(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0129062
(43) 공개일자 2015년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/275 (2006.01) *C07C 17/20* (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 17/275 (2013.01)
C07C 17/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7031523(분할)
(22) 출원일자(국제) 2008년07월03일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2010-7002119
원출원일자(국제) 2008년07월03일
심사청구일자 2013년06월28일
(85) 번역문제출일자 2015년11월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/069160
(87) 국제공개번호 WO 2009/009421
국제공개일자 2009년01월15일
(30) 우선권주장
60/958,468 2007년07월06일 미국(US)
12/167,159 2008년07월02일 미국(US)

(71) 출원인
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101
(72) 발명자
왕, 하이유
미국, 뉴욕 14228, 애머스트, 캠펠 블러바드 811
퉁, 수에 성
미국, 뉴욕 14068, 게츠빌, 바사르 드라이브 16
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **할로겐화 하이드로카본의 촉매 디하이드로할로겐화에 의한 플루오르화 올레핀의 제조**

(57) 요 약

플루오르화 올레핀 제조방법은 인접한 탄소에 최소 하나의 수소 원자 및 최소 하나의 염소 원자를 갖는 하이드로클로로플루오로카본을 디하이드로클로로화하는 단계를 포함하며, 바람직하게는 (i) 하나 이상의 금속 할라이드, (ii) 하나 이상의 할로겐화 금속 산화물, (iii) 하나 이상의 제로(0)-가(zero-valent) 금속/금속 합금 및 (iv) 상기한 촉매의 둘 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 촉매의 존재하에 행하여진다.

(52) CPC특허분류
C07C 21/18 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

NaF, 플루오르화 MgO, CaF_2, 플루오르화 Cr_2O_3, FeF_3, MgF_2와 LiCl, MgF_2와 KCl, MgF_2와 CsCl, CsCl, MgF_2와 Fe, MgF_2와 Co, MgF_2와 Ni, $BaSO_4$와 Pd, Ni, Inconel 600, 및 Inconel 625로 구성되는 그룹으로부터 선택된 촉매의 존재 하에, 인접한 탄소에 최소 하나의 수소 및 최소 하나의 염소를 갖는 하이드로클로로플루오로카본을 디하이드로클로로화하는 단계를 포함하고,

상기 하이드로클로로플루오로카본 및 결과물인 플루오르화 올레핀은 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,1,1,2-테트라플루오로-3-클로로프로판 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,1,1,3-테트라플루오로-3-클로로프로판 및 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,1,1,3-테트라플루오로-2-클로로프로판 및 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,1,1,2,3-펜타플루오로-2-클로로프로판 및 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,1,2,3-펜타플루오로-3-클로로프로판 및 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,1,3,3-펜타플루오로-3-클로로프로판 및 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,1,3,3-펜타플루오로-2-클로로프로판 및 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-2-클로로프로판 및 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜, 및 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-3-클로로프로판 및 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 플루오르화 올레핀 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매는 Inconel 600 및 Inconel 625로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 참고로 포함된 2007. 7. 6일자로 출원된 미국 가출원 제 60/958,468에 대한 우선권을 주장한 것이다.

[0002] 본 발명은 할로겐-함유 화합물의 디하이드로할로겐화에 관한 것이다. 나아가, 본 발명은 하이드로클로로플루오로카본을 플루오르화 올레핀으로 디하이드로클로르화하는 것에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 클로로플루오로카본(CFCs)와 같은 염소-함유 화합물은 냉매, 포움 발포제(foam blowing agents), 세척제, 용매, 열 전달 매체, 살균제, 에어로졸 추진제(aerosol propellants), 유전체(dielectrics), 소화제(fire extinguishing agents) 및 전력 사이클 가공유(power cycle working fluids)로 사용되어 왔다. 그러나, CFCs는 지구 오존층에 유해한 것으로 증명되었다. CFCs에 대한 통상의 대체물로는 하이드로플루오로카본(HFCs)을 포함한다; 그러나, 이들 화합물은 지구 온난화에 기여하는 것으로 알려져 있다. 이러한 이유로 인하여, 친환경적인 새로운 화합물을 개발하기 위해 전 세계적으로 노력하고 있다.

[0004] 하이드로플루오로올레핀을 포함하는 부분적으로 혹은 전체적으로 플루오르화된 올레핀 (이하, 전체적으로 플루오르화 올레핀이라 함)은 HFCs 및 CFCs에 대한 가능성 있는 대체물이다. 이들은 일부의 상기한 적용처에 사용될 수 있으며, 또한, 플루오로중합체 및 다른 거대분자(macromolecular) 화합물의 합성에 단량체 모액으로 사용될 수 있다.

