



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월29일
 (11) 등록번호 10-1435407
 (24) 등록일자 2014년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 38/00 (2006.01) *B01J 21/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7001370
 (22) 출원일자(국제) 2007년05월16일
 심사청구일자 2012년05월15일
 (85) 번역문제출일자 2009년01월21일
 (65) 공개번호 10-2009-0031918
 (43) 공개일자 2009년03월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/069035
 (87) 국제공개번호 WO 2007/149660
 국제공개일자 2007년12월27일
 (30) 우선권주장
 11/472,008 2006년06월21일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US05281568 A*
 US05494873 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
알케마 인코포레이티드
 미국 펜실베이니아주 19406 킹 오브 프리시아 퍼스트 애비뉴 900
 (72) 발명자
부상 베아트리스
 프랑스 에프-69110 생트 푸아이 레 리옹 12 뒤편 8 메르프티 샤프르
엘셰이크 메이허 와이.
 미국 펜실베이니아주 19087 웨인 노쓰 웨인 애브뉴 784
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 **고압 촉매 활성화 방법 및 이에 의해 제조된 촉매**

(57) 요약

지지되거나 지지되지 않은 촉매 전구체 화합물을 먼저 건조시킨 후 약 100psig를 초과하는 압력과 약 100℃를 초과하는 온도에서 활성화제에 노출시켜 활성화시키는 불화 촉매의 활성화 방법이 개시된다. 이 방법은 Cr₂O₃와 같은 크롬(III) 화합물의 활성화에 특히 적합하다. 생성된 건조 고압 활성화 촉매는, 증가된 불화 반응의 전환율 및 목적 생성물의 보다 높은 선택성을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

특허청구의 범위

청구항 1

촉매 전구체 화합물을 열 및 불활성 기체 유동에 노출시킴으로써 건조시켜서 건조 촉매 전구체 화합물을 형성하는 단계와,

상기 건조 촉매 전구체 화합물을, 단일 촉매 활성화 단계에서, 200 내지 400psig의 압력과 약 100℃를 초과하는 온도에서 정상 상태 조건(steady state conditions)을 성취하기에 충분한 시간 동안 활성화제에 노출시키는 단계를 포함하는, 불화 촉매의 고압 활성화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매 전구체 화합물이 알루미늄, 코발트, 망간, 철, 아연, 크롬 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 금속의 옥사이드, 할라이드, 니트레이트 및 설페이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 불화 촉매의 고압 활성화 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 촉매 전구체가 지지된 촉매 전구체인, 불화 촉매의 고압 활성화 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 촉매 전구체가 지지되지 않은 촉매 전구체인, 불화 촉매의 고압 활성화 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 촉매 전구체 화합물이 아연, 니켈, 코발트, 망간, 마그네슘 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 활성 촉진제를 추가로 포함하는, 불화 촉매의 고압 활성화 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 건조가 대기압 내지 400psig의 압력에서 수행되는, 불화 촉매의 고압 활성화 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 건조가 실온 내지 약 400℃의 온도에서 수행되는, 불화 촉매의 고압 활성화 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 활성화제가 하이드로젠 플루오라이드인, 불화 촉매의 고압 활성화 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 활성화제가 불활성 캐리어 기체를 추가로 포함하는, 불화 촉매의 고압 활성화 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 불활성 캐리어 기체가 질소, 헬륨, 아르곤 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 불화 촉매의 고압 활성화 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 불활성 캐리어 기체에 대한 활성화제의 비율이 상기 불활성 캐리어 기체 중의 활성화제 약 1 내지 20몰% 범위인, 불화 촉매의 고압 활성화 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 불화 촉매에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 클로로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로클로로플루오로알칸 및/또는 클로로알칸 화합물의 불화에 사용되는 불화 촉매의 제조를 위한 고압 활성화 방법 및 이 방법을 통해 활성화된 촉매를 제공한다.

