



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월19일  
(11) 등록번호 10-2145804  
(24) 등록일자 2020년08월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 5/04 (2006.01) C09K 3/30 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C09K 5/045 (2013.01)  
C09K 3/30 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7022939(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2009년05월07일  
심사청구일자 2019년08월05일
- (85) 번역문제출일자 2019년08월05일
- (65) 공개번호 10-2019-0095527
- (43) 공개일자 2019년08월14일
- (62) 원출원 특허 10-2018-7032933  
원출원일자(국제) 2009년05월07일  
심사청구일자 2018년12월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2009/043118
- (87) 국제공개번호 WO 2009/137658  
국제공개일자 2009년11월12일
- (30) 우선권주장  
61/126,810 2008년05월07일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
WO2007002625 A2  
WO2007053697 A2  
US20060243944 A1\*

- (73) 특허권자  
더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨  
미국 델라웨어 19899, 월밍턴, 마켓 스트리트 1007
- (72) 발명자  
말러, 배리, 애셔  
미국 19342 펜실베이니아주 글렌 밀스 카터 웨이 104  
나파, 마리오, 조셉  
미국 19711 델라웨어주 뉴워크 오크릿지 코트 3
- (74) 대리인  
양영준, 심미성

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 박은주

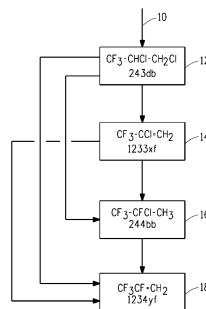
(54) 발명의 명칭 2,3-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로프로판, 2-클로로-1,1,1-트라이플루오로프로펜, 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판 또는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하는 조성물

(57) 요약

HCFC-243db, HCF0-1233xf, HCFC-244db 및/또는 HF0-1234yf 및 적어도 하나의 추가 화합물을 포함하는 조성물이 개시된다. 1234yf를 포함하는 조성물의 경우, 추가 화합물은 HF0-1234ze, HF0-1243zf, HCFC-243db, HCFC-244db, HFC-245cb, HFC-245fa, HCF0-1233xf, HCF0-1233zd, HCFC-253fb, HCFC-234ab, HCFC-243fa, 에틸렌, HFC-

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HFO-1141, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, 및 HFC-227ca로 이루어진 군으로부터 선택된다. HCFC-243db, HCFO-1233xf, 및/또는 HCFC-244db를 포함하는 조성물은 HFO-1234yf를 제조하는 공정에 유용하다. HFO-1234yf를 포함하는 조성물은 용도 중에서도 특히 냉장, 공조 및 열 펌프 시스템에 사용하기 위한 열전달 조성물로서 유용하다.

(52) CPC특허분류

*C09K 5/048* (2013.01)

*C09K 2205/12* (2013.01)

*C09K 2205/122* (2013.01)

*C09K 2205/126* (2013.01)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

HFO-1234yf, 1243zf, 254eb 및 245cb를 포함하며, 여기서 1243zf, 254eb 및 245cb의 총량은 0 중량% 초과 내지 1 중량% 미만인 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 143a를 더 포함하는 조성물.

**청구항 3**

HFO-1234yf, 1243zf, 254eb 및 245cb를 포함하며, 여기서 1243zf, 254eb 및 245cb의 총량은 0 중량% 초과 내지 1 중량% 미만인 냉매.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 열전달 조성물, 에어로졸 추진제, 기포제(foaming agent), 발포제(blowing agent), 용매, 세정제, 캐리어 유체, 변위 건조제(displacement drying agent), 버핑 연마제(buffing abrasion agent), 중합 매질, 폴리올레핀 및 폴리우레탄용 팽창제(expansion agent), 기체 유전체(gaseous dielectric), 소화제, 및 액체 또는 기체 형태의 화재 억제제(fire suppression agent)로서 유용할 수 있는 조성물 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 2,3,3,3,-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf, 또는 1234yf)과 같이 열전달 조성물로서 유용할 수 있는 조성물, 또는 2,3-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로프로판(HCFC-243db 또는 243db), 2-클로로-1,1,1-트라이플루오로프로펜(HCFO-1233xf 또는 1233xf) 또는 2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판(HCFC-244bb)을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 새로운 환경 규제로 인해 냉장(refrigeration), 공조, 및 열 펌프 장치에 사용하기 위한 새로운 조성물이 필요하게 되었다. 지구온난화 지수(global warming potential)가 낮은 화합물이 특히 관심을 끈다.

**발명의 내용**

[0003] 본 발명자들은 그러한 지구온난화 지수가 낮은 신규한 화합물, 예를 들어, 1234yf를 제조하는 데 있어서, 소정의 추가 화합물이 소량으로 존재함을 알아내었다.

[0004] 따라서, 본 발명에 따르면, HFO-1234yf와, HFO-1234ze, HFO-1243zf, HCFC-243db, HCFC-244db, HFC-245cb, HFC-245fa, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFC-253fb, HCFC-234ab, HCFC-243fa, 에틸렌, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFO-1243zf, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HFC-1141, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, 및 HFC-227ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을 포함하는 조성물이 제공된다. 조성물은 약 1 중량% 미만의 적어도 하나의 추가 화합물을 함유한다.

[0005] HCFC-243db, HCFO-1233xf, 및/또는 HCFC-244db를 포함하는 조성물이 HFO-1234yf를 제조하는 공정에 유용하다. 따라서, 1234yf를 포함하는 조성물은 다른 화합물에 더하여 약간의 HCFC-243db, HCFO-1233xf, 및/또는 HCFC-244db를 함유할 수 있다.

[0006] 그러므로, 본 발명에 따르면, HCFC-243db와, 에틸렌, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFO-1234yf, HFO-1243zf, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1234ze, HFO-1336, HCFC-244bb, HCFC-244db, HFC-245fa, HFC-245cb, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFO-1242zf, HCFC-253fb, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, 및 HFC-227ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을

포함하는 조성물이 제공된다. 조성물은 대략 0 중량% 초과 내지 약 99 중량%의 HCFC-243db를 함유할 수 있다.

[0007] 또한, 본 발명에 따르면, HCFO-1233xf와, HCFO-1233zd, HCFO-1232xd, HCFO-1223xd, HCFC-253fb, HCFC-233ab, HFO-1234yf, HFO-1234ze, 에틸렌, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFO-1243zf, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-244bb, HCFC-244db, HFC-245fa, HFC-245cb, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, 및 HFC-227ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을 포함하는 조성물이 추가로 제공된다. 조성물은 대략 0 중량% 초과 내지 약 99 중량%의 HCFO-1233xf를 함유할 수 있다.