[0005] 하이드로클로로플루오로카본의 디하이드로클로르화를 포함하는 특정한 플루오르화 올레핀을 제조하는 다양한 방법이 알려져 있다. 예를들어, 미국 특허 출원 11/619,592는 촉매의 도움으로 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판(244bb)의 디하이드로클로르화에 의해 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 244bb 반응물은 HF를 이용한 1,1,1-트리플루오로-2-클로로프로펜(1233xf)의 액상 혹은 기상 촉매 플루오르화로 제조될 수 있으며, 또한, 1233xf는 HF를 이용한 CCl_2=$CClCH_2Cl$(1,1,2,3-테트라클로로프로펜)의 기상 플루오르화로 제조될 수 있다. 상기 '592 출원은 또한, 244bb의 1234yf로의 전환에 카본- 및/또는 금속-기초 촉매를 사용하는 바에 대하여 가르치고 있다. 반응조건에 따라서, 244bb의 전환은 98%로 높을 수 있으나, 단지 69% 내지 86%의 1234yf에 대한 선택성을 갖는다. 따라서, 활성뿐만 아니라, 1234yf에 대한 선택성이 보다 큰 상업적으로 실행가능한 촉매의 개발이 요구된다.

[0006] 그러나, 통상의 방법에 의한 하이드로클로로플루오로카본의 플루오르화 올레핀으로의 전환은 부산물이 종종 형성되며 경쟁적인 디하이드로플루오르화 반응을 격게되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 원하지 않는 디하이드로플루오르화 반응이 억제될 수 있고 이에 따라, 원하는 플루오르화 올레핀으로의 단일-패스(single-pass) 생산성 및 수율이 증대될 수 있는 촉매 시스템을 개발하는 것이 이롭다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 의하면, 인접한 탄소원자에 최소 하나의 수소 원자와 최소 하나의 염소 원자를 갖는 하이드로클로로플루오로카본의 디하이드로클로르화에 의해 플루오르화 올레핀을 제조하는 방법이 제공된다. 상기 디하이드로클로르화는 (i) 하나 이상의 금속 할라이드, (ii) 하나 이상의 할로겐화 금속 산화물, (iii) 하나 이상의 제로(0)-원자가(zero-valent) 금속/금속 합금 및 (iv) 상기한 촉매의 둘 이상의 조합(결합)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 촉매의 존재하에서 행하여진다. 바람직한 플루오르화 올레핀 생성물은 다음과 같다: 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(1234yf), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(트랜스/시스-1234ze), 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜(Z/E-1255ye), 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜(1225zc) 및 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜(1216).

발명의 효과

[0009] 본 발명에 의한 방법에서는 원하지 않는 디하이드로플루오르화 반응이 억제되며, 원하는 플루오르화 올레핀으로의 단일-패스(single-pass) 생산성, 수율 및 선택성이 증대된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명에서, 인접한 탄소에 최소 하나의 수소 및 최소 하나의 염소를 갖는 하이드로클로로플루오로카본은 촉매 존재하에서 디하이드로클로르화되어 플루오르화 올레핀을 갖는 생성물을 형성한다. 표 1에 플루오르화 올레핀 및 이들이 얻어질 수 있는 하이드로클로로플루오로카본 전구체의 예를 나타냈다 (즉, 하이드로클로로플루오로카본은 왼쪽 컬럼 그리고 상응하는 플루오르화 올레핀은 오른쪽 컬럼).

표 1

[0011]

하이드로클로로플루오로카본	플루오르화 올레핀
클로로테트라플루오로프로판	테트라플루오로프로펜
클로로펜타플루오로프로판	펜타플루오로프로펜
클로로헥사플루오로프로판	헥사플루오로프로펜
1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판 $CF_3CFClCH_3$ (244bb)	2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 $CF_3CF=CH_2$ (1234yf)
1,1,1,2-테트라플루오로-3-클로로프로판 CF_3CHFCH_2Cl (244eb)	2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 $CF_3CF=CH_2$ (1234yf)

1,1,1,3-테트라플루오로-3-클로로프로판 CF_3CH_2CHFCl (244fa)	1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 $CF_3CH=CHF$ (트랜스/시스-1234ze)
1,1,1,3-테트라플루오로-2-클로로프로판 $CF_3CHClCH_2F$ (244db)	1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 $CF_3CH=CHF$ (트랜스/시스-1234ze)
1,1,1,2,3-펜타플루오로-2-클로로프로판 $CF_3CFClCH_2F$ (235bb)	1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜 $CF_3CF=CHF$ (Z/E-1225ye)
1,1,1,2,3-펜타플루오로-3-클로로프로판 $CF_3CHFCHFCl$ (235ea)	1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜 $CF_3CF=CHF$ (Z/E-1225ye)
1,1,1,3,3-펜타플루오로-3-클로로프로판 $CF_3CH_2CF_2Cl$ (235fa)	1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 $CF_3CH=CF_2$ (1225zc)
1,1,1,3,3-펜타플루오로-2-클로로프로판 $CF_3CHClCHF_2$ (235da)	1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 $CF_3CH=CF_2$ (1225zc)
1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-2-클로로프로판 $CF_3CFClCHF_2$ (226ba)	1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜 $CF_3CF=CF_2$ (1216)
1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-3-클로로프로판 CF_3CHFCF_2Cl (226ea)	1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜 $CF_3CF=CF_2$ (1216)