배경기술

[0002] 불화 유기 화합물의 제조에 관한 다수의 방법이 존재한다. 대다수의 이들 방법은 클로로알칸 및/또는 클로로알켄과 같은 유기 출발 물질을 불화 촉매의 존재하에 하이드로겐 플루오라이드("HF")와 반응시켜서 목적하는 불화 화합물(들)을 제조함을 포함한다. 통상적으로, 이 형태의 반응으로부터의 생성물 스트림은 불화 유기 화합물(들) 외에도 미반응 클로로알칸 및/또는 클로로알켄 출발 물질과 미반응 HF를 포함한다. 이러한 방법에서는 미반응 출발 물질을 생성물 스트림으로부터 분리시키고 이들 성분을 반응 단계에 재순환시키는 것이 통상적이다.

[0003] 미국 특허 제6,780,815호에는 저압 활성화 단계와 후속의 고압 활성화 단계를 사용하는 불화 촉매의 제조 방법이 개시되어 있다. 미국 특허 제6,187,280호에는 150m²/g 이상의 표면적과 0.5 내지 15중량%의 실리콘 옥사이드를 갖는 알루미늄을 300℃ 내지 400℃를 초과하는 온도에서 기체상 HF(기체상 HF는 불활성화 기체로 희석되고 0.1 내지 0.5의 부분 압력을 갖는다)로 불화시킴으로써 본질적으로 감마 결정 구조와 150m²/g 이상의 표면적 및 0.3cm³/g 이상의 기공 용적을 갖는 알루미늄 플루오라이드를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 국제 특허 출원 제PCT/EP2004/051624호에는 조대한 AlF₃를 300℃ 내지 450℃의 온도에서 기체 스트림으로 5시간 이상 동안 처리함으로써 AlF₃계 촉매를 활성화하는 방법이 개시되어 있다. 미국 특허공개 공보 제2005/0080302호에는 (NH₄)₂Cr₂O₇를 열분해시켜서 Cr₂O₃를 생성시키고 HF로 예비처리하여 제조한 Cr₂O₃ 촉매를 사용하여 HF로 할로카본을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 반응 온도는 200℃ 내지 400℃일 수 있고 압력은 중요하지 않으며 반응의 출발 물질과 생성물이 공정 온도에서 증기 상태로 유지되도록 선택된다.

[0004] 본 발명자는 불화 유기 화합물의 전환율, 선택성 및/또는 수율을 개선시키고 촉매 수명을 증가시키는 개선된 불화 촉매와 이러한 불화 촉매의 제조 방법이 당업계에서 요구되고 있음을 인식하였다.

[0005] [발명의 개요]

[0006] 본 발명자는 유기 화합물의 불화에서 향상된 수율과 증가된 촉매 수명을 제공하는 불화 촉매를 생성하는 고압 촉매 활성화 방법을 발견하였다.

[0007] 본 출원인은 불화 촉매 전구체를 건조시킨 후 건조된 촉매 전구체를 고압 조건하에 활성화제에 노출시킴을 포함하는 불화 촉매 전구체의 활성화 방법을 발견하였다. 촉매 전구체를 고압에서 활성화제로 활성화시키면 향상된 활성과 촉매 수명을 갖는 촉매 활성화 화합물이 생성된다.

[0008] 본 명세서에서 "촉매 활성화 화합물"이란 용어는 유기 화합물의 불화를 촉매하는 화합물, 및 본 발명의 방법에 의해서 이러한 화합물로 전환될 수 있는 화합물을 의미한다. 이 용어는 새로 제조된 미사용의 촉매 활성화 화합물 뿐만 아니라 불화 촉매로서 이미 사용된 후 본 발명의 방법에 의해서 재생 및/또는 재활성화될 수 있는 화합물도 포함한다.

[0009] 본 명세서에서 "실질적인 열 안정성"이란 용어는 온도의 변화 속도가 상당히 느리고 바람직하게는 단일 조건하에 측정가능한 시간 동안 거의 일정하게 유지되는 상태를 가리킨다. 환언하면, 컨디셔닝 단계 동안 열의 발생 속도가 상당히 감소하며 바람직하게는 거의 제로인 경우 촉매는 "실질적인 열 안정성"에 도달한다. 아래에 더욱 상세히 설명하는 바와 같이, 본 발명의 바람직한 활성화 단계는 촉매를 포함한 발열 반응을 일으키며, "실질적인 열 안정성"은 이러한 발열이 거의 소멸될 때에 성취된다.

