 또는 염기 세척될 수 있다.
- [0028] 염소화 반응의 경우, 염소는 기체 상태로 존재한다. 염소 기체가 사용되거나 또는 염소 기체는 기체 상태의 염화수소 및 산소의 반응으로부터 동일계(in situ)에서 생성된다.
- [0029] 한 실시양태에서, 염소화 반응은 물 없이 진행된다. 물이 존재하는 경우, 그것은 한 실시양태에서는 1 중량% 미만으로 존재하거나, 또는 또 다른 실시양태에서는 0.5 중량% 미만으로 존재한다.
- [0030] 3,3,3-트리플루오로프로펜은 상업적으로 입수가 가능하다. 대안적으로, 그것은 관련 기술 분야에 공지된 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 스미스(Smith) 등의 미국 특허 공개 번호 2011/0118513을 참고하기 바람이며, 그의 내용은 참고로 포함된다.
- [0031] 하기에 기술된 바와 같이, 염소화 반응은 증기상 또는 액체상에서 진행될 수 있다.
- [0032] 증기상에서 진행되는 경우, 방법은 유효 온도 및 압력에서 진행된다. 한 실시양태에서, 반응은 약 80 내지 약 200°C 범위의 온도에서 진행된다. 또 다른 실시양태에서, 방법은 80 내지 약 160°C 범위의 온도에서 진행된다. 또 다른 실시양태에서, 염소화 반응은 약 80 내지 약 130°C 범위의 온도, 또 다른 실시양태에서는 약 80 내지 약 120°C 범위의 온도에서 진행된다. 방법은 약 10 psig 내지 약 100 psig 범위의 압력에서 진행될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 압력은 약 1 기압 내지 약 50 psig 범위이고, 또 다른 실시양태에서, 압력은 약 20 내지

약 50 psig 범위이다. 따라서, 한 실시양태에서, 방법은 약 80 내지 약 200℃ 범위의 온도 및 약 10 내지 약 100 psig, 또 다른 실시양태에서는 약 1 기압 내지 약 50 psig, 또 다른 실시양태에서는 약 10 내지 약 50 psig, 예를 들어, 약 20 내지 약 50 psig 범위의 압력에서 증기상에서 진행된다. 또 다른 실시양태에서, 염소화 반응은 약 80 내지 약 160℃ 범위의 온도 및 약 10 내지 약 100 psig, 또 다른 실시양태에서는 약 1 기압 내지 약 50 psig, 또 다른 실시양태에서는, 약 20 내지 약 50 psig 범위의 압력에서 진행된다. 추가 실시양태에서, 염소화 반응은 약 80 내지 130℃ 범위의 온도에서 약 10 내지 약 100 psig, 또 다른 실시양태에서는, 약 1 기압 내지 약 50 psig, 또 다른 실시양태에서는 약 20 내지 약 50 psig 범위의 압력에서 진행된다.

[0033] 3,3,3-트리플루오로프로펜 및 염소 기체는 염소화 반응이 일어나기에 유효한 양으로 존재한다. 3,3,3-트리플루오로프로펜의 몰량은 한 실시양태에서 염소 기체의 몰량의 과량으로 존재한다. 한 실시양태에서, 3,3,3-트리플루오로프로펜 대 염소 기체의 몰비는 약 1:0.02 내지 약 1:1 범위이다. 또 다른 실시양태에서, 3,3,3-트리플루오로프로펜 대 염소 기체의 몰비는 약 1:0.1 내지 약 1:0.8 범위이다. 또 다른 실시양태에서, 3,3,3-트리플루오로프로펜 대 염소 기체의 몰비는 약 1:0.1 내지 약 1:0.5 범위이다.

[0034] 염소화 반응을 위한 접촉 시간, 즉 반응이 일어나는 시간은 약 0.1초 내지 약 120초, 또 다른 실시양태에서는, 약 5초 내지 약 1분 범위일 수 있다. 그러나, 더 길거나 더 짧은 시간이 사용될 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 접촉 시간은 하기 수학적식에 의해 결정된다:

[0035] 초 단위의 접촉 시간 =

[0036]  $1/((SCCM \text{ 단위의 총 기체 유동})/60/\text{촉매 부피})) \times (14.7 + PSIG \text{ 단위의 } P)/14.7 \times (298/(273 + T^{\circ}C))$ , 여기서, SCCM은 표준 세제곱 센티미터/분이고, P는 압력이고, PSIG는 파운드/제곱인치 (절대 압력이 아닌 게이지 압력임) 단위의 작동 압력이고, T<sup>°</sup>C는 섭씨 단위의 온도이고, 촉매 부피는 세제곱 센티미터이다.

[0037] 금속 할라이드 촉매는 증기상 염소화 반응에서 촉매 유효량으로 존재한다. 한 실시양태에서, 그것은 산 또는 염기로 세척되거나 또는 세척되지 않은 활성탄 상에 적재된다. 한 실시양태에서, 금속 할라이드는 활성탄 상에 적재되고, 그것은 활성탄의 약 2 내지 약 30 중량%, 또 다른 실시양태에서는, 약 3 내지 약 25 중량%, 또 다른 실시양태에서는 약 5 내지 약 20 중량% 범위의 양으로 존재한다.

[0038] 한 실시양태에서, 염소화 반응을 수행하여 약 50% 이상, 바람직하게는 약 90% 이상의 전환율을 달성한다. 전환율은 소모된 반응물의 몰수 (3,3,3-트리플루오로프로펜의 몰비)를 반응기에 공급된 반응물의 몰수 (3,3,3-트리플루오로프로펜의 몰비)로 나눈 값에 100을 곱하여 계산된다. 달성된 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판에 대한 선택성은 바람직하게는 약 60% 이상, 보다 바람직하게는 약 80% 이상이다. 선택성은 형성된 생성물 (1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판)의 몰수를 소모된 반응물의 몰수로 나눔으로써 계산된다.