[0012] 본 발명의 방법에서, 선택된 촉매는 하이드로클로로플루오로카본의 플루오르화 올레핀으로의 선택성 및/또는 전환율을 증대시키도록 사용된다. 상기 촉매는 원하지 않는 부산물인 염소-함유 올레핀을 생성하는 경쟁적인 디하이드로플루오르화 부반응 보다 플루오르화 올레핀을 생성하는 디하이드로클로르화 반응에 대하여 보다 큰 선택성을 갖는다.

[0013] 본 발명에 유용한 3가지의 바람직한 촉매류가 있다: (ⅰ) 금속 할라이드, (ii) 할로겐화 금속 산화물 및 (iii) 제로-가(zero-valent) 금속/금속 합금.

[0014] 제 1 촉매류는 금속 할라이드, 바람직하게는 1-가(mono-valent), 2-가(bi-valent) 및 3-가(tri-valent) 금속 할라이드 및 이들의 혼합물/결합(조합)이며, 보다 바람직하게는, 1-가(mono-valent) 및 2-가(bi-valent) 금속 할라이드 및 이들의 혼합물/조합이다. 금속 성분으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+} 및 Cs^{+}를 포함한다. 할로겐 성분으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, F^{-}, Cl^{-}, Br^{-} 및 I^{-}를 포함한다. 유용한 1-가 및 2-가 금속 할라이드의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, LiF, NaF, KF, CsF, MgF_2, CaF_2, LiCl, NaCl, KCl 및 CsCl을 포함한다. 상기 촉매는 지지(담지)되거나(supported) 혹은 지지되지 않을 수 있다. 바람직한 촉매는 CsCl/MgF_2 조합이다. 특히 바람직한 촉매는 CsCl/MgF_2 조합(combination)이며, 여기서 CsCl은 촉매의 총 중량을 기준으로 약 5.0 내지 약 50wt%의 양으로 존재한다.

[0015] 제 2 촉매류는 할로겐화 금속 산화물, 바람직하게는 할로겐화 1-가(mono-valent), 2-가(bi-valent) 및 3-가(tri-valent) 금속 산화물 및 이들의 혼합물/조합(combination)이며, 보다 바람직하게는, 할로겐화 1-가(mono-valent) 및 2-가(bi-valent) 금속 산화물 및 이들의 혼합물/조합이다. 금속 성분으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+} 및 Cs^{+}를 포함한다. 할로겐화 처리는 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 것을 포함할 수 있으며, 특히, 할로겐 공급원으로서 HF, F_2, HCl, Cl_2, HBr, Br_2, HI 및 I_2를 사용하는 것을 포함할 수 있다. 유용한 할로겐화 1-가 및 2-가 금속 산화물의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 플루오르화 혹은 클로르화 MgO, 플루오르화 혹은 클로르화 CaO, 플루오르화 혹은 클로르화 Li_2O, 플루오르화 혹은 클로르화 Na_2O, 플루오르화 혹은 클로르화 K_2O 및 플루오르화 혹은 클로르화 Cs_2O를 포함한다. 상기 촉매는 지지(담지)되거나(supported) 혹은 지지되지 않을 수 있다.

[0016] 제 3 촉매류는 중성 (즉, 제로-가) 금속, 금속 합금 및 이들의 혼합물이다. 유용한 금속으로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn, 합금 혹은 혼합물로서 상기한 것들의 조합을 포함한다. 상기 촉매는 지지(담지)되거나(supported) 혹은 지지되지 않을 수 있다. 금속 합금의 유용한 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600, 및 Inconel 625를 포함한다.

[0017] 플루오르화 올레핀, 즉, 하이드로플루오로카본 혹은 플루오로카본 뿐만 아니라, 상기 생성물인 혼합물은 또한, 전환되지 않은 하이드로클로로플루오로카본 및 염화수소(hydrogen chloride)를 가질 수 있다.