[0008] 또한, 본 발명에 따르면, HCFC-244bb와, HCFO-1233zd, HCFO-1232xd, HCFO-1223xd, HCFC-253fb, HCFC-233ab, HFO-1234yf, HFO-1234ze, 에틸렌, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFO-1243zf, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-244db, HFC-245fa, HFC-245cb, HFC-245eb, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, 및 HFC-227ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을 포함하는 조성물이 또한 제공된다. 조성물은 대략 0 중량% 초과 내지 약 99 중량%의 HCFC-244bb를 함유할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0009] <도 1>

도 1은 243db로부터 HFO-1234yf를 생성하는 반응을 나타낸 개략도.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] HFO-1234yf는 용도 중에서도 특히 냉매(refrigerant), 열전달 유체, 에어로졸 추진제, 발포 팽창제(foam expansion agent)로서 사용하는 것이 제안되어 왔다. 유리하게, HFO-1234yf는 문헌 [V.C. Papadimitriou, et al. in Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, volume 9, pages 1-13]에 보고된 바와 같이 지구온난화 지수(GWP)가 낮은 것으로 또한 알려져 있다. 따라서, HFO-1234yf는 GWP가 더 높은 포화 HFC 냉매를 대체하기 위한 우수한 후보자이다.

[0011] 일 실시 형태에서, 본 발명은 HFO-1234yf와, HFO-1234ze, HFO-1243zf, HCFC-243db, HCFC-244db, HFC-245cb, HFC-245fa, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFC-253fb, HCFC-234ab, HCFC-243fa, 에틸렌, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HFO-1141, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, HFC-227ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0012] 일 실시 형태에서, HFO-1234yf를 포함하는 조성물 중의 추가 화합물(들)의 총량은 0 중량% 초과 내지 1 중량% 미만의 범위이다.

[0013] 일부 실시 형태에서, HCFC-243db, HCFO-1233xf, 및 HCFC-244bb에 존재하는 불순물이 HFO-1234yf를 제조하기 위한 반응 동안 그대로 남아있을 것이므로, 이것이 추가 화합물에 포함된다.

[0014] 추가 실시 형태에서, 본 발명은 HCFC-243db와, 에틸렌, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFO-1234yf, HFO-1243zf, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1234ze, HFO-1336, HCFC-244bb, HCFC-244db, HFC-245fa, HFC-245cb, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFO-1242zf, HCFC-253fb, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, 및 HFC-227ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0015] 일 실시 형태에서, HCFC-243db를 포함하는 조성물 중의 추가 화합물(들)의 총량은 0 중량% 초과 내지 약 99 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 80 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 50 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 범위이다.

[0016] 일부 실시 형태에서, HCFC-243db에 대한 소정 전구체 화합물은 HCFC-243db에서 나타나는 불순물을 함유한다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물은 이러한 전구체 불순물의 반응에 의해 형성된다. 다른 실시 형태에서, HCFC-243db가 생성되는 반응 조건에서는 또한 부산물이 생성되며, 이는 HCFC-243db가 생성되는 특정 조건에 따

라 대안적인 반응 경로로 추가 화합물이 생성될 수 있음을 의미한다.

- [0017] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 HCFO-1233xf와, HCFO-1233zd, HCFO-1232xd, HCFO-1223xd, HCFC-253fb, HCFC-233ab, HFO-1234yf, HFO-1234ze, 에틸렌, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFO-1243zf, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-244bb, HCFC-244db, HFC-245fa, HFC-245cb, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, HFC-227ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0018] 일 실시 형태에서, HCFO-1233xf를 포함하는 조성물 중의 추가 화합물(들)의 총량은 0 중량% 초과 내지 약 99 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 80 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 50 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 범위이다.
- [0019] 일부 실시 형태에서, HCFO-1233xf에 대한 소정 전구체 화합물은 HCFO-1233xf에서 나타나는 불순물을 함유한다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물은 이러한 전구체 불순물의 반응에 의해 형성된다. 다른 실시 형태에서, HCFO-1233xf가 생성되는 반응 조건에서는 또한 부산물이 생성되며, 이는 HCFO-1233xf가 생성되는 특정 조건에 따라 대안적인 반응 경로로 추가 화합물이 생성될 수 있음을 의미한다.
- [0020] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 HCFC-244bb와, HCFO-1233zd, HCFO-1232xd, HCFO-1223xd, HCFC-253fb, HCFC-233ab, HFO-1234yf, HFO-1234ze, 에틸렌, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFO-1243zf, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-244db, HFC-245fa, HFC-245cb, HFC-245eb, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, HFC-227ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0021] 일 실시 형태에서, HCFC-244bb를 포함하는 조성물 중의 추가 화합물(들)의 총량은 0 중량% 초과 내지 약 99 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 80 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 50 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 범위이다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물(들)의 총량은 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 범위이다.
- [0022] 일부 실시 형태에서, HCFC-244bb에 대한 소정 전구체 화합물은 HCFC-244bb에서 나타나는 불순물을 함유한다. 다른 실시 형태에서, 추가 화합물은 이러한 전구체 불순물의 반응에 의해 형성된다. 다른 실시 형태에서, HCFC-244bb가 생성되는 반응 조건에서는 또한 이후에 HCFC-243db 조성물에서 나타나는 부산물이 생성되며, 이는 HCFC-244bb가 생성되는 특정 조건에 따라 대안적인 반응 경로로 추가 화합물이 생성될 수 있음을 의미한다.
- [0023] HFO-1234yf를 포함하는 본 명세서에 개시된 조성물은 지구온난화 지수(GWP)가 낮은 열전달 조성물, 에어로졸 추진제, 기포제, 발포제, 용매, 세정제, 캐리어 유체, 배위 건조제, 버핑 연마제, 중합 매질, 폴리올레핀 및 폴리우레탄용 팽창제, 기체 유전체, 소화제, 및 액체 또는 기체 형태의 화재 억제제로서 유용하다. 개시된 조성물은 열원(heat source)으로부터 열 싱크(heat sink)로 열을 전달하는 데 사용되는 작업 유체로서 작용할 수 있다. 이러한 열전달 조성물은 또한 유체가 상변이를 겪는, 즉, 액체로부터 기체로 되고 다시 되돌아오거나, 또는 그 반대인, 사이클에서 냉매로서 유용할 수 있다.
- [0024] 열전달 시스템의 예에는 공조기(air conditioner), 냉동기(freezer), 냉장고, 열 펌프, 수냉각기(water chiller), 만액식 증발 냉각기(flooded evaporator chiller), 직접 팽창식 냉각기(direct expansion chiller), 워크인 쿨러(walk-in cooler), 열 펌프, 이동식 냉장고, 이동식 공조 유닛 및 그 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0025] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 이동식 냉장 장치, 이동식 공조 또는 이동식 가열 장치는 도로, 철도, 해상 또는 항공용 운송 유닛에 포함되는 임의의 냉장, 공조기, 또는 가열 장치를 말한다. 또한, 이동식 냉장 또는 공조기 유닛은 임의의 이동 캐리어와 독립적이며 "복합"(intermodal) 시스템으로 알려져 있는 장치를 포함한다. 그러한 복합 시스템은 "컨테이너"(해상/육지 운송 겸용)뿐만 아니라 "스왑 바디(swap body)"(도로/철도 운송 겸용)를 포함한다.
- [0026] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 고정식 열전달 시스템은 임의의 다양한 건물 내에 연합되거나 그에 부착되는 시스템이다. 이러한 고정식 응용은 고정식 공조 및 열 펌프일 수 있다(냉각기, 고온 열 펌프, 주거용, 상업용 또는 산업용 공조 시스템을 포함하나 이에 한정되지 않으며, 창문, 무덕트(ductless), 덕트형(ducted), 패키지

형(packaged) 터미널, 냉각기, 및 옥상 시스템과 같이 외장형이지만 건물에 연결되는 것들을 포함함). 고정식 냉장 응용에서, 개시된 조성물은 상업용, 산업용 또는 주거용 냉장고 및 냉동기, 제빙기, 독립형(self-contained) 쿨러 및 냉동기, 만액식 증발 냉각기, 직접 팽창식 냉각기, 워크인 및 리치인(reach-in) 쿨러 및 냉동기, 및 조합 시스템에 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 개시된 조성물은 슈퍼마켓 냉장고 시스템에 사용될 수 있다.