[0039] 기체상에서의 본 발명의 방법은 더 높은 온도, 예컨대 100 내지 160℃, 또 다른 실시양태에서는 약 120 내지 약 200℃에서 활성탄 자체보다 더 높은 243db 선택성을 제공한다. 따라서, 이들 온도 범위에서, 염소화 반응은 진공 내지 내지 약 100 psig, 또 다른 실시양태에서는, 약 1 기압 내지 약 50 psig, 또 다른 실시양태에서는, 약 10 psig 내지 약 50 psig 범위의 압력에서 진행될 수 있다. 본 발명의 방법은 243db의 이슬점 초과에서 더 높은 배압에서 작동할 수 있다.

[0040] 이러한 염소화 반응은 증기상 염소화 반응에 적합한 임의의 반응기 내에서 진행될 수 있다. 특정 실시양태에서, 반응기는 염소 및 촉매의 부식 효과에 대해 내성인 재료, 예컨대 하스탈로이(Hastalloy), 인코넬(Inconel), 모넬(Monel) 및 플루오로중합체 라이닝으로 구조화된다. 용기는 고정 촉매층 또는 유동층이다. 바람직한 경우, 불활성 기체, 예컨대 질소 또는 아르곤이 작동 동안 반응기 내에서 사용될 수 있다.

[0041] 한 실시양태에서, 증기상 반응에서 촉매는 상기에 지시된 바와 같이 세척되지 않을 수 있거나 또는 산 세척될 수 있거나 또는 염기 세척될 수 있는 활성탄 상에 지지된다.

[0042] 또 다른 실시양태에서, 염소화 반응은 액체상에서 진행된다. 액체상에서의 본 발명의 방법은 임의의 적합한 장치, 예컨대 정적 혼합기, 관형 반응기 또는 교반되는 증기-액체 자유 용기(disengagement vessel)에서 수행될 수 있다. 본원에 기술된 이러한 장치는 한 실시양태에서 부식에 대해 내성인 1종 이상의 재료, 예를 들어 스테인리스강, 특히 오스테나이트 유형, 널리 공지된 고함량 니켈 합금, 예컨대 모넬™ 니켈-구리 합금, 하스텔로이™ 니켈계 합금 및 이코넬™ 니켈-크로뮴 합금, 및 구리-클래드 강철로부터 제조된다. 본 발명의 방법은 배치식으로 또는 연속식으로 수행될 수 있다.

[0043] 반응의 완결에 영향을 주기 위해 격렬한 진탕, 아지테이션 및/또는 교반이 필요할 수 있다. 아지테이션 정도는

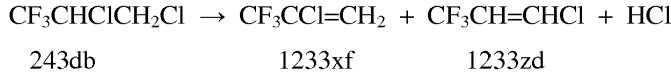
목적하는 반응 속도에 좌우되며, 결국 반응기 기하학적 형상, 체류 시간, 아지테이터 및 배플 설계 및 용매 중의 3,3,3-트리플루오로프로펜의 용해도에 좌우된다. 따라서, 액체상에서의 염소화 반응은 교반과 함께 진행된다.

- [0044] 액체상에서, 염소화 반응은 3,3,3-트리플루오로프로펜이 가용성이고, 3,3,3-트리플루오로프로펜 및 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판으로부터 용이하게 분리될 수 있는 불활성 용매와 함께 진행되거나 또는 용매 없이 진행될 수 있다. 용어 "불활성"은 그 용매가 본원에 기술된 반응 조건 하에서 염소, 3,3,3-트리플루오로프로펜 또는 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판과 반응하지 않는 것을 의미한다. 적합한 용매의 예는 사염화탄소, 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄,  $CF_3(CF_2)_nCF_3$ 에 의해 나타내어지는  $C_{5-8}$  선형 퍼플루오로 알킬 화합물 (여기서, n은 3 내지 6의 정수임), 또는 과할로젠화 화합물, 예컨대 헥사클로로아세톤 및 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판 등을 포함한다.
- [0045] 염소화 단계에서 반응을 위해 사용될 용매의 양은, 3,3,3-트리플루오로프로펜이 그것에 의해 용해될 수 있는 한, 특별히 제한되지 않는다. 한 실시양태에서, 존재하는 용매의 양은 원료 성분 (3,3,3-트리플루오로프로펜과 염소의 총 양)을 기준으로, 약 1 내지 약 1000 질량%, 또 다른 실시양태에서는, 약 50 내지 약 100 질량% 범위이다.
- [0046] 본원에서 사용되는 촉매는 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜/2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판 (1243zf/243db)을 함유하는 액체상 중에서 불균질할 수 있거나 또는 그것 중에 부분적으로 용해될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 촉매는 균질 촉매이다.
- [0047] 반응은 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 형성하기에 유효한 양의 염소 기체 및 3,3,3-트리플루오로프로펜으로 진행된다. 증기상 반응에서와 같이, 3,3,3-트리플루오로프로펜의 몰량은 일 실시양태에서 염소 기체의 몰량의 과량으로 존재한다. 한 실시양태에서, 3,3,3-트리플루오로프로펜 대 염소의 몰비는 약 1:0.02 내지 약 1:1, 또 다른 실시양태에서는, 약 1:0.1 내지 1:0.9, 또 다른 실시양태에서는, 약 1:0.1 내지 약 1:0.95 범위이다.
- [0048] 염소화 반응은 유효 온도에서 진행된다. 한 실시양태에서, 유효 온도는 약 20 내지 약 200°C 범위이지만, 또 다른 실시양태에서는, 약 30 내지 약 110°C, 또 다른 실시양태에서는, 약 35 내지 약 90°C 범위이다.
- [0049] 액체상 방법에서 반응기 압력은 중요하지 않고, 배치식 반응에서는 통상적으로 반응 온도에서 시스템의 자가 압력(autogenous pressure)이다.
- [0050] 액체상에서의 금속 할라이드 촉매는 촉매 유효량으로 존재한다. 한 실시양태에서, 촉매는 지지되어 있지 않다. 한 실시양태에서, 그것은 반응물 (즉, 염소와 3,3,3-트리플루오로프로펜의 총 중량)의 약 0.1 내지 10 중량%, 또 다른 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 6 중량%, 또 다른 실시양태에서는 약 1 내지 약 4 중량% 범위의 양으로 존재한다.
- [0051] 액체상에서의 염소화 반응을 위한 반응 시간은 넓은 범위에 걸쳐서 달라질 수 있다. 그러나, 반응 시간은 전형적으로는 약 0.01 내지 약 100시간, 예를 들어, 약 0.5시간 내지 약 50시간일 것이다.
- [0052] 액체상 및 증기상 모두에서의 염소화 반응을 수행하여 바람직하게는 약 50% 이상, 바람직하게는, 약 90% 이상의 전환율을 달성한다. 상기에 기술된 바와 같이, 반응은 한 실시양태에서 3,3,3-트리플루오로프로펜의 몰량이 염소와 동일하거나 또는 더 큰 경우에 진행된다. 전환율은 소모된 반응물의 몰수 (3,3,3-트리플루오로프로펜의 몰비)를 반응기에 공급된 반응물의 몰수 (3,3,3-트리플루오로프로펜의 몰비)로 나눈 값에 100을 곱하여 계산된다. 달성된 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판에 대한 선택성은 바람직하게는 약 60% 이상, 보다 바람직하게는 약 80% 이상이다. 선택성은 형성된 생성물 (1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판)의 몰수를 소모된 반응물의 몰수로 나눔으로써 계산된다.
- [0053] 반응이 기체상으로 진행되는지 또는 액체상으로 진행되는지에 관계없이, 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 단리하고, 즉 분리 수집한다. 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 포함하는 생성물을 관련 기술 분야에 공지된 기술, 예컨대 사이포닝(siphoning)에 의해 반응기로부터 제거하고, 수집한다. 기체상의 경우, 생성물을 반응기로부터 유동시키고, 응축한다. 1,1,1-트리플루오로-2,3-디클로로프로판을 포함하는 생성물을 관련 기술 분야에 공지된 기술, 예컨대 증류에 의해 정제한다. 본 발명의 방법은 기체상으로 진행되는지 또는 액체상으로 진행되는지에 관계없이 상업적으로 이용될 수 있고, 상업적인 제조를 위해 용이하게 대규모화된다. 또한, 본원에 기술된 방법을 사용하는 염소화 반응의 속도는, 3,3,3-트리플루오로프로펜의 1,1,1-트리플루오로-