[0018] 목적 생성물에 대한 증대된 혹은 개선된 선택성은 본 발명의 중요한 특징이다. 바람직하게 상기 디하이드로클로르화 반응은 최소 약 50%, 보다 바람직하게는 최소 약 70% 그리고 가장 바람직하게는 최소 약 80%의 선택성으로 행하여진다. 전환율은 바람직하게는 약 25% 이상 그리고 가장 바람직하게는 약 40% 이상이다.

[0019] 디하이드로클로르화는 촉매 존재하에서, 약 200℃ 내지 약 800℃, 바람직하게는 약 300℃ 내지 약 600℃, 그리고 보다 바람직하게는 약 400℃ 내지 약 500℃의 온도 범위에서 행하여질 수 있다. 대기압 보다 높은 기압(superatmospheric), 대기압, 및 대기압 보다 낮은 기압(subatmospheric)과 같은 다양한 반응 압력이 사용될 수 있는 것으로 의도된다. 대기압이 바람직하다.

[0020] 디하이드로클로르화는 산화제의 존재 혹은 부재하에서 임의로 행하여질 수 있다. 유용한 산화제의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 산소 및 이산화탄소를 포함한다. 산화제의 사용은 촉매의 수명을 연장시킬 수 있다. 상기 산화제는 순수한 것이거나 혹은 반응기에 도입하기 전에 질소와 같이 비활성 가스(inert gas)로 희석될 수 있다. 산화제의 수준은 유기 공급물의 부피를 기준으로 일반적으로 약 1부피% 내지 약 10부피% 그리고 바람직하게는, 약 2부피% 내지 약 5부피%일 수 있다.

[0021] 장기간 사용 후에, 반응기에서 상기 촉매를 주기적으로 재생하는 것이 또한 이롭다. 촉매의 재생은 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 수단으로 행하여질 수 있다. 한 가지 방법은 약 200℃ 내지 약 600℃의 온도 (바람직하게는 약 350℃ 내지 약 450℃)에서 약 0.5 시간 내지 약 3일 동안 상기 촉매상에 산소 혹은 질소로 희석된 산소를 통과시킨 다음에 할로겐화 금속 산화물 촉매 혹은 금속 할라이드 촉매에 대하여는 약 25℃ 내지 약 400℃의 온도 (바람직하게는 약 200℃ 내지 약 350℃)에서 할로겐화 처리하거나 혹은 금속 촉매에 대하여는 약 100℃ 내지 약 600℃의 온도 (바람직하게는 약 200℃ 내지 약 350℃)에서 환원처리하는 것이다.

[0022] 디하이드로클로르화는 내부식성 반응용기에서 행하여지는 것이 바람직하다. 내부식성 재료의 예로는 Hastelloy, Inconel, Monel 및 플루오로중합체 라이닝(linings)이다. 상기 용기는 고정 촉매 베드(fixed catalyst bed) 혹은 유동 촉매 베드(fluidized catalyst bed)를 가질 수 있다. 필요에 따라, 질소 혹은 아르곤과 같은 비활성 가스가 작동 도중에 반응기에 사용될 수 있다.

[0023] [실시예]

[0024] 다음은 본 발명의 실시예이며, 이로써 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

[0025] 실시예 1: 금속 플루오라이드 및 플루오르화 금속 산화물 촉매에서의 244bb 디하이드로할로겐화

[0026] 일련의 1가, 2가 및 3가 금속 플루오라이드 및 플루오르화 2가 및 3가 금속 산화물이 디하이드로할로겐화 촉매로 사용되었다. 촉매 펠릿 약 20cc가 전형적인 가동에 사용되었다. 244bb 97.2wt% 및 1233xf 2.0wt%를 포함하는 혼합물을 200℃ 내지 600℃ 범위의 온도에서 6g/h의 속도로 촉매 베드를 통해 통과시켰다. 촉매 베드의 바닥(bottom)온도와 촉매 베드의 상부(top)온도를 측정하였다.

[0027] 표 2에 나타낸 바와 같이, NaF, MgF_2, CaF_2 및 플루오르화 MgO는 1234yf에 대하여 80%를 초과하는 선택성을 제공할 수 있었으나, FeF_3 및 플루오르화 Cr_2O_3는 1233xf에 대하여 80%를 초과하는 선택성을 나타내었다. 선택성(selectivity)은 몰 퍼센트를 기준으로 한다. 이들 결과는 244bb 디하이드로클로르화에 대하여 1가 및 2가 금속 할라이드 뿐만 아니라, 할로겐화 1가 및 2가 금속 산화물이 이들의 3-가에 해당하는 물질에 비하여 촉매로서 보다 유리함을 나타낸다. NaF, MgF_2, CaF_2 및 플루오르화 MgO중, MgF_2가 가장 우수한 성능을 나타내었다; 이는 8시간 스트림 후에, 50%를 초과하는 244bb 전환율(conversion) 및 85%를 초과하는 1234yf에 대한 선택성(selectivity)을 제공하였다.