[0027] 개시된 조성물을 구성하는 화합물이 표 1에 정의된다.

[0028] [표 1]

코드	구조식	화학명
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	에틸렌
CFC-113	$\text{CF}_3\text{Cl}$	클로로트라이플루오로메탄
HFC-23	$\text{CHF}_3$	트라이플루오로메탄
HCFC-113a	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	2-클로로-1,1,1-트라이플루오로에탄
HFO-134	$\text{CHF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,2-테트라플루오로에탄
HFO-134a	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	1,1,1,2-테트라플루오로에탄
HFC-143a	$\text{CF}_3\text{CH}_3$	1,1,1-트라이플루오로에탄
HFC-152a	$\text{CHF}_2\text{CH}_3$	1,1-다이플루오로에탄
HFC-227ca	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로프로판
HCFC-233ab	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1,2,2-트라이클로로-3,3,3-트라이플루오로프로판
HCFC-234ab	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{F}$	2,2-다이클로로-1,1,1,3-테트라플루오로프로판
HFC-236fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판
HCFC-243fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$	3,3-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로프로판
HCFC-243db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	2,3-다이클로로-1,1,1-트라이플루오로프로판
HCFC-244bb	$\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$	2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판
HCFC-244db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$	2-클로로-1,1,1,3-테트라플루오로프로판
HFC-245fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판
HFC-245cb	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판
HFC-245eb	$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$	1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판
HCFC-253fb	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	3-클로로-1,1,1-트라이플루오로프로판

[0029]

HFC-254fb	$CF_3CH_2CH_2F$	1,1,1,3-테트라플루오로프로판
HCO-1130	$CHCl=CHCl$	E- 및/또는 Z-1,2-다이클로로에텐
HCO-1130a	$CCl_2=CH_2$	1,1-다이클로로에텐
HCFC-1131	$CHF=CHCl$	E- 및/또는 Z-1-클로로-2-플루오로에텐
HFO-1141	$CHF=CH_2$	플루오로에텐
HCFO-1223xd	$CF_3CCl=CHCl$	1,2-다이플루오로-3,3,3-트라이플루오로프로펜
HCFO-1233zd	$CF_3CH=CHCl$	E- 및/또는 Z-1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜
HCFO-1233xf	$CF_3CCl=CH_2$	2-클로로-1,1,1-트라이플루오로프로펜
HFO-1234yf	$CF_3CF=CH_2$	2,3,3,3-테트라플루오로프로펜
HFO-1234ze	$CF_3CH=CHF$	E- 및/또는 Z-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜
HCFO-1242zf	$CClF_2CH=CH_2$	3-클로로-3,3-다이플루오로프로펜
HFO-1243zf	$CF_3CH=CH_2$	1,1,1-트라이플루오로프로펜(TFP)
HFO-1336	$C_4H_2F_6$	E- 및/또는 Z-헥사플루오로부텐

[0030]

[0031]

HCFC-243db, HCFO-1233xf, 및 HCFC-244bb는 신퀘스트 레보러토리즈, 인크.(SynQuest Laboratories, Inc.)(미국 플로리다주 알라추아 소재)를 비롯한, 전문 화학약품 제조회사로부터 입수가가능하거나, 또는 본 명세서에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0032]

예를 들어, HCFC-243db, HCFO-1233xf, 및 HCFC-244bb는 2008년 5월 8일자로 공개된 국제특허 공개 WO2008/054782호에 기재된 바와 같이, HFO-1243zf의 비-촉매적 염소화에 의해서 제조될 수 있다. 또한, HCFO-1233xf 및 HCFC-244bb는 2008년 5월 8일자로 공개된 국제특허 공개 WO2008/054781호에 기재된 바와 같이 243db의 촉매적 플루오르화에 의해서 제조될 수 있다. 각각의 개시된 조성물 중에 존재하는 추가 화합물은 제조 방법에 따라 좌우될 것이다.

[0033]

일부 실시 형태에서, HCFC-243db, HCFO-1233xf, 또는 HCFC-244bb에 대한 소정 전구체 화합물은 이후에 기재된 조성물에서 추가 화합물로서 나타나는 불순물을 함유한다. 다른 실시 형태에서, 이러한 전구체 화합물은 243db 형성 동안 자체로 반응하여 이후에 HCFC-243db 조성물에서 나타나는 추가 화합물을 형성할 수 있다. 다른 실시 형태에서, HCFC-243db, HCFO-1233xf, 또는 HCFC-244bb가 생성되는 반응 조건에서는 또한 부산물이 생성되며, 이는 의도치 않은 반응 경로가 동시에 일어나서 HCFC-243db, HCFO-1233xf 또는 HCFC-244bb 이외의 화합물이 생성될 수 있음을 의미하며, 이러한 추가 화합물의 양 및 아이덴티티는 HCFC-243db, HCFO-1233xf 또는 HCFC-244bb가 생성되는 특정 조건에 따라 좌우될 것이다.

[0034]

일 실시 형태에서, HFO-1234yf는 HCFC-243db로부터 단일 단계로 생성될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 반응 순서가 단계식으로 수행될 수 있다. 다른 실시 형태에서, HCFO-1233xf가 HCFC-243db로부터 생성될 수 있으며, 그 다음에 HCFO-1233xf가 HFO-1234yf로 직접 변환될 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, HCFC-244bb가 HCFC-243db로부터 생성될 수 있으며, 그 다음에 HCFC-244bb가 HFO-1234yf로 변환될 수 있다.

[0035]

HFO-1243zf의 플루오로염소화(fluorochlorination)

[0036]

일부 실시 형태에서, HFO-1243zf가 플루오로염소화에 의해서 HCFC-243db, HCFO-1233xf, HCFC-244db, 및/또는 HFO-1234yf를 제조하는 데 사용될 수 있다. HFO-1243zf는 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. DuPont de Nemours and Company)(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재)로부터 구매가능하다.

[0037]

플루오로염소화 반응은 액체상 또는 증기상에서 수행될 수 있다. 본 발명의 액체상 실시 형태의 경우, HFO-1243zf와 HF 및  $Cl_2$ 의 반응이 배치(batch), 반배치(semi-batch), 반연속(semi-continuous), 또는 연속 방식으로 작동하는 액체상 반응기에서 수행될 수 있다. 배치 방식에서는, HFO-1243zf,  $Cl_2$ , 및 HF가 오토클레이브 또



는 다른 적합한 반응 용기 내에서 배합되고 원하는 온도로 가열된다.

