



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0066844
(43) 공개일자 2008년07월16일

(51) Int. Cl.

C07C 17/25 (2006.01) C07C 17/383 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7013217

(22) 출원일자 2008년05월30일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년05월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/013361

국제출원일자 2006년04월11일

(87) 국제공개번호 WO 2007/053178

국제공개일자 2007년05월10일

(30) 우선권주장

11/264,183 2005년11월01일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 벌명자

밀러, 랄프, 뉴튼

미국 19711 텔라웨이주 뉴와크 힐스트립 로드 39

나파, 마리오, 조세프

미국 19711 텔라웨이주 뉴와크 오크리지 코트 3

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 히드로플루오로올레핀의 제조 및 정제 방법

(57) 요 약

본원에서는, 플루오르화수소제거에 의한 히드로플루오로올레핀의 제조 방법이 개시된다. 본원에서는 또한, 히드로플루오로카본으로부터, 또한 플루오르화수소로부터 히드로플루오로올레핀을 분리하는 방법이 개시된다.

(72) 발명자

라오, 벨리유르, 노트, 말리카르주나

미국 19809 멜라웨어주 월밍تون 조지타운 애버뉴 1

시에버트, 알렌, 카프론

미국 21921 메릴랜드주 엘크تون 레트 레인 215

특허청구의 범위

청구항 1

인접한 탄소 상에 1개 이상의 수소 및 1개 이상의 플루오르를 함유하는 히드로플루오로카본을 플루오르화수소제거시킴으로써 히드로플루오로올레핀, 미반응된 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 포함하는 생성물 혼합물을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 상기 히드로플루오로올레핀 및 상기 히드로플루오로카본 중 하나 이상은 상기 생성물 혼합물 중에서 플루오르화수소와의 공비혼합 조성물로서 존재하는, 상기 히드로플루오로올레핀의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 생성물 혼합물을 중류시켜 상기 히드로플루오로올레핀 및 플루오르화수소를 함유하는 공비혼합 조성물을 포함하는 중류액 조성물을 생성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 플루오르화수소를 본질적으로 함유하지 않는 상기 히드로플루오로카본을 포함하는 컬럼 저부 조성물을 생성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

(a) 히드로플루오로올레핀, 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 포함하는 혼합물을 형성하는 것; 및

(b) 상기 혼합물에 중류 단계를 적용하여, 상기 히드로플루오로카본을 본질적으로 함유하지 않는 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소의 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 컬럼 중류액 조성물을 형성하는 것

을 포함하는, 히드로플루오로카본으로부터, 상기 히드로플루오로카본보다 1개 적은 플루오르 원자 및 1개 적은 수소 원자를 함유하는 히드로플루오로올레핀을 분리하는 방법.

청구항 5

a.) 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소의 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 혼합물에, (i) 플루오르화수소 또는 (ii) 히드로플루오로올레핀 중 한쪽이 풍부한 조성물이 제1 중류액 조성물로서 제거되고, 제1 저부 조성물에서는 상기 성분 (i) 또는 (ii) 중 다른 한쪽이 풍부하게 하는, 제1 중류 단계를 적용하는 것; 및

b.) 상기 제1 중류액 조성물에, (a)에서 제1 저부 조성물로서 풍부한 성분이 제2 중류액 조성물로서 제거되고, 제2 중류 단계의 제2 저부 조성물에서는 제1 중류액 조성물에서 풍부하였던 동일 성분이 풍부하게 하는, 상이한 압력에서 수행되는 제2 중류 단계를 적용하는 것

을 포함하는, 상기 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소의 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 혼합물로부터 히드로플루오로올레핀을 분리하는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 제1 저부 조성물이 플루오르화수소를 본질적으로 함유하지 않는 히드로플루오로올레핀을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 제2 저부 조성물이 히드로플루오로올레핀을 본질적으로 함유하지 않는 플루오르화수소를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 히드로플루오로카본 및 히드로플루오로올레핀이

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$;
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 및 $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$;
 $\text{CHF}_2\text{CHFCHF}_2$ 및 $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$;
 $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 및 $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHF}$;
 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 및 $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$;
 $\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$ 및 $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$;
 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$;
 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 및 $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$;
 $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CHF}_2$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHF}_2$;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$;
 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$;
 $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 및 $\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$;
 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$;
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_3$;
 $\text{CHF}_2\text{CHFCHFCF}_3$ 및 $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$, 또는 이들의 혼합물;
 $\text{CHF}_2\text{CHFCF}_2\text{CHF}_2$ 및 $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$;

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_3$;
 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 및 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, 또는 이들의 혼합물;
 $\text{CH}_2\text{FCHFCFCHCF}_3$ 및 $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$, 또는 이들의 혼합물;
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHFCF}_2\text{F}$ 및 $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$, 또는 이들의 혼합물;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$;
 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$ 및 $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$;
 $\text{CHF}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$;
 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 및 $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCHF}_2$;
 $\text{CHF}_2\text{CHFCFCHF}_2$ 및 $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCHF}_2$;
 $\text{CHF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 및 $\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$;
 $\text{CH}_2\text{FCF}(\text{CF}_3)_2$ 및 $\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 및 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCFCHFCF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CH}_2\text{FCHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CHFCFCHFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, 또는 이들의 혼합물;
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CHFCFCHFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 및 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, 또는 이들의 혼합물;
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CHFCFCHFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 및 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
시클로- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 및 시클로- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH-}$;
시클로- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCF-}$ 및 시클로- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH-}$;
시클로- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 및 시클로- $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CF-}$;
시클로- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCF-}$ 및 시클로- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH-}$;

시클로- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCHF}$ - 및 시클로- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF=CH}$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF=CHCH}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH=CFCH}_3$;
 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CHFCF}_3$ 및 $\text{CH}_2\text{FCH=CHCF}_3$;
 $\text{CH}_2\text{FCHFCF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CH}_2\text{FCH=CHCF}_3$;
 $\text{CH}_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 및 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$;
 $\text{CH}_2\text{FCH}(\text{CF}_3)_2$ 및 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$;
 $\text{CHF}_2\text{CF}(\text{CHF}_2)_2$ 및 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$;
 $\text{CHF}_2\text{CH}(\text{CHF}_2)_2$ 및 $\text{CHF=CH}(\text{CHF}_2)_2$;
 $\text{CH}_3\text{CF}(\text{CHF}_2)_2$ 및 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$;
 $\text{CH}_2\text{FCH}(\text{CH}_2\text{F})\text{CF}_3$ 및 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{CF}_3$;
 $\text{CH}_2\text{FCH}(\text{CHF}_2)_2$ 및 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$;
 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCH}_3$ 및 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF=CFCH}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF=CHCH}_3$;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CF}_3$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{C=CHCF}_3$;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCHFCF}_3$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{C=CHCF}_3$;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCHFCF}_2$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{C=CFCHF}_2$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH=CHCF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{CH=CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHFCH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH=CHCH}_3$;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF=CHCH}_3$;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{C=CHCH}_2\text{CH}_3$;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCHFCF}_2\text{CF}_3$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{C=CHCF}_2\text{CF}_3$;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCHFCF}_2\text{CF}_3$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{C=CFCHFCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF=CHCF}_3$,
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH=CFCF}_3$, 또는 이들의 혼합물;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCH=CFCF}_3$;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}(\text{CH}_3)_2$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{C=C(CH}_3)_2$;
 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $(\text{CH}_3)_2\text{C=CFCF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 및 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH=CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 및 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH=CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 및 $\text{CF}_3\text{CH=CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 및 $\text{CF}_3\text{CH=CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF=CHCH}_2\text{CH}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF=CHCH}_2\text{CH}_3$; 및
 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $(\text{CH}_3)_2\text{C=CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 히드로플루오로올레핀이

$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHF}$, $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$,
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$, $\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHF}_2$,
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$,
 $\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$,
 $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCHF}_2$, $\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$,
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$,
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$,
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, 시클로- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_-$, 시클로- $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CF}_-$,
 시클로- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}=\text{CH}_-$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CHF}=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$,
 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCH}_3$,
 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCH}=\text{CFCF}_3$,
 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, 및
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 10

제4항에 있어서, 상기 히드로플루오로올레핀이 $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 11

제4항에 있어서, 상기 히드로플루오로올레핀이 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 12

제4항에 있어서, 상기 히드로플루오로올레핀이 $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 13

제4항에 있어서, 상기 히드로플루오로올레핀이 $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 14

제4항에 있어서, 상기 히드로플루오로올레핀이 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 15

제4항에 있어서, 상기 히드로플루오로올레핀이 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 16

제4항에 있어서, 상기 히드로플루오로카본이 시클로-CF₂CF₂CF₂CF₂CHFCHF-이고, 상기 히드로플루오로올레핀이 시클로-CF₂CF₂CF₂CF₂CF=CH-인 방법.

청구항 17

제4항에 있어서, 상기 히드로플루오로올레핀이 (CF₃)₂C=CFCHFCF₃, (CF₃)₂CFCF=CHCF₃, (CF₃)₂CFCH=CFCF₃, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 18

CF₂=C(CHF₂)₂, CHF=C(CHF₂)₂, CH₂=C(CH₂F)CF₃, CH₂=CFCF₂CF₂CF₃,
CHF₂CF₂CF=CFCH₃, CF₃CF₂CF=CHCH₃, (CF₃)₂C=CFCHF₂,
(CF₃)₂CFCF=CHCH₃, (CF₃)₂C=C(CH₃)₂, (CH₃)₂C=CFCF₂CF₃,
C₂F₅CH=CHCF₂C₂F₅, CF₃CH=CHCF₂CF₂C₂F₅,
CF₃CF₂CF₂CF₂CF=CHCH₃, CF₃CF₂CF₂CF=CHCH₂CH₃,
(CH₃)₂C=CFCF₂CF₂CF₃, 및 CF₃CH=CFCH₂CF₃

으로 구성된 군으로부터 선택된 히드로플루오로올레핀.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명의 개시는, 히드로플루오로올레핀 화합물의 제조 및 정제 분야에 관한 것이다. 본 발명의 개시는 또한, 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소로부터 히드로플루오로올레핀을 분리하기 위해 공비혼합 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 염소 함유 화합물, 예컨대 클로로플루오로카본 (CFC)은 지구의 오존층에 대해 해로운 것으로 간주된다. CFC를 대체하기 위해 사용되는 많은 히드로플루오로카본 (HFC)은 지구 온난화에 기여하는 것으로 나타났다. 따라서, 환경을 손상시키지 않을 뿐만 아니라 냉매, 용매, 세정제, 발포제, 에어로졸 추진제, 열 전달 매체, 유전체, 소화제(fire extinguishing agent), 멸균제 및 전력 사이클 작동 유체로서 기능하기 위해 필수적인 특성을 갖는 새로운 화합물을 찾을 필요성이 존재한다. 플루오르화 올레핀, 특히 분자내에 1개 이상의 수소를 함유하는 것들 (본원에서, 히드로플루오로올레핀으로서 언급됨)이 이를 일부 용도, 예컨대 냉동에, 또한 플루오로중합체의 제조 방법에 사용하기 위해 고려되고 있다.

<3> 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜은 플루오로엘라스토머를 형성하는 중합에서 유용한 경화-자리 단량체이다. 미국 특허 제6,703,533호, 동 제6,548,720호, 동 제6,476,281호, 동 제6,369,284호, 동 제6,093,859호 및 동 제6,031,141호 뿐만 아니라 일본 특허출원 공개 JP 09095459호 및 JP 09067281, 및 WIPO 공개 WO 2004018093에는, 1,1,1,3,3-헥사플루오로프로판을 촉매의 존재 하에 500°C 미만의 온도에서 가열하여 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜을 형성하는 방법이 개시되어 있다. 이를 저온 촉매 방법은, 플루오로카본이 고온, 예를 들어 500°C 초과에서 단편을 형성하는 것으로 공지되어 있기 때문에 선택된다. 이는 문헌 [Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Milos Hudlicky, 2nd Revised Edition, Ellis Horwood PTR Prentice Hall [1992] p.515]에, "폴리플루오로파라핀 및 특히 플루오로카본 및 다른 퍼플루오로 유도체는 현저한 열 안정성을 나타낸다. 이들은 통상적으로 300°C 미만의 온도에서 분해되지 않는다. 그러나, 500 내지 800°C의 온도에서 수행되는 의도적인 분해로 인해 이들 분자에서의 모든 가능한 분할이 일어나고, 분리되기 어려운 복잡한 혼합물이 생성된다."라고 기재된 것으로부터 명백해진다.

<4> 미국 특허출원 공개 제2002/0032356호에는, 금 라이닝된(gold-lined) 열분해 반응기내에서 퍼플루오르화 단량체 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

<5> 촉매 방법은, 촉매 제조, 새로운 촉매를 사용한 개시, 촉매 실활(deactivation), 중합체 부산물에 의한 촉매-페깅된 반응기의 막힘(plugging) 가능성, 촉매 처리 또는 재활성화, 및 공간/시간/수율 반응기 불이익을 부여하는

긴 반응시간을 비롯한 단점을 갖는다. 비-촉매 방법에 의해 고수율로 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판으로부터 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜을 제조할 수 있는 것이 바람직하다.

<6>

<발명의 요약>

<7>

일면은, 인접한 탄소 상에 1개 이상의 수소 및 1개 이상의 플루오르를 함유하는 히드로플루오로카본을 플루오르화수소제거시킴으로써 히드로플루오로올레핀, 미반응된 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 포함하는 생성물 혼합물을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 상기 히드로플루오로올레핀 및 상기 히드로플루오로카본 중 하나 이상은 상기 생성물 혼합물 중에서 플루오르화수소와의 공비혼합 조성물로서 존재하는, 상기 히드로플루오로올레핀의 제조 방법에 관한 것이다.

<8>

추가의 면은, a) 히드로플루오로올레핀, 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 포함하는 혼합물을 형성하는 것; 및 b) 상기 혼합물에 종류 단계를 적용하여, 상기 히드로플루오로카본을 본질적으로 함유하지 않는 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소의 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 컬럼 종류액 조성물을 형성하는 것을 포함하는, 히드로플루오로카본으로부터, 상기 히드로플루오로카본보다 1개 적은 플루오르 원자 및 1개 적은 수소 원자를 함유하는 히드로플루오로올레핀을 분리하는 방법에 관한 것이다.

<9>

추가의 면은, a) 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소의 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 혼합물에, (i) 플루오르화수소 또는 (ii) 히드로플루오로올레핀 중 한쪽이 풍부한 조성물이 제1 종류액 조성물로서 제거되고, 제1 저부 조성물에서는 상기 성분 (i) 또는 (ii) 중 다른 한쪽이 풍부하게 하는, 제1 종류 단계를 적용하는 것; 및 b) 상기 제1 종류액 조성물에, (a)에서 제1 저부 조성물로서 풍부한 성분이 제2 종류액 조성물로서 제거되고, 제2 종류 단계의 제2 저부 조성물에서는 제1 종류액 조성물에서 풍부하였던 동일 성분이 풍부하게 하는, 상이한 압력에서 수행되는 제2 종류 단계를 적용하는 것을 포함하는, 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소의 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 혼합물로부터 상기 히드로플루오로올레핀을 분리하는 방법에 관한 것이다.

<10>

추가의 면은, a) 히드로플루오로올레핀, 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소의 혼합물에 제1 종류 단계를 적용하여, 히드로플루오로올레핀 및 플루오르화수소를 함유하는 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 제1 종류액 조성물, 및 히드로플루오로카본을 포함하는 제1 저부 조성물을 형성하는 것; b) 상기 제1 종류액에, (i) 플루오르화수소 또는 (ii) 히드로플루오로올레핀 중 한쪽이 풍부한 조성물이 제2 종류액 조성물로서 제거되고, 제2 저부 조성물에서는 상기 성분 (i) 또는 (ii) 중 다른 한쪽이 풍부하게 하는, 제2 종류 단계를 적용하는 것; 및 c) 상기 제2 종류액 조성물에, (b)에서 제2 저부 조성물에서 풍부한 성분이 제3 종류액 조성물로서 제거되고, 제3 종류 단계의 제3 저부 조성물에서는 제2 종류액 조성물에서 풍부하였던 동일 성분이 풍부하게 하는, 제2 종류 단계와 상이한 압력에서 수행되는 제3 종류 단계를 적용하는 것을 포함하는, 상기 히드로플루오로올레핀, 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소의 혼합물로부터 히드로플루오로올레핀을 정제하는 방법에 관한 것이다.

<11>

추가의 면은, a) 인접한 탄소 상에 1개 이상의 수소 및 1개 이상의 플루오르를 함유하는 히드로플루오로카본을 플루오르화수소제거을 위한 반응 대역에 공급하여 히드로플루오로올레핀, 미반응된 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 포함하는 반응 생성물 조성물을 형성하는 것; b) 상기 반응 생성물 조성물에 제1 종류 단계를 적용하여 히드로플루오로올레핀 및 플루오르화수소를 함유하는 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 제1 종류액 조성물, 및 히드로플루오로카본을 포함하는 제1 저부 조성물을 형성하는 것; c) 상기 제1 종류액 조성물에, (i) 플루오르화수소 또는 (ii) 히드로플루오로올레핀 중 한쪽이 풍부한 조성물이 제2 종류액 조성물로서 제거되고, 제2 저부 조성물에서는 상기 성분 (i) 또는 (ii) 중 다른 한쪽이 풍부하게 하는, 제2 종류 단계를 적용하는 것; 및 d) 상기 제2 종류액 조성물에, (c)에서 제2 저부 조성물에서 풍부한 성분이 제3 종류액 조성물로서 제거되고, 제3 종류 단계의 제3 저부 조성물에서는 제2 종류액 조성물에서 풍부하였던 동일 성분이 풍부하게 하는, 제2 종류 단계와 상이한 압력에서 수행되는 제3 종류 단계를 적용하는 것을 포함하는, 히드로플루오로올레핀의 제조 방법에 관한 것이다.

<12> 추가의 면은,
 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CHF}=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCHF}_2$,
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$,
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$

<13> 으로 구성된 군으로부터 선택된 히드로플루오로올레핀에 관한 것이다.

<15> 또 다른 면은, 플루오르화수소제거 촉매의 부재 하에서의 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 의 제조 방법을 제공한다. 특히, 이러한 면은 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 을 열분해시켜 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 를 제조하는 것을 포함한다. 열분해는 약 700°C 초과의 온도에서 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 의 열적 분해를 달성한다.

<16> 이러한 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 의 선택적 제조는 여러 예상외의 결과를 구현한다. 첫째로, 열분해 공정의 열 도입은 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 반응물로부터 단편 C-1, 예를 들어 메탄, 및 C-2, 예를 들어 에탄 및 에틸렌 화합물을 생성하지 않는다는 것이 놀랍다. 둘째로, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 생성물이 열분해 조건 하에 안정하고, 재배열된 생성물 또는 보다 적은 수소 및/또는 플루오르 원자를 함유하는 생성물로 추가로 전환되지 않는다는 것이 놀랍다. 셋째로, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 를 형성하는 열분해가 높은 선택성으로 수행된다는 것이 놀랍다.