2,3-디클로로프로판으로의 염소화를 위해 지금까지 사용된 방법보다 더 빠른 반응 속도로 더 높은 전환율 및 선택성을 제공한다.

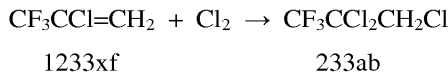
[0054] 증기상 염소화 반응 및 액체상 염소화 반응 모두에서, 생성물인 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판 (HCFC243db)의 형성과 경쟁하는 몇몇 부반응이 존재한다. 이들 부반응은 다음 반응을 포함한다:

[0055] a. 243db의 1,1,1-트리플루오로-3-클로로프로필렌으로의 전환;



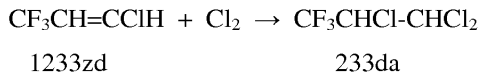
[0056]

[0057] b. 1233xf의 233ab로의 전환;



[0058]

[0059] c. 1233zd의 233da로의 전환;



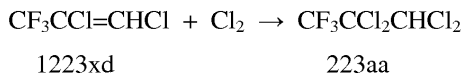
[0060]

[0061] d. 1223xd의 형성;



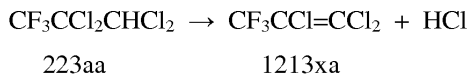
[0062]

[0063] e. 1223xd로부터 223aa의 형성;



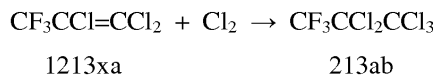
[0064]

[0065] f. 223aa의 1213xa로의 전환;



[0066]

[0067] g. 1213xa의 213ab로의 전환;



[0068]

[0069] h. 243db의 244db 및 242dc로의 전환;



[0070]

[0071] 또한, 증기상에서는 존재하지 않더라도, 액체상 염소화 반응에서, 올리고머화 및 흑색 타르의 형성 가능성이 존재한다.

[0072] 그러나, 모든 이들 부반응에도 불구하고, 본 발명의 방법을 사용할 경우 선택성 및 전환율이 놀랍게 높다.

[0073] 추가로, 반응 장치 상에 분석 장비, 예컨대 기체 크로마토그래피를 설치하고, 연속적인 측정을 수행함으로써 생성물의 형성을 확인할 수 있다.

[0074] 한 실시양태에서, 증기상 반응 및 액체상 반응 모두에서 무수 HCl, 예컨대 HCl(g)을 3,3,3-트리-플루오로프로펜과 공동-공급한다. 첨가된 HCl은 부반응을 억제하고, 희석제로서 높은 열 형성을 조절하는 것을 돕는다. 한 실시양태에서, HCl은 존재하는 1243zf의 양에 대해 약 0.5 몰% 내지 약 20 몰%, 또 다른 실시양태에서는 약 1 내지 약 10 몰%, 또 다른 실시양태에서는 약 1.5 내지 약 5 몰% 범위의 양으로 존재한다.

[0075] 추가 설명 없이, 관련 기술 분야의 통상의 기술자는 본원의 설명을 사용하여 본 발명을 그의 완전한 정도로 이용할 수 있다. 따라서, 하기 구체적인 실시양태는 단지 설명으로서 이해되어야 하며, 어떤 방식으로든 본 개시 내용의 나머지를 제한하지 않는다.

[0076] 하기 비제한적인 실시예는 본 발명을 추가로 설명한다.