[0010] 바람직한 한 양태에 따르면, 고압 활성화 단계는 촉매 전구체 화합물을 고압에서 활성화 화합물과 불활성 캐리어를 포함하는 활성화제 조성물에 노출시킴을 포함하고, 활성화제 조성물 내의 활성화 화합물의 농도는 바람직하게는 활성화 단계의 적어도 일부의 동안에 증가한다.

[0011] 예컨대, 바람직한 특정 양태에서 활성화 단계는 먼저 촉매 전구체를 건조시킨 후 건조된 촉매 전구체를 고압에서 활성화제 조성물에 노출시킴을 포함한다. 본 출원인들은 이러한 고압 기술을 사용한 촉매 전구체의 활성화는 불화 반응에서의 높은 전환율 및 연장된 촉매 수명을 나타내는 경향이 있는 촉매를 제조하는 데에 매우 효과적인 방법을 발견하였다.

발명의 상세한 설명

[0012] 본 발명은 불화 촉매 전구체 화합물(들)을 건조시킨 후 고압에서 활성화제 조성물에 노출시킴으로써 불화 촉매 전구체를 활성화하는 방법에 관한 것이다. 본 명세서에서 "미처리 촉매 전구체 화합물"이라는 용어는 본 발명의 공정 단계들로 처리되어질 촉매 활성화 화합물의 전구체를 가리키기 위해 광의의 의미로 사용된다. 따라서, "미처리 촉매 전구체 화합물"이라는 용어는 새로 제조된 미처리 촉매 전구체 화합물뿐만 아니라 본 발명 및/또는 다른 처리 공정에 의해서 이미 처리된, 재생 및/또는 재활성화되어질 촉매 전구체 화합물도 포함한다.

[0013] 다수의 잠재적 촉매 활성화 전구체 화합물들이 공지되어 있으며, 이러한 모든 화합물들은 본 발명의 방법에 따라 처리되어 불화 촉매를 생성할 수 있다고 생각된다. 바람직한 양태에 따르면, 본 발명에 따라 제조된 불화 촉매

는 하이드로젠 플루오라이드(HF)와 할로젠화 탄화수소, 바람직하게는 클로로알칸 및 클로로알켄과 같은 염화 탄화수소(CHC)와의 반응에서 촉매 활성을 갖는 화합물이다. 본 발명에 따라 제조된 불화 촉매는 클로로알칸 및/또는 클로로알켄을 하이드로클로로플루오로카본(HCFC) 및/또는 하이드로플루오로카본(HFC)으로 되도록 불화하는 데 적합하다. 본 발명에 따라 제조된 불화 촉매는 HCFC를 HFC로 불화하는 데에도 적합하다. 본 발명의 방법은 염화 올레핀, 특히 퍼클로로에틸렌(PCE) 또는 트리클로로에틸렌(TCE)과 같은 과염화 올레핀을 펜타플루오로에탄(HFC-125) 또는 테트라플루오로에탄(HFC-134a)과 같은 하이드로플루오로카본(HFC)으로 되도록 불화하기 위한 촉매의 제조에서 특히 유리하게 사용된다.

[0014] 본 발명의 적합한 촉매 전구체 화합물은 당업계에 잘 알려져 있으며 각종 무기 화합물들을 포함한다. 예를 들면 알루미늄, 코발트, 망간, 철, 아연, 크롬 또는 이들의 혼합물과 같은 금속의 옥사이드, 할라이드, 니트레이트, 설페이트 등이 있다. 본 발명은 크롬계 촉매의 제조에 특히 적합하다.

[0015] 크롬계 불화 촉매는 전형적으로 바람직하게는 보다 구체적으로 크로미아(chromia)를 기본으로 한다. 크로미아는, 예를 들면, 불화 촉매가 크롬 옥시플루오라이드 중(speices)으로 되도록, 불화될 수 있다. 또한, 크로미아는 다른 금속, 예를 들면 아연, 니켈, 코발트, 망간, 마그네슘 또는 이들의 혼합물을 활성 촉진량으로 포함할 수 있다. 크로미아계 촉매는 지지 시스템 상에 지지될 수 있다. 지지 시스템은 예를 들면 알루미늄(Al₂O₃) 및 마그네시아(MgO)와 같은 금속 옥사이드, 알루미늄 플루오라이드 및 마그네슘 플루오라이드와 같은 금속 플루오라이드이거나, 지지 시스템은 활성 탄소 또는 HF 활성화된 탄소일 수 있다.