발명의 상세한 설명

<19> 일면은, 히드로플루오로올레핀의 제조 방법 및 정제 방법에 관한 것이다. 정제 방법은, 플루오르화수소로부터 히드로플루오로올레핀을 분리하는 방법 및 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소로부터 히드로플루오로올레핀을 분리하는 방법을 포함하며, 상기 방법에서는 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 이용한다.

<20> 추가의 면은, 인접한 탄소 상에 1개 이상의 수소 및 1개 이상의 플루오르를 함유하는 히드로플루오로카본을 플루오르화수소제거시킴으로써 히드로플루오로올레핀, 미반응된 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 포함하는 생성물 혼합물을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 상기 히드로플루오로올레핀 및 상기 히드로플루오로카본 중 하나 이상은 상기 생성물 혼합물 중에서 플루오르화수소와의 공비혼합 조성물로서 존재하는, 상기 히드로플루오로올레핀의 제조 방법을 제공한다.

<21> 히드로플루오로올레핀은 3 내지 8개의 탄소 원자, 플루오르 및 수소를 함유하는 비시클릭 화합물이다. 히드로플루오로올레핀은 또한 1개 이상의 이중 결합을 함유하여야 하고, 선형 또는 분지형일 수 있다. 비시클릭 히드로플루오로올레핀은 화학식 $\text{C}_x\text{H}_{a-1}\text{F}_{b-1}$ (식 중, x는 3 내지 8의 정수이고, a는 2 내지 $(x+1)$ 의 정수이며, b는 $(x+1)$ 내지 $(2x)$ 의 정수이고, 여기서 $a+b=2x+2$ 임)로 표시될 수 있다. 대표적 히드로플루오로올레핀으로는, 트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜, 펜타플루오로프로펜, 테트라플루오로부텐, 펜타플루오로부텐, 헥사플루오로부텐, 헬타플루오로부텐, 펜타플루오로펜텐, 헥사플루오로펜텐, 헬타플루오로펜텐, 옥타플루오로펜텐, 노나플루오로펜텐, 헥사플루오로헥센, 헬타플루오로헥센, 옥타플루오로헥센, 노나플루오로헥센, 데카플루오로헥센, 운데카플루오로헥센, 헬타플루오로헵텐, 옥타플루오로헵텐, 노나플루오로헵텐, 데카플루오로헵텐, 운데카플루오로헵텐, 도데카플루오로헵텐, 트리데카플루오로헵텐, 옥타플루오로옥텐, 노나플루오로옥텐, 데카플루오로옥텐, 운데카플루오로옥텐, 도데카플루오로옥텐, 트리데카플루오로옥텐, 테트라데카플루오로옥텐, 및 펜타데카플루오로옥텐이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다.

<22> 고리내에 4 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 총 4 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 시클릭 히드로플루오로올레핀 또한 포함된다. 시클릭 히드로플루오로올레핀은 또한 1개 이상의 이중 결합을 함유하여야 하고, 고리 상에 분지를 가질 수 있다. 시클릭 히드로플루오로올레핀은 화학식 $\text{C}_y\text{H}_{c-1}\text{F}_{d-1}$ (식 중, y는 4 내지 8의 정수이고, c는 2 내지 y의 정수이며, d는 y 내지 $(2y-2)$ 의 정수이고, 여기서 $c+d=2y$ 임)로 표시될 수 있다. 대표적 시클릭 히드로플루오로올레핀으로는, 디플루오로시클로프로펜, 트리플루오로시클로프로펜, 트리플루오로시클로부텐, 테트라플루오로시클로부텐, 펜타플루오로시클로부텐, 트리플루오로메틸시클로프로펜, 테트라플루오로메틸시클로프로펜, 펜타플루오로메틸시클로펜텐, 테트라플루오로시클로펜텐, 헥사플루오로시클로펜텐, 헬타플루오로시클로펜텐, 헬타플루오로시클로펜, 헬타플루오로시클로펜, 헬타플루오로디메틸시클로프로펜, 펜타플루오로디메틸시클로프로펜, 헥사플루

오로디메틸시클로프로펜, 헵타플루오로디메틸시클로프로펜, 테트라플루오로에틸시클로프로펜, 헥사플루오로에틸시클로프로펜, 헵타플루오로에틸시클로프로펜, 테트라플루오로메틸시클로부텐, 펜타플루오로메틸시클로부텐, 헥사플루오로메틸시클로부텐, 헵타플루오로메틸시클로부텐, 펜타플루오로시클로헥센, 헥사플루오로시클로헥센, 헵타플루오로시클로헥센, 옥타플루오로시클로헥센, 노나플루오로시클로헥센, 펜타플루오로메틸시클로펜텐, 헥사플루오로메틸시클로펜텐, 헵타플루오로메틸시클로펜텐, 옥타플루오로메틸시클로펜텐, 노나플루오로메틸시클로펜텐, 펜타플루오로디메틸시클로부텐, 헥사플루오로디메틸시클로부텐, 헵타플루오로디메틸시클로부텐, 헥사플루오로에틸시클로부텐, 헵타플루오로에틸시클로부텐, 옥타플루오로에틸시클로부텐, 노나플루오로디메틸시클로부텐, 펜타플루오로에틸시클로부텐, 헥사플루오로에틸시클로부텐, 헵타플루오로에틸시클로부텐, 옥타플루오로에틸시클로부텐, 노나플루오로에틸시클로부텐, 펜타플루오로트리메틸시클로프로펜, 헥사플루오로트리메틸시클로프로펜, 헵타플루오로트리메틸시클로프로펜, 옥타플루오로트리메틸시클로프로펜, 및 노나플루오로트리메틸시클로프로펜이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다.

<23> 히드로플루오로올레핀은 상이한 배열의 이성질체 또는 입체이성질체로서 존재할 수 있다. 모든 단일 배열의 이성질체, 단일 입체이성질체 또는 이들의 임의의 조합이 포함된다. 예를 들어, HFC-1234ze ($CF_3CH=CHF$)는 E-이성질체, Z-이성질체, 또는 임의의 비율의 이들 두 이성질체의 조합 또는 혼합물을 의미한다. 또 다른 예는, HFC-1336mzz ($CF_3CH=CHCF_3$)이며, 이는 E-이성질체, Z-이성질체, 또는 임의의 비율의 이들 두 이성질체의 조합 또는 혼합물을 나타낸다.

<24> 히드로플루오로카본은 3 내지 8개의 탄소 원자, 수소 및 플루오르를 함유하는 시클릭, 선형 또는 분지형 화합물이다. 1개 이상의 수소 원자 및 1개 이상의 플루오르 원자는 인접한 탄소 원자 상에 존재하여야 한다. 히드로플루오로카본은 화학식 $C_xH_aF_b$ (식 중, x는 3 내지 8의 정수이고, a는 2 내지 (x+1)의 정수이며, b는 (x+1) 내지 (2x)의 정수이고, 여기서 $a+b=2x+2$ 임)로 표시될 수 있다. 히드로플루오로카본은 히드로플루오로올레핀에 대한 전구체 화합물이다. 히드로플루오로카본은 증기상에서 플루오르화수소제거되어 플루오르화수소 부산물과 함께 본 발명의 히드로플루오로올레핀을 형성할 수 있다.

<25> 4 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 고리를 갖는, 총 4 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 시클릭 히드로플루오로카본 또한 포함된다. 1개 이상의 수소 원자 및 1개 이상의 플루오르 원자는 인접한 탄소 원자 상에 있어야 한다. 시클릭 히드로플루오로카본은 화학식 $C_yH_cF_d$ (식 중, y는 4 내지 8의 정수이고, c는 2 내지 y의 정수이며, d는 y 내지 (2y-2)의 정수이고, 여기서 $c+d=2y$ 임)로 표시될 수 있다. 시클릭 히드로플루오로카본은 시클릭 히드로플루오로올레핀에 대한 전구체 화합물이다. 시클릭 히드로플루오로카본은 증기상에서 플루오르화수소제거되어 플루오르화수소 부산물과 함께 본 발명의 시클릭 히드로플루오로올레핀을 형성할 수 있다.

<26> 하기 표 1의 목록은, 대표적 히드로플루오로올레핀 및 상응하는 전구체 히드로플루오로카본을 나타낸다. 하기 표 2의 목록은, 대표적 시클릭 히드로플루오로올레핀 및 상응하는 전구체 시클릭 히드로플루오로카본을 나타낸다. 특정 전구체 히드로플루오로카본에서 수소 및 플루오르 원자의 수 및 위치에 따라, 또한 1개 이상의 수소 원자 및 1개 이상의 플루오르 원자가 인접한 탄소 원자 상에 존재하여야 한다는 것을 조건으로 하여, 하나 초과의 히드로플루오로올레핀이 생성될 수 있다. 하기 표 1 및 2에서는, 전구체 히드로플루오로카본으로부터의 하나의 대표적 히드로플루오로올레핀을 나타내었고, 일부 경우에는 전구체 히드로플루오로카본으로부터 하나 초과의 히드로플루오로올레핀을 나타내었다.

표 1

히드로플루오로카본	히드로플루오로올레핀(들)
CF ₃ CF ₂ CH ₂ F	CF ₃ CF=CHF
CF ₃ CHFCHF ₂	CF ₃ CF=CHF
CF ₃ CH ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CF ₂
CHF ₂ CF ₂ CH ₂ F	CHF ₂ CF=CHF
CHF ₂ CHFCHF ₂	CHF ₂ CF=CHF
CF ₃ CF ₂ CH ₃	CF ₃ CF=CH ₂
CF ₃ CHFCH ₂ F	CF ₃ CF=CH ₂
CF ₃ CH ₂ CHF ₂	CF ₃ CH=CHF
CH ₂ FCF ₂ CH ₂ F	CH ₂ FCF=CHF
CH ₃ CF ₂ CHF ₂	CHF ₂ CF=CH ₂
CHF ₂ CHFCH ₂ F	CHF ₂ CF=CH ₂
CF ₃ CH ₂ CH ₂ F	CF ₃ CH=CH ₂
CF ₃ CHFCH ₃	CF ₃ CH=CH ₂
CHF ₂ CH ₂ CHF ₂	CHF ₂ CH=CHF
CH ₂ FCF ₂ CF ₂ CF ₃	CHF=CFCF ₂ CF ₃
CF ₃ CHFCF ₂ CHF ₂	CF ₃ CF=CFCHF ₂
CF ₃ CH ₂ CF ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CFCF ₃

<27>

CF ₃ CHFCHFCF ₃	CF ₃ CH=CFCF ₃
CH ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ =CFCF ₂ CF ₃
CH ₂ FCHFCF ₂ CF ₃	CH ₂ =CFCF ₂ CF ₃
CF ₃ CHFCF ₂ CH ₂ F	CF ₃ CF=CFCH ₂ F
CH ₂ FCF ₂ CF ₂ CHF ₂	CHF=CFCF ₂ CHF ₂
CHF ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₃	CHF ₂ CH=CFCF ₃
CHF ₂ CHFCF ₃	CHF ₂ CF=CHCF ₃ 및/또는 CHF ₂ CH=CFCF ₃
CHF ₂ CHFCF ₂ CHF ₂	CHF ₂ CF=CFCHF ₂
CHF ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₃	CHF ₂ CF=CHCF ₃
CF ₃ CH ₂ CHFCF ₃	CF ₃ CH=CHCF ₃
CF ₃ CHFCF ₂ CH ₃	CF ₃ CF=CFCH ₃
CF ₃ CF ₂ CHFC ₃	CF ₃ CF=CFCH ₃
CH ₃ CF ₂ CF ₂ CHF ₂	CH ₂ =CFCF ₂ CHF ₂
CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₂ F	CF ₃ CH=CFCH ₂ F
CF ₃ CF ₂ CH ₂ CH ₂ F	CF ₃ CF=CHCH ₂ F 및/또는 CF ₃ CF ₂ CH=CH ₂
CH ₂ FCHFCF ₃	CH ₂ FCF=CHCF ₃ 및/또는 CH ₂ FCH=CFCF ₃
CHF ₂ CF ₂ CHFCH ₂ F	CHF ₂ CF=CFCH ₂ F 및/또는 CHF ₂ CF ₂ CF=CH ₂
CF ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₃	CF ₃ CH ₂ CH=CF ₂
CHF ₂ CH ₂ CHFCF ₃	CHF ₂ CH=CHCF ₃
CHF ₂ CHFC ₂ CF ₃	CHF ₂ CH=CHCF ₃
CHF ₂ CH ₂ CF ₂ CHF ₂	CHF ₂ CH=CFCHF ₂
CHF ₂ CHFCFCHF ₂	CHF ₂ CH=CFCHF ₂
CF ₃ CF ₂ CH ₂ CH ₃	CF ₃ CF=CHCH ₃
CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	CF ₃ CH=CFCH ₃
CH ₃ CHFCF ₃	CH ₃ CF=CHCF ₃ 및/또는 CH ₃ CH=CFCF ₃
CH ₃ CHFCF ₂ CHF ₂	CH ₃ CF=CFCHF ₂
CH ₂ FCH ₂ CHFCF ₃	CH ₂ FCH=CHCF ₃
CH ₂ FCHFC ₂ CH ₃	CH ₂ FCH=CHCF ₃
CH ₂ FCH ₂ CF ₂ CHF ₂	CH ₂ FCH=CFCHF ₂
CH ₂ FCHFCF ₂ CHF ₂	CH ₂ FCF=CHCHF ₂ 및/또는 CH ₂ FCH=CFCHF ₂
CHF ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃	CHF=CHCH ₂ CF ₃
CHF ₂ CH(CF ₃) ₂	CHF=C(CF ₃) ₂
CH ₂ FCF(CF ₃) ₂	CHF=C(CF ₃) ₂
CH ₃ CF(CF ₃) ₂	CH ₂ =C(CF ₃) ₂
CH ₂ FCH(CF ₃) ₂	CH ₂ =C(CF ₃) ₂
CHF ₂ CF(CHF ₂) ₂	CF ₂ =C(CHF ₂) ₂
CH ₃ CH(CF ₃) ₂	CF ₂ =C(CF ₃)CH ₃

CF ₃ CH (CH ₂ F) ₂	CH ₂ =C(CF ₃)CH ₂ F
CHF ₂ CH(CHF ₂) ₂	CHF=C(CHF ₂) ₂
CH ₃ CF(CHF ₂) ₂	CH ₂ =C(CHF ₂) ₂
CH ₂ FCH(CH ₂ F)CF ₃	CH ₂ =C(CH ₂ F)CF ₃
CH ₂ FCH(CHF ₂) ₂	CH ₂ =C(CHF ₂) ₂
CF ₃ CHFCHFCF ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CFCF ₂ CF ₃ 및/또는 CF ₃ CF=CHCF ₂ CF ₃
CF ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₃	CF ₃ CF ₂ CH=CFCF ₃
CF ₃ CH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CFCF ₂ CF ₃
CF ₃ CH ₂ CHFCF ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CHCF ₂ CF ₃
CF ₃ CHFCH ₂ CF ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CHCF ₂ CF ₃
CH ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ =CFCF ₂ CF ₂ CF ₃
CH ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CHF ₂	CH ₂ =CFCF ₂ CF ₂ CHF ₂
CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CFCH ₂ CF ₃
CHF ₂ CF ₂ CF ₂ CHFCH ₃	CHF ₂ CF ₂ CF=CFCH ₃
CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₃	CF ₃ CF ₂ CF=CHCH ₃
(CF ₃) ₂ CFCH ₂ CF ₃	(CF ₃) ₂ C=CHCF ₃
(CF ₃) ₂ CHCHFCF ₃	(CF ₃) ₂ C=CHCF ₃
(CF ₃) ₂ CFCHFCF ₂	(CF ₃) ₂ C=CFCHF ₂
(CF ₃) ₂ CFCH ₂ CHF ₂	(CF ₃) ₂ C=CHCHF ₂
(CF ₃) ₂ CFCH ₂ CH ₃	(CF ₃) ₂ C=CHCH ₃
CF ₃ CF ₂ CHFCHFCF ₂ CF ₃	CF ₃ CF ₂ CH=CFCF ₂ CF ₃
CH ₂ FCHFCF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ =CFCF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃
CF ₃ CH ₂ CHFCF ₂ CF ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CFCF ₂ CF ₂ CF ₃
CF ₃ CHFCH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CFCF ₂ CF ₂ CF ₃
CF ₃ CF ₂ CH ₂ CHFCF ₂ CF ₃	CF ₃ CF ₂ CH=CFCF ₂ CF ₃
CF ₃ CH ₂ CF ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₃	CF ₃ CH=CFCF ₂ CH ₂ CF ₃
CF ₃ CF ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₃	CF ₃ CF=CHCH ₂ CF ₂ CF ₃
CH ₃ CH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃ CH=CFCF ₂ CF ₂ CF ₃
CH ₃ CHFCF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ =CHCF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃
CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH ₂ CHFCH ₃	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH=CHCH ₃
(CF ₃) ₂ CFCF ₂ CH ₂ CH ₃	(CF ₃) ₂ CFCF=CHCH ₃
(CF ₃) ₂ CFCH ₂ CH ₂ CH ₃	(CF ₃) ₂ C=CHCH ₂ CH ₃
(CF ₃) ₂ CHCHFCF ₂ CF ₃	(CF ₃) ₂ C=CHCF ₂ CF ₃
(CF ₃) ₂ CFCHFCF ₂ CF ₃	(CF ₃) ₂ C=CFCHFCF ₃ 및/또는 (CF ₃) ₂ CFCF=CHCF ₃ 및/또는 (CF ₃) ₂ CFCH=CFCF ₃
(CF ₃) ₂ CHCH ₂ CF ₂ CF ₃	(CF ₃) ₂ CHCH=CFCF ₃

<29>

$(CF_3)_2CFCH(CH_3)_2$	$(CF_3)_2C=C(CH_3)_2$
$(CH_3)_2CHCF_2CF_2CF_3$	$(CH_3)_2C=CFCF_2CF_3$
$C_2F_5CHFCHFCF_2C_2F_5$	$C_2F_5CF=CHCF_2C_2F_5$ 및/또는 $C_2F_5CH=CFCF_2C_2F_5$
$CF_3CHFCHFCF_2CF_2C_2F_5$	$CF_3CF=CHCF_2CF_2C_2F_5$ 및/또는 $CF_3CH=CFCF_2CF_2C_2F_5$
$C_2F_5CHFCH_2CF_2C_2F_5$	$C_2F_5CH=CHCF_2C_2F$
$C_2F_5CH_2CHFCF_2C_2F_5$	$C_2F_5CH=CHCF_2C_2F_5$
$CF_3CHFCH_2CF_2CF_2C_2F_5$	$CF_3CH=CHCF_2CF_2C_2F_5$
$CF_3CH_2CHFCF_2CF_2C_2F_5$	$CF_3CH=CHCF_2CF_2C_2F_5$
$CHF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_3$	$CHF_2CF_2CF_2CF_2CF=CH_2$
$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_3$	$CF_3CF_2CF_2CF_2CF=CHCH_3$
$CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2CH_3$	$CF_3CF_2CF_2CF=CHCH_2CH_3$
$CF_3CF_2C(CH_3)HCH_2CF_2CF_3$	$CF_3CF_2CH(CH_3)CH=CFCF_3$
$(CH_3)_2CHCF_2CF_2CF_2CF_3$	$(CH_3)_2C=CFCF_2CF_2CF_3$
$C_2F_5CHFCHFCF_2CF_2C_2F_5$	$C_2F_5CF=CHCF_2CF_2C_2F_5$ 및/또는 $C_2F_5CH=CFCF_2CF_2C_2F_5$
$C_2F_5CF_2CHFCHFCF_2C_2F_5$	$C_2F_5CF_2CF=CHCF_2C_2F_5$
$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2F$	$CF_3(CF_2)_5CH=CH_2$
$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_3$	$CF_3(CF_2)_4CF=CHCH_3$
$CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2CHFCF_3$	$CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2CH=CH_2$ 및/또는 $CF_3(CF_2)_3CH_2CH=CHCH_3$

<30>

표 2

히드로플루오로카본	히드로플루오로올레핀
시클로- $CF_2CF_2CF_2CH_2-$	시클로- $CF_2CF_2CF=CH-$
시클로- $CF_2CF_2CHFCF-$	시클로- $CF_2CF_2CF=CH-$
시클로- $CF_2CF_2CH_2CH_2-$	시클로- $CF_2CH_2CH=CH-$
시클로- $CF_2CF_2CF_2CHFCF-$	시클로- $CF_2CF_2CF_2CF=CH-$
시클로- $CF_2CF_2CF_2CF_2CHFCF-$	시클로- $CF_2CF_2CF_2CF_2CF=CH-$
시클로- $CF_2CF_2CHFCF_2CF_2CHF-$	시클로- $CF_2CF_2CHFCF_2CF=CF-$

<31>

<32> 히드로플루오로카본은 상업적으로 입수 가능하거나, 당업계에 공지된 방법에 의해 제조할 수 있거나, 또는 본원에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다.