- [0038] 일 실시 형태에서, 이러한 반응은 HF 및 HF0-1243zf 가 들어있는 액체상 반응기에 Cl<sub>2</sub>를 공급하거나, 또는 HF가 들어있는 액체상 반응기에 HF0-1243zf 및 Cl<sub>2</sub>를 공급하거나, 또는 HF0-1243zf 와 HF의 초기 가열에 의해 형성된 반응 생성물과 HF를 함유하는 혼합물에 Cl<sub>2</sub>를 공급하여, 반배치 방식으로 수행된다. 다른 실시 형태에서는, HF, Cl<sub>2</sub>, 및 HF0-1243zf의 반응에 의해 형성된 반응 생성물과 HF0-1243zf의 혼합물이 들어있는 액체상 반응기에 HF 및 Cl<sub>2</sub>를 공급할 수 있다. 액체상 공정의 다른 실시 형태에서는, HF, Cl<sub>2</sub>, 및 HF0-1243zf의 반응에 의해 형성된 반응 생성물과 HF의 혼합물이 들어 있는 반응기에 HF, Cl<sub>2</sub>, 및 HF0-1243zf 를 원하는 화학량론적 비로 동시에 공급할 수 있다.
- [0039] 액체상 반응기에서 HF 및 Cl<sub>2</sub>와 HF0-1243zf 의 반응에 적합한 온도는, 일 실시 형태에서, 약 80℃ 내지 약 180℃이고, 다른 실시 형태에서, 약 100℃ 내지 약 150℃이다. 더 높은 온도가 전형적으로 HF0-1243zf의 더 큰 변환을 야기한다.
- [0040] 액체상 반응기에 공급되는 HF 대 HF0-1243zf의 총량의 적합한 몰비는, 일 실시 형태에서는, 적어도 화학량론적이며, 다른 실시 형태에서는, 약 5:1 내지 약 100:1이다. HF 대 HF0-1243zf의 몰비가 약 8:1 내지 약 50:1인 실시 형태가 주목된다. 액체상 반응기에 공급되는 Cl<sub>2</sub> 대 HF0-1243zf의 총량의 적합한 몰비는 약 1:1 내지 약 2:1이다.
- [0041] 액체상 공정에서 반응기 압력은 중요하지 않으며 배치 반응에서는 보통 반응 온도에서의 시스템의 자생 압력이다. 시스템의 압력은 출발 물질 및 중간 반응 생성물에서 수소 치환체가 염소에 의해 대체됨으로써, 그리고 염소 치환체가 불소에 의해 대체됨으로써 염화수소가 형성됨에 따라 증가한다. 연속 공정에서는, 반응의 더 낮은 비점의 생성물, 예를 들어, HCl, HF0-1234yf(CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>), E/Z-1234ze(E/Z-CF<sub>3</sub>CH=CHF), 및 HFC-245cb(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)를, 선택적으로 팍킹된 컬럼 또는 응축기에 통과시켜, 반응기로부터 배기하는 방식으로 반응기의 압력을 설정하는 것이 가능하다. 이러한 방식에서는, 더 높은 비점의 중간체는 반응기 내에 남고 휘발성 생성물은 제거된다. 전형적인 반응기 압력은 약 239 kPa(20 psig) 내지 약 6,994 kPa(1,000 psig)이다.
- [0042] 액체상 공정을 사용하여 반응이 수행되는 일부 실시 형태에서, 사용될 수 있는 촉매에는 탄소, AlF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, FeCl<sub>3-a</sub>F<sub>a</sub>(여기서, a는 0 내지 3임), 탄소 상에 지지된 FeX<sub>3</sub>, SbCl<sub>3-a</sub>F<sub>a</sub>, AsF<sub>3</sub>, MCl<sub>5-b</sub>F<sub>b</sub>(여기서, b는 0 내지 5이고 M은 Sb, Nb, Ta, 또는 Mo임), 및 M'Cl<sub>4-c</sub>F<sub>c</sub>(여기서, c는 0 내지 4이고, M'는 Sn, Ti, Zr, 또는 Hf임)이 포함된다. 다른 실시 형태에서, 액체상 공정을 위한 촉매는 MCl<sub>5-b</sub>F<sub>b</sub>(여기서, b는 0 내지 5이고 M은 Sb, Nb, 또는 Ta임)이다.
- [0043] 다른 실시 형태에서, HF 및 Cl<sub>2</sub>와 HF0-1243zf의 반응은 증기상에서 수행된다. 전형적으로, 가열된 반응기가 사용된다. 반응기의 수평 또는 수직 배향뿐만 아니라 HF0-1243zf와 HF 및 Cl<sub>2</sub>의 반응 순서를 포함한 다수의 반응기 배열이 가능하다. 본 발명의 일 실시 형태에서, HF0-1243zf는 초기에 증기화되어 반응기에 기체로서 공급될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 다른 실시 형태에서, HF0-1243zf는 증기상 반응기에서 반응하기 전에 예비-반응기에서, 선택적으로 Cl<sub>2</sub>의 존재 하에, HF와 접촉될 수 있다. 일 실시 형태에서, 예비-반응기는 비어있을 수 있다. 다른 실시 형태에서, 반응기는 적합한 패킹(packings), 예를 들어, 스페셜 메탈스 코포레이션(Special Metals Corp.)(미국 뉴욕주 뉴 하트포드 소재)으로부터 상표명 모넬(Monel)(등록상표)로 구매가능한 니켈-구리 합금(이하, "모넬(등록상표)"), 하이네스 인터내셔널(Haynes International)(미국 인디애나주 코코모 소재)로부터 상표명 하스텔로이(Hastelloy)(등록상표)로 구매가능한 니켈계 합금, (이하, "하스텔로이(등록상표)") 또는 기타 니켈 합금 터닝(turning) 또는 울(wool), 또는 HF0-1243zf 및 HF 증기의 효율적인 혼합을 가능하게 하는 HCl 및 HF에 대해 불활성인 다른 재료로 충전된다.
- [0045] 예비-반응기를 위한 적합한 온도는 일 실시 형태에서 약 80℃ 내지 약 250℃, 다른 실시 형태에서, 약 100℃ 내지 약 200℃이다. 약 100℃ 초과 온도는 플루오르화도(degree of fluorination)가 더 높은 화합물로의 HF0-1243zf의 일부 변환을 야기한다. 더 높은 온도는 반응기로 들어가는 HF0-1243zf의 더 큰 변환 및 변환된 화합물의 더 큰 플루오르화도를 야기한다. 이러한 조건 하에서는, 예를 들어, HF, Cl<sub>2</sub>, 및 HF0-1243zf의 혼합물은



주로 HCFC-243db 및 HCFC-244db(CF<sub>3</sub>CHClCH<sub>2</sub>F)를 함유하는 혼합물로 변환된다.