[0016] 본 발명의 방법은 폭넓게 다양한 환경에서 회분식, 연속식, 및/또는 반연속식 공정으로 수행될 수 있다. 그러나 일반적으로 본 발명의 방법은 연속식 또는 반연속식 공정으로 수행되는 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명에 따라 처리될 촉매 전구체 화합물은 물을 실질적으로 함유하지 않는 형태로 제공되거나, 바람직하게는 이들을 건조 단계로 처리하여 비결합수를 실질적으로 함유하지 않는 화합물을 제공한다. 건조 단계는 바람직하게는 건조 기체(바람직하게는 질소)를 미처리 촉매 전구체 위에 밀접하게 접촉시켜서 통과시킴으로써 미처리 촉매의 안이나 위에 존재하거나 다른 형태로 함께 존재하는 임의의 비결합수를 상당 부분 제거함을 포함한다. 건조 단계는 대기압 내지 300psig의 압력에서 수행할 수 있다. 건조 단계 동안의 촉매 전구체 화합물의 온도는 대략 1 내지 50시간, 바람직하게는 5 내지 20시간 동안 약 1 내지 100초, 바람직하게는 약 10 내지 40초의 접촉 시간에서 실온 내지 약 400℃, 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 200℃일 수 있다. 유출 스트림의 물 함량을 모니터링하기 위하여 인라인(in-line) 수분 분석기를 사용할 수 있다.

[0018] 촉매 전구체 화합물을 지시된 범위로 가열하기 위하여 당업계에 공지된 임의의 가열 수단을 사용할 수 있다. 예를 들면, 건조 기체를 가열함으로써 촉매 전구체 화합물을 직접 가열하거나 촉매 전구체 화합물을 함유한 용기를 가열함으로써 촉매 전구체 화합물을 간접적으로 가열할 수 있다.

[0019] 본 발명의 방법은 건조된 전구체 화합물을 단일 고압 활성화 단계에서 활성화제에 노출시키는 단계를 포함한다. 단일 고압 활성화 단계는 약 100psig 이상, 바람직하게는 약 200psig 내지 약 400psig의 압력에서 수행한다. 단일 고압 활성화 단계의 온도는 약 100℃ 내지 약 400℃, 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 300℃ 범위일 수 있다.

[0020] 활성화제는 바람직하게는 HF이다. HF는 기체 또는 액체로서 시스템에 공급될 수 있고, 바람직하게는 질소와 같은 불활성 캐리어 기체와 함께 공급된다. 질소에 대한 HF의 비율은 질소 중 약 1 내지 20몰% HF일 수 있다. HF를 사용하는 바람직한 단일 고압 활성화 단계는 수분과 열을 발생시키는 촉매 전구체 화합물의 불화를 일으킨다. 단일 고압 활성화 단계는 바람직하게는 단일 고압 활성화 단계 동안 발생한 열과 수분 둘 다를 촉매로부터 제거함을 포함한다. 다른 활성화제, 예를 들면, 하이드로클로로플루오로카본, 예를 들면 CF₃CH₂Cl(HCFC-133a), CHClF₂(HCFC-22), CF₃CHCl₂ (HCFC-123), CH₂ClF(HCFC-31), 및/또는 하이드로플루오로카본, 예를 들면 CF₃CH₂F(HFC-134a), CF₃CH₃(HFC-143a) 및 CF₂H₂(HFC-32) 등을 활성화제로서 사용할 수 있다. HF와 달리, HCFC 또는 HFC가 활성화제로서 사용되는 경우에는 물이 생기지 않거나 CO₂ 및/또는 CO와 같은 다른 공생성물(coproduct)로 회색된 물이 생긴다. HF 이외의 활성화제를 사용하면 장치의 부식이 덜 일어날 수 있다. 또한, HF 이외의 활성화제를 사용하는 활성화 공정은 동일 반응계 활성화로서 수행될 수 있다.