<33>

1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-2-(트리플루오로메틸)-펜탄 (($CF_3)_2CFCF_2CH_2CH_3$)은, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-2-(트리플루오로메틸)-3-요오도-프로판과 에틸렌이 반응하여 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-2-(트리플루오로메틸)-5-요오도펜탄을 얻고, 그 후 HCl 또는 아세트산 등의 산 중에서의 아연 환원시킴으로써 제조할 수 있다.

<34>

1,1,1,2-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸)-펜탄 (($CF_3)_2CFCH_2CH_2CH_3$)은, 메틸 퍼플루오로이소부티레이트를 에틸 마그네슘 브로마이드와 반응시킨 후, 가수분해시켜 1,1,1,2-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸)-3-펜탄을 얻음으로써 제조할 수 있다. 펜탄을 인 펜톡시드에 의한 탈수에 의해 4,5,5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-펜텐으로 전환되고, 탄소 상 팔라듐 촉매에 의한 수소화에 의해 이중 결합 포화된다.

<35>

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-운데카플루오로헵탄 ($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_3$)은, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-운데카플루오로-5-요오도-펜탄과 에틸렌을 반응시켜 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-운데카플루오로-7-요오도-헵탄을 얻은 후, HCl 또는 아세트산 등의 산 중에서 아연 환원시킴으로써 제조할 수 있다.

<36>

상기에서 언급한 바와 같이, 표 1 및 표 2에 기재된 특정 전구체 히드로플루오로카본은 플루오르화수소제거 반응에 의해 단일 히드로플루오로올레핀 또는 2종 이상의 히드로플루오로올레핀의 혼합물을 생성할 수 있다. 임의의 특정 반응에 의해 생성될 수 있는 히드로플루오로카본과 개별적인 각각의 히드로플루오로올레핀의 쌍 또는

히드로플루오로카본과 2종 이상의 히드로플루오로올레핀 화합물의 혼합물의 쌍이 포함된다.

<37> 무수 플루오르화수소 (HF) 또한 방법에 유용하고, 상업적으로 입수가능하다.

<38> 일면은, 인접한 탄소 상에 1개 이상의 수소 및 1개 이상의 플루오르를 함유하는 히드로플루오로카본을 플루오르화수소제거시킴으로써 히드로플루오로올레핀, 미반응된 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 포함하는 생성물 혼합물을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 상기 히드로플루오로올레핀 및 상기 히드로플루오로카본 중 하나 이상은 상기 생성물 혼합물 중에서 플루오르화수소와의 공비혼합 조성물로서 존재하는, 상기 히드로플루오로올레핀의 제조 방법에 관한 것이다.

<39> 히드로플루오로카본의 플루오르화수소제거는 증기상에서 수행될 수 있다. 히드로플루오로카본의 증기상 플루오르화수소제거는 전형적인 플루오르화수소제거 촉매를 사용하여 수행할 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 플루오르화수소제거는 당업계에 공지된 임의의 플루오르화수소제거 촉매를 사용하여 수행할 수 있다. 이들 촉매로는, 플루오르화알루미늄; 플루오르화된 알루미나; 플루오르화알루미늄 상의 금속; 플루오르화된 알루미나 상의 금속; 마그네슘, 아연 및 마그네슘과 아연 및/또는 알루미늄의 혼합물의 산화물, 플루오라이드 및 옥시플루오라이드; 산화란탄 및 플루오르화된 산화란탄; 산화크롬, 플루오르화된 산화크롬, 및 입방 삼플루오르화크롬; 탄소, 산-세척된 탄소, 활성탄, 3차원 매트릭스 탄소질 물질; 및 탄소 상에 지지된 금속 화합물이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 금속 화합물은, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 크롬, 철, 코발트, 로듐, 니켈, 구리, 아연, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물, 플루오라이드 및 옥시플루오라이드이다.

<40> 플루오르화수소제거 촉매는, 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,396,000호에 개시된 플루오르화알루미늄, 플루오르화된 알루미나, 플루오르화알루미늄 상의 금속, 및 플루오르화된 알루미나 상의 금속을 포함한다. 플루오르화된 알루미나 및 플루오르화알루미늄은, 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제4,902,838호에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다. 적합한 금속은, 크롬, 마그네슘 (예를 들어 플루오르화마그네슘), VIIB족 금속 (예를 들어 망간), IIIB족 금속 (예를 들어 란탄), 및 아연을 포함한다. 사용시, 이러한 금속은 통상적으로 할라이드 (예를 들어 플루오라이드)로서, 산화물로서 및/또는 옥시할라이드로서 존재한다. 플루오르화알루미늄 상의 금속 및 플루오르화된 알루미나 상의 금속은, 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제4,766,260호에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다. 일 실시양태에서, 지지된 금속을 사용하는 경우, 촉매의 총 금속 함량은 약 0.1 내지 20 중량%, 전형적으로는 약 0.1 내지 10 중량%이다. 바람직한 촉매는, 플루오르화알루미늄 및/또는 플루오르화된 알루미나를 주성분으로 하는 촉매를 포함한다.

<41> 또한, 플루오르화수소제거 촉매는, 마그네슘, 아연, 및 마그네슘과 아연 및/또는 알루미늄의 혼합물의 산화물, 플루오라이드 및 옥시플루오라이드를 포함한다. 적합한 촉매는, 예를 들어 산화마그네슘을 본질적으로 모든 물이 제거될 때까지, 예를 들어 약 18시간 동안 약 100°C에서 건조시킴으로써 제조할 수 있다. 이어서, 건조된 물질을 사용되는 반응기로 옮긴다. 이어서, 반응기를 통한 질소 유동을 유지하며 온도를 약 400°C로 점차 증가시켜 산화마그네슘 및 반응기로부터 임의의 미량의 잔류 수분을 제거한다. 이어서, 온도를 약 200°C로 감소시키고, 플루오르화제, 예컨대 HF, 또는 다른 기화성 플루오르 함유 화합물, 예컨대 HF, SF₄, CCl₃F, CCl₂F₃, CHF₃, CHClF₂ 또는 CCl₂FCClF₂ (임의로는 질소 등의 불활성 기체로 희석된 것)을 반응기로 통과시킨다. 단지 HF 또는 다른 기화성 플루오르 함유 화합물이 반응기로 통과될 때까지 불활성 기체 또는 질소를 점차 감소시킬 수 있다. 이 때, 온도를 약 450°C로 증가시키고, 플루오르화제 유량 및 촉매 부피에 따라, 예를 들어 15 내지 300분 동안 이 온도에서 유지하여 산화마그네슘을 40 중량% 이상에 상당하는 플루오라이드 함량으로 전환시킬 수 있다. 플루오라이드는 플루오르화마그네슘 또는 옥시플루오르화마그네슘 형태로 존재하고; 나머지 촉매는 산화마그네슘이다. 플루오르화 조건, 예컨대 시간 및 온도는 40 중량% 초과의 플루오라이드 함유 물질이 제공되도록 조정할 수 있다.

<42> 또다른 적합한 촉매 제조 방법은, 질산마그네슘, 및 존재하는 경우 질산아연 및/또는 질산알루미늄의 용액에 수산화암모늄을 첨가하는 것이다. 수산화암모늄을 pH가 약 9.0 내지 9.5가 되도록 니트레이트 용액에 첨가한다. 첨가 종료시, 용액을 여과하고, 얻어진 고체를 물로 세척하고, 건조시키고, 500°C로 서서히 가열하며, 여기서 이것이 소성된다. 이어서, 소성물을 상기한 바와 같은 적합한 플루오르 함유 화합물로 처리한다.

<43> 1종 이상의 금속 플루오라이드를 함유하는 금속 (즉, 임의로는 아연 및/또는 알루미늄을 또한 함유하는 마그네슘) 플루오라이드 촉매의 또다른 제조 방법은, 탈이온수 중의 금속(들) 할라이드(들) 또는 니트레이트(들)의 수용액을 48%의 수성 HF로 교반하며 처리하는 것이다. 교반을 밤새 계속하고, 증기조에서 슬러리를 건조물로 증

발시킨다. 이어서, 건조된 고체를 공기 중에서 400°C에서 약 4시간 동안 소성시키고, 실온으로 냉각시키고, 분쇄하고 체질하여 촉매 평가에 사용하기 위한 물질을 얻는다.

<44> 또한, 플루오르화수소제거 촉매는 산화란탄 및 플루오르화된 산화란탄을 포함한다.

<45> 적합한 플루오르화된 산화란탄 조성물은, 플루오르화된 알루미나의 제조에 대해 당업계에 공지된 것과 유사한 임의의 방식으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 촉매 조성물은 산화란탄의 플루오르화에 의해 제조할 수 있다.

<46> 적합한 촉매 조성물은 또한, 수산화물로서의 란탄의 침전 후 건조 및 소성시켜 산화물을 형성하는 당업계에 공지된 기술에 의해 제조할 수 있다. 이어서, 생성된 산화물을 본원에 기재된 바와 같이 전처리할 수 있다.

<47> 촉매 조성물은 승온에서, 예를 들어 약 200°C 내지 약 450°C에서 플루오르 함유 화합물로 전처리함으로써 원하는 플루오르 함량으로 플루오르화할 수 있다. 기화성 플루오르 함유 화합물, 예컨대 HF, SF₄, CCl₃F, CCl₂F₃, CHF₃, CHClF₂ 또는 CCl₂FCClF₂에 의한 전처리는, 플루오르화수소제거 반응을 수행하기 위해 사용되는 반응기내에 포함시켜 임의의 편리한 방식으로 수행할 수 있다. 기화성 플루오르 함유 화합물은, 지정된 조건에서 촉매 상으로 통과시 플루오르 함유 화합물이 원하는 정도로 촉매를 플루오르화하는 것을 의미한다.

<48> 적합한 촉매는, 예를 들어 본질적으로 모든 수분이 제거될 때까지, 예를 들어 약 18시간 동안 약 400°C에서 La₂O₃으로 건조시킴으로써 제조할 수 있다. 이어서, 건조된 촉매를 사용되는 반응기로 옮긴다. 이어서, 반응기를 통한 N₂의 유동을 유지하며 온도를 약 400°C로 점차 증가시켜 촉매 및 반응기로부터 임의의 미량의 잔류 수분을 제거한다. 이어서, 온도를 약 200°C로 감소시키고, 기화성 플루오르 함유 화합물을 반응기로 통과시킨다. 필요한 경우, 질소 또는 다른 불활성 기체를 회석제로서 사용할 수 있다. 단지 기화성 플루오르 함유 화합물이 반응기로 통과될 때까지 N₂ 또는 다른 불활성 회석제를 점차 감소시킬 수 있다. 이 때, 온도를 약 450°C로 증가시키고, 플루오르 함유 화합물의 유량 및 촉매 부피에 따라, 예를 들어 15 내지 300분 동안 이 온도에서 유지하여 La₂O₃를 80 중량% 이상의 LaF₃에 상당하는 플루오르 함량으로 전환시킬 수 있다.

<49> 또다른 적합한 촉매 제조 방법은, La(NO₃)₃6H₂O의 용액에 수산화암모늄을 첨가하는 것이다. 수산화암모늄은 pH가 약 9.0 내지 9.5가 되도록 니트레이트 용액에 첨가한다. 첨가 종료시, 용액을 여과하고, 얻어진 고체를 물로 세척하고, 약 400°C로 서서히 가열하며, 여기서 이것이 소성된다. 이어서, 소성물을 상기한 바와 같은 적합한 기화성 플루오르 함유 화합물로 처리한다.

<50> 또한, 플루오르화수소제거 촉매는, 산화크롬, 플루오르화된 산화크롬, 및 입방 삼플루오르화크롬을 포함한다. 입방 삼플루오르화크롬은, 공기 또는 불활성 분위기 (예를 들어 질소 또는 아르곤) 중에서 3 내지 12시간, 바람직하게는 3 내지 6시간 동안 약 350°C 내지 약 400°C의 온도에서 가열함으로써 CrF₃XH₂O (식 중, X는 3 내지 9, 바람직하게는 4임)로부터 제조할 수 있다.

<51> 입방 삼플루오르화크롬은 그 자체로, 또는 다른 크롬 화합물과 함께 플루오르화수소제거 촉매로서 유용하다. 입방 삼플루오르화크롬의 제조는, 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제6,031,141호에 기재되어 있다. 10 중량% 이상의 크롬이 입방 삼플루오르화크롬의 형태로 존재하는 크롬을 포함하는 촉매 조성물, 특히 25% 이상의 크롬이 입방 삼플루오르화크롬의 형태로 존재하는 촉매 조성물, 특별히 60% 이상의 크롬이 입방 삼플루오르화크롬의 형태로 존재하는 촉매 조성물이 중요하다. 입방 삼플루오르화크롬을 포함하는 크롬은, 탄소, 플루오르화알루미늄, 플루오르화된 알루미나, 플루오르화란탄, 플루오르화마그네슘, 플루오르화칼슘, 플루오르화아연 등과 같은 물질 상에 지지되고/거나 이들과 물리적으로 혼합될 수 있다. 입방 삼플루오르화크롬을 플루오르화마그네슘 및/또는 플루오르화아연과 조합하여 포함하는 조합물이 바람직하다.

<52> 또한, 플루오르화수소제거 촉매는, 활성탄, 또는 3차원 매트릭스 탄소질 물질 (본원에 참고로 도입된 미국 특허 제6,369,284호에 개시됨); 또는 탄소, 또는 탄소 상에 지지된 나트륨, 칼륨, 류비듐, 세슘, 이트륨, 텐坦, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 크롬, 철, 코발트, 로듐, 니켈, 구리, 아연, 및 이들의 혼합물 등의 금속 (본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,268,122호에 개시됨)을 포함한다. 목재, 이탄, 석탄, 코코넛 껍질, 콜탄, 갈탄, 석유계 잔류물 및 당 중 임의의 공급원으로부터의 탄소가 본 발명의 방법에 유용하다. 사용가능한 상업적으로 입수가능한 탄소로는, 상표명 바르네비 & 수트클리프(Barneby & Sutcliffe)TM, 다르코(Darco)TM, 누참(Nucharm), 콜럼비아(Columbia) JXNTM, 콜럼비아 LCKTM, 칼곤(Calgon) PCB, 칼곤 BPLTM, 웨스트바코

(Westvaco)TM, 노리트(Norit)TM 및 바르나비 체니(Barnaby Cheny) NBTM으로 시판되는 것들이 포함된다.

<53> 탄소는, 산-세척된 탄소 (예를 들어, 염산 또는 염산 후 플루오르화수소산으로 처리된 탄소)를 포함한다. 산 처리는 전형적으로 1000 ppm 미만의 회분을 함유하는 탄소를 제공하기에 충분하다. 탄소의 적합한 산 처리는 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,136,113호에 기재되어 있다. 탄소는 또한, 3차원 매트릭스 다공성 탄소질 물질을 포함한다. 그 예는, 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제4,978,649호에 기재된 것들이다. 기체상 또는 증기상 탄소 함유 화합물 (예를 들어 탄화수소)을 탄소질 물질 (예를 들어 카본 블랙)의 과립의 덩어리내에 도입하고; 탄소 함유 화합물을 분해하여 탄소를 과립의 표면 상에 침착시키고; 생성된 물질을 증기를 포함하는 활성화제 기체로 처리하여 다공성 탄소질 물질을 제공함으로써 얻어진 3차원 매트릭스 탄소질 물질이 중요하다. 이에 따라, 탄소-탄소 복합체 물질이 형성된다.

<54> 촉매의 물리적 형상은 중요하지 않고, 예를 들어 펠렛, 분말 또는 과립을 포함할 수 있다. 또한, 탄소 상에 지지된 촉매의 경우, 탄소는 분말, 과립 또는 펠렛 등의 형태로 존재할 수 있다. 필수적이지는 않지만, 플루오르화되지 않은 촉매를 사용 전에 HF로 처리할 수 있다. 이는 표면 산화물의 일부를 옥시플루오라이드로 전환시키는 것으로 여겨진다. 이러한 전처리는 촉매를 적합한 용기 (이는 본 발명의 반응을 수행하기 위해 사용되는 반응기일 수 있음)내에 배치하고, 그 후 건조된 촉매 상으로 HF를 통과시켜 촉매를 HF로 부분 포화시킴으로써 달성을 수 있다. 이는, 예를 들어 약 200°C 내지 약 450°C의 온도에서 일정 시간 (예를 들어, 약 15 내지 300분) 동안 HF를 촉매 상으로 통과시킴으로써 편리하게 수행된다.

<55> 촉매 플루오르화수소제거는 약 200°C 내지 약 500°C, 또다른 실시양태에서는 약 300°C 내지 약 450°C 범위의 온도에서 적합하게 수행할 수 있다. 접촉 시간은 전형적으로 약 1 내지 약 450초, 또다른 실시양태에서는 약 10 내지 약 120초이다.

<56> 반응 압력은 대기압 미만, 대기압 또는 대기압 초과일 수 있다. 일반적으로, 대기압 근처가 바람직하다. 그러나, 플루오르화수소제거는 유리하게는 감압 (즉, 1 기압 미만의 압력) 하에 수행할 수 있다.