- [0046] 플루오르화도는 HF0-1243zf 및 그의 염소화된 생성물에서 염소 치환체를 대체한 불소 치환체의 수를 반영한다. 예를 들어, HCFC-253fb는 HCC-250fb보다 더 높은 플루오르화도를 나타내며, HF0-1243zf는 HCO-1240zf보다 더 높은 플루오르화도를 나타낸다.
- [0047] 예비-반응기에서 HF 대 HF0-1243zf의 총량의 몰비는 일 실시 형태에서, HF 대 HF0-1243zf의 총량의 대략 화학량론적 비 내지 약 50:1이다. 다른 실시 형태에서, 예비-반응기에서 HF 대 HF0-1243zf의 총량의 몰비는 HF 대 HF0-1243zf의 총량의 화학량론적 비의 대략 2배 내지 약 30:1이다. 다른 실시 형태에서, HF 대 HF0-1243zf의 총량의 몰비가 예비-반응기에 존재하며, 추가량의 HF가 증기상 반응 구역에 첨가되지 않는다.
- [0048] 다른 실시 형태에서, HF0-1243zf는 증기상 반응기에서 반응하기 전에 예비-반응기에서, 선택적으로 HF의 존재 하에, Cl<sub>2</sub>와 접촉될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 이러한 실시 형태를 위한 예비-반응기를 위한 적합한 온도는 약 80℃ 내지 약 250℃, 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 200℃이다. 이러한 조건 하에, HF0-1243zf의 적어도 일부분이 HCFC-243db로 변환된다. 더 높은 온도는 전형적으로 HF0-1243zf의 더 높은 할로겐화도(degree of halogenation)를 야기한다.
- [0050] 할로겐화도는 할로프로판 및/또는 할로프로펜 생성물 중의 할로겐 치환체(염소 + 불소)의 총수를 반영한다. 예를 들어, HF0-1234yf의 할로겐화도(즉, 4)는 HF0-1243zf의 할로겐화도(즉, 3)보다 더 크다.
- [0051] Cl<sub>2</sub> 대 HF0-1243zf의 총량의 몰비는, 일 실시 형태에서, 약 0.5:1 내지 약 2:1이다. 다른 실시 형태에서, Cl<sub>2</sub> 대 HF0-1243zf의 총량의 몰비는 약 1.1:1 내지 약 1:1이다.
- [0052] 일 실시 형태에서, HF0-1243zf는, 선택적으로 HF의 존재 하에, 증기화되며, HF 및 Cl<sub>2</sub>와 함께 예비-반응기에 또는 증기상 반응기에 공급된다.
- [0053] 증기상 반응을 위해 적합한 온도는 약 120℃ 내지 약 500℃이다. 약 250℃ 내지 약 350℃의 온도가 HF0-1234yf 및 HFC-245cb의 형성에 유리하다. 약 350℃ 내지 약 450℃의 온도가 HF0-1234ze, HFC-245fa, 및 HCFO-1233zd의 형성에 유리하다. 약 250℃ 내지 약 450℃의 온도에서, 일부 HCFO-1233xf가 또한 생성된다. 더 높은 온도는 HF0-1243zf의 더 큰 변환 및 변환된 혼합물에서의 더 큰 플루오르화도 및 할로겐화도를 야기한다.
- [0054] 증기상 반응기를 위한 적합한 반응기 압력은 약 101 내지 약 3040 kPa(1 내지 약 30 기압)일 수 있다. 약 1520 내지 약 2533 kPa(15 내지 약 25 기압)의 압력이 다른 반응 생성물들로부터 HCl의 분리를 촉진하는 데 유리하게 사용될 수 있으며, 적합한 반응 시간은 약 1 내지 약 120초, 바람직하게는 약 5 내지 약 60초로 다양할 수 있다.
- [0055] 증기상 반응을 위한 HF 대 HF0-1243zf의 총량의 몰비는, 일 실시 형태에서, HF 대 HF0-1243zf의 총량의 대략 화학량론적 비 내지 약 50:1이고, 다른 실시 형태에서, 약 10:1 내지 약 30:1이다.
- [0056] 일 실시 형태에서, 촉매가 HF 및 Cl<sub>2</sub>와 HF0-1243zf의 증기상 반응을 위한 반응 구역에서 사용된다. 증기상 반응에 사용될 수 있는 클로로플루오르화(chlorofluorination) 촉매에는 탄소; 흑연; 알루미늄; 불소처리된 알루미늄(fluorided alumina); 알루미늄 플루오라이드; 탄소 상에 지지된 알루미늄; 탄소 상에 지지된 알루미늄 플루오라이드; 탄소 상에 지지된 불소처리된 알루미늄; 알루미늄 플루오라이드 상에 지지된 마그네슘 플루오라이드; 금속(원소 금속, 금속 산화물, 금속 할라이드, 및/또는 기타 금속 염 포함); 알루미늄 플루오라이드 상에 지지된 금속; 불소처리된 알루미늄 상에 지지된 금속; 알루미늄 상에 지지된 금속; 및 탄소 상에 지지된 금속; 금속들의 혼합물이 포함된다.
- [0057] (선택적으로 알루미늄, 알루미늄 플루오라이드, 불소처리된 알루미늄, 또는 탄소 상에 지지된) 촉매로서 사용하기에 적합한 금속에는 크롬, 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금, 망간, 레늄, 스칸듐, 이트륨, 란타늄, 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄, 구리, 은, 금, 아연 및/또는 원자번호 58 내지 71의 금속(즉, 란타나이드 금속)이 포함된다. 일 실시 형태에서, 지지체 상에 사용되는 경우, 촉매의 총 금속 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 20 중량%; 다른 실시 형태에서, 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 10 중량%일 것이다.
- [0058] 증기상 반응을 위해 적합한 클로로플루오르화 촉매에는 크롬(III) 산화물(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 마그네슘 할라이드 또는 아연

할라이드와 같은 다른 금속이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 지지되어 있는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 탄소 상에 지지된 크롬(III) 할라이드; 흑연 상에 선택적으로 지지된 크롬과 마그네슘(원소 금속, 금속 산화물, 금속 할라이드, 및/또는 기타 금속 염 포함)의 혼합물; 및 흑연, 알루미늄, 또는 알루미늄 할라이드, 예를 들어, 알루미늄 플루오라이드 상에 선택적으로 지지된, 크롬과 다른 금속(원소 금속, 금속 산화물, 금속 할라이드, 및/또는 기타 금속 염 포함)의 혼합물을 포함하는 크롬-함유 촉매가 포함된다.

[0059] 크롬-함유 촉매는 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 이것들은 새터필드(Satterfield)가 문헌[Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2<sup>nd</sup> edition (McGraw-Hill, New York, 1991)]의 87 내지 112 페이지에 전반적으로 설명한 바와 같은 침전법이나 함침법 중 어느 하나로 제조할 수 있다.

[0060] 알파-크롬 산화물 격자 중의 약 0.05 원자% 내지 약 6 원자%의 크롬 원자가 3가 코발트 원자로 대체된 결정질 알파-크롬 산화물, 및 플루오르화제로 처리된, 알파-크롬 산화물 격자 중의 약 0.05 원자% 내지 약 6 원자%의 크롬 원자가 3가 코발트 원자로 대체된 결정질 알파-크롬 산화물로 이루어진 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 크롬-함유 성분을 포함하는 클로로플루오르화 촉매가 주목된다. 이러한 촉매는, 그 제조를 포함하여 미국 특허 공개 제 2005/0228202호에 개시되어 있다.