[0028] [표 2]

[0029] (다양한 1가, 2가 및 3가 금속 플루오라이드 및 플루오르화 2가 및 3가 금속 산화물에 대한 244bb의 디하이드로할로겐화*)

촉매	온도 바닥-상부 (°C)	t (h)	전환율 244bb (%)	선택성 1234yf (%)	선택성 1233xf (%)	미지물에 대한 선택성 (%)
NaF	450-554	1	24.8	92.2		7.8
	450-553	2	22.3	90.3		9.7
	450-553	3	19.6	89.6		10.4
	450-553	4	15.6	89.1		10.9
	450-553	5	12.6	87.4		12.6
플루오르화 MgO	450-517	1	25.3	94.6		5.4
	450-517	2	26.5	96.0		4.0
	450-518	3	25.8	96.8		3.2
	450-518	4	25.4	97.1		2.9
	450-516	5	26.6	97.3		2.7
	450-516	6	26.3	97.5		2.5
MgF_2	475-506	1	48.2	76.9	17.7	5.4
	475-509	2	52.9	79.8	14.6	5.6
	475-509	3	53.3	80.7	12.9	6.4
	475-507	4	52.4	81.4	11.9	6.7
	475-509	5	54.2	83.0	10.9	6.1
	475-510	6	54.1	83.6	10.2	6.2
	475-508	7	54.7	84.7	9.6	5.7
	475-509	8	53.7	85.4	9.2	5.4
	475-510	9	54.9	86.0	8.6	5.5
	475-509	10	53.5	86.7	8.2	5.1
CaF_2	450-511	1	7.0	76.8		23.2
	450-510	2	7.3	80.2		19.8
플루오르화 Cr_2O_3	250-317	1	95.3	6.2	92.6	1.2
	250-316	2	55.0	8.0	89.2	2.8
FeF_3	350-385	1	90.4	10.9	88.7	0.4
	350-385	2	84.7	11.0	88.5	0.5

*반응조건: 촉매 20 ml, 6 g-organic/h, 97.2% 244bb / 2.0% 1233xf, 1 atm

[0030]

[0031] 실시예 2: 알칼리 금속 클로라이드-도핑된(doped) MgF_2 촉매에서의 244bb 디하이드로할로겐화

[0032] 1234yf에 대한 선택성을 개선하기 위해서, 일련의 알칼리 금속 클로라이드를 MgF_2에 대한 첨가제로서 조사하였다. 비교하기 위해, MgF_2 촉매에 대하여 얻어진 결과를 또한 나타내었다. 촉매 펠릿 약 20cc가 전형적인 가동에 사용되었다. 244bb 97.2wt% 및 1233xf 2.0wt%를 포함하는 혼합물을 470℃ 내지 520℃ 범위의 온도에서 6g/h(그램/시간)의 속도로 촉매 베드를 통해 통과시켰다. 촉매 베드의 바닥(bottom)온도와 촉매 베드의 상부(top)온도를 측정하였다.

[0033] 표 3에 나타낸 바와 같이, MgF_2는 53-55%의 244bb 전환율(conversion), 80-87%의 1234yf에 대한 선택성(selectivity) 및 8-15%의 1233xf에 대한 선택성을 제공하였으며; 10% LiCl/MgF_2는 45% 미만의 244bb 전환율, 약 90%의 1234yf에 대한 선택성 및 약 5%의 1233xf에 대한 선택성을 제공하였으며; 10% KCl/MgF_2는 50% 미만의 244bb 전환율, 약 96%의 1234yf에 대한 선택성 및 약 1%의 1233xf에 대한 선택성을 제공하였으며; 10% CsCl/MgF_2는 50-52%의 244bb 전환율, 약 97%의 1234yf에 대한 선택성을 제공하였으며, 본질적으로 1233xf를 형성하지 않았다. CsCl은 가장 우수한 결과를 나타내었으며, 10% CsCl/MgF_2 촉매는 MgF_2와 비슷한 활성 및 가장 큰 1234yf에 대한 선택성을 제공하였으며, 1233xf는 얻어지지 않았다.