<57> 촉매 플루오르화수소제거는 임의로는 불활성 기체, 예컨대 질소, 헬륨 또는 아르곤의 존재 하에 수행할 수 있다. 불활성 기체의 첨가를 이용하여 플루오르화수소제거 정도를 증가시킬 수 있다. 불활성 기체 대 플루오르화수소제거가 수행되는 히드로플루오로카본의 몰비가 약 5:1 내지 약 1:1인 방법이 중요하다. 질소가 바람직한 불활성 기체이다.

<58> 추가의 면은, 촉매의 부재 하에 승온에서 반응 대역내에서의 히드로플루오로카본의 플루오르화수소제거에 의한 히드로플루오로올레핀의 제조 방법을 제공한다.

<59> 본 발명의 플루오르화수소제거의 실시양태에서, 히드로플루오로카본의 플루오르화수소제거는, 하기의 $CF_3CH_2CF_3$ 에서 $CF_2=CHCF_3$ 및 HF로의 열분해에 대한 설명에 기재된 바와 같이 촉매의 부재 하에 승온에서 반응 대역내에서 수행할 수 있다. 적절한 온도는 약 350°C 내지 약 900°C, 또다른 실시양태에서는 약 450°C 내지 약 900°C일 수 있다. 반응 대역내에서의 기체의 체류 시간은 전형적으로 약 0.5 내지 약 60초, 또다른 실시양태에서는 약 2초 내지 약 20초이다.

<60> 촉매의 부재 하에 승온에서의 플루오르화수소제거 반응에 대한 반응 압력은 대기압 미만, 대기압 또는 대기압 초과일 수 있다. 일반적으로, 대기압 근처가 바람직하다. 그러나, 플루오르화수소제거는 유리하게는 감압 (즉, 1 기압 미만의 압력) 하에 수행할 수 있다.

<61> 촉매의 부재 하에 승온에서의 플루오르화수소제거는 임의로는 불활성 기체, 예컨대 질소, 헬륨 또는 아르곤의 존재 하에 수행할 수 있다. 불활성 기체의 첨가를 이용하여 플루오르화수소제거 정도를 증가시킬 수 있다. 불활성 기체 대 플루오르화수소제거가 수행되는 히드로플루오로카본의 몰비가 약 5:1 내지 약 1:1인 방법이 중요하다. 질소가 바람직한 불활성 기체이다.

<62> 촉매 또는 비촉매 플루오르화수소제거를 위한 반응 대역은, 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제6,540,933호에 기재된 바와 같이, 니켈, 철, 티타늄 또는 이들의 합금으로부터 제조된 반응 용기일 수 있다. 임의로는 적합한 형태의 금속으로 패킹된 이들 물질의 반응 용기 (예를 들어 금속 튜브)를 사용할 수도 있다. 합금을 언급하는 경우, 이는 약 1 내지 약 99.9 중량%의 니켈을 함유하는 니켈 합금, 약 0.2 내지 약 99.8 중량%의 철을 함유하는 철 합금, 및 약 72 내지 약 99.8 중량%의 티타늄을 함유하는 티타늄 합금을 의미한다. 니켈 또는 니켈의 합금, 예컨대 약 40 중량% 내지 약 80 중량%의 니켈을 함유하는 것들, 예를 들어 인코넬(Inconel)TM 600 니켈

합금, 하스텔로이(Hastelloy)TM C617 니켈 합금 또는 하스텔로이TM C276 니켈 합금으로 제조된 비어있는 (폐킹되지 않은) 반응 용기를 사용하는 것이 중요하다.

<63> 폐킹에 사용하는 경우, 금속 또는 금속 합금은 입자, 또는 예를 들어 천공 플레이트, 고리, 와이어, 스크린, 칩, 파이프, 쇼트(shot), 거즈 또는 울 등의 성형된 형상일 수 있다.

<64> 히드로플루오로카본의 플루오르화수소제거로부터 생성된 생성물 혼합물은 히드로플루오로올레핀, 미반응된 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 함유한다. 미반응된 히드로플루오로카본의 양은 반응에서 달성된 전환율 (%)에 따라 달라진다.

<65> 공동 출원 중인 공동 소유의 미국 가특허출원 (대리인 관리 번호: FL-1158, FL-1160, FL-1161, FL-1169, FL-1188 및 FL-1195)에서는, 히드로플루오로올레핀이 플루오르화수소와 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 형성할 수 있음이 발견되었고 개시되어 있다. 이들 공비혼합 및 근사-공비혼합 조성물은 히드로플루오로올레핀을 제조하는 방법에서, 또한 플루오르화수소 및 히드로플루오로카본으로부터 히드로플루오로올레핀을 분리하는 방법에서 유용하다.

<66> 당업계에서 인식되는 바와 같이, 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물은 주어진 압력 하에 액체 형태일 때 개별 성분의 비점 초과 또는 미만일 수 있는 실질적으로 일정한 온도에서 비등하며, 비등이 일어날 때 액체 조성과 본질적으로 동일한 증기 조성을 제공하는 2종 이상의 상이한 성분의 혼합물이다.

<67> 이러한 논의의 목적상, 근사-공비혼합 조성물 (또한 통상적으로 "공비혼합 유사 조성물"로서 언급됨)은, 공비혼합물과 같이 거동하는 (즉, 일정한 비등 특성, 또는 비등 또는 증발시 분별분리되지 않는 경향성을 갖는) 조성물을 의미한다. 따라서, 비등 또는 증발 동안 형성된 증기의 조성은 원래의 액체 조성과 동일하거나 실질적으로 동일하다. 따라서, 비등 또는 증발 동안, 액체 조성이 변하더라도 이는 단지 최소의 또는 무시할만한 정도로 변한다. 이는, 비등 또는 증발 동안 액체 조성이 상당한 정도로 변하는 비-근사-공비혼합 조성물과 대립되는 것이다.

<68> 또한, 근사-공비혼합 조성물은, 실질적으로 압력차가 없는 이슬점 압력과 기포점 압력을 나타낸다. 즉, 주어진 온도에서의 이슬점 압력과 기포점 압력의 차이는 작은 값이다. 이슬점 압력과 기포점 압력의 차이가 (기포점 압력을 기준으로) 3% 이하인 조성물이 근사-공비혼합물로 간주될 수 있다고 할 수 있다.

<69> 따라서, 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물의 필수적 특징은, 주어진 압력에서 액체 조성물의 비점이 고정된다는 것, 또한 비등하는 조성물 상의 증기의 조성이 본질적으로 비등하는 액체 조성과 같다는 것 (즉, 액체 조성물의 성분의 분별분리가 일어나지 않음)이다. 당업계에서는 또한, 공비혼합 조성물의 각각의 성분의 비점 및 중량% 둘 다 공비혼합 또는 근사-공비혼합 액체 조성물이 상이한 압력에서 비등하는 경우 변할 수 있다고 인식된다. 따라서, 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물은, 성분들 사이에 존재하는 독특한 관계로, 또는 성분들의 조성 범위로, 또는 특정 압력에서 고정된 비점에 의해 특징지워지는 조성물의 각각의 성분들의 정확한 중량%로 정의될 수 있다.

<70> 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물은 주어진 온도 및 압력에서 성분들의 특정 비율로 존재할 수 있으며, 공비혼합 조성물은 또한 다른 성분을 함유하는 조성물 중에 존재할 수 있음을 이해하여야 한다. 이들 추가의 성분은, 공비혼합 조성물로서 존재하는 양 초과의 과량으로 존재하는 공비혼합 조성물의 개별 성분을 포함한다. 예를 들어, 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소의 공비혼합물은 과량의 상기 히드로플루오로올레핀을 갖는 조성물 중에 존재할 수 있으며, 이는 공비혼합 조성물이 존재하고, 추가의 히드로플루오로올레핀이 또한 존재함을 의미한다. 또한 예를 들어, 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소의 공비혼합물이, 상기 히드로플루오로올레핀을 생성하는 플루오르화수소제거 반응에 사용되는 출발물질 히드로플루오로카본을 과량으로 갖는 조성물 중에 존재할 수 있으며, 이는 공비혼합 조성물이 존재하고, 추가의 출발물질 히드로플루오로카본 또한 존재함을 의미한다. 예를 들어, HFC-1225ye ($CF_3CF=CHF$)와 플루오르화수소의 공비혼합물이, 과량의 HFC-1225ye를 갖는 조성물 중에 존재할 수 있고, 이는 공비혼합 조성물이 존재하고, 추가의 HFC-1225ye 또한 존재함을 의미한다. 또한 예를 들어, HFC-1225ye ($CF_3CF=CHF$)와 플루오르화수소의 공비혼합물이, 플루오르화수소제거 반응에 적합한 과량의 출발물질 히드로플루오로카본, 예컨대 HFC-236ea를 과량으로 갖는 조성물 중에 존재할 수 있고, 이는 공비혼합 조성물이 존재하고, 추가의 HFC-236ea 또한 존재함을 의미한다.

<71> 히드로플루오로올레핀과 히드로플루오로카본 둘 다 플루오르화수소와 공비혼합 조성물을 형성할 수 있음이 발견

되었다. 일반적으로, 히드로플루오로올레핀/플루오르화수소 공비혼합 조성물은 상응하는 전구체 히드로플루오로카본/플루오르화수소 공비혼합 조성물보다 저온에서 비등한다. 따라서, 히드로플루오로카본/플루오르화수소 공비혼합물로부터 히드로플루오로올레핀/플루오르화수소 공비혼합물을, 또는 히드로플루오로카본으로부터 히드로플루오로올레핀/플루오르화수소 공비혼합물을 공비 중류에 의해 분리할 수 있어야 한다.

<72> 본 발명의 히드로플루오로올레핀의 제조 방법은, 생성물 혼합물을 중류시켜 히드로플루오로올레핀 및 플루오르화수소를 함유하는 공비혼합 조성물을 포함하는 중류액 조성물을 생성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

<73> 중류 단계는 플루오르화수소제거 반응에 사용되는 비전환된 히드로플루오로카본을 포함하는 컬럼 저부 조성물을 추가로 제공할 수 있다. 일부 양의 플루오르화수소가 컬럼 저부 조성물 중에 추가로 존재할 수 있다. 중류 컬럼 저부로부터의 히드로플루오로카본 중의 플루오르화수소의 양은, 플루오르화수소제거 반응이 수행되는 방식에 따라 약 50 몰% 내지 1 백만분율 (ppm, 몰 기준) 미만으로 달라질 수 있다.

<74> 본 발명의 중류 작업에 대한 일 실시양태는, 과량의 히드로플루오로올레핀을 중류 컬럼에 제공하는 것을 포함한다. 적절한 양의 히드로플루오로올레핀을 컬럼에 공급하는 경우, 모든 플루오르화수소가 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소를 함유하는 공비혼합 조성물로서 상부에서 수거될 수 있다. 따라서, 컬럼 저부로부터 제거된 히드로플루오로카본은 플루오르화수소를 본질적으로 함유하지 않는다.

<75> 본원에 기재된 바와 같이, "플루오르화수소를 본질적으로 함유하지 않음"은, 조성물이 약 100 ppm (몰 기준) 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 1 ppm 미만의 플루오르화수소를 함유함을 의미한다.

<76> 추가의 면은, 히드로플루오로카본으로부터 이보다 1개 적은 원자 및 1개 적은 수소 원자를 함유하는 히드로플루오로올레핀을 분리하는 방법을 제공하고, 상기 방법은, 히드로플루오로올레핀, 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 포함하는 혼합물을 형성하는 것; 및 상기 혼합물에 중류 단계를 적용하여, 상기 히드로플루오로카본을 본질적으로 함유하지 않는 플루오르화수소와 히드로플루오로올레핀의 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 컬럼 중류액 조성물을 형성하는 것을 포함한다.

<77> 본원에 기재된 바와 같이, "상기 히드로플루오로카본을 본질적으로 함유하지 않음"은, 조성물이 약 100 ppm (몰 기준) 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 1 ppm 미만의 히드로플루오로카본을 함유함을 의미한다.

<78> 히드로플루오로카본으로부터 히드로플루오로올레핀을 분리하는 본 발명의 방법에서는, 플루오르화수소제거 반응에 사용되는 히드로플루오로카본을 포함하는 컬럼 저부 조성물이 추가로 형성될 수 있다. 히드로플루오로카본을 포함하는 컬럼 저부 조성물은 일부 양의 플루오르화수소를 함유할 수 있다. 중류 컬럼의 저부로부터의 히드로플루오로카본 중의 플루오르화수소의 양은 플루오르화수소제거 방법이 수행되는 방식에 따라 약 50 몰% 내지 1 백만분율 (ppm, 몰 기준) 미만으로 달라질 수 있다.

<79> 본 발명의 중류 작업에 대한 일 실시양태는, 과량의 히드로플루오로올레핀을 중류 컬럼에 제공하는 것을 포함한다. 적절한 양의 히드로플루오로올레핀을 컬럼에 공급하는 경우, 모든 플루오르화수소가 히드로플루오로올레핀 및 플루오르화수소를 함유하는 공비혼합 조성물로서 상부에서 수득될 수 있다. 따라서, 컬럼 저부로부터 제거된 히드로플루오로카본은 플루오르화수소를 본질적으로 함유하지 않는다.

<80> 중류 단계에서는, 플루오르화수소 및 히드로플루오로올레핀을 포함하는 중류 컬럼 상부로부터 유출되는 중류액 조성물을, 예를 들어 표준 환류 응축기를 사용하여 응축시킬 수 있다. 상기 응축 스트림의 적어도 일부를 환류물로서 컬럼의 상부로 되돌릴 수 있다. 중류액으로서 제거된 물질에 대한 환류물로서 중류 컬럼의 상부로 되돌려진 응축된 물질의 비율은 통상적으로 환류비로서 언급된다. 중류 단계를 실행하기 위해 사용가능한 특정 조건은, 특히 중류 컬럼의 직경, 공급점, 및 컬럼내의 분리단의 수 등의 많은 파라미터에 따라 달라진다. 중류 컬럼의 조작 압력은, 약 10 psi의 압력 내지 약 300 psi (1380 kPa), 통상적으로는 약 20 psi 내지 약 75 psi의 범위일 수 있다. 중류 컬럼은 전형적으로 약 25 psi (172 kPa)의 압력에서 조작된다. 통상적으로, 환류비가 증가하면 중류액 스트림 순도가 증가되나, 일반적으로 환류비는 0.2/1 내지 200/1의 범위이다. 컬럼의 상부에 인접하여 위치한 응축기의 온도는 통상적으로, 컬럼 상부로부터 유출되는 중류액이 실질적으로 완전히 응축 되기에 충분하거나, 또는 부분 응축에 의해 원하는 환류비가 달성되는 데 필요한 온도이다.

<81> 히드로플루오로카본을 본질적으로 함유하지 않는, 플루오르화수소와 히드로플루오로올레핀의 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 컬럼 중류액 조성물을, 플루오르화수소가 제거되고 순수한 히드로플루오로올레핀이 생성물로서 제공되도록 처리할 수 있다. 이는, 예를 들어 중화에 의해 달성될 수 있다. 그러나, 상당량의 세정 배출물의 생성으로 인해 수성 폐기물 처리의 문제가 생길 수 있다. 따라서, 상기 혼합물로부터 플루오

르화수소를 제거하기 위한 보다 효율적이고, 경제적이며, 환경적으로 실행가능한 방법에 대한 필요성이 남아있다.

<82> 상이한 온도 및 압력에서 공비혼합물 농도의 변화를 이용하는 종류 방법에 의해 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소의 혼합물로부터 히드로플루오로올레핀이 분리될 수 있음이 발견되었다.

<83> 또 다른 면은, a) 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소의 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 혼합물에, (i) 플루오르화수소 또는 (ii) 히드로플루오로올레핀 중 한쪽이 풍부한 조성물이 제1 종류액 조성물로서 제거되고, 제1 저부 조성물에서는 상기 성분 (i) 또는 (ii) 중 다른 한쪽이 풍부하게 하는, 제1 종류 단계를 적용하는 것; 및 b) 상기 제1 종류액 조성물에, (a)에서 제1 저부 조성물로서 풍부한 성분이 제2 종류액 조성물로서 제거되고, 제2 종류 단계의 저부 조성물에서는 제1 종류액 조성물에서 풍부하였던 동일 성분이 풍부하게 하는, 상이한 압력에서 수행되는 제2 종류 단계를 적용하는 것을 포함하는, 상기 히드로플루오로올레핀과 플루오르화수소의 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 혼합물로부터 히드로플루오로올레핀을 분리하는 방법을 제공한다.

<84> 히드로플루오로올레핀을 포함하는 제1 컬럼 저부 조성물은 플루오르화수소를 본질적으로 함유하지 않도록 형성될 수 있다. 또한, 플루오르화수소를 포함하는 제2 컬럼 저부 샘플은 히드로플루오로올레핀을 본질적으로 함유하지 않도록 형성될 수 있다.

<85> 본원에 기재된 바와 같이, "히드로플루오로올레핀을 본질적으로 함유하지 않음"은, 조성물이 약 100 ppm (몰 기준) 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 1 ppm 미만의 히드로플루오로올레핀을 함유함을 의미한다.

<86> 상기한 방법에서는 상이한 압력에서의 공비혼합 조성물의 변화를 이용하여 히드로플루오로올레핀 및 플루오르화수소의 분리를 달성한다. 제1 종류 단계는 제2 종류 단계에 비해 고압에서 수행할 수 있다. 보다 고압에서, 플루오르화수소/히드로플루오로올레핀 공비혼합물은 보다 적은 히드로플루오로올레핀을 함유한다. 따라서, 이러한 고압 종류 단계에서는, 공비혼합물이 히드로플루오로올레핀을 포함하는 컬럼 저부 조성물로서 컬럼으로부터 유출되는 것보다 고온에서 비등하는 히드로플루오로올레핀이 과량으로 생성된다. 이어서, 제1 컬럼 종류액 조성물을 보다 저압에서 작업되는 제2 종류 단계에 공급한다. 보다 저압에서, 플루오르화수소/히드로플루오로올레핀 공비혼합물은 보다 저농도의 플루오르화수소로 전환된다. 따라서, 이러한 제2 종류 단계에서는, 과량의 플루오르화수소가 존재한다. 공비혼합물보다 높은 비점을 갖는 과량의 플루오르화수소가 플루오르화수소를 포함하는 컬럼 저부 조성물로서 제2 종류 컬럼으로부터 유출된다.

<87> 상기 단락에 기재된 방법의 반대 또한 가능하다. 제1 종류 단계는 제2 종류 단계에 비해 보다 저압에서 수행할 수 있다. 보다 저압에서, 플루오르화수소/히드로플루오로올레핀 공비혼합물은 보다 적은 플루오르화수소를 함유한다. 따라서, 이러한 저압 종류 단계에서는 공비혼합물이 플루오르화수소를 포함하는 저부 조성물로서 컬럼으로부터 유출되는 것보다 고온에서 비등하는 플루오르화수소가 과량으로 생성된다. 이어서, 제1 컬럼 종류액 조성물을 보다 고압에서 작업되는 제2 종류 단계에 공급한다. 보다 고압에서, 플루오르화수소/히드로플루오로올레핀 공비혼합물은 보다 고농도의 플루오르화수소로 전환된다. 따라서, 이러한 제2 종류 단계에서는, 과량의 히드로플루오로올레핀이 존재한다. 공비혼합물보다 높은 비점을 갖는 과량의 히드로플루오로올레핀이 저부 조성물로서 제2 종류 컬럼으로부터 유출된다.