[0077] **실시예**

[0078] **실시예 1: 대기압에서 5% CrCl<sub>3</sub>이 로딩된 산 세척된 활성탄을 사용한 1243zf의 염소화**

[0079] 12 내지 20 메시 5% CrCl<sub>3</sub>/C 촉매 2 ml를 1/2 인치 모델 반응기에 로딩하였다. 촉매를 200°C에서 100 sccm N<sub>2</sub> 하에서 1시간 동안 건조하고, 이어서 1243zf 및 Cl<sub>2</sub>를 대기압에서 반응기의 상부로부터 공급하였다. 반응기로부터의 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 시험 결과를 하기 표 1에 나타낸다. 촉매는 높은 활성 및 선택성을 보여주었다.

[0080] <표 1>

반응기 온도	1243zf 유량	Cl <sub>2</sub> 유량	1243zf 전환율	243db 선택성	배압
°C	sccm	sccm	몰%	몰%	psig
80	39.78	8.30	14.81%	98.30%	0.69
90	39.84	7.92	15.92%	98.46%	0.69
100	39.93	7.87	16.69%	98.64%	0.69
110	39.58	8.00	17.17%	98.57%	0.69
120	39.89	7.79	17.40%	98.03%	0.69
130	40.06	7.90	17.43%	96.90%	0.69
80	31.90	15.51	29.93%	98.19%	0.69
90	31.94	15.77	33.24%	98.31%	0.69
100	31.91	15.73	36.14%	98.45%	0.69
110	31.64	15.70	38.47%	98.42%	0.69
120	31.91	15.65	40.12%	97.81%	0.69
130	31.59	15.33	41.03%	96.44%	0.69

[0081] **실시예 2: 25 psig에서 5% CrCl<sub>3</sub>이 로딩된 산 세척된 활성탄을 사용한 1243zf의 염소화**

[0083] 12 내지 20 메시 5% CrCl<sub>3</sub>/C 촉매 2 ml를 1/2 인치 모델 반응기에 로딩하였다. 촉매를 200°C에서 100 sccm N<sub>2</sub> 하에서 1시간 동안 건조하고, 이어서 1243zf 및 Cl<sub>2</sub>를 25 psig에서 반응기의 상부로부터 공급하였다. 반응기로부터의 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 시험 결과를 하기 표 2에 나타낸다. 촉매는 25 psig에서 높

은 활성 및 선택성을 보여주었다.

[0084] <표 2>

반응기 온도	1243zf 유량	Cl <sub>2</sub> 유량	1243zf 전환율	243db 선택성	배압
°C	sccm	sccm	몰%	몰%	psig
80	39.97	8.28	17.38%	98.36%	25.00
90	40.11	8.28	17.69%	98.74%	25.00
100	39.87	7.99	17.95%	98.88%	25.00
110	40.15	7.93	17.95%	98.72%	25.00
120	39.86	8.05	17.88%	98.14%	25.00
130	40.07	8.17	18.08%	96.99%	25.00
90	31.90	15.50	43.48%	97.88%	25.00
100	32.11	15.73	44.46%	98.09%	25.00
110	32.35	15.48	45.12%	98.00%	25.00
120	32.07	15.95	44.99%	97.36%	25.01
130	31.98	15.64	45.20%	96.13%	25.00
140	31.98	15.64	44.88%	94.02%	25.00
150	31.98	15.64	44.65%	91.02%	25.00

[0085]

[0086] 실시예 3: 대기압에서 15% CrCl<sub>3</sub>이 로딩된 산 세척된 활성탄을 사용한 1243zf의 염소화

[0087] 12 내지 20 메시 15% CrCl<sub>3</sub>/C 촉매 5 ml를 1/2 인치 모델 반응기에 로딩하였다. 촉매를 200°C에서 100 sccm N<sub>2</sub> 하에서 1시간 동안 건조하고, 이어서 1243zf 및 Cl<sub>2</sub>를 대기압에서 반응기의 상부로부터 공급하였다. 반응기로부터의 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 시험 결과를 하기 표 3에 나타낸다. 촉매는 높은 활성 및 선택성을 보여주었다.

[0088] <표 3>

반응기 온도	1243zf 유량	Cl <sub>2</sub> 유량	1243zf 전환율	243db 선택성	배압
°C	sccm	sccm	몰%	몰%	psig
80	25.26	4.97	17.29%	99.80%	0.80
100	23.40	5.23	18.85%	99.49%	0.79
120	24.89	5.09	19.01%	98.90%	0.80
140	24.78	5.27	19.05%	97.55%	0.79
160	24.92	5.03	18.99%	95.37%	0.79
80	20.38	10.15	34.74%	99.83%	0.79
100	19.74	9.77	43.91%	99.57%	0.79
120	20.45	9.44	46.76%	99.06%	0.79
140	20.29	9.68	47.10%	97.80%	0.79
160	20.31	9.68	46.62%	95.13%	0.80

[0089]

[0090] 실시예 4: 25 psig에서 15% CrCl<sub>3</sub>이 로딩된 산 세척된 활성탄을 사용한 1243zf의 염소화

[0091] 12 내지 20 메시 15% CrCl<sub>3</sub>/C 촉매 5 ml를 1/2 인치 모델 반응기에 로딩하였다. 촉매를 200°C에서 100 sccm N<sub>2</sub> 하에서 1시간 동안 건조하고, 이어서 1243zf 및 Cl<sub>2</sub>를 25 psig에서 반응기의 상부로부터 공급하였다. 반응기로부터의 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 결과를 하기 표 4에 나타낸다. 촉매는 높은 활성 및 선택성을 보여주었다.

[0092] <표 4>

반응기 온도	1243zf 유량	Cl <sub>2</sub> 유량	1243zf 전환율	243db 선택성	배압
°C	sccm	sccm	몰%	몰%	psig
80	39.64	8.32	18.09%	99.51%	25.01
90	39.76	8.13	18.40%	99.53%	25.20
100	39.61	7.82	17.93%	99.38%	25.10
110	39.94	8.21	18.10%	99.15%	24.81
80	31.68	15.75	40.66%	99.56%	24.80
90	31.67	15.98	43.09%	99.50%	24.80
100	32.47	15.77	45.80%	99.38%	25.29
110	31.55	15.32	44.74%	99.16%	24.80

[0093]

[0094] **실시예 5: 40 psig에서 15% CrCl<sub>3</sub>이 로딩된 산 세척된 활성탄을 사용한 1243zf의 염소화**

[0095] 12 내지 20 메시 15% CrCl<sub>3</sub>/C 촉매 2 ml를 1/2 인치 모델 반응기에 로딩하였다. 촉매를 200°C에서 100 sccm N<sub>2</sub> 하에서 1시간 동안 건조하고, 이어서 1243zf 및 Cl<sub>2</sub>를 40 psig에서 반응기의 상부로부터 공급하였다. 반응기로부터의 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 결과를 하기 표 5에 나타낸다. 촉매는 높은 활성 및 선택성을 보여준다.