[0034] [표 3]

[0035] (244bb 디하이드로할로겐화도중 MgF_2 및 알칼리 금속 클로라이드-도핑된 MgF_2의 반응성*)

촉매	온도 바닥-상부 (℃)	t (h)	전환율 244bb (%)	선택성 1234yf (%)	선택성 1233xf (%)	미지물에 대한 선택성 (%)
MgF_2	475-506	1	48.2	76.9	17.7	5.4
	475-509	2	52.9	79.8	14.6	5.6
	475-509	3	53.3	80.7	12.9	6.4
	475-507	4	52.4	81.4	11.9	6.7
	475-509	5	54.2	83.0	10.9	6.1
	475-510	6	54.1	83.6	10.2	6.2
	475-508	7	54.7	84.7	9.6	5.7
	475-509	8	53.7	85.4	9.2	5.4
	475-510	9	54.9	86.0	8.6	5.5
	475-509	10	53.5	86.7	8.2	5.1
10 wt% LiCl/MgF_2	475-490	1	29.4	89.1	5.3	5.6
	475-506	2	38.8	89.6	5.3	5.0
	475-505	3	40.4	89.9	5.2	4.9
	475-507	4	42.9	90.5	4.8	4.7
10 wt% KCl/MgF_2	475-514	1	38.3	95.1	0.9	4.0
	475-515	3	47.2	95.6	0.8	3.6
	475-515	5	47.5	95.8	0.7	3.5
	475-509	6	43.7	95.8	0.6	3.5
	475-514	7	47.1	95.8	0.7	3.5
10 wt% CsCl/MgF_2	475-511	1	49.6	96.9		3.1
	475-510	2	51.2	97.0		3.0
	475-511	3	51.8	96.9		3.1
	475-508	4	50.4	96.9		3.1
	475-510	5	51.4	97.0		3.0

*반응조건: 촉매 20 ml, 6 g-organic/h, 97.2% 244bb/2.0% 1233xf, 1 atm

[0036]

[0037] 실시예 3: CsCl/MgF_2 촉매에서의 244bb 디하이드로할로겐화

[0038] CsCl 적재량을 다르게한 일련의 CsCl/MgF_2 촉매를 CsCl 적재량을 최적화하기 위해 조사하였다. 촉매 펠릿 약 20cc가 전형적인 가동에 사용되었다. 244bb 97.2wt% 및 1233xf 2.0wt%를 포함하는 혼합물을 470℃ 내지 520℃ 범위의 온도에서 6g/h의 속도로 촉매 베드를 통해 통과시켰다. 촉매 베드의 바닥(bottom)온도와 촉매 베드의 상부(top)온도를 측정하였다. 표 4에 나타낸 바와 같이, CsCl의 적재량을 0.0으로부터 5.0 wt%로 증가시킴에 따라 1233xf에 대한 선택성이 감소하였으며, 촉매의 총 중량을 기준으로 CsCl 적재량이 ≥ 7.5wt%인 촉매에서는 1233xf이 형성되지 않았다.

[0039] [표 4]

[0040] (244bb 디하이드로할로겐화 도중 CsCl/MgF_2 의 성능에 대한 CsCldml 적재 효과*)

CsCl 적재량 (wt.%)	t (h)	온도 바닥-상부 (℃)	전환율 244bb (%)	선택성 1234yf (%)	선택성 1233xf (%)	미지물에 대한 선택성 (%)
0.0	1	475-506	48.2	76.9	17.7	5.4
	2	475-509	52.9	79.8	14.6	5.6
	3	475-509	53.3	80.7	12.9	6.4
	4	475-507	52.4	81.4	11.9	6.7
	5	475-509	54.2	83.0	10.9	6.1
	6	475-510	54.1	83.6	10.2	6.2
	7	475-508	54.7	84.7	9.6	5.7
	8	475-509	53.7	85.4	9.2	5.4
	9	475-510	54.9	86.0	8.6	5.5
	10	475-509	53.5	86.7	8.2	5.1
2.5	1	500-514	48.4	88.7	5.2	6.1
	2	500-514	48.1	88.5	5.2	6.3
	3	500-514	49.5	89.1	5.0	5.9
	4	500-507	46.9	89.3	4.8	5.9
	5	500-509	48.5	89.9	4.6	5.5
	6	500-513	48.5	89.6	4.7	5.7
	7	500-514	49.6	89.9	4.6	5.5
5.0	1	490-510	49.0	94.8	0.5	4.7
	2	490-511	51.0	94.5	0.4	5.1
	3	490-510	49.2	95.3	0.5	4.2
	4	490-505	48.7	95.0	0.4	4.6
	6	490-507	49.8	95.4	0.4	4.2
	8	490-503	49.2	95.7	0.4	3.9
7.5	2	475-510	41.9	94.6		5.4
	3	475-507	41.6	95.8		4.2
	4	475-508	46.1	96.5		3.5
	7	475-506	43.5	96.5		3.5
	8	475-506	42.2	96.4		3.6
	9	475-507	44.0	96.6		3.4
10.0	1	475-511	49.6	96.9		3.1
	2	475-510	51.2	97.0		3.0
	3	475-511	51.8	96.9		3.1
	4	475-508	50.4	96.9		3.1
	5	475-510	51.4	97.0		3.0