<88> 일반적으로, 히드로플루오로카본의 플루오르화수소제거는 흡열 반응이고, 따라서 투브내에 촉매를 가지며 반응기의 통쪽에 가열 매체를 갖는 투브형 반응기에서 달성될 수 있다. 별법으로, 열 캐리어를 이용하여 단열 작업을 가능하게 할 수 있다. 본질적으로 순수한 히드로플루오로카본 또는 본질적으로 순수한 히드로플루오로올레핀 (이들 둘 다 본원에 기재된 종류 방법에 의해 생성됨)을 반응기로 다시 재순환시켜 열 캐리어로서 작용하도록 할 수 있다. 히드로플루오로올레핀을 플루오르화수소제거 반응기에 도입함으로써 히드로플루오로카본의 단일 통과 전환율이 감소되기 때문에 히드로플루오로카본이 바람직한 열 캐리어이다.

<89> 제1 및 제2 종류 단계 둘 다에서, 플루오르화수소 및 히드로플루오로올레핀을 포함하는 종류 컬럼 상부로부터 유출되는 종류액을, 예를 들어 표준 환류 응축기를 사용하여 응축시킬 수 있다. 상기 응축 스트림의 적어도 일부를 환류물로서 컬럼의 상부로 되돌릴 수 있다. 종류 단계를 실행하기 위해 사용가능한 특정 조건은, 특히 종류 컬럼의 직경, 공급점, 및 컬럼내의 분리단의 수 등의 많은 파라미터에 따라 달라진다. 종류 컬럼의 조작 압력은, 약 50 psi (345 kPa)의 압력 내지 약 225 psi (1550 kPa), 통상적으로는 약 50 psi (345 kPa) 내지 약 100 psi (690 kPa)의 범위일 수 있다. 제1 종류 컬럼은 전형적으로 약 75 psi (520 kPa)의 압력에서

조작된다. 통상적으로, 환류비가 증가하면 증류액 스트림 순도가 증가되나, 일반적으로 환류비는 0.1/1 내지 100/1의 범위이다. 컬럼의 상부에 인접하여 위치한 응축기의 온도는 통상적으로, 컬럼 상부로부터 유출되는 증류액이 실질적으로 완전히 응축되기에 충분하거나, 또는 부분 응축에 의해 원하는 환류비가 달성되는 데 필요한 온도이다.

<90> 제2 증류 컬럼의 조작 압력은 약 5 psi (34 kPa)의 압력 내지 약 50 psi (345 kPa), 통상적으로는 약 5 psi (34 kPa) 내지 약 20 psi (138 kPa)의 범위일 수 있다. 제2 증류 컬럼은 전형적으로는 약 17 psi (117 kPa)의 압력에서 조작된다. 통상적으로, 환류비가 증가하면 증류액 스트림 순도가 증가되나, 일반적으로 환류비는 0.1/1 내지 50/1의 범위이다. 컬럼의 상부에 인접하여 위치한 응축기의 온도는 통상적으로, 컬럼 상부로부터 유출되는 증류액이 실질적으로 완전히 응축되기에 충분하거나, 또는 부분 응축에 의해 원하는 환류비가 달성되는 데 필요한 온도이다.

<91> 도 1은, 히드로플루오로올레핀 및 플루오르화수소의 분리를 위한 본 발명의 2-컬럼 증류 방법을 실행하기 위한 일 실시양태를 예시하는 것이다. 도 1을 참조로 하면, 플루오르화수소 및 히드로플루오로올레핀을 포함하는 이전 공비 증류로부터 유도된 공급 혼합물을 라인 (540)을 통해 약 77°C의 온도 및 약 335 psi (2310 kPa)의 압력에서 조작되는 다단 증류 컬럼 (510)으로 통과시킨다. 약 86°C의 온도 및 약 337 psi (2320 kPa)의 압력에서 본질적으로 순수한 히드로플루오로올레핀을 함유하는 증류 컬럼 (510)의 저부를 라인 (566)을 통해 컬럼 (510)의 저부로부터 제거한다. 약 77°C의 온도 및 약 335 psi (2310 kPa)의 압력에서 플루오르화수소/히드로플루오로올레핀 공비혼합물을 함유하는 컬럼 (510)으로부터의 증류액을 컬럼 (510)의 상부로부터 제거하여 라인 (570)을 통해 다단 증류 컬럼 (520)으로 보낸다. 약 -19°C의 온도 및 약 17 psi (117 kPa)의 압력에서 플루오르화수소/히드로플루오로올레핀 공비혼합물을 함유하는 컬럼 (520)으로부터의 증류액을 라인 (585)를 통해 컬럼 (520)으로부터 제거하여 컬럼 (510)으로 다시 재순환시킨다. 약 26°C의 온도 및 약 19 psi (131 kPa)의 압력에서 본질적으로 순수한 플루오르화수소를 함유하는 컬럼 (520)의 저부를 라인 (586)을 통해 제거한다.

<92> 추가의 면은, a) 히드로플루오로올레핀, 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소의 혼합물에 제1 증류 단계를 적용하여, 히드로플루오로올레핀 및 플루오르화수소를 함유하는 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 제1 증류액 조성물, 및 히드로플루오로카본을 포함하는 제1 저부 조성물을 형성하는 것; b) 상기 제1 증류액에, (i) 플루오르화수소 또는 (ii) 히드로플루오로올레핀 중 한쪽이 풍부한 조성물이 제2 증류액 조성물로서 제거되고, 제2 저부 조성물에서는 상기 성분 (i) 또는 (ii) 중 다른 한쪽이 풍부하게 하는, 제2 증류 단계를 적용하는 것; 및 c) 상기 제2 증류액 조성물에, (b)에서 제2 저부 조성물에서 풍부한 성분이 제3 증류액 조성물로서 제거되고, 제3 저부 조성물에서는 제2 증류액 조성물에서 풍부하였던 동일 성분이 풍부하게 하는, 제2 증류 단계와 상이한 압력에서 수행되는 제3 증류 단계를 적용하는 것을 포함하는, 상기 히드로플루오로올레핀, 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소의 혼합물로부터 히드로플루오로올레핀을 정제하는 방법을 제공한다.

<93> 본 발명의 방법은 임의로는, 상기 제2 저부 조성물 (히드로플루오로올레핀)의 적어도 일부를 상기 제1 증류 단계로 재순환시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 히드로플루오로올레핀의 재순환은 모든 플루오르화수소가 히드로플루오로올레핀과의 공비혼합 조성물로서 상부에서 수거되는 것을 보장한다. 따라서, 제1 컬럼 저부 조성물로서 공정에서 유출되는 히드로플루오로카본은 플루오르화수소 및 히드로플루오로올레핀을 본질적으로 함유하지 않도록 형성될 수 있다. 제2 컬럼 저부 조성물로서 공정에서 유출되는 히드로플루오로올레핀은 플루오르화수소를 본질적으로 함유하지 않도록 형성될 수 있다. 제3 컬럼 저부 조성물로서 공정에서 유출되는 플루오르화수소는 히드로플루오로올레핀을 본질적으로 함유하지 않도록 형성될 수 있다.

<94> 본원에 기재된 바와 같이, "플루오르화수소 및 히드로플루오로올레핀을 본질적으로 함유하지 않음"은, 조성물이 플루오르화수소 및 히드로플루오로올레핀 각각을 약 100 ppm (몰 기준) 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 1 ppm 미만으로 함유함을 의미한다.

<95> 제1 증류 단계에 대한 조건은, 본원에서 상기에 기재된, 히드로플루오로카본으로부터 히드로플루오로올레핀의 분리를 위한 공비 증류 방법에 대한 조건과 동일하다. 제2 및 제3 증류 단계에 대한 조건은, 또한 본원에서 상기에 기재된, 플루오르화수소로부터 히드로플루오로올레핀의 분리를 위한 2 컬럼 방법에 대한 조건과 동일하다.

<96> 추가의 면은, a) 인접한 탄소 상에 1개 이상의 수소 및 1개 이상의 플루오르를 함유하는 히드로플루오로카본을 플루오르화수소제거를 위한 반응 대역에 공급하여 히드로플루오로올레핀, 미반응된 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 포함하는 반응 생성물 조성물을 형성하는 것; b) 상기 반응 생성물 조성물에 제1 증류 단계를 적용하여 히드로플루오로올레핀 및 플루오르화수소를 함유하는 공비혼합 또는 근사-공비혼합 조성물을 포함하는 제1 증류액 조성물, 및 히드로플루오로카본을 포함하는 제1 저부 조성물을 형성하는 것; c) 상기 제1 증류액 조

성물에, (i) 플루오르화수소 또는 (ii) 히드로플루오로올레핀 중 한쪽이 풍부한 조성물이 제2 중류액 조성물로서 제거되고, 제2 저부 조성물에서는 상기 성분 (i) 또는 (ii) 중 다른 한쪽이 풍부하게 하는, 제2 중류 단계를 적용하는 것; 및 d) 상기 제2 중류액 조성물에, (c)에서 제2 저부 조성물에서 풍부한 성분이 제3 중류액 조성물로서 제거되고, 제3 저부 조성물에서는 제2 중류액 조성물에서 풍부하였던 동일 성분이 풍부하게 하는, 제2 중류 단계와 상이한 압력에서 수행되는 제3 중류 단계를 적용하는 것을 포함하는, 히드로플루오로올레핀의 제조 방법을 제공한다.

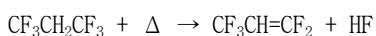
<97> 임의로는, 방법은 상기 제1 저부 조성물 (히드로플루오로카본)의 적어도 일부를 상기 반응 대역으로 재순환시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 임의로는, 방법은 상기 제2 저부 조성물 또는 상기 제3 저부 조성물 (즉, 히드로플루오로올레핀임)의 적어도 일부를 상기 반응 대역으로 재순환시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 임의로는, 방법은 상기 제2 저부 조성물 또는 상기 제3 저부 조성물 (즉, 히드로플루오로올레핀임)의 적어도 일부를 상기 제1 중류 단계로 재순환시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 임의로는, 방법은 상기 제2 저부 조성물 또는 상기 제3 저부 조성물의 적어도 일부를 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 본질적으로 함유하지 않는 히드로플루오로올레핀으로서 회수하는 것을 추가로 포함할 수 있다.

<98> 본원에 기재된 바와 같이, "히드로플루오로카본 및 플루오르화수소를 본질적으로 함유하지 않음"은, 히드로플루오로카본 및 플루오르화수소 각각을 약 100 ppm (몰 기준) 미만, 바람직하게는 약 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 1 ppm 미만으로 함유함을 의미한다.

<99> 도 2는, 본 발명의 히드로플루오로올레핀의 제조 방법을 실행하기 위한 일 실시양태를 예시하는 것이다. 히드로플루오로카본을 라인 (360)을 통해 반응기 (320)에 공급한다. 플루오르화수소, 히드로플루오로카본 및 히드로플루오로올레핀을 포함하는 반응기 유출액 혼합물을 라인 (450)을 통해 반응기로부터 유출시켜 다단 중류 컬럼 (410)에 공급한다. 본질적으로 순수한 히드로플루오로카본을 함유하는 중류 컬럼 (410)의 저부를 라인 (466)을 통해 컬럼 (410)의 저부로부터 제거하고, 반응기로 다시 재순환시킬 수 있다. 플루오르화수소/히드로플루오로올레핀 공비혼합물을 함유하는 컬럼 (410)으로부터의 중류액을 컬럼 (410)의 상부로부터 제거하여 라인 (540)을 통해 제2 다단 중류 컬럼 (510)으로 보낸다. 컬럼 (510)으로부터의 저부 (이는 본질적으로 순수한 히드로플루오로올레핀임)를 컬럼 (510)으로부터 라인 (566)을 통해 제거하고, 열 캐리어로서 반응기 (320)으로 다시 재순환시킬 수 있다. 플루오르화수소/히드로플루오로올레핀 공비혼합물을 함유하는 컬럼 (510)으로부터의 중류액을 라인 (570)을 통해 제3 다단 중류 컬럼 (520)에 공급한다. 플루오르화수소/히드로플루오로올레핀을 포함하는 컬럼 (520)으로부터의 중류액을 라인 (585)를 통해 제거하고, 제2 중류 컬럼 (510)으로 재순환시킬 수 있다. 컬럼 (520)으로부터의 저부 조성물은 본질적으로 순수한 플루오르화수소이고, 이는 컬럼 (520)으로부터 라인 (586)을 통해 제거한다. 이 공정으로부터의 본질적으로 순수한 플루오르화수소 생성물을 플루오르화합물의 제조를 위한 플루오르화 반응기에 공급하는 것과 같은 적절한 임의의 방식으로 사용할 수 있거나, 또는 처리를 위해 중화시킬 수 있다.

<100> 도에 나타내지는 않았으나, 최적화를 위해 공정 장비의 특정 일부가 본원에 기재된 방법에 사용될 수 있음을 이해한다. 예를 들어, 적절한 경우 펌프, 가열기 또는 냉각기를 사용할 수 있다. 일례로, 공급물을 그것이 공급되는 컬럼내 지점에서와 동일한 온도에서 중류 컬럼에 공급하는 것이 바람직하다. 따라서, 온도를 맞추기 위해 공정 스트림의 가열 또는 냉각이 필수적일 수 있다.

<101> 또다른 실시양태는, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 의 열분해에 의한 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 의 제조 방법을 제공한다. 공정은 하기와 같이 나타낼 수 있다.



<103> 식 중, Δ 는 가열을 나타내고, HF는 플루오르화수소이다.

<104> 본원에 사용된 용어 "열분해"는 촉매의 부재 하에 가열에 의해 생성된 화학 변화를 의미한다. 열분해 반응기는 일반적으로, a) 반응물이 반응 온도에 가깝게 가열되는 예열 대역; b) 반응물이 반응 온도에 도달하고, 적어도 부분적으로 열분해되고, 생성물 및 임의의 부산물이 형성되는 반응 대역; c) 반응 대역으로부터 유출되는 스트림이 냉각되어 열분해 반응이 중단되는 켄칭 대역의 3개 대역을 포함한다. 실험실 규모의 반응기는 반응 대역을 갖지만, 예열 및 켄칭 대역은 생략될 수 있다.

<105> 상기 실시양태에서, 반응기는 공정과 일치되는 임의의 형상을 가질 수 있으나, 바람직하게는 일직선형 또는 코일형인 원주형 튜브이다. 중요한 것은 아니지만, 이러한 반응기는 전형적으로 약 1.3 내지 약 5.1 cm (약 0.5

내지 약 2 인치)의 내경을 갖는다. 열은 튜브의 외부에 적용되고, 화학 반응은 튜브의 내부에서 일어난다. 반응기 및 그와 연결된 공급물 라인, 유출액 라인 및 관련 장치는, 적어도 반응의 반응물 및 생성물에 노출된 표면에 대해서는 플루오르화수소에 대해 내성인 물질로 구성되어야 한다. 플루오르화 분야에 공지된 전형적인 구성 물질은, 스테인레스강 (특히 오스테나이트형), 공지된 고니켈(hight nickel) 합금, 예컨대 모넬(Monel)® 니켈-구리 합금, 하스텔로이계 합금 및 인코넬® 니켈-크롬 합금 및 구리 피복 강철을 포함한다. 반응기가 고온에 노출되는 경우, 반응기는 1종 초파의 물질로 구성될 수 있다. 예를 들어, 반응기의 외부 표면층은 구조적 일체성을 유지하며 열분해 온도에서의 부식에 대해 내성을 갖는 능력을 위해 선택되어야 하며, 반응기의 내부 표면층은 반응물 및 생성물에 의한 공격에 대해 내성을 갖는, 즉 그에 대해 불활성인 물질을 갖도록 선택되어야 한다. 본 발명의 방법의 경우에서, 생성물 플루오르화수소는 특정 물질에 대해 부식성을 갖는다. 즉, 반응기는 고온에서의 물리적 강도를 위해 선택된 외부 물질 및 열분해 온도 하에서의 반응물 및 생성물에 의한 부식에 대한 내성을 위해 선택된 내부 물질로 구성될 수 있다.

<106> 상기 실시양태의 방법에서는, 반응기 내부 표면층은 고니켈 합금, 즉 약 50 중량% 이상의 니켈을 함유하는 합금, 바람직하게는 약 75 중량% 이상의 니켈을 갖는 니켈 합금, 보다 바람직하게는 약 8 중량% 미만의 크롬을 갖는 니켈 합금, 더욱 더 바람직하게는 약 98 중량% 이상의 니켈을 갖는 니켈 합금, 가장 바람직하게는 실질적으로 순수한 니켈, 예컨대 니켈(Nickel) 200으로서 공지된 상업적 등급으로 제조되는 것이 바람직하다. 반응기의 내부 표면층에 대한 물질로서 니켈 또는 그의 합금보다 더 바람직한 것은 금이다. 내부 표면층의 두께는 열분해에 실질적으로 영향을 주지 않으며, 내부 표면층의 일체성이 손상되지 않는 한 중요하지 않다. 내부 표면층의 두께는 전형적으로 약 10 내지 약 100 mil (0.25 내지 2.5 mm)이다. 내부 표면층의 두께는 제작 방법, 재료 비용 및 원하는 반응기 수명에 의해 결정될 수 있다.

<107> 반응기 외부 표면층은 산화 또는 다른 부식에 대해 내성을 가지며, 반응 용기가 왜곡 파괴되지 않고 반응 온도에서 유지되도록 충분한 강도를 유지한다. 이 충은 바람직하게는 인코넬® 합금, 보다 바람직하게는 인코넬® 600이다.

<108> $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 에서 $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ 및 HF로의 본 발명의 열분해는 실질적으로 비어있는 반응기내에서 촉매의 부재 하에 수행된다. 촉매의 부재는, 열분해 과정의 활성화 에너지를 감소시킴으로써 반응 속도를 증가시키는 물질 또는 처리가 열분해 반응기에 첨가되지 않음을 의미한다. 임의의 격납 반응기, 예컨대 열분해 반응기에 불가피하게 존재하는 표면이 열분해 과정에 대해 부수적인 촉매 또는 항촉매 효과를 가질 수 있지만, 이 효과는 존재하는 경우에도 열분해 속도에 미약하게 기여함을 이해한다. 보다 구체적으로, 촉매의 부재는, 히드로플루오로카본으로부터 플루오르화수소의 제거 (즉, 플루오르화수소제거)를 촉진시키는 데 유용한 미립자, 펠렛, 섬유 또는 지지된 형태의 고표면적을 갖는 통상의 촉매의 부재를 의미한다. 예를 들어, 플루오르화수소제거 촉매로는, 산화크롬 (임의로는 다른 금속, 금속 산화물 또는 금속 할라이드 함유); 비지지된 또는 지지된 플루오르화크롬; 및 활성탄 (임의로는 다른 금속, 금속 산화물 또는 금속 할라이드 함유)이 포함된다.