[0096] <표 5>

반응기 온도	1243zf 유량	Cl <sub>2</sub> 유량	1243zf 전환율	243db 선택성	배압
°C	sccm	sccm	몰%	몰%	psig
80	40.00	8.30	17.36%	97.35%	39.80
90	40.00	8.30	18.55%	98.15%	40.20
100	40.00	8.30	17.73%	98.43%	39.80
110	39.99	7.90	18.17%	98.35%	39.90
120	40.31	7.86	18.66%	98.18%	40.00
130	40.09	8.30	18.66%	97.61%	40.00
140	40.01	7.93	18.40%	96.77%	40.00
150	40.16	8.07	18.67%	95.52%	39.90
160	40.29	7.87	18.67%	93.51%	40.10
100	31.90	15.34	45.90%	96.69%	40.10
110	31.90	15.69	47.09%	96.97%	39.90
120	31.59	15.47	46.83%	96.79%	40.00
130	31.66	15.62	47.20%	96.27%	40.00
140	32.38	15.72	47.25%	95.11%	40.00
150	31.61	15.78	47.21%	93.49%	40.00

[0097]

[0098] 실시예 6: 대기압에서 5% FeCl<sub>3</sub>이 로딩된 산 세척된 활성탄을 사용한 1243zf의 염소화

[0099] 12 내지 20 메시 5% FeCl<sub>3</sub>/C 촉매 2 ml를 1/2 인치 모델 반응기에 로딩하였다. 촉매를 200°C에서 100 sccm N<sub>2</sub> 하에서 1시간 동안 건조하고, 이어서 1243zf 및 Cl<sub>2</sub>를 대기압에서 반응기의 상부로부터 공급하였다. 반응기로부터의 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 결과를 하기 표 6에 나타낸다. 촉매는 높은 활성 및 선택성을 보여준다.

[0100] <표 6>

반응기 온도	1243zf 유량	Cl <sub>2</sub> 유량	1243zf 전환율	243db 선택성	배압
°C	sccm	sccm	몰%	몰%	psig
80	39.34	7.92	11.38%	98.31%	0.69
90	39.29	8.01	13.42%	97.85%	0.69
100	39.74	8.01	14.68%	97.57%	0.69
110	39.73	8.01	15.86%	97.43%	0.70
120	39.43	8.33	16.82%	97.38%	0.80
130	39.52	7.96	17.47%	96.89%	0.69
140	39.09	8.04	17.84%	95.60%	0.80
150	39.68	8.04	17.99%	93.84%	0.79
160	39.72	8.02	0.81%	0.00%	0.69
80	31.98	15.93	24.00%	98.32%	0.69
90	31.90	15.71	26.73%	97.80%	0.69
100	31.57	15.53	29.56%	97.32%	0.69
110	31.99	15.62	32.33%	97.04%	0.69
120	31.78	15.60	35.28%	96.99%	0.69
130	31.74	15.38	37.73%	96.59%	0.79
140	31.63	15.32	39.69%	94.23%	0.79
150	31.91	15.53	41.32%	90.71%	0.79

[0101]

[0102] 실시예 7: 25 psig에서 5% FeCl<sub>3</sub>이 로딩된 산 세척된 활성탄을 사용한 1243zf의 염소화

[0103] 12 내지 20 메시 5% FeCl<sub>3</sub>/C 촉매 2 ml를 1/2 인치 모델 반응기에 로딩하였다. 촉매를 200°C에서 100 sccm N<sub>2</sub> 하에서 1시간 동안 건조하고, 이어서 1243zf 및 Cl<sub>2</sub>를 25 psig에서 반응기의 상부로부터 공급하였다. 반응기로부터의 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 결과를 하기 표 7에 나타낸다. 촉매는 높은 활성 및 선택성을 보여준다.

[0104] <표 7>

반응기 온도	1243zf 유량	Cl <sub>2</sub> 유량	1243zf 전환율	243db 선택성	배압
°C	sccm	sccm	몰%	몰%	psig
80	39.02	7.67	17.52%	95.31%	25.00
90	39.51	7.94	17.94%	95.82%	25.01
100	39.29	7.94	18.05%	96.51%	25.00
110	35.64	7.91	19.89%	97.21%	25.01
80	31.57	15.63	41.66%	94.48%	25.00
90	32.21	15.64	42.78%	94.32%	25.00
100	32.23	15.28	44.04%	94.54%	24.99

[0105]

[0106] 실시예 8: 대기압에서 12.6% FeCl<sub>3</sub>이 로딩된 산 세척된 활성탄을 사용한 1243zf의 염소화

[0107] 12 내지 20 메시 12.6% FeCl<sub>3</sub>/C 촉매 2 ml를 1/2 인치 모델 반응기에 로딩하였다. 촉매를 200°C에서 100 sccm N<sub>2</sub> 하에서 1시간 동안 건조하고, 이어서 1243zf 및 Cl<sub>2</sub>를 대기압에서 반응기의 상부로부터 공급하였다. 반응기로부터의 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 결과를 하기 표 8에 나타낸다. 촉매는 높은 활성 및 선택성을 보여준다.