[0021] 다수의 열 및 물 제거 기술들이 본 발명에 따라 사용될 수 있으며, 이러한 모든 단계는 본 발명의 범위에 포함된다. 물 제거 단계에 관해서는, 활성화 단계의 특징으로서 물이 제거되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 촉매를 활성화할 뿐 아니라 발생한 물의 상당 부분이 활성화 기체에 의해서 탈착, 포집 또는 다른 방식으로 제거되

기에 충분한 시간 동안, 고압 활성화 기체를 촉매와 밀접하게 접촉하도록 유지시키는 것이 바람직하다. 그런 다음, 촉매로부터 활성화 기체를 제거하면 촉매로부터 물이 제거된다. 유사하게, 활성화 기체를 열 흡수체로서 작용하도록 함으로써 촉매로부터 열을 제거할 수 있다. 추가로, 발열 반응의 열을 촉매로부터 제거하기 위하여, 촉매가 함유된 용기를 외부 냉각하는 방법과 같은 다른 기술들도 사용할 수 있다.

[0022] 일반적으로, 고압 활성화 단계는, 활성화 기체를 촉매에 밀접하게 접촉하도록 통과시킨 후, 촉매를 함유한 용기를 통해 빠져나가게 함으로써, 촉매로부터 기체를 제거하는, 연속식 공정으로 수행하는 것도 바람직하다. 이러한 양태에서, 고압 활성화 기체가 촉매와 접촉하는 체류 시간은, 촉매의 종류와 양, 활성화 기체의 종류와 양 등과 같은 각각의 개별적 사용과 관련한 다수의 인자들에 따라 광범위하게 달라질 수 있다. 일반적으로, HF와 질소와의 접촉 시간은 10 내지 100초일 수 있다. 고압 활성화는 물의 방출이 중단되고 발열이 소멸될 때까지, 즉 정상 상태 조건(steady state conditions)에 도달할 때까지 계속된다. 이 공정은 30시간 이하가 소요될 수 있다. HF 접촉 시간은 HF 기체가 촉매상과 물리적으로 접촉하는 시간이며, 종종 체류 시간이라 불리운다. 공정 온도 및 압력에 맞춰진 총 촉매 용적/총 기체 유량은, 접촉 시간의 척도가 된다. 공정 시간은 HF 기체 및 다른 임의의 기체가 공정 조건에서 연속적으로 반응기에 공급되는 시간이다.

[0023] 건조 활성화된 촉매는 133a, 123 및 31 등과 같은 HCFC를 각각 상응하는 HFC인 134a, 125 및 32로 되도록 불화하는 데 사용될 수 있다. 촉매는 비닐 클로라이드와 같은 클로로알케ンを 152a로, 비닐리덴 클로라이드를 141b, 142b 및 143a로, 트리클로로에틸렌을 133a/134a로, 및/또는 퍼클로로에틸렌을 CF₃CHCl₂(HCFC 123), CF₃CHClF(HCFC 124) 및 CF₃CHF₂(HFC 125)로 되도록 기체상 불화하는 데에도 사용될 수 있다. 불화 공정은 약 100°C 내지 400°C, 바람직하게는 약 200°C 내지 300°C의 온도에서 수행될 수 있다. 공정 압력은 대기압 내지 400psig, 바람직하게는 약 100 내지 300psig일 수 있다. 접촉 시간은 중요하지 않으며 약 4 내지 20초일 수 있다. 불화될 유기물에 대한 HF의 몰비는 약 1/1 내지 10/1이다. 가장 바람직한 HF/유기물의 비율은 약 2/1 내지 5/1이다. 연장된 시간 동안 촉매의 수명을 유지하기 위해서는, 유기물과 함께 공급되는 공공급물(co-feed)로서의 공기 형태의 산소를 낮은 수준으로 유지할 것을 권장한다. 산소의 양은 유기 공공급물의 약 0.1 내지 2%, 바람직하게는 약 0.1 내지 1% 범위일 수 있다. 식품 등급의 HCl을 공생성물로서 회수하는 일부 공정에서는, 공기를 전혀 함께 공급하지 않거나 최소량으로 함께 공급하는 것이 바람직하다. 증류, 추출 증류 및/또는 고체 흡착제를 사용하는 흡착과 같은 당업계에 공지된 방법들은 HCl 공생성물을 회수할 수 있다.

[0024] 본 발명을 하기 비제한적인 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다.