<109> 본 발명의 방법을 수행하기 위해 유용한 실질적으로 비어있는 반응기는 상기한 구성 물질을 포함하는 튜브이다. 실질적으로 비어있는 반응기는, 반응기를 통한 기체의 유동이 부분적으로 차단되어 역혼합, 즉 난류를 일으킴으로써 기체의 혼합 및 우수한 열 전달을 촉진시키는 것들을 포함한다. 이러한 부분적 차단은, 반응기의 내부에 패킹을 배치하고, 그의 단면을 충전시키거나, 또는 천공 배플을 이용함으로써 편리하게 얻을 수 있다. 반응기 패킹은, 삽입 및 제거를 용이하게 하기 위해 바람직하게는 카트리지 배열의 미립자 또는 섬유상일 수 있고, 코크스의 축적을 피하고 압력 강하를 최소화하기 위해 높은 자유 부피를 갖는 라시히 링(Raschig Ring) 또는 다른 패킹의 것과 같은 개방 구조를 가지며, 기체의 자유 유동을 허용한다. 바람직하게는, 이러한 반응기 패킹의 외부 표면은 반응기 내부 표면층의 것과 동일한 물질; 히드로플루오로카본의 플루오르화수소제거를 촉매하지 않고, 플루오르화수소에 대해 내성을 갖는 물질을 포함한다. 자유 부피는 반응 대역의 부피에서 반응기 패킹을 구성하는 물질의 부피를 뺀 것이다. 자유 부피는 약 80% 이상, 바람직하게는 약 90% 이상, 보다 바람직하게는 약 95% 이상이다.

<110> $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 에서 $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ 으로의 전환을 달성하는 열분해는, 약 700°C 이상, 바람직하게는 약 750°C 이상, 보다 바람직하게는 약 800°C 이상의 온도에서 적합하게 수행된다. 최대 온도는 약 1,000°C 이하, 바람직하게는 약 950°C 이하, 보다 바람직하게는 약 900°C 이하이다. 열분해 온도는 반응 대역의 중간점 주위의 내부 기체 온도이다.

<111> 반응 대역내에서의 기체의 체류 시간은 전형적으로, 약 700 내지 약 900°C의 온도 및 대기압에서 약 0.5 내지 약 60초, 보다 바람직하게는 약 2초 내지 약 20초이다. 체류 시간은, 주어진 반응 온도 및 압력에서 기체상 공

급물의 반응기로의 부피 공급량 및 반응 대역의 알짜 부피로부터 측정되며, 이는 일정 부피의 기체가 반응 대역 내에 남아있는 시간의 평균 양을 의미한다.

<112> 열분해는, 바람직하게는 약 25% 이상, 보다 바람직하게는 약 35% 이상, 가장 바람직하게는 약 45% 이상의 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 의 전환율로 수행된다. 전환율은, 반응기를 통한 단일 통과 동안 소비되는 반응물의 부분을 의미한다.

열분해는, 바람직하게는 약 50% 이상, 보다 바람직하게는 약 60% 이상, 가장 바람직하게는 약 75% 이상의 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 의 수율로 수행된다. 수율은, 소비된 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 1 몰 당 생성된 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 의 몰수를 의미한다.

<113> 반응은, 바람직하게는 대기압 미만, 또는 대기압의 총 압력에서 수행한다. 즉, 반응물 및 다른 성분은 대기압 미만의 압력 또는 대기압에 있다. (하기에서 논의되는 바와 같이, 불활성 기체가 다른 성분으로서 존재하는 경우, 반응물 및 이러한 성분들의 부분압의 합은 대기압 미만 또는 대기압이다.) 대기압 근처의 총 압력이 보다 바람직하다. 반응은 유리하게는 감소된 총 압력 (즉, 1 기압 미만의 총 압력) 하에 수행할 수 있다.

<114> 상기 실시양태에 따른 반응은 1종 이상의 비반응성 희석 기체, 즉 열분해 조건 하에 반응하지 않는 희석 기체의 존재 하에 수행할 수 있다. 이러한 비반응성 희석 기체로는, 불활성 기체인 질소, 아르곤 및 헬륨이 포함된다. 열분해 조건 하에 안정한 플루오로카본, 예를 들어 트리플루오로메탄 및 퍼플루오로카본이 비반응성 희석 기체로서 사용될 수도 있다. 불활성 기체를 사용하여 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 에서 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 로의 전환율을 증가시킬 수 있음이 발견되었다. 열분해 반응기로 공급된 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 에 대한 불활성 기체의 몰비가 약 5:1 내지 1:1인 방법이 중요하다. 질소는 비교적 저가이기 때문에 바람직한 불활성 기체이다.

<115> 본 발명의 방법은, 반응기 유출 스트림내의 HF 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 의 1:1 몰 혼합물을 생성한다. 반응기 유출 스트림은 또한 비전환된 반응물 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 을 함유할 수 있다. 반응기 유출 스트림의 성분들은 종류 등의 통상의 수단에 의해 분리할 수 있다. 플루오르화수소 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 는 약 60 몰%의 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 를 함유하는 균질한 저비점 공비혼합물을 형성한다. 본 발명의 방법의 반응기 유출 스트림을 종류시켜, 저비점의 HF와 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 의 공비혼합물을 종류 컬럼 상부 스트림으로서 취출하고, 실질적으로 순수한 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 을 종류 컬럼 저부 스트림으로서 남길 수 있다. 회수된 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 반응물을 반응기로 재순환시킬 수 있다. $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 는 통상의 방법, 예컨대 압력 순환 종류(pressure swing distillation)에 의해, 또는 부식제를 사용한 HF의 중화에 의해 그의 HF와의 공비혼합물로부터 분리할 수 있다.

<116> 당업자는 추가의 노력 없이 본원의 기재를 이용하여 개시된 조성물 및 방법을 완전히 활용할 수 있다고 여겨진다. 따라서, 하기 예시적 실시양태는 단지 예시적인 것으로 해석되어야 하며, 어떠한 방식으로든 개시내용의 나머지 부분을 제한하는 것이 아니다.

실 시 예

실시예 1

탄소질 촉매에 의한 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 에서 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (E 및 Z 이성질체)로의 플루오르화수소제거

<117> 하스텔로이TM 니켈 합금 반응기 (2.54 cm OD X 2.17 cm ID X 24.1 cm L)를, 실질적으로 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제4,978,649호에 기재된 바와 같이 제조된 구형 (8 메쉬) 3차원 매트릭스 다공성 탄소질 물질 14.32 g (25 mL)으로 충전시켰다. 반응기의 충전 부분을 반응기의 외부에 클램핑된 5" X 1" 세라믹 밴드 가열기로 가열하였다. 반응기 벽과 가열기 사이에 배치된 열전쌍으로 반응기 온도를 측정하였다. 반응기를 탄소질 물질로 충전시킨 후, 질소 ($10 \text{ mL}/\text{분}, 1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)를 반응기로 통과시키고, 1시간 동안 온도를 200°C 로 증가시키고, 이 온도에서 추가의 4시간 동안 유지하였다. 이어서, 반응기 온도를 원하는 조작 온도로 증가시키고, 반응기를 통해 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 및 질소의 유동을 개시하였다.

<120> 전체 반응기 유출액의 일부를, 질량 선택성 검출기 (GC-MS)가 장착된 기체 크로마토그래피를 이용하여 유기 생성물 분석에 대해 온-라인으로 샘플링하고; 그 결과를 하기 표 3에 요약하였다. 유기 생성물 및 또한 HF 등의 무기산을 함유하는 대량의 반응기 유출액을 중화를 위해 수성 부식제로 처리하였다.

표 3

반응 온도 (°C)	CF ₃ CH ₂ CHF ₂ 공급 (mL/ 분)	N ₂ 공급 (mL/ 분)	GC 면적 %			
			E- CF ₃ CH=CHF	Z- CF ₃ CH=CHF	CF ₃ CH ₂ CHF ₂	알려지지 않음
200	10	20	0.1	ND	99.6	0.3
250	10	20	0.8	ND	99.0	0.2
300	10	20	8.9	ND	90.9	0.2
350	10	10	31.6	5.7	62.3	0.4
350	10	5	42.4	8.7	48.3	0.6

ND = 검출 안됨

<121>

<122>

실시예 2

<123>

플루오르화된 알루미나 촉매에 의한 CF₃CH₂CHF₂에서 CF₃CH=CHF (E 및 Z 이성질체)로의 플루오르화수소제거

<124>

15 in (38.1 cm) x 3/8 in (0.95 cm)의 하스텔로이 튜브를 12 내지 20 메쉬 (0.84 내지 1.68 mm)로 분쇄된 감마-알루미나 7.96 g (13 cc)으로 충전시켰다. 촉매를 질소 퍼징 (50 sccm, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 하에 200°C에서 15분 동안 가열하여 활성화시켰다. 온도를 10분 동안 325°C로, 20분 동안 400°C로 증가시키고, 이어서 60분 동안 300°C로 감소시켰다. 35분 동안 질소 유량을 35 sccm ($5.8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)로 감소시키고, 무수 HF 증기를 12 sccm ($2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 공급하였다. 이어서, 온도를 60분 동안 325°C로, 60분 동안 350°C로, 90분 동안 375°C로, 30분 동안 400°C로, 또한 40분 동안 425°C로 증가시켰다. 이어서, 20분 동안 질소 유량을 25 sccm ($4.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 감소시키고, HF를 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 증가시켰다. 이어서, 20분 동안 질소 유량을 15 sccm ($2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 감소시키고, HF 유량을 28 sccm ($4.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 증가시켰다. 이어서, 20분 동안 질소 유량을 5 sccm ($8.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 감소시키고, HF를 36 sccm ($6.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 증가시켰다. 이어서, 질소 유동을 정지시키고, HF 유량을 121분 동안 40 sccm ($6.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 증가시켰다.

<125>

반응기의 온도를 375°C로 설정하고, CF₃CH₂CHF₂를 5.46 mL/시간 (20.80 sccm, $3.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3$)의 유량으로 공급하고, 질소를 5.2 sccm ($8.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3$)의 유량으로 공동 공급하였다. 유출액을 GC로 분석하고; 그 결과를 하기 표 4에 요약하였다.

표 4

성분	GC 면적 %
E- CF ₃ CH=CHF	71.4
CF ₃ CH ₂ CHF ₂	15.2
Z- CF ₃ CH=CHF	12.1
알려지지 않음	1.3

<126>

실시예 3

<128>

탄소질 촉매에 의한 CF₃CHFCHF₂에서 CF₃CF=CHF (E 및 Z 이성질체)로의 플루오르화수소제거

<129>

CF₃CHFCHF₂와 질소의 혼합물을 실시예 1의 방법에 따라 반응기로 통과시켰다. 반응기 유출액의 GC 분석 결과를 하기 표 5에 요약하였다.

표 5

반응 온도 (°C)	CF ₃ CHFCHF ₂ 공급 (mL/분)	N ₂ 공급 (mL/분)	GC 면적 %			
			Z- CF ₃ CF=CHF	E- CF ₃ CF=CHF	CF ₃ CHFCHF ₂	Unks
200	10	20	0.03	ND	99.97	ND
250	10	20	0.2	0.03	99.8	ND
300	10	20	1.4	0.22	98.4	0.01
350	10	20	5.4	0.96	93.1	0.5
400	10	20	38.1	9.0	51.7	1.1
400	10	10	37.9	8.7	51.6	1.8
400	10	5	42.6	9.5	46.7	1.2
400	10	40	13.2	2.5	71.6	12.7

ND = 검출 안됨

Unks = 알려지지 않음

<130>

실시예 4

<132>

플루오르화된 알루미나 촉매를 사용한 플루오르화수소제거에 의한 CF₃CF=CH₂의 합성

<133>

하스텔로이™ 투브 반응기 (2.54 cm OD X 2.17 cm ID X 24.1 cm L)를 12 내지 20 폐쉬 (0.84 내지 1.68 mm)로 분쇄된 감마-알루미나 25 cc로 충전시켰다. 촉매를 질소 퍼징 하에 200°C에서 15분 동안 가열하고, 이어서 425°C로 가열된 HF/N₂ 혼합물과 반응시켜 활성화된 플루오르화된 알루미나 16.7 g을 수득하였다.

<134>

350°C의 온도에서, 10 sccm ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)의 질소 및 15 sccm ($2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)의 CF₃CF₂CH₃을 혼합하고, 반응기로 유동시켰다. 이어서, 온도를 400°C로 증가시키고, 유량을 일정하게 유지시켰다. 두가지 온도 모두에서 유출액을 샘플링하고, ¹⁹F NMR로 분석하였다. 또한, 유출액을 GC로 분석하여 농도를 측정하였다 (하기 표 6에 기재됨).

표 6

온도, °C	N ₂ 유동 (sccm)	CF ₃ CF ₂ CH ₃ 유동 (sccm)	농도 (몰 %)		
			CF ₃ CF=CH ₂	CF ₃ CF ₂ CH ₃	Unks
350	10	15	84.2	12.8	3.0
400	10	15	91.3	1.9	6.8

<135>

Unks = 알려지지 않음

<136>

실시예 5

<137>

탄소 촉매를 사용한 CF₃CF=CH₂의 합성

<138>

실시예 3의 방법에 따라, 10 sccm ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)의 질소 및 15 sccm ($2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)의 CF₃CF₂CH₃의 혼합물을 60초의 접촉 시간을 제공하며 반응기로 통과시켰다. 120초의 접촉 시간을 제공하며 질소의 유량을 5 sccm ($8.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$)으로, 또한 CF₃CF₂CH₃의 유량을 7.5 sccm ($1.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 감소시켰다. 유출액을 두가지 조건 세트 하에 샘플링하고, ¹⁹F NMR로 분석하였다. GC로 분석한 유출액 조성물을 하기 표 7에 기재하였다.

표 7

온도, °C	N ₂ 유동 (sccm)	CF ₃ CF ₂ CH ₃ 유동 (sccm)	농도 (몰 %)		
			CF ₃ CF=CH ₂	CF ₃ CF ₂ CH ₃	Unks
400	10	15	6.0	93.9	0.1
400	5	7.5	22.8	76.4	0.8

Unks = 알려지지 않음

<139>

실시예 6

<141>

CHF₂CF₂CH₂F로부터 CHF₂CF=CHF의 합성

<142>

0.375 인치 (0.95 cm) 0.D. 하스텔로이TM 니켈 합금 튜브를 12/20 메쉬 (0.84 내지 1.68 mm)로 분쇄된 감마-알루미나 7.0 g (10 cc)으로 충전시켰다. 튜브를 20분 동안 질소 (50 sccm, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)로 펴징하며 온도를 40°C로부터 175°C로 증가시켰다. 질소 유동을 계속하며 약 1.5시간 동안 무수 플루오르화수소 (50 sccm, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)를 반응기에 첨가하였다. 이어서, 질소 유동을 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 감소시키고, 플루오르화수소 유동을 80 sccm ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 증가시키며, 튜브내의 온도를 3.7시간 동안 174°C로부터 373°C로 증가시켰다. 이어서, 400°C에서 1시간 동안, 질소 유량을 10 sccm ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 감소시키고, 플루오르화수소 유량을 80 sccm ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)으로 유지하였다. 이어서, 반응기 온도를 290°C로 조정하고, 반응기에 질소를 펴징하였다.

<143>

CHF₂CF₂CH₂F를 기화시키고, 촉매와의 접촉 시간이 120초로 유지되도록 하는 속도로 반응기에 공급하였다. 질소 공동 공급물은 존재하지 않았다. 세가지 온도에서의 반응기 유출액의 기체 크로마토그래피 분석을 하기 표 8에 기재하였다.

표 8

반응기 온도, °C	GC 면적 %		
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂ F	CHF ₂ CHFCHF ₂	E 및 Z-CHF ₂ CF=CHF
275	72.3	5.5	22.0
325	40.8	6.9	51.7
375	27.0	3.2	68.9

<144>

실시예 7

<146>

CF₃CH=CFCF₃의 합성

<147>

실시예 1에 기재된 바와 같이, 하스텔로이TM 니켈 합금 반응기 (2.54 cm OD X 2.17 cm ID X 24.1 cm L)를 구형 (8 메쉬) 3차원 매트릭스 다공성 탄소질 물질 13.5 g (25 mL)으로 충전시켰다.

<148>

300°C의 온도에서, 12.5 sccm의 질소 ($2.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 및 12.5 sccm ($2.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)의 CF₃CHFCHFCH₃을 혼합하고, 반응기를 통해 유동시켰다. 반응기 온도를 350°C로, 또한 최종적으로 400°C로 증가시키고, 유출액을 각각의 온도에서 GC/MS로 분석하였다. 유출액 조성을 하기 표 9에 기재하였다.

표 9

반응기 온도, °C	몰 %				
	CF ₃ CF=CFCF ₃	E- 및 Z- CF ₃ CH=CFCF ₃	CF ₃ CHFCHFCF ₃	CF ₃ C≡CCF ₃	알려지지 않음
300	0.2	24.4	73.3	ND	2.1
350	0.2	71.6	26.1	ND	2.1
400	--	90.1	8.3	0.4	1.2

<149>

실시예 8

<151>

CH₂=CFCH₂CF₃ 및 E/Z-CF₃CH=CFCH₃의 합성

<152>

실시예 1에 기재된 바와 같이, 하스텔로이TM 니켈 합금 반응기 (2.54 cm OD X 2.17 cm ID X 24.1 cm L)를 구형 (8 메쉬) 3차원 매트릭스 다공성 탄소질 물질 13.5 g (25 mL)으로 충전시켰다.

<153>

350°C의 온도에서, 25 sccm의 N₂ ($4.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 및 25 sccm ($4.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)의 CF₃CH₂CF₂CH₃을 혼합하고, 반응기를 통해 유동시켰다. 유출액을 GC/MS로 분석하고, 결과를 하기 표 10에 기재하였다.

표 10

성분	몰 %
CH ₂ =CFCH ₂ CF ₃	14.5
E- and Z-CF ₃ CH=CFCH ₃	11.9
CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	72.0
알려지지 않음	1.6

<154>

실시예 9

<156>

탄소질 촉매에 의한 CF₃CHFCHFCF₂CF₃에서 CF₃CH=CFCF₂CF₃ 및 CF₃CF=CHCF₂CF₃으로의 플루오르화수소제거

<157>

실시예 3의 방법에 따라, 질소 (10 mL/분, $1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)와 CF₃CHFCHFCF₂CF₃ (액체 5 mL/시간)의 혼합물을 반응기로 통과시켰다. 여러 조건에서의 반응기 유출액의 GC 분석을 하기 표 11에 요약하였다. 표 11에서, "unks"는 알려지지 않은 것이며, "다른 HFC"는 HF₃, CF₃CHF₂ 및 CF₃CH₂F를 포함한다.