[0061] 선택적으로, 상기에 기재된 금속-함유 촉매는 HF로 예비처리될 수 있다. 이러한 예비처리는, 예를 들어, 금속-함유 촉매를 적합한 용기에 넣고, 그 후에, HF를 금속-함유 촉매에 가로질러 통과시켜 달성될 수 있다. 일 실시 형태에서, 이러한 용기는 클로로플루오르화 반응을 실시하는 데 사용되는 반응기일 수 있다. 일 실시 형태에서, 예비처리 시간은 약 15 내지 약 300분이며, 예비처리 온도는 약 200℃ 내지 약 450℃이다.

[0062] 일 실시 형태에서, 생성물 혼합물은 HFC-245cb, HFC-245fa, HFO-1234yf, HFO-1234ze, HCFO-1233zd 및 HCFO-1233xf를 포함한다.

[0063] 일 실시 형태에서, 펜타플루오로프로판보다 더 높은 할로겐화도 및/또는 플루오르화도를 갖는 클로로플루오르화 반응에서 형성될 수 있는 할로프로판 부산물에는 CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (CFC-216aa), CF<sub>3</sub>CClFCClF<sub>2</sub> (CFC-216ba), CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (CFC-217ba), CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub> (CFC-217ca), CF<sub>3</sub>CHFCF<sub>3</sub> (HFC-227ea), CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (HFC-227ca), CF<sub>3</sub>CClFCHF<sub>2</sub> (HCFC-226ba), CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHClF (HCFC-226ca), CF<sub>3</sub>CHClCF<sub>3</sub> (HCFC-226da), CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (HCFC-225aa), CF<sub>3</sub>CClFCHClF (HCFC-225ba), CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub> (HCFC-225ca), CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub> (CFC-215aa), CF<sub>3</sub>CClFCCl<sub>2</sub>F (CFC-215bb), CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F (HCFC-214ab), CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>CHClF (HCFC-224aa), 및 CF<sub>3</sub>CClFCHCl<sub>2</sub> (HCFC-224ba)가 포함된다.

[0064] 일 실시 형태에서, 테트라플루오로프로펜보다 더 높은 할로겐화도를 갖는 클로로플루오르화 반응에서 형성될 수 있는 할로프로펜 부산물에는 CF<sub>3</sub>CCl=CHCl (HCFO-1223xd)가 포함된다.

[0065] 일 실시 형태에서, 생성물은 HCFC-243db와, 에틸렌, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFO-1234yf, HFO-1243zf, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1234ze, HFO-1336, HCFC-244db, HFC-245fa, HFC-245cb, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFO-1242zf, HCFC-253fb, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, 및 HFC-227ca로 이루어진 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 화합물을 포함한다.

[0066] 본 발명의 공정에 의해 생성된 생성물 혼합물이 (i) 생성물 화합물, HFC-245cb, HFC-245fa, HFO-1234yf, HFO-1234ze, HCFO-1233zd 및 HCFO-1233xf, (ii) HF, HCl, 및 Cl<sub>2</sub>, (iii) 더 높은 비점의 부산물, 예를 들어, CF<sub>3</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl (HCFC-243db), CF<sub>3</sub>CHClCH<sub>2</sub>F (HCFC-244bb) 및 (iv) 염소화된 부산물, 예를 들어, C<sub>3</sub>HCl<sub>3</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>HClF<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>5</sub>, 및 C<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>을 포함하는 경우, 증류와 같은 분리 공정이 그러한 생성물 혼합물로부터 생성물 화합물을 회수하는 데 사용될 수 있다.

[0067] HCFC-243db의 플루오르화

[0068] 일부 실시 형태에서, HCFC-243db가 플루오르화에 의해서 HCFC-HCFO-1233xf, HCFC-244db, 및/또는 HFO-1234yf를 제조하는 데 사용될 수 있다. 이러한 반응이 도 1에 나타나있다. 플루오르화 반응은 액체상 또는 증기상에서 수행될 수 있다. 본 발명의 액체상 실시 형태의 경우, HCFC-243db와 HF의 반응이 배치, 반배치, 반연속, 또는 연속 방식으로 작동하는 액체상 반응기에서 수행될 수 있다. 배치 방식에서는, 출발 HCFC-243db 및 HF가 오토 클레이브 또는 다른 적합한 반응 용기 내에서 배합되고 원하는 온도로 가열된다.

[0069] 일 실시 형태에서, 이러한 반응은 HCFC-243db가 들어있는 액체상 반응기에 HF를 공급하거나, 또는 HF가 들어있

는 액체상 반응기에 HCFC-243db를 공급하거나, 또는 HCFC-243db 와 HF의 초기 가열에 의해 형성된 반응 생성물과 HF를 함유하는 혼합물에 HF를 공급하여, 반배치 방식으로 수행된다. 다른 실시 형태에서, HF와 HCFC-243db의 반응에 의해 형성된 반응 생성물과 HCFC-243db의 혼합물이 들어있는 액체상 반응기에 HF를 공급할 수 있다. 액체상 공정의 다른 실시 형태에서는, HF와 HCFC-243db의 반응에 의해 형성된 반응 생성물과 HF의 혼합물이 들어있는 반응기에 HF 및 HCFC-243db를 원하는 화학량론적 비로 동시에 공급할 수 있다.