실시예

[0025] 실시예 1: 대기압 Cr₂O₃ 촉매 활성화:

[0026] 시판되는 1/8"×1/8" 원통형 크롬 옥사이드(Cr₂O₃) 촉매[E-410, 제조원: 엔겔하르트(Engelhardt)] 20cc(27.6그램)를 하스텔로이(Hastelloy) C로 만들어진 1"×12" 수직 고정상 반응기 안에 부하한다. 이 반응기를 3대역 관상 전기로를 사용하여 가열한다. 반응기의 주입구는 HF 기체, 유기 공급물, 공기 및 질소를 위한 주입구들을 포함한다. 액체 HF 공급물은 액체 질량 유량계 조절 장치를 사용하여 계량하고 조절한다. 액체 HF는 반응기에 공급하기 전에 예열 장치를 사용하여 증발시킨다. 유기물(HCFC-133a)은 고압 ISCO 펌프를 사용하여 공급한다. 질소와 공기 공급물은 기체 질량 유량계 조절 장치를 사용하여 조절하고 계량한다. 촉매상을 먼저 50ccm의 질소 공급물 유동의 존재하에 18시간 동안 150°C로 가열함으로써 건조시킨다. 이어서 건조된 촉매상에 HF와 질소의 혼합물을 대기압하에 공급한다. 표 1에 기재된 바와 같이 시간 경과에 따라서 질소에 대한 HF의 비율을 변화시키고 공정 온도를 승온시킨다.

표 1

[0027] 크롬 옥사이드(엔겔하르트 E-410) 촉매 활성화

시간(hr)	HF 공급률(g/hr/N ₂ cc/m)	온도(°C)
0 내지 2	8/400	100
2 내지 4	8/300	150
4 내지 6	8/200	250

6 내지 8	8/100	350
8 내지 18 hours	순수한 HF 8g/hr	350

[0028] 18시간 동안 촉매를 활성화시킨 후, 물리적으로 흡착된 HF를 100ccm의 질소 유동을 사용하여 18시간 동안 350℃에서 탈착시킨다. 건조 활성화된 촉매를 꺼내어 불소 함량, 표면적(SA), 기공 용적(PV) 및 Cr⁺⁶ 함량에 대해 분석한다. 표 2에 분석 결과를 요약한다.

표 2

대기압 활성화된 촉매의 분석

불소	16.80%
SA	85.00m ² /g
PV	00.19m ³ /g
Cr ⁺⁶	03.27%

[0029]

[0030] 활성화된 촉매 13cc를 반응기에 재부하하고, 100ccm의 질소 공공급물과 함께 8g/hr의 HF 공급물을 사용하여 30분간 162psi의 공정 압력 및 350℃에서 추가로 불화 처리한다. 반응에서 발생한 열이 소멸되었을 때 12g/hr의 HF, 2.5ccm의 공기, 0.45ccm(순도 90.98%)의 유기물(HCFC-133a)을 포함하는 공정 공급물을 공급하기 시작한다. 이들 공급 조건은 2/1 몰비의 HF/HCFC-133a, HCFC-133a 기준으로 0.5%의 O₂ 및 12초의 접촉 시간에 상응한다. 반응기로부터 수득한 유기 생성물을 HCl 공생성물 및 과량의 HF와 함께 17% KOH 용액을 사용하여 스크러빙(scrubbing)하고, 무수 CaSO₄로 건조시키고 기체 크로마토그래피를 사용하여 분석한다. 표 3에 기재된 바와 같이 HCFC-133a의 HFC-134로의 전환율은 10%이고, HCFC-134a에 대한 선택성은 93.7%이다. 수치는 몰% 단위로 기록된다.

[0029]

[0030]

표 3

133a의 불화

% 133a 전환율	% 134a	% 134	% 23/32	% 110	% 120	% 1122	% CO	% CO ₂
10	93.7	1	.5	.3	2.3	0	.9	1

[0031]

[0032] 실시예 2-4: 고압 활성화된 Cr₂O₃ 촉매에 대한 평가

[0033] 본 발명에 따른 고압 촉매 활성화 방법을 다음과 같이 수행한다. 반응기에 크롬 옥사이드 촉매 전구체 12.38kg을 부하한다. 촉매 전구체를 대기압하에 18시간 동안 1리터/분의 질소 유동을 사용하여 350℃에서 건조시킨다. 그런 다음, 건조된 촉매를 질소를 사용하여 235psig로 가압하고 온도를 350℃로 승온시킨다. 이어서, HF 3g/분과 질소 7리터/분의 혼합물을 반응 발열에 의한 온도가 370℃를 초과하지 않도록 촉매상 위에 공급한다. 발열이 소멸된 후, 순수한 HF 3g/분을 18시간 동안 촉매상에 공급한다. 활성화된 촉매를 분석한다. 활성화된 촉매의 화학적 및 물리적 특성을 표 4에 요약한다.