표 11

반응기 온도, °C	N ₂ 유동, sccm	GC 면적 %						
		Unks	Z- CF ₃ CF=CHCF ₂ CF ₃	Z- CF ₃ CH=CFCF ₂ CF ₃	다른 C ₆ HF ₉	CF ₃ CHFCHFCF ₂ CF ₃	다른 C ₈ H ₂ F ₁₀	다른 HFC
200	20	1.47	12.9	29.6	0.36	55.0	0.65	0.08
200	20	2.05	10.7	24.3	0.29	62.1	0.47	0.09
250	20	2.24	28.1	59.6	1.30	1.01	7.43	0.09
250	20	2.07	28.1	59.9	1.30	1.00	7.35	0.33
250	40	2.14	28.9	60.2	1.35	0.90	6.25	0.32

<158>

실시예 10

<160>

HF와 E-CF₃CH=CHF의 혼합물의 상 연구

<161>

E-CF₃CH=CHF 및 HF를 주성분으로 하는 조성물에 대해 상 연구를 수행하였고, 여기서는 조성을 변화시키고, 증기 압을 20°C 및 70°C 모두에서 측정하였다. 상 연구로부터의 데이터를 기준으로, 다른 온도 및 압력에서의 공비 혼합 조성을 계산하였다.

<162> 하기 표 12는, 특정 온도 및 압력에서의 HF 및 E-CF₃CH=CHF에 대한 공비혼합 조성의 실험치 및 계산치를 편집하여 나타낸 것이다.

표 12

온도, °C	압력, psi (kPa)	물 % HF	물 % E-CF ₃ CH=CHF
-20	15.5 (107)	27.3	72.7
0	35.6 (242)	29.7	70.3
20	70.4 (485)	30.7	69.3
40	127 (878)	31.5	68.5
60	215 (1482)	31.6	68.4
65	242 (1669)	31.5	68.5
70	273 (1881)	31.4	68.6
75	307 (2117)	31.2	68.8
80	345 (2376)	31.0	69.0
85	386 (2661)	30.7	69.3
90	431 (2972)	30.4	69.6
95	482 (3323)	30.0	70.0
100	539 (3715)	29.5	70.5

<163>

실시예 11

HF와 Z-CF₃CF=CHF의 혼합물의 상 연구

<166> Z-CF₃CF=CHF 및 HF를 주성분으로 하는 조성물에 대해 상 연구를 수행하였고, 여기서는 조성을 변화시키고, 증기 압을 19.5°C 및 70°C 모두에서 측정하였다. 상 연구로부터의 데이터를 기준으로, 다른 온도 및 압력에서의 공비혼합 조성을 계산하였다.

<167> 하기 표 13은, 특정 온도 및 압력에서의 HF 및 Z-CF₃CF=CHF에 대한 공비혼합 조성의 실험치 및 계산치를 편집하여 나타낸 것이다.

표 13

온도, °C	압력, psi (kPa)	물 % HF	물 % Z-CF ₃ CF=CHF
-25	12.8 (88.3)	31.0	69.0
-20	16.7 (115)	31.7	68.3
-10	24.7 (170)	32.6	67.4
0	36.5 (252)	33.4	66.6
19.5	72.1 (497)	34.4	65.6
25	85.8 (592)	34.5	65.5
50	175 (1208)	35.0	65.0
75	323 (2226)	35.2	64.8
77	335 (2308)	35.2	64.8
80	361 (2490)	35.3	64.7
85	403 (2777)	35.3	64.7
90	448 (3090)	35.4	64.6
95	497 (3429)	35.4	64.6
100	551 (3799)	35.5	64.5

<168>

<169> 실시예 12<170> Z-CF₃CH=CFCF₂CF₃과 Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃의 혼합물 및 HF의 혼합물의 상 연구<171> Z-CF₃CH=CFCF₂CF₃과 Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃의 혼합물 및 HF를 주성분으로 하는 조성물에 대해 상 연구를 수행하였고, 여기서는 조성을 변화시키고, 증기압을 20°C 및 70°C 모두에서 측정하였다. 상 연구로부터의 데이터를 기준으로, 다른 온도 및 압력에서의 공비혼합 조성을 계산하였다.<172> 하기 표 14는, 특정 온도 및 압력에서의 HF 및 Z-CF₃CH=CFCF₂CF₃과 Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃의 혼합물에 대한 공비혼합 조성의 실험치 및 계산치를 편집하여 나타낸 것이다.**표 14**

온도, °C	압력, psi (kPa)	몰 % HF	몰 % Z-CF ₃ CH=CFCF ₂ CF ₃ 및 Z-CF ₃ CF=CHCF ₂ CF ₃
-20	4.1 (28.3)	88.6	11.4
-15	5.3 (36.5)	87.8	12.2
-10	6.7 (46.2)	87.0	13.0
-5	8.5 (58.6)	86.2	13.8
0	10.6 (73.1)	85.3	14.7
20	24.2 (167)	82.0	18.0
40	49.3 (340)	78.6	21.4
60	92.8 (639)	75.1	24.9
65	108 (742)	74.2	25.8
70	124 (855)	73.4	26.6
75	143 (988)	72.5	27.5
80	165 (1136)	71.6	28.4
85	189 (1300)	70.6	29.4
90	217 (1495)	69.7	30.3
95	248 (1713)	68.6	31.4
100	285 (1965)	67.4	32.6

<173>

<174> 실시예 13<175> HF와 CF₃CHFCHFCF₂CF₃의 혼합물의 상 연구<176> CF₃CHFCHFCF₂CF₃ 및 HF를 주성분으로 하는 조성물에 대해 상 연구를 수행하였고, 여기서는 조성을 변화시키고, 증기압을 30°C 및 80°C 모두에서 측정하였다. 상 연구로부터의 데이터를 기준으로, 다른 온도 및 압력에서의 공비혼합 조성을 계산하였다.<177> 하기 표 15는, 특정 온도 및 압력에서의 HF 및 CF₃CHFCHFCF₂CF₃에 대한 공비혼합 조성의 실험치 및 계산치를 편집하여 나타낸 것이다.

표 15

온도, °C	압력, psi (kPa)	몰 % HF	몰 % <chem>CF3CHFCHFCF2CF3</chem>
-20	3.0 (20.7)	97.3	2.7
0	7.7 (53.1)	95.5	4.5
20	17.3 (119)	93.2	6.8
30	25.0 (172)	91.9	8.1
39.5	34.7 (239)	90.7	9.3
40	35.3 (243)	90.6	9.4
60	66.6 (459)	87.8	12.2
65	77.3 (533)	87.0	13.0
70	89.3 (616)	86.3	13.7
75	103 (710)	85.5	14.5
80	118 (814)	84.8	15.2
85	135 (931)	84.0	16.0
90	154 (1062)	83.3	16.7
95	175 (1207)	82.6	72.4
97.2	185 (1276)	82.2	17.8
100	198 (1365)	81.8	18.2

<178>

실시예 14

<180>

HF와 CF3CF=CH2의 혼합물의 상 연구

<181>

CF3CF=CH2 및 HF를 주성분으로 하는 조성물에 대해 상 연구를 수행하였고, 여기서는 조성을 변화시키고, 증기압을 9.3°C 및 44.4°C 모두에서 측정하였다. 상 연구로부터의 데이터를 기준으로, 다른 온도 및 압력에서의 공비 혼합 조성을 계산하였다.

<182>

하기 표 16은, 특정 온도 및 압력에서의 HF 및 CF3CF=CH2에 대한 공비혼합 조성의 실험치 및 계산치를 편집하여 나타낸 것이다.

표 16

온도, °C	압력, psi (kPa)	몰 % HF	몰 % <chem>CF3CF=CH2</chem>
-20	23.2 (160)	19.3	80.7
-18.5	24.7 (170)	19.7	80.3
0	49.5 (341)	23.0	77.0
9.3	67.6 (466)	24.4	75.6
20	94.6 (652)	25.7	74.3
40	167 (1151)	27.7	72.3
44.4	187 (1289)	28.0	72.0
60	278 (1917)	29.5	70.5
70	354 (2441)	30.3	69.7
71.2	365 (2517)	30.4	69.6
75	400 (2758)	30.7	69.3
80	453 (3123)	31.1	68.9

<183>

<184> 실시예 15<185> HF와 $CF_3CH=CF_2$ 의 혼합물의 상 연구<186> $CF_3CH=CF_2$ 및 HF를 주성분으로 하는 조성물에 대해 상 연구를 수행하였고, 여기서는 조성을 변화시키고, 증기압을 $0.3^{\circ}C$ 및 $50.1^{\circ}C$ 모두에서 측정하였다. 상 연구로부터의 데이터를 기준으로, 다른 온도 및 압력에서의 공비 혼합 조성을 계산하였다.<187> 하기 표 17은, 특정 온도 및 압력에서의 HF 및 $CF_3CH=CF_2$ 에 대한 공비혼합 조성의 실험치 및 계산치를 편집하여 나타낸 것이다.**표 17**

온도, $^{\circ}C$	압력, psi (kPa)	물 % HF	물 % $CF_3CH=CF_2$
-20	17.4 (120)	29.6	70.4
-17	19.7 (136)	29.9	70.1
-3	34.7 (239)	31.0	69.0
0	38.8 (267)	30.9	69.1
0.3	39.2 (270)	30.9	69.1
3.9	44.7 (308)	31.0	69.0
20	76.7 (529)	32.8	67.2
40	139 (958)	34.0	66.0
50.1	183 (1262)	34.5	65.5
60	236 (1627)	34.9	65.1
65	268 (1848)	35.1	64.9
70	304 (2096)	35.3	64.7
71.5	314.7 (2170)	35.4	64.6
75	344 (2372)	35.6	64.4
80	389 (2682)	35.3	64.7
85	441 (3041)	36.0	64.0
90	524 (3613)	36.9	63.1
95	629 (4337)	37.4	62.6
100	745 (5137)	38.0	62.0

<188>

<189> 실시예 16<190> HF 및 $Z-C_2F_5CF=CHCF_2C_2F_5$ 와 $Z-C_2F_5CH=CFCF_2C_2F_5$ 의 혼합물의 및 HF의 혼합물의 상 연구<191> HF 및 $Z-C_2F_5CF=CHCF_2C_2F_5$ 와 $Z-C_2F_5CH=CFCF_2C_2F_5$ 의 혼합물을 주성분으로 하는 조성물에 대해 상 연구를 수행하였고, 여기서는 조성을 변화시키고, 증기압을 $19.9^{\circ}C$ 및 $69.6^{\circ}C$ 모두에서 측정하였다. 상 연구로부터의 데이터를 기준으로, 다른 온도 및 압력에서의 공비혼합 조성을 계산하였다.<192> 하기 표 18은, 특정 온도 및 압력에서의 HF 및 $Z-C_2F_5CF=CHCF_2C_2F_5$ 와 $Z-C_2F_5CH=CFCF_2C_2F_5$ 의 혼합물에 대한 공비혼합 조성의 실험치 및 계산치를 편집하여 나타낸 것이다.

표 18

온도, °C	압력, psi (kPa)	몰 % HF	몰 % Z-C ₂ F ₅ CF=CHCF ₂ C ₂ F ₅ 및 Z- C ₂ F ₅ CH=CFCF ₂ C ₂ F ₅
-20	2.9 (20.0)	98.7	1.3
-15	3.7 (25.5)	98.5	1.5
-10	4.7 (32.4)	98.3	1.7
-5	5.9 (40.7)	98.1	1.9
0	7.3 (50.3)	97.9	2.1
19.9	16.3 (112)	96.7	3.3
20	16.3 (112)	96.7	3.3
25.1	19.7 (136)	96.4	3.6
40	33.2 (229)	95.4	4.6
60	62.3 (430)	93.9	6.1
65	72.1 (497)	93.5	6.5
69.6	82.2 (567)	93.1	6.9
70	83.3 (574)	93.1	6.9
75	95.7 (660)	92.7	7.3
80	110 (758)	92.3	7.7
85	125 (862)	91.9	8.1
90	143 (986)	91.5	8.5
95	162 (1117)	91.2	8.8
100	183 (1262)	90.8	9.2
108.4	225 (1551)	90.3	9.7

<193>

실시예 17

<194>

HF와 C₂F₅CHFCHFCF₂C₂F₅의 혼합물의 상 연구

<195>

C₂F₅CHFCHFCF₂C₂F₅ 및 HF를 주성분으로 하는 조성물에 대해 상 연구를 수행하였고, 여기서는 조성을 변화시키고, 증기압을 30.8°C 및 80.2°C 모두에서 측정하였다. 상 연구로부터의 데이터를 기준으로, 다른 온도 및 압력에서의 공비혼합 조성을 계산하였다.

<196>

하기 표 19는, 특정 온도 및 압력에서의 HF 및 C₂F₅CHFCHFCF₂C₂F₅에 대한 공비혼합 조성의 실험치 및 계산치를 편집하여 나타낸 것이다.

표 19

온도, °C	압력, psi (kPa)	몰 % HF	몰 % <chem>C2F5CHFCHFCF2C2F5</chem>
13.5	11.9 (82.0)	<100	0.003
14	12.1 (83.4)	99.9	0.1
14.5	12.3 (84.8)	99.9	0.1
15	12.6 (86.9)	99.8	0.2
20	15.1 (104)	99.3	0.7
25	18.1 (125)	98.8	1.2
27.4	19.7 (136)	98.6	1.4
30	21.6 (149)	98.5	1.5
30.8	22.2 (153)	98.5	1.5
40	30.3 (209)	98.2	1.8
50	41.7 (288)	97.7	2.3
60	56.5 (390)	97.3	2.7
70	75.3 (519)	96.8	3.2
80	99.1 (683)	96.3	3.7
80.2	99.6 (687)	96.3	3.7
90	129 (889)	95.8	4.2
99.8	165 (1138)	95.4	4.6
100	165 (1138)	95.4	4.6
110	210 (1484)	95.0	5.0
120	264 (1820)	94.7	5.3

<198>

실시예 18

<200> CF₃CH₂CHF₂로부터 E-CF₃CH=CHF의 분리를 위한 공비 증류<201> E-CF₃CH=CHF의 정제를 위해 HF, E-CF₃CH=CHF 및 CF₃CH₂CHF₂의 혼합물을 증류 컬럼에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 20의 데이터를 얻었다.

표 20

성분 또는 변수	컬럼 공급	컬럼 상부 (증류액)	컬럼 저부
CF ₃ CH ₂ CHF ₂ , 몰 %	17.6	0.7 ppm	100
E- CF ₃ CH=CHF, 몰 %	76.5	92.9	3 ppm
HF, 몰 %	5.9	7.1	--
온도, °C	--	-6.8	31.1
압력, psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

<202>

실시예 19

<204> CF₃CHFCHF₂로부터 Z-CF₃CF=CHF의 분리를 위한 공비 증류

<205> Z-CF₃CF=CHF의 정제를 위해 HF, Z-CF₃CF=CHF 및 CF₃CHFCHF₂의 혼합물을 증류 컬럼에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 21의 데이터를 얻었다.

표 21

성분 또는 변수	컬럼 공급	컬럼 상부 (증류액)	컬럼 저부
CF ₃ CHFCHF ₂ , 몰 %	24.4	1 ppm	99.99
Z-CF ₃ CF=CHF, 몰 %	51.2	67.7	68 ppm
HF, 몰 %	24.4	32.3	미량
온도, °C	--	-8.3	21.8
압력, psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

<206>

실시예 20

CF₃CHFCHFCHF₂CF₃으로부터 Z-CF₃CH=CFCH₂CF₃ 및 Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃의 분리를 위한 공비 증류

<209>

Z-CF₃CH=CFCH₂CF₃ 및 Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃의 정제를 위해 HF, Z-CF₃CH=CFCH₂CF₃과 Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃, 및 CF₃CHFCHFCHF₂CF₃의 혼합물을 증류 컬럼에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 22의 데이터를 얻었다.

표 22

성분 또는 변수	컬럼 공급	컬럼 상부 (증류액)	컬럼 저부
CF ₃ CHFCHFCHF ₂ CF ₃ , 몰 %	33.4	1 ppm	100
Z-CF ₃ CH=CFCH ₂ CF ₃ 및 Z-CF ₃ CF=CHCF ₂ CF ₃ , 몰 %	33.3	50.0	2 ppm
HF, 몰 %	33.3	50.0	--
온도, °C	--	30.0	21.8
압력, psi (kPa)	--	19.7 (136)	21.7 (150)

<210>

실시예 21

CF₃CF₂CH₃으로부터 CF₃CF=CH₂의 분리를 위한 공비 증류

<213>

CF₃CF=CH₂의 정제를 위해 HF, CF₃CF=CH₂ 및 CF₃CF₂CH₃의 혼합물을 증류 컬럼에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 23의 데이터를 얻었다.

표 23

성분 또는 변수	컬럼 공급	컬럼 상부 (증류액)	컬럼 저부
CF ₃ CF ₂ CH ₃ , 몰 %	27.3	10 ppm	100
CF ₃ CF=CH ₂ , 몰 %	63.6	87.5	27 ppm
HF, 몰 %	9.1	12.5	--
온도, °C	--	-17.2	-2.7
압력, psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

<214>

<215>

실시예 22

<216>

CF₃CH₂CF₃으로부터 CF₃CH=CF₂의 분리를 위한 공비 증류

<217>

CF₃CH=CF₂의 정제를 위해 HF, CF₃CH=CF₂ 및 CF₃CH₂CF₃의 혼합물을 증류 컬럼에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 24의 데이터를 얻었다.

표 24

성분 또는 변수	컬럼 공급	컬럼 상부 (증류액)	컬럼 저부
CF ₃ CH ₂ CF ₃ , 몰 %	17.6	10 ppm	99.99
CF ₃ CH=CF ₂ , 몰 %	76.5	92.9	78 ppm
HF, 몰 %	5.9	7.1	--
온도, °C	--	-15.4	8.3
압력, psi (kPa)	--	19.7 (136)	21.7 (150)

<218>

<219>

실시예 23

<220>

C₂F₅CHFCHFCF₂C₂F₅로부터 Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅ 및 Z-C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅의 분리를 위한 공비 증류

<221>

Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅ 및 Z-C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅의 정제를 위해 HF, Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅와 Z-C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅, 및 C₂F₅CHFCHFCF₂C₂F₅의 혼합물을 증류 컬럼에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 25의 데이터를 얻었다.

표 25

성분 또는 변수	컬럼 공급	컬럼 상부 (증류액)	컬럼 저부
$C_2F_5CHFCFC_2F_5$, 몰 %	33.4	1 ppm	100
Z- $C_2F_5CF=CHCF_2C_2F_5$ 및 Z- $C_2F_5CH=CF_2C_2F_5$, 몰 %	33.3	50.0	8 ppm
HF, 몰 %	33.3	50.0	--
온도, °C	--	75.4	107
압력, psi (kPa)	--	19.7 (136)	21.7 (150)

<222>

<223>

실시예 24

<224>

HF로부터 E- $CF_3CH=CHF$ 의 분리를 위한 2-컬럼 공비 증류

<225>

HF와 E- $CF_3CH=CHF$ 의 혼합물을 고압 (HP)의 제1 컬럼 및 저압 (LP)의 제2 컬럼의 직렬의 2개의 컬럼을 포함하는 증류 장치에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 26의 데이터를 얻었다. 컬럼 상단의 숫자는 도 1을 참조한다.