- [0070] 액체상 반응기에서 HF와 HCFC-243db의 반응을 위해 적합한 온도는, 일 실시 형태에서, 약 80°C 내지 약 180°C, 다른 실시 형태에서, 약 100°C 내지 약 150°C이다. 더 높은 온도가 전형적으로 HCFC-243db의 더 큰 변환을 야기한다.
- [0071] 액체상 반응기에 공급되는 HF 대 HCFC-243db의 적합한 몰비는, 일 실시 형태에서는, 적어도 화학량론적이며, 다른 실시 형태에서는, 약 5:1 내지 약 100:1이다. HF 대 HCFC-243db의 몰비가 약 8:1 내지 약 50:1인 실시 형태가 주목된다.
- [0072] 액체상 공정에서 반응기 압력은 중요하지 않으며 배치 반응에서는 보통 반응 온도에서의 시스템의 자생 압력이다. 시스템의 압력은 HCFC-243db 및 중간 반응 생성물에서 불소에 의해 염소 치환체가 대체됨으로써 염화수소가 형성됨에 따라 증가한다. 연속 공정에서는, 반응의 더 낮은 비점의 생성물, 예를 들어, HCl, CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>, 및 E/Z-CF<sub>3</sub>CH=CHF를, 선택적으로 팩킹된 컬럼 또는 응축기에 통과시켜, 반응기로부터 배기하는 방식으로 반응기의 압력을 설정하는 것이 가능하다. 이러한 방식에서는, 더 높은 비점의 중간체는 반응기 내에 남고 휘발성 생성물은 제거된다. 전형적인 반응기 압력은 약 239 kPa(20 psig) 내지 약 6,994 kPa(1,000 psig)이다.
- [0073] 액체상 공정을 사용하여 반응이 수행되는 실시 형태에서, 사용될 수 있는 촉매에는 탄소, AlF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, FeCl<sub>3-a</sub>F<sub>a</sub>(여기서, a는 0 내지 3임), 탄소 상에 지지된 FeX<sub>3</sub>, SbCl<sub>3-a</sub>F<sub>a</sub>, AsF<sub>3</sub>, MCl<sub>5-b</sub>F<sub>b</sub> (여기서, b는 0 내지 5이고 M은 Sb, Nb, Ta, 또는 Mo임), 및 M'Cl<sub>4-c</sub>F<sub>c</sub> (여기서, c는 0 내지 4이고, M'는 Sn, Ti, Zr, 또는 Hf임)이 포함된다. 일 실시 형태에서, 액체상 공정을 위한 촉매는 MCl<sub>5-b</sub>F<sub>b</sub> (여기서, b는 0 내지 5이고 M은 Sb, Nb, 또는 Ta임)이다.
- [0074] 일 실시 형태에서, HF와 HCFC-243db의 반응은 증기상에서 수행된다. 전형적으로, 가열된 반응기가 사용된다. 반응기의 수평 또는 수직 배향뿐만 아니라 출발 물질과 HF의 반응 순서를 포함한 다수의 반응기 배열이 가능하다. 일 실시 형태에서, HCFC-243db는 초기에 증기화되어 반응기에 기체로서 공급될 수 있다.
- [0075] 본 발명의 다른 실시 형태에서, HCFC-243db는 증기상 반응기에서 반응하기 전에 예비-반응기에서 HF와 접촉될 수 있다. 예비-반응기는 비어있을 수 있으나, 바람직하게는 적합한 팩킹, 예를 들어, 스페셜 메탈스 코포레이션(미국 뉴욕주 뉴 하트포드 소재)으로부터 상표명 모넬(등록상표)로 구매가능한 니켈-구리 합금, 하스텔로이(등록상표)와 같은 니켈계 합금, 또는 기타 니켈 합금 터닝 또는 울, 또는 HCFC-243db 및 HF 증기의 효율적인 혼합을 가능하게 하는 HCl 및 HF에 대해 불활성인 다른 재료로 충전된다.
- [0076] 예비-반응기를 위한 적합한 온도는 일 실시 형태에서 약 80°C 내지 약 250°C, 다른 실시 형태에서, 약 100°C 내지 약 200°C이다. 약 100°C 초과 온도는 플루오르화도가 더 높은 화합물로의 HCFC-243db의 일부 변환을 야기한다. 더 높은 온도는 반응기로 들어가는 HCFC-243db의 더 큰 변환 및 변환된 화합물의 더 큰 플루오르화도를 야기한다. 이러한 조건 하에서는, 예를 들어, HF와 HCFC-243db의 혼합물은 주로 HF, HCl, HCFC-243db, HCFC-244db (CF<sub>3</sub>CHClCH<sub>2</sub>F), 및 HCF<sub>2</sub>O-1233xf를 함유하는 혼합물로 변환된다.
- [0077] 플루오르화도는 HCFC-243db 및 그의 플루오르화된 생성물에서 염소 치환체를 대체한 불소 치환체의 수를 반영한다. 예를 들어, HFO-1234yf는 HCF<sub>2</sub>O-1233xf보다 더 높은 플루오르화도를 나타낸다.
- [0078] 예비-반응기에서 HF 대 HCFC-243db의 총량의 몰비는, 일 실시 형태에서, HF 대 HCFC-243db의 총량의 대략 화학량론적 비 내지 약 50:1이다. 다른 실시 형태에서는, 예비-반응기에서 HF 대 HCFC-243db의 총량의 몰비는 HF 대 HCFC-243db의 총량의 화학량론적 비의 대략 2배 내지 약 30:1이다. 다른 실시 형태에서, HF 대 HCFC-243db의 총량의 몰비가 예비-반응기에 존재하며, 추가량의 HF가 증기상 반응 구역에 첨가되지 않는다.
- [0079] 일 실시 형태에서, HCFC-243db 및 HF는 증기화되어 예비-반응기에 또는 증기상 반응기에 공급된다.
- [0080] 증기상 반응을 위해 적합한 온도는 약 120°C 내지 약 500°C이다. 약 300°C 내지 약 350°C의 범위의 온도가 HFO-1234yf 및 HFC-245cb 및 HCF<sub>2</sub>O-1233xf의 형성에 유리하다. 약 350°C 내지 약 450°C의 범위의 온도가 HFO-

1234ze, HFC-245fa, 및 HCFO-1233zd의 추가 형성에 유리하다. 더 높은 온도는 HCFC-243db의 더 큰 변환 및 변환된 생성물에서의 더 큰 플루오르화도를 야기한다. 약 150°C 내지 약 275°C의 반응기 온도가 주요 생성물로서의 HCFO-1233xf의 형성에 유리하다.

- [0081] 증기상 반응기를 위한 적합한 반응기 압력은 약 1 내지 약 30 기압일 수 있다. 약 15 내지 약 25 기압의 압력이 다른 반응 생성물들로부터 HCl의 분리를 촉진하는 데 유리하게 사용될 수 있으며, 적합한 반응 시간은 약 1 내지 약 120초, 바람직하게는 약 5 내지 약 60초로 다양할 수 있다.
- [0082] 증기상 반응을 위한 HF 대 HCFC-243db의 양의 몰비는, 일 실시 형태에서, HF 대 HCFC-243db의 양의 대략 화학량론적 비 내지 약 50:1이며, 다른 실시 형태에서, 약 10:1 내지 약 30:1이다.
- [0083] 일부 실시 형태에서, 촉매가 HF와 HCFC-243db의 증기상 반응을 위한 반응 구역에서 사용된다. 증기상 반응에 사용될 수 있는 플루오르화 촉매에는 탄소; 흑연; 알루미늄; 불소처리된 알루미늄; 알루미늄 플루오라이드; 탄소 상에 지지된 알루미늄; 탄소 상에 지지된 알루미늄 플루오라이드; 탄소 상에 지지된 불소처리된 알루미늄; 알루미늄 플루오라이드 상에 지지된 마그네슘 플루오라이드; 금속(원소 금속, 금속 산화물, 금속 할라이드, 및/또는 기타 금속 염 포함); 알루미늄 플루오라이드 상에 지지된 금속; 불소처리된 알루미늄 상에 지지된 금속; 알루미늄 상에 지지된 금속; 및 탄소 상에 지지된 금속; 금속들의 혼합물이 포함된다.
- [0084] (선택적으로 알루미늄, 알루미늄 플루오라이드, 불소처리된 알루미늄, 또는 탄소 상에 지지된) 촉매로서 사용하기에 적합한 금속에는 크롬, 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금, 망간, 레늄, 스퀴뮴, 이트륨, 란타늄, 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄, 구리, 은, 금, 아연 및/또는 원자번호 58 내지 71의 금속(즉, 란타나이드 금속)이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 지지체 상에 사용되는 경우, 촉매의 총 금속 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 20 중량%; 다른 실시 형태에서, 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 10 중량%일 것이다.
- [0085] 본 발명의 증기상 반응을 위한 전형적인 플루오르화 촉매에는 크롬(III) 산화물( $Cr_2O_3$ ); 마그네슘 할라이드 또는 아연 할라이드와 같은 다른 금속이  $Cr_2O_3$  상에 지지되어 있는  $Cr_2O_3$ ; 탄소 상에 지지된 크롬(III) 할라이드; 흑연 상에 선택적으로 지지된 크롬과 마그네슘(원소 금속, 금속 산화물, 금속 할라이드, 및/또는 기타 금속 염 포함)의 혼합물; 및 흑연, 알루미늄, 또는 알루미늄 할라이드, 예를 들어, 알루미늄 플루오라이드 상에 선택적으로 지지된, 크롬과 다른 금속(원소 금속, 금속 산화물, 금속 할라이드, 및/또는 기타 금속 염 포함)의 혼합물을 포함하는 크롬-함유 촉매가 포함된다.
- [0086] 크롬-함유 촉매는 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 이것들은 새터필드(Satterfield)가 문헌[Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2<sup>nd</sup> edition (McGraw-Hill, New York, 1991)]의 87 내지 112 페이지에 전반적으로 설명한 바와 같은 침전법이나 함침법 중 어느 하나로 제조할 수 있다.
- [0087] 알파-크롬 산화물 격자 중의 약 0.05 원자% 내지 약 6 원자%의 크롬 원자가 3가 코발트 원자로 대체된 결정질 알파-크롬 산화물, 및 플루오르화제로 처리된, 알파-크롬 산화물 격자 중의 약 0.05 원자% 내지 약 6 원자%의 크롬 원자가 3가 코발트 원자로 대체된 결정질 알파-크롬 산화물로 이루어진 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 크롬-함유 성분을 포함하는 플루오르화 촉매가 주목된다. 이러한 촉매는, 그 제조를 포함하여 미국 특허 공개 제2005/0228202호에 개시되어 있다.
- [0088] 선택적으로, 상기에 기재된 금속-함유 촉매는 HF로 예비처리될 수 있다. 이러한 예비처리는, 예를 들어, 금속-함유 촉매를 적합한 용기에 넣고, 그 후에, HF를 금속-함유 촉매에 가로질러 통과시켜 달성될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 이러한 용기는 본 발명의 플루오르화 반응을 실시하는 데 사용되는 반응기일 수 있다. 전형적으로, 예비처리 시간은 약 15 내지 약 300분이며, 예비처리 온도는 약 200°C 내지 약 450°C이다.
- [0089] 본 발명의 일 실시 형태에서, 생성물 혼합물은 HFC-245cb, HFC-245fa, HFO-1234yf, HFO-1234ze, HCFO-1233zd 및 HCFO-1233xf를 포함한다.
- [0090] HCFO-1233xf의 플루오르화
- [0091] 일부 실시 형태에서, HCFO-1233xf가 HCFC-HCFC-244bb, 및/또는 HFO-1234yf를 제조하는 데 사용될 수 있다. 이러한 반응이 도 1에 나타나 있다.
- [0092] 일 실시 형태에서, HCFO-1233xf의 HCFC-244bb로의 반응은 액체상에서 수행될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 반응은 증기상에서 수행될 수 있다.