[0108] <표 8>

반응기 온도	1243zf 유량	Cl <sub>2</sub> 유량	1243zf 전환율	243db 선택성	배압
°C	sccm	sccm	몰%	몰%	psig
80	39.70	7.61	17.34%	95.41%	0.69
90	39.44	7.99	17.83%	95.07%	0.69
100	39.84	7.78	18.12%	94.67%	0.69
110	39.43	7.98	18.33%	94.47%	0.69
120	39.84	7.89	18.51%	94.40%	0.69
130	39.53	8.28	18.45%	94.81%	0.69
140	39.70	8.22	18.50%	95.06%	0.69
80	31.98	15.56	39.45%	93.70%	0.69
90	31.89	15.32	41.33%	92.14%	0.69
100	31.90	15.78	43.16%	90.27%	0.69
110	32.02	15.52	43.96%	89.46%	0.69
120	31.69	15.38	44.65%	89.37%	0.69
130	32.11	15.72	43.55%	92.03%	0.69
140	31.61	15.72	43.70%	92.19%	0.69

[0109]

[0110] 실시예 9: 대기압에서 30% FeCl<sub>3</sub>이 로딩된 산 세척된 활성탄을 사용한 1243zf의 염소화

[0111] 12 내지 20 메시 30% FeCl<sub>3</sub>/C 촉매 5 ml를 1/2 인치 모델 반응기에 로딩하였다. 촉매를 200°C에서 100 sccm N<sub>2</sub> 하에서 1시간 동안 건조하고, 이어서 1243zf 및 Cl<sub>2</sub>를 대기압에서 반응기의 상부로부터 공급하였다. 반응기로부터의 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 결과를 하기 표 9에 나타낸다. 촉매는 높은 활성 및 선택성을 보여준다.

[0112] <표 9>

반응기 온도	1243zf 유량	Cl <sub>2</sub> 유량	1243zf 전환율	243db 선택성	배압
°C	sccm	sccm	몰%	몰%	psig
100	24.91	5.31	11.73%	99.45%	0.90
120	25.12	5.05	15.49%	99.11%	0.80
140	24.89	5.29	18.84%	97.89%	0.79
160	24.89	5.23	19.50%	96.55%	0.81
100	20.35	9.79	19.18%	99.68%	0.79
120	20.32	9.65	27.88%	99.22%	0.79
140	20.11	9.77	37.23%	97.82%	0.79
160	20.40	9.92	45.73%	94.07%	0.79
100	15.68	13.62	26.68%	99.59%	0.79
120	16.40	13.48	37.83%	99.21%	0.80
140	16.33	13.50	50.30%	97.82%	0.80
160	16.10	13.75	67.11%	90.52%	0.80
100	31.56	15.34	16.43%	99.45%	0.80
120	31.86	15.60	22.96%	99.17%	0.80
140	31.40	15.29	30.99%	97.97%	0.80

[0113]

[0114] **비교 실시예 1: 대기압에서 산 세척된 활성탄을 사용한 1243zf의 염소화**

[0115] 12 내지 20 메시 탄소 촉매 5 ml를 1/2 인치 모델 반응기에 로딩하였다. 촉매를 200°C에서 100 sccm N<sub>2</sub> 하에서 1시간 동안 건조하고, 이어서 1243zf 및 Cl<sub>2</sub>를 대기압에서 반응기의 상부로부터 공급하였다. 반응기로부터의 스트림을 GC 및 GC-MS에 의해 분석하였다. 결과를 하기 표 10에 나타낸다. 촉매는 높은 활성을 보여주지만, 낮은 선택성을 보여준다.

[0116] <표 10>

반응기 온도	1243zf 유량	Cl <sub>2</sub> 유량	1243zf 전환율	243db 선택성	배압
°C	sccm	sccm	몰%	몰%	psig
60	25.23	4.80	13.60%	100.00%	0.79
80	24.52	5.25	18.56%	100.00%	0.79
100	24.64	5.25	19.05%	98.84%	0.79
120	24.74	5.18	18.98%	93.33%	0.79
140	24.88	5.26	18.24%	79.69%	0.79
160	24.61	5.07	17.14%	55.95%	0.80

[0117]

[0118]

도 1은 촉매로서 활성탄을 이용한 증기상 반응 (비교 실시예 1), 촉매로서 15% CrCl<sub>3</sub>/C를 이용한 증기상 반응 (실시예 1), 촉매로서 5% FeCl<sub>2</sub>/C를 이용한 증기상 반응 (실시예 3), 및 촉매로서 5% CrCl<sub>3</sub>/C를 사용한 증기상 반응 (실시예 6)에서 3,3,3-트리플루오로프로펜의 염소화에 대해서, 대기압에서 60°C 내지 180°C의 온도 범위에 걸친 243db 선택성을 비교한다. 명백하게 나타내어진 바와 같이, 활성탄이 촉매인 경우, 243db의 선택성은 약 100°C에서 낮아지기 시작하고, 약 120°C에서 상당히 낮아지는 반면, 활성탄 상에 지지된 금속 할라이드는 160°C 이상만큼 높은 온도에서 높은 선택성을 유지한다.

[0119]

**실시예 10: 액체상 반응기 내에서 촉매로서 FeCl<sub>3</sub>을 사용한 1243zf의 염소화**

[0120]

200 ml 하스텔로이 진탕기 튜브에 FeCl<sub>3</sub> 3 g을 충전하였다. 반응기를 진공화하고, N<sub>2</sub>로 2회 퍼징하고, 이어서 -40°C로 급냉하였다. -40°C에서, 반응기를 다시 진공화하고, 1243zf 80 g (0.84 mol) 및 Cl<sub>2</sub> 56 g (0.76 mol)을 반응기에 첨가하였다. 아지테이션하면서, 반응기를 40°C로 가열하고, 40°C에서 1.5시간 동안 아지테이션 하였다. 반응이 진행됨에 따라서, 압력이 연속적으로 낮아졌다. 반응의 완결에 의해서, 반응기 압력이 112 psig에서 7 psig로 낮아졌다. 반응기를 다시 실온으로 냉각한 후, 액체 내용물을 50 ml 15% NaSO<sub>3</sub> 수용액을 함유하는 유리 자로 옮겼다. 이어서, 유기층을 수층으로부터 분리하고, 생성물 122.82 g을 회수하였다. 생성물을 GC-MS를 사용하여 분석하였다. 하기 표 11에 기록된 데이터는 GC-MS로부터의 면적%를 나타낸다. 생성물의 액체상의 분석은 243db에 대한 선택성이 약 99.8%임을 보여주었다.