표 4

고압 활성화 촉매의 물리적 및 화학적 특성

F 함량	22.20%
SA	43.90m ² /g
PV	00.19m ² /g
CS	23.301b
Cr ⁺⁶	201.00ppm
마멸율	03.90%

[0034]

[0035]

고압 활성화된 촉매 13cc를 실시예 1에 설명된 수직 반응기 안에 부하한다. HF와 질소의 혼합물을 표 5에 기재된 압력 및 공급 속도로 촉매상 위에 공급한다. 발열은 관찰되지 않는다.

표 5

[0036]

예비 활성화된 엔겔하르트 촉매를 위한 예비 불화

시간	T °C	P psi	질소 ccm	HF g/hr	공기 ccm	관찰 결과
1:30	200	162	100	5	0	무발열
1:40	250	162	100	5	0	무발열
2	300	162	100	5	0	무발열
2:30	350	162	100	5	0	무발열
2:50	350	162	80	5	0	무발열
3	350	162	60	5	0	무발열
3:10	350	162	40	5	0	무발열
3:15	350	162	0	5	2.5	무발열
3:35	350	162	82 기저부	12	2.5	무발열

[0037]

실시예 1에서와 동일한 공급 조건(0.45ccm의 HCFC-133a, 12g/hr의 HF, 2.5ccm의 공기)을 사용하여 350°C의 온도 및 162psi의 압력에서 촉매를 평가한다. 이들 공급 조건은 2/1 몰비의 HF/HCFC-133a, 유기물에 대한 O₂의 비율 0.5% 및 12초의 접촉 시간에 상응한다. 수득된 HCFC-133a의 전환율은 거의 18%이고, 134a의 선택성은 대략 99%이다.

[0038]

실시예 3에서는 접촉 시간을 7.8초로 낮춘다. 전환율은 18%로 매우 높게 유지되고 HCFC-34a에 대한 선택성은 거의 99%이다. 접촉 시간을 5.6초로 더 낮추면 전환율은 11.3%로 감소되고 HCFC-134a에 대한 선택성을 96.6%로 떨어진다. 이들 결과를 표 6에 요약한다.

표 6

[0039]

고압(235psig) 활성화 Cr₂O₃ 촉매의 성능

	실시예 2	실시예 3	실시예 4
온도 °C	350	350	350

압력 PSI	162 PSI	162	162
HF/133a 몰비	2/1	2/1	2/1
접촉 시간 초	12	7.8	5.6
O ₂ % 133a	.5	.5	.5
전환율 %	18	18	11.3
선택성 %	99	99	96.6

[0040] 표 7에는 350℃의 온도, HFC-133a에 대한 HF의 몰비 2 대 1, 12초의 접촉 시간, HCFC-133a로부터의 0.5%의 O₂의 동일한 공정 조건하에 평가된 생성된 촉매의 성능에 미치는 활성화 압력의 영향을 요약한다.

표 7

[0041] 지지되지 않은 고압 활성화 크롬 옥사이드 촉매와 저압 활성화 촉매의 133a의 134a로의 불화에 대한 비교

활성화 압력 psig	% 134a 수율 ¹
14.7	9.37
235	17.82

[0042] ¹수율 전환율(%)×선택성(%) (몰%)

[0043] 본 발명을 이의 특정한 양태들에 관하여 설명하였으나, 당업자들에게는 본 발명의 다수의 다른 형태 및 변형들이 자명할 것임이 명백하다. 첨부된 청구의 범위 및 본 발명은 일반적으로 본 발명의 진정한 정신과 범위에 속하는 이러한 명백한 형태와 변형들을 모두 포괄하는 것으로 이해되어야 한다.