*반응조건:촉매 20 ml, 6 g-organic/h, 97.2% 244bb / 2.0% 1233xf, 1 atm

[0041]

[0042] 실시예 4: 비-귀금속(non-precious metal)-도핑된 MgF_2 촉매에서의 244bb 디하이드로할로겐화

[0043] 1234yf에 대한 선택성을 증가시키기 위해서, MgF_2 에 대한 첨가제로서 일련의 비-귀금속(non-precious metal)을 조사하였다. 비교하기 위해, MgF_2 촉매에 대하여 얻어진 결과를 또한 나타내었다. 촉매 펠릿 약 20cc가 전형적인 가동에 사용되었다. 244bb 97.2wt% 및 1233xf 2.0wt%를 포함하는 혼합물을 440℃ 내지 540℃ 범위의 온도에서 6g/h의 속도로 촉매 베드를 통해 통과시켰다. 촉매 베드의 바닥(bottom)온도와 촉매 베드의 상부(top)온도를 측정하였다.

[0044] 표 5에 나타낸 바와 같이, 코발트 및 특히 니켈의 첨가는 1233xf에 대한 선택성을 감소시키는 결과를 나타내었으나, 철의 첨가는 1233xf에 대한 선택성을 증가시키는 결과를 나타내었다. 12wt% Ni/MgF_2 촉매는 약 95%의 1234yf에 대한 선택성 및 약 2%의 1233xf에 대한 선택성을 제공하였다.

[0045] [표 5]

[0046] (244bb의 디하이드로할로겐화 도중에 MgF_2 및 금속-도핑된 MgF_2 촉매의 반응성*)

촉매	온도 바닥-상부 (°)	t (h)	전환율 244bb (%)	선택성 1234yf (%)	선택성 1233xf (%)	미지물에 대한 선택성 (%)
MgF_2	450-529	1	53.5	69.0	26.0	5.0
	450-529	2	58.9	74.7	20.8	4.5
	450-528	3	60.4	77.9	17.4	4.7
	450-530	4	64.5	81.0	14.3	4.7
	450-529	5	61.4	82.4	12.9	4.8
	450-528	6	62.3	84.3	10.8	4.8
	450-529	7	63.7	85.3	9.7	5.0
	450-527	8	66.8	86.6	8.6	4.7
	450-526	9	64.3	87.0	8.2	4.8
	450-530	10	63.5	97.8	7.6	4.5
	450-528	11	63.8	88.2	7.2	4.6
	450-530	12	64.7	88.3	6.8	4.8
	450-528	13	64.1	88.6	6.6	4.8
	450-528	14	63.2	89.3	6.2	4.5
12 wt% Fe/MgF_2	450-525	1	71.2	53.4	41.7	4.9
	450-523	2	72.8	53.0	41.9	5.1
12 wt% Co/MgF_2	445-527	2	48.5	88.8	7.9	4.3
	445-528	3	58.0	90.1	6.7	3.2
	445-528	4	62.8	90.9	5.9	3.2
	445-527	5	66.6	91.5	5.2	3.3
12 wt% Ni/MgF_2	445-526	7	54.7	93.0	2.0	5.0
	445-527	8	53.2	93.4	2.1	4.5
	445-526	10	56.2	94.8	2.0	3.2
	445-526	11	58.6	94.5	2.0	3.4

*반응조건:촉매 20 ml, 6 g-organic/h, 97.2% 244bb / 2.0% 1233xf, 1 atm

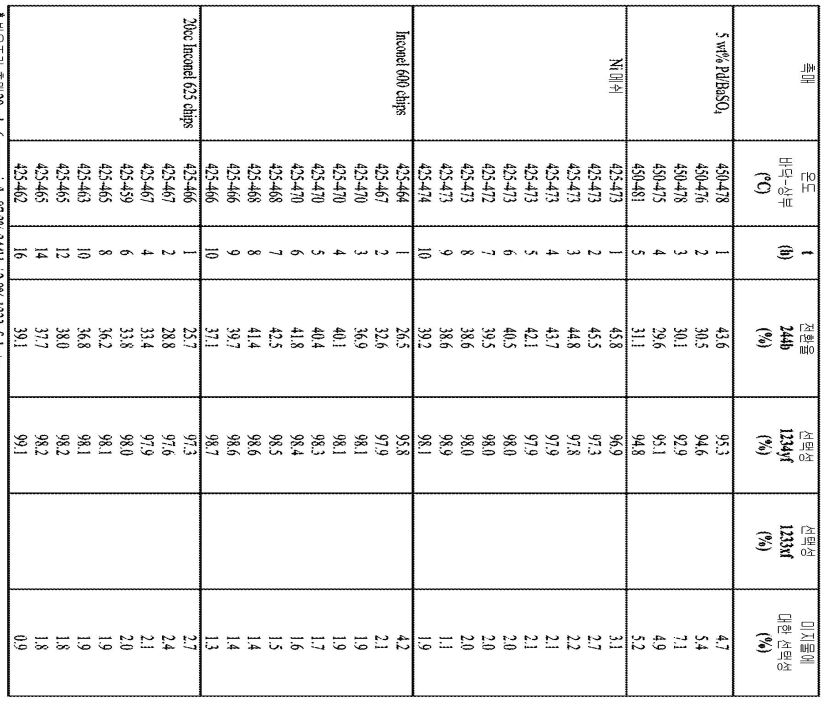
[0047]