[0121]

<표 11>

화합물	GC-MS 면적 %
1234yf	0.014
1243zf	7.156
SO <sub>2</sub>	0.028
243db	92.653
기타	0.149

[0122]

[0123]

**실시예 11: 50°C에서 오토클레이브 반응기 내에서 액체상에서 촉매로서 FeCl<sub>3</sub>을 사용한 1243zf의 염소화**

[0124] 1 L 하스텔로이 오토클레이브에 무수 FeCl<sub>3</sub> 12.4 g을 충전하였다. 반응기를 진공화하고, N<sub>2</sub>로 2회 퍼징하고, 이어서 -40℃로 급냉하였다. -40℃에서, 반응기를 다시 진공화하고, 1243zf 337 g (3.51 mol)을 첨가하였다. 이어서, 아지테이션하면서, 1243zf를 50℃로 가열하였다. 그 후, Cl<sub>2</sub> 242 g (3.41 mol)을 50℃에서 50분 동안 반응기에 공급하였다. 모든 Cl<sub>2</sub>를 첨가한 후, 반응을 50℃에서 추가로 1시간 동안 아지테이션하였다. 반응이 진행됨에 따라서, 압력이 연속적으로 낮아졌다. 반응의 완결에 의해서, 반응기 압력이 150 psig에서 11 psig로 낮아졌다. 이러한 반응의 압력 프로파일을 도 2 (아래 플롯)에 플로팅한다. FeCl<sub>3</sub> 촉매를 사용한 반응은, 더 빠른 압력 강하를 기준으로, 촉매가 없는 비교 실시예 2 및 비교 실시예 3에서의 반응보다 명백하게 훨씬 더 빠르다. 반응기를 다시 실온으로 냉각한 후, 액체 내용물을 유리 자로 옮겼다. 생성물 568 g을 회수하고, GC-MS를 사용하여 분석하였다. 하기 표 12에 기록된 데이터는 GC-MS로부터의 면적%를 나타낸다. 생성물의 액체상의 분석은 243db에 대한 선택성이 약 99.8%임을 보여주었다. FeCl<sub>3</sub> 촉매를 사용한 243db 선택성은 또한 촉매가 없는 비교 실시예 2 및 비교 실시예 3에서의 선택성보다 더 높다.

[0125] <표 12>

	GC-MS 면적%
1243zf	3.843
243db	95.948
기타	0.209

[0126]

[0127] **비교 실시예 2: 80℃에서 오토클레이브 반응기 내에서 액체상에서 촉매를 사용하지 않은 1243zf의 염소화**

[0128] 1 L 하스텔로이 오토클레이브에 무수 FeCl<sub>3</sub> 12.4 g을 충전하였다. 반응기를 진공화하고, N<sub>2</sub>로 2회 퍼징하고, 이어서 -40℃로 급냉하였다. -40℃에서, 반응기를 다시 진공화하고, 1243zf 338 g (3.52 mol)을 첨가하였다. 이어서, 아지테이션하면서, 1243zf를 80℃로 가열하였다. 그 후, Cl<sub>2</sub> 242 g (3.41 mol)을 80℃에서 119분 동안 반응기에 공급하였다. 모든 Cl<sub>2</sub>를 첨가한 후, 반응을 80℃에서 추가로 3.5시간 동안 아지테이션하였다. 반응이 진행됨에 따라서, 압력이 연속적으로 낮아졌다. 반응의 완결에 의해서, 반응기 압력이 320 psig에서 40 psig로 낮아졌다. 이러한 반응의 압력에 대한 프로파일을 도 2에 플로팅한다. 80℃에서 촉매를 사용하지 않은 반응 (비교 실시예 2, 중간 플롯)은 더 느린 압력 강하를 기준으로, 실시예 11에서 50℃에서 FeCl<sub>3</sub>을 사용한 것 (아래 플롯)보다 명백하게 훨씬 더 느리다. 반응기를 다시 실온으로 냉각한 후, 액체 내용물을 100 ml 10% NaSO<sub>3</sub>을 함유하는 유리 자로 옮겼다. 생성물 568 g을 회수하고, GC-MS를 사용하여 분석하였다. 하기 표 13에 기록된 데이터는 GC-MS로부터의 면적%를 나타낸다. 생성물의 액체상의 분석은 243db에 대한 선택성이 약 94.2%임을 보여주었다. 촉매를 사용하지 않은 243db 선택성은 FeCl<sub>3</sub> 촉매를 사용한 실시예 11에서의 선택성보다 더 낮다.

[0129] <표 13>

	GC-MS 면적%
1243zf	3.057
243db	91.297
233ab	0.618
233db	2.273
기타	2.305

[0130]

[0131] **비교 실시예 3: 100℃에서 오토클레이브 반응기 내에서 액체상에서 촉매를 사용하지 않은 1243zf의 염소화**

[0132] 1 L 하스텔로이 오토클레이브에 무수 FeCl<sub>3</sub> 12.4 g을 충전하였다. 반응기를 진공화하고, N<sub>2</sub>로 2회 퍼징하고, 이어서 -40℃로 급냉하였다. -40℃에서, 반응기를 다시 진공화하고, 1243zf 339 g (3.53 mol)을 첨가하였다. 이