표 26

화합물 또는 변수	540 공급 혼합물	570 컬럼 (510) 증류액	566 E- $CF_3CH=CHF$ 생성물	585 컬럼 (520) 증류액	586 HF 생성물
E- $CF_3CH=CHF$, 몰 %	76.0	69.0	100	72.0	--
HF, 몰 %	24.0	31.0	--	28.0	100
온도, °C	--	68.6	76.1	-18.3	26.2
압력, psi (kPa)	--	265 (1827)	267 (1841)	16.7 (115)	18.7 (129)

<226>

실시예 25

<227>

HF로부터 Z- $CF_3CF=CHF$ 의 분리를 위한 2-컬럼 공비 증류

<228>

Z-HFC-1225ye의 정제를 위해 HF와 Z-HFC-1225ye의 혼합물을 증류 공정에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 27의 데이터를 얻었다. 컬럼 상단의 숫자는 도 1을 참조한다.

표 27

화합물 또는 변수	540 공급 혼합물	570 컬럼 (510) 증류액	566 Z- $CF_3CF=CHF$ 생성물	585 컬럼 (520) 증류액	586 HF 생성물
HF, 몰 %	26.7	35.0	미량	32.0	100
Z- $CF_3CF=CHF$, 몰 %	73.3	65.0	100	68.0	--
온도, °C	--	76.6	86.0	-19.2	26.2
압력, psi (kPa)	--	334.7 (2307)	336.7 (2321)	16.7 (115)	18.7 (129)

<230>

실시예 26

<231>

HF로부터 Z- $CF_3CH=CFCF_2CF_3$ 및 Z- $CF_3CF=CHCF_2CF_3$ 의 분리를 위한 2-컬럼 공비 증류

<232>

Z- $CF_3CH=CFCF_2CF_3$ 및 Z- $CF_3CF=CHCF_2CF_3$ 의 정제를 위해 HF 및 Z- $CF_3CH=CFCF_2CF_3$ 과 Z- $CF_3CF=CHCF_2CF_3$ 의 혼합물을 증류 공정에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 28의 데이터를 얻었다. 컬럼 상단의 숫자는 도 1을 참조한다.

표 28

화합물 또는 변수	540 공급 혼합물	570 컬럼 (510) 증류액	566 HF 생성물	585 컬럼 (520) 증류액	586 Z- $CF_3CH=CFCF_2CF_3$ 및 Z- $CF_3CF=CHCF_2CF_3$ 생성물
HF, 몰 %	73.9	70.0	100	82.5	100
Z- $CF_3CH=CFCF_2CF_3$ 및 Z- $CF_3CF=CHCF_2CF_3$, 몰 %	26.1	30.0	--	17.5	--
온도, °C	--	91.7	117.5	14.9	39.8
압력, psi (kPa)	--	224.7 (1549)	226.7 (1563)	19.7 (136)	21.7 (150)

<233>

실시예 27

<234>

HF로부터 $CF_3CF=CH_2$ 의 분리를 위한 2-컬럼 공비 증류

<235>

 $CF_3CF=CH_2$ 의 정제를 위해 HF와 $CF_3CF=CH_2$ 의 혼합물을 증류 공정에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 29의 데이터를 얻었다. 컬럼 상단의 숫자는 도 1을 참조한다.

표 29

화합물 또는 변수	540 공급 혼합물	570 컬럼 (510) 증류액	566 CF₃CF=CH₂ 생성물	585 컬럼 (520) 증류액	586 HF 생성물
HF, 몰 %	16.0	30.0	--	20.0	100
CF ₃ CF=CH ₂ , 몰 %	84.0	70.0	100	80.0	--
온도, °C	--	71.2	80.2	-18.4	36.9
압력, psi (kPa)	--	364.7 (2515)	366.7 (2528)	24.7 (170)	26.7 (184)

<238>

실시예 28

<239>

HF로부터 CF₃CH=CF₂의 분리를 위한 2-컬럼 공비 증류

<240>

CF₃CH=CF₂의 정제를 위해 HF와 CF₃CH=CF₂의 혼합물을 증류 공정에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 30의 데이터를 얻었다. 컬럼 상단의 숫자는 도 1을 참조한다.

표 30

화합물 또는 변수	540 공급 혼합물	570 컬럼 (510) 증류액	566 CF₃CH=CF₂ 생성물	585 컬럼 (520) 증류액	586 HF 생성물
HF, 몰 %	30.4	24.1	--	30.5	100
CF ₃ CH=CF ₂ , 몰 %	69.6	75.9	100	69.5	--
온도, °C	--	71.5	80.1	-17.1	30.6
압력, psi (kPa)	--	314.7 (2170)	316.7 (2184)	19.7 (136)	21.7 (150)

<241>

실시예 29

<242>

HF로부터 Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅ 및 Z-C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅의 분리를 위한 2-컬럼 공비 증류

<243>

Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅ 및 Z-C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅의 정제를 위해 HF 및 Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅와 Z-C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅의 혼합물을 증류 공정에 공급하였다. 열역학적 특성의 측정치 및 계산치를 이용한 계산에 의해 하기 표 31의 데이터를 얻었다. 컬럼 상단의 숫자는 도 1을 참조한다.

표 31

화합물 또는 변수	540 공급 혼합물	570 컬럼 (510) 증류액	566 Z-C ₂ F ₅ CF=CHCF ₂ C ₂ F ₅ 및 Z-C ₂ F ₅ CH=CFCF ₂ C ₂ F ₅ 생성물	585 컬럼 (520) 증류액	586 HF 생성물
HF, 몰 %	93.9	95.8	100	91.0	100
Z-C ₂ F ₅ CF=CHCF ₂ C ₂ F ₅ 및 Z-C ₂ F ₅ CH=CFCF ₂ C ₂ F ₅ , 몰 %	6.1	4.2	--	9.0	--
온도, °C	--	26.9	84.8	109	117.5
압력, psi (kPa)	--	19.7 (136)	21.7 (150)	224.7 (1549)	226.7 (1563)

<246>

실시예 30 내지 33

<248>

실시예 30 내지 33에서는 하기 3개의 반응기 중 하나를 사용하였다.

<249>

반응기 A: 길이 18 in (45.7 cm) x 외경 1.0 in (2.5 cm) x 내경 0.84 in (2.1 cm)의 인코넬® 600 투브 (이 함금은 약 76 중량%의 니켈임). 투브 벽 두께는 0.16 in (0.41 cm)였다. 예열 대역은 길이가 7 in (17.8 cm)였다. 반응 대역은 길이가 2 in (5.1 cm)였다. 천칭 대역은 길이가 7 in (17.8 cm)였다. 투브를 직경 1 in (2.5 cm)의 세라믹 밴드 가열기로 가열하였다. 7-포인트 열전쌍의 리드(lead)를 투브의 길이로 길게 분포시키고, 일부는 반응기 대역의 중간에 분포시켰다 (기체 온도 측정을 위한 것임).

<250>

반응기 B: 길이 18 in (45.7 cm), 외경 1.5 in (3.8 cm), 내경 0.84 in (2.1 cm)의 인코넬® 617 덮개를 갖는 스케줄(Schedule) 80 니켈 200 투브. 반응 대역은 길이가 2 in (5.1 cm)였다. 반응기 대역을 8.5 in (21.6 cm) 길이 x 2.5 in (6.35 cm) 분할의 투브로로 가열하였다. 7-포인트 열전쌍의 리드를 투브의 길이로 길게 분포시키고, 일부는 반응기 대역의 중간에 분포시켰다 (기체 온도 측정을 위한 것임).

<251>

반응기 C: 금 라이닝된 하스텔로이® C276. 길이 5 in (12.7 cm) x 외경 0.50 in (1.3 cm) x 내경 0.35 in (0.89 cm). 벽 두께는 0.15 in (3.8 mm)였다. 금 라이닝의 두께는 0.03 in (0.08 cm)였다. 반응기 대역은 길이가 2 in (5.1 cm)였고, 이를 세라믹 밴드 가열기로 가열하였다.

<252>

실시예 30

<253>

반응기 A (인코넬® 600 반응 표면)를 사용하였다. 반응기 유입구 기체 온도 (하기 표 32에서 "반응기 유입구 T 기체")는 반응 온도였다. 각각 724°C 및 725°C의 반응 온도에서 2가지 실행을 수행하였다. 실행 A에서는, 반응물 공급물을 불활성 기체로 희석하지 않았다. 실행 B에서는, 헬륨 및 반응물을 1.4:1의 비율로 공급하였다. 불활성 기체 희석제의 이점은 실행 A의 수율 (71%)에 비해 실행 B의 수율 (80%)이 향상된 것에서 나타났다. 실행 B에서는 보다 저농도의 플루오로카본 부산물이 나타났다. 결과를 하기 표 32에 요약하였다. 표에서 "sccm"은 "분 당 표준 입방 센티미터"를 나타냄을 인지한다.

표 32

반응기 조건, 공급물		
	A	B
예열 조절 T 셋팅	700°C	700°C
예열 기체 T 1"	545°C	572°C
예열 기체 T 2"	635°C	655°C
예열 기체 T 3"	690°C	696°C
예열 기체 T 4"	718°C	720°C
반응기 조절 T 셋팅	700°C	700°C
반응기 유입구 T 벽	711°C	710°C
반응기 중간부 T 벽	700°C	700°C
반응기 유출구 T 벽	622°C	623°C
반응기 유입구 T 기체	724°C	725°C
반응기 중간부 T 기체	714°C	716°C
반응기 유출구 T 기체	675°C	673°C
HFC-236fa 공급 sccm	25 sccm	25 sccm
헬륨 공급 sccm	0 sccm	35 sccm
반응 대역내 체류 시간 (초)	42	18
기체 크로마토그래피 결과(몰%)		
CHCF ₃ (HFC-23)	4.5	2.1
CF ₃ CH=CF ₂ (HFC-1225zc)	51.6	47.7
옥타플루오로시클로부탄 (PFC-C318)	1.8	2.0
CF ₃ CH ₂ CF ₃ (HFC-236fa)	27.5	40.3
C ₄ H ₂ F ₆ (HFC-1336)	1.8	0.7
C ₄ HF ₇ (HFC-1327)	1.7	1.2
C ₄ HF ₉ (HFC-329)	4.2	2.1
기타	3.1	2.1
알려지지 않음	3.8	1.8
전환율(%)	72.5	59.7
수율(%)	71	80

<254>

실시예 31

<255>

전환율 및 수율에 대한 온도의 효과에 대한 본 연구에서는 반응기 A (인코넬® 600 반응 표면)를 사용하였다. 실행 A는 600°C의 반응기 온도에서 수행하였다. 실행 B 및 C는 각각 699°C 및 692°C에서 수행하였다. 실행 A 및 B에서는 헬륨으로 4:1 희석하였다. 실행 C에서는 희석하지 않았다. 실행 A (600°C) 전환율은 0.3%로 낮았다. 실행 B 및 C (690 내지 700°C)는 보다 높은 전환율을 가졌으나, 725°C에서 상당히 긴 반응 대역 체류 시간으로 실행된 실시예 30에서 나타난 전환율에 비해 여전히 낮았다. 수율을 기록하였으나, 이는 이러한 낮은 전환율로 인해 신뢰성있지 않았다. 이를 실험으로부터 온도 및 반응 대역 체류 시간에 대한 전환율의 의존성이 명백하였다. 결과를 하기 표 33에 요약하였다.

표 33

반응기 조건, 공급물			
	A	B	C
예열 조절 T 설정 (°C)	600	700	700
예열 기체 T 1" (°C)	417	497	443
예열 기체 T 2" (°C)	511	604	546
예열 기체 T 3" (°C)	563	660	623
예열 기체 T 4" (°C)	592	691	676
반응기 조절 T 설정 (°C)	601	700	700
반응기 유입구 T 벽 (°C)	615	718	722
반응기 중간부 T 벽 (°C)	601	700	700
반응기 유출구 T 벽 (°C)	566	661	653
반응기 유입구 T 기체 (°C)	600	699	692
반응기 중간부 T 기체 (°C)	588	684	665
반응기 유출구 T 기체 (°C)	560	650	609
헬륨 공급 sccm	400	400	0
HFC-236fa 공급 sccm	100	100	200
반응 대역내 체류 시간 (초)	2	2	5
기체 크로마토그래피 결과(몰%)			
CHCF ₃ (HFC-23)	0.0	0.0	0.1
CHF=CF ₂ (HFC-1123)	0.0	0.0	0.1
CF ₃ CH=CF ₂ (HFC-1225zc)	0.1	2.1	4.4
CF ₃ CH ₂ CF ₃ (HFC-236fa)	99.7	97.6	95.3
기타 (<1%)	0.2	0.2	0.3
전환율 (%)	0.3	2.4	4.7
수율 (%)	33	87.5	93.6

<257>

<258>

실시예 32

<259>

반응기 B (니켈 200 반응 표면)를 사용하였다. 상기 반응기에서, 반응기 온도는 반응기 중앙부 기체 온도 (하기 표 34에서 "반응기 중앙부 기체 T")였다. 실행 A, B 및 C는 각각 0:1, 1:1 및 2:1의 헬륨:반응물 비율로 800°C에서 수행하였다. 실시예 30에서보다 높은 이들 온도에서, 또한 유사한 반응 대역 체류 시간에서, 니켈 표면 상에서의 전환율은 유사하게 높았고, 수율은 보다 높았다. 열분해에서, 보다 고온은 원치않는 부산물을 생성하는 바람직하지 않은 부반응의 증가된 속도로 인해 일반적으로 보다 낮은 수율을 초래한다. 이것이 실시예 32에서 나타나지 않은 것은, 실시예 30의 니켈 합금 반응 표면에 비해 니켈 반응 표면의 우수성에 대한 증거이다. 850°C에서 4:1의 헬륨 희석 하에 수행된 실행 D에서 이러한 결론이 추가로 지지되었다. 전환율은 76.9%로 높았고, 수율은 90.5%였으며, 이는 실시예 32의 임의의 실행 중 최상이었다. 결과를 하기 표 34에 요약하였다.

표 34

반응기 조건, 공급물				
	A	B	C	D
예열 조절 T 설정 (°C)	839	834	832	885
반응기 유입구 T 벡 (°C)	812	806	804	853
반응기 중간부 T 벡 (°C)	831	826	824	877
반응기 유출구 T 벡 (°C)	808	805	804	855
예열 기체 T 1" (°C)	658	666	669	707
반응기 유입구 기체 T 2" (°C)	736	740	741	786
반응기 유입구 기체 T 3" (°C)	779	780	781	829
반응기 중앙부 기체 T 4" (°C)	800	800	800	850
반응기 유출구 기체 T 5" (°C)	800	800	799	851
반응기 유출구 기체 T 6" (°C)	776	777	777	829
유출 기체 T 7" (°C)	738	741	740	791
HFC-236fa 공급 sccm	200	200	200	200
He 공급 sccm	0	200	400	800
반응 대역내 체류 시간 (초)	5	3	2	1
GC 결과(몰%)				
CHCF ₃ (HFC-23)	4.1	2.5	2.0	2.5
CHF=CF ₂ (HFC-1123)	0.7	1.0	1.0	1.4
CF ₃ CH=CF ₂ (HFC-1225zc)	60.8	50.6	45.3	69.6
CF ₃ CH ₂ CF ₃ (HFC-236fa)	28.2	37.7	50.2	23.1
C ₄ H ₂ F ₆ (HFC-1336)	1.3	0.6	0.4	0.0
기타 (<1% 생성됨)	2.1	1.0	1.1	2.1
알려지지 않음	2.8	6.6	0.0	1.2
전환율 (%)	71.8	62.3	49.8	76.9
수율 (%)	84.7	81.2	90.9	90.5

<260>

실시예 33

<261>

반응기 C (금 반응 표면)를 사용하였다. 니켈과 같이, 금 표면은 고수율을 제공하였고, 따라서 원치 않는 부산물을 생성하는 부반응을 감소시켰다. 전환율에 대한 불활성 기체 희석 효과 (감소)는 니켈 또는 니켈 합금 표면에 비해 금에서 보다 낮았다. 800°C (실행 A 및 B) 전환율은 실시예 32의 실행 B 및 C의 전환율보다 낮았으나, 평균 수율은 보다 높았다. 결과를 하기 표 35에 요약하였다.

표 35

반응기 조건, 공급물						
	A	B	C	D	E	F
반응기 온도 (°C)	800	800	700	700	600	600
He 공급 sccm	15	20	15	20	15	20
HFC-236fa 공급 sccm	10	5	10	5	10	5
반응 대역내 체류 시간 (초)	8	8	8	8	8	8
GC 풀 %						
CHF ₃ 및 CH ₂ F ₂	1.9	1.9	0.1	0.1	ND*	ND
CHF=CF ₂ (HFC-1123)	0.8	0.9	ND	ND	ND	ND
CF ₃ CH ₃ (HFC-143a)	0.2	0.2	ND	ND	ND	ND
CF ₃ CH=CF ₂ (HFC-1225zc)	33.3	36.6	1.7	1.8	0.2	0.1
CF ₃ CHFCF ₃ (HFC-227ea)	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
CF ₃ CH ₂ CF ₃ (HFC-236fa)	61.9	58.4	97.6	97.6	99.4	99.5
알려지지 않음	0.6	0.5	0.3	0.1	0.2	0.1
전환율 (%)	38.1	41.6	2.4	2.4	0.6	0.5
수율 (%)	87.4	88.0	71	75	33	20

* ND = 검출 안됨

<263>

<264> 실시예 30 내지 33은, 원치않은 부산물을 단지 소량으로 생성하면서 생성물 CF₃CH=CF₂를 우수한 전환율로 고수율로 제공하는 본 발명에 따른 열분해의 특이성을 보여준다. 니켈은 보다 고수율로 생성물을 제공함에 있어 반응 표면으로서 니켈 합금보다 우수하였다. 금은 니켈보다 우수하였다.

<265>

전환율은 약 700°C로는 낮았고, 725°C 이상에서는 우수하였으며, 심지어 850°C에서는 성능의 열화가 나타나지 않았다.

도면의 간단한 설명

<17>

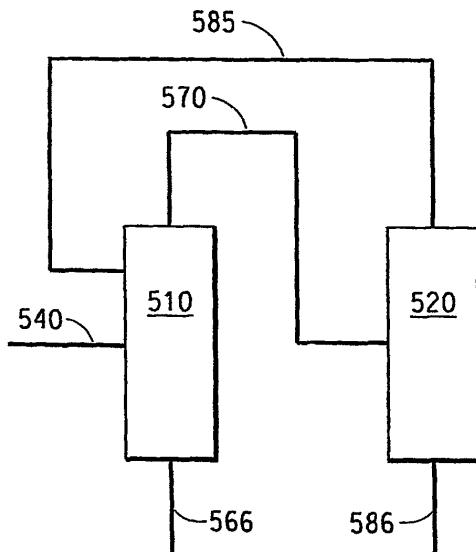
도 1은, 2-컬럼 공비 증류 방법을 실행하기 위한 일 실시양태를 예시하는 개략적 흐름도이다.

<18>

도 2는, 히드로플루오로올레핀의 제조 방법을 실행하기 위한 일 실시양태를 예시하는 개략적 흐름도이다.

도면

도면1



도면2