[0048] 실시예 5: 금속 및 금속 합금 촉매에 대한 244bb 디하이드로할로겐화

[0049] 일련의 지지된 및 지지되지 않음 금속 뿐만 아니라, 금속 합금을 디하이드로할로겐화 촉매로 사용하였다. 촉매 펠릿 20cc 혹은 4 인치-길이의 금속 메쉬 롤이 전형적인 가동(run)에 사용되었다. 244bb 97.2wt% 및 1233xf 2.0wt%를 포함하는 혼합물을 420℃ 내지 480℃ 범위의 온도에서 6g/h의 속도로 촉매 베드를 통해 통과시켰다. 촉매 베드의 바닥(bottom)온도와 촉매 베드의 상부(top)온도를 측정하였다. 표 6에 나타낸 바와 같이, 모든 금속 및 금속 합금 촉매는 1233xf를 생성하지 않으며, 244bb 디하이드로할로겐화에 대한 활성 및 우수한 선택성(1234yf 선택성 > 95%)을 가졌다. 금속 할라이드 및/또는 할로겐화 금속 산화물 촉매에 비하여, 상기 금속 촉매는 높은 공정 온도를 필요로 하지 않는다.

[0050] [표 6]

[0051] (244bb 디하이드로할로겐화 도중의 금속 및 금속 합금의 반응성*)



촉매	온도 바닥-상부 (°C)	t (h)	전환율 244b (%)	선택성 1234yf (%)	선택성 1233xf (%)	미지물에 대한 선택성 (%)
5 wt% Pd/BaSO$_4$	450-478	1	43.6	95.3		4.7
	450-476	2	30.5	94.6		5.4
	450-478	3	30.1	92.9		7.1
	450-475	4	29.6	95.1		4.9
	450-481	5	31.1	94.8		5.2
Ni 메쉬	425-473	1	45.8	96.9		3.1
	425-473	2	45.5	97.3		2.7
	425-473	3	44.8	97.8		2.2
	425-473	4	43.7	97.9		2.1
	425-473	5	42.1	97.9		2.1
	425-473	6	40.5	98.0		2.0
	425-472	7	39.5	98.0		2.0
	425-473	8	38.6	98.0		2.0
	425-473	9	38.6	98.9		1.1
	425-474	10	39.2	98.1		1.9
Inconel 600 chips	425-464	1	26.5	95.8		4.2
	425-467	2	32.6	97.9		2.1
	425-470	3	36.9	98.1		1.9
	425-470	4	40.1	98.1		1.9
	425-470	5	40.4	98.3		1.7
	425-470	6	41.8	98.4		1.6
	425-468	7	42.5	98.5		1.5
	425-468	8	41.4	98.6		1.4
	425-466	9	39.7	98.6		1.4
	425-466	10	37.1	98.7		1.3
20cc Inconel 625 chips	425-466	1	25.7	97.3		2.7
	425-467	2	28.8	97.6		2.4
	425-467	4	33.4	97.9		2.1
	425-459	6	33.8	98.0		2.0
	425-465	8	36.2	98.1		1.9
	425-463	10	36.8	98.1		1.9
	425-465	12	38.0	98.2		1.8
	425-465	14	37.7	98.2		1.8
	425-462	16	39.1	99.1		0.9

* 반응조건:촉매 20 ml , 6 g-organic/h, 97.2% 244bb / 2.0% 1233xf, 1 atm

[0052]

[0053] 상기의 기재사항은 단지 본 발명을 설명하기 위한 것으로 이해되어야 한다. 본 발명의 범위 내에서 다양한 대체 및 변형이 이 기술분야의 기술자에 의해 고안될 수 있다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구범위 내에서 이러한 모든 대안, 변형 및 개질을 포함하는 것으로 의도된다.