어서, 아지테이션하면서, 1243zf를 100℃로 가열하였다. 그 후, Cl<sub>2</sub> 212 g (2.98 mol)을 100℃에서 84분 동안 반응기에 공급하였다. 모든 Cl<sub>2</sub>를 첨가한 후, 반응을 100℃에서 추가로 2시간 동안 아지테이션하였다. 반응이 진행됨에 따라서, 압력이 연속적으로 낮아졌다. 반응의 완결에 의해서, 반응기 압력이 450 psig에서 265 psig로 낮아졌다. 이러한 반응의 압력 프로파일을 도 2에 플로팅한다 (위 플롯). 100℃에서 촉매를 사용하지 않은 반응은 압력 강하를 기준으로, 비교 실시예 2에서 촉매를 사용하지 않은 80℃에서의 반응보다 더 빠르지만, 실시예 11에서 50℃에서 FeCl<sub>3</sub>을 사용한 반응에 유사하다. 반응기를 다시 실온으로 냉각한 후, 액체 내용물을 100 ml 10% NaSO<sub>3</sub>을 함유하는 유리 자로 옮겼다. 생성물 439 g을 회수하고, GC-MS를 사용하여 분석하였다. 반응기 내에서 흑색 타르가 또한 발견되었다. 본원 하기 표 14에 기록된 데이터는 GC-MS로부터의 면적%를 나타낸다. 생성물의 액체상의 분석은 243db에 대한 선택성이 약 91.8%임을 보여주었다. 촉매를 사용하지 않은 243db 선택성은 FeCl<sub>3</sub> 촉매를 사용한 실시예 11에서의 선택성보다 더 낮다.

[0133] <표 14>

	GC-MS 면적%
1243zf	10.717
243db	81.93
233ab	0.476
233db	1.534
기타	5.343

[0134]

**비교 실시예 4: 60℃에서 오토클레이브 반응기 내에서 액체상에서 촉매로서 활성탄을 사용한 1243zf의 염소화**

[0135]

400 ml 하스텔로이 진탕기 튜브에 활성탄 3 g, 1243zf 80 g (0.84 mol) 및 Cl<sub>2</sub> (54 g 0.76 mol)를 액체상으로 충전하였다. 혼합물을 40℃에서 20분 동안 아지테이션하였다. 반응기의 압력이 약 160 psig에서 머물렀고; 따라서 어떤 반응의 징후도 일어나지 않았다. 이어서 반응기를 60℃로 가열하고, 60℃에서 90분 동안 유지시켰다. 반응의 압력은 236 psig에서 단지 200 psig로 낮아졌고, 이는 매우 느린 반응임을 나타낸다. 이 결과는 활성탄이 액체상에서 1243zf의 염소화를 촉매작용하지 않는다는 것을 보여준다.

[0136]

[0137]

일반적인 설명 또는 실시예에서 상기에 기술된 모든 활성이 요구되는 것은 아니며, 특정 활성의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 기술된 것 이외에 하나 이상의 추가 활성이 수행될 수 있다는 것을 주목해야 한다. 또한 추가로, 활성이 열거된 순서는 반드시 그것이 수행되는 순서인 것은 아니다.

[0138]

명세서에서 반대로 지시되지 않는 한, %는 중량 기준이다.

[0139]

상기 명세서에서, 개념은 구체적인 실시양태를 참조하여 기술되어 있다. 그러나, 관련 기술 분야의 통상의 기술자는 하기 청구범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 개질 및 변경이 이루어질 수 있음을 인지한다. 따라서, 본 명세서는 제한의 의미가 아니라 설명인 것으로서 간주되어야 하고, 모든 이러한 개질은 본 발명의 범주 내에 포함되고자 한다.

[0140]

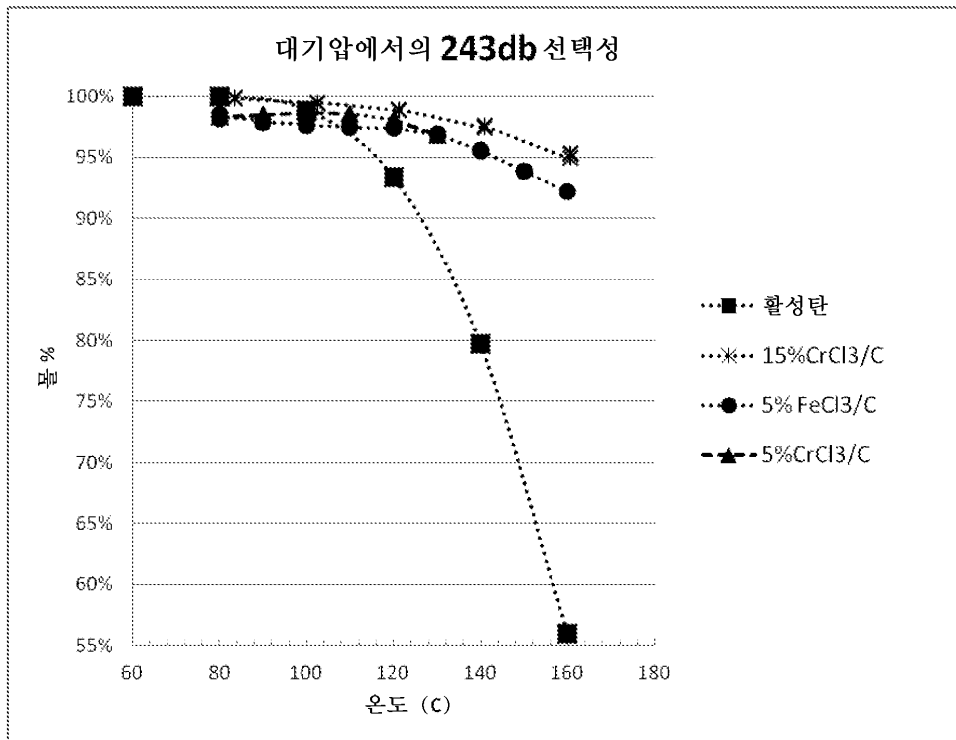
이득, 다른 이점 및 문제에 대한 해결책이 구체적인 실시양태에 관해 전술되어 있다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책 및 임의의 이득, 이점 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안 된다.

[0141]

특정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시양태와 관련하여 본원에서 기술되고, 단일 실시양태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 인지해야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시양태와 관련하여 기술된 각종 특징부는 별개로 또는 임의의 하위조합으로 또한 제공될 수 있다.

도면

도면1



도면2