- [0093] 일 실시 형태에서, HCFO-1233xf의 HCFC-244bb로의 반응은 배치 방식으로 수행될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 반응은 연속 방식으로 수행될 수 있다.
- [0094] 일 실시 형태에서, HCFO-1233xf의 HCFC-244bb로의 액체상 반응은 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 일 실시 형태에서, 촉매는 루이스 산 촉매일 수 있다. 일 실시 형태에서, 촉매는 금속-할라이드 촉매일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 촉매는 안티몬 할라이드, 주석 할라이드, 탈륨 할라이드, 철 할라이드 및 이들의 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 촉매일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 촉매는 안티몬 펜타클로라이드(SbCl<sub>5</sub>), 안티몬 트라이클로라이드(SbCl<sub>3</sub>), 안티몬 펜타플루오라이드(SbF<sub>5</sub>), 주석 테트라클로라이드(SnCl<sub>4</sub>), 티타늄 테트라클로라이드(TiCl<sub>4</sub>), 철 트라이클로라이드(FeCl<sub>3</sub>), 및 그 조합으로부터 선택된 적어도 하나의 촉매일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 반응은 액체상 반응을 위한 임의의 공지의 플루오르화 촉매를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0095] 일 실시 형태에서, HCFO-1233xf의 HCFC-244bb로의 반응은 촉매의 부재 하에 수행될 수 있다.
- [0096] 일 실시 형태에서, HCFO-1233xf의 HCFC-244bb로의 증기상 반응은 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 일 실시 형태에서, 반응은 크롬계 촉매, 철계 촉매, 또는 그 조합의 존재 하에 수행된다. 일 실시 형태에서, 크롬계 촉매는 크롬 산화물(예를 들어, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이다. 일 실시 형태에서, 철계 촉매는 탄소 상의 FeCl<sub>3</sub>일 수 있다.
- [0097] 일 실시 형태에서, HCFO-1233xf의 HCFC-244bb로의 증기상 반응은 촉매의 부재 하에 수행된다.
- [0098] HCFC-244bb의 탈염화수소화
- [0099] 일부 실시 형태에서, HCFC-244bb의 탈염화수소화가 HFO-1234yf를 제조하는 데 사용된다.
- [0100] 일 실시 형태에서, HCFC-244bb의 HFO-1234yf로의 탈염화수소화는 증기상에서 수행된다.
- [0101] 일 실시 형태에서, 증기상 탈염화수소화는 촉매의 존재 하에 수행된다. 일 실시 형태에서, 촉매는 탄소 및/또는 금속계 촉매로부터 선택된다. 일 실시 형태에서, 촉매는 활성탄, 니켈계 촉매, 팔라듐계 촉매, 또는 이러한 촉매들의 임의의 조합으로부터 선택될 수 있다. 일 실시 형태에서, 촉매는 Ni-메시, 탄소 상의 팔라듐, 산화알루미늄 상의 팔라듐, 또는 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0102] 일 실시 형태에서, HFO-1234yf는 HCFC-244bb의 열적 탈염화수소화에 의해 제조된다. 일 실시 형태에서, 이러한 반응은 촉매의 부재 하에 일어난다. 일 실시 형태에서, HCFC-244bb는 HCFC-244bb의 열적 탈염화수소화를 초래하기에 충분히 높은 온도에서 온도가 유지되는 반응 용기 내로 도입된다. 일 실시 형태에서, 온도는 적어도 50%의 퍼센트 변환율로 HCFC-244bb의 열적 탈염화수소화를 초래하기에 충분히 높다. 다른 실시 형태에서, 온도는 적어도 65%의 퍼센트 변환율로 HCFC-244bb의 열적 탈염화수소화를 초래하기에 충분히 높다. 또 다른 실시 형태에서, 온도는 적어도 80%의 퍼센트 변환율로 HCFC-244bb의 열적 탈염화수소화를 초래하기에 충분히 높다. 또 다른 실시 형태에서, 온도는 적어도 12시간의 연속 작동 동안 적어도 70%의 퍼센트 변환율로 HCFC-244bb의 열적 탈염화수소화를 초래하기에 충분히 높다.
- [0103] 일 실시 형태에서, HCFC-244bb는 약 500°C 내지 약 700°C 범위의 온도에서 온도가 유지되는 반응 용기 내로 도입된다. 다른 실시 형태에서, 반응 용기의 온도는 약 500°C 내지 약 650°C의 범위로 유지된다. 또 다른 실시 형태에서, 반응 용기의 온도는 80% 이상의 선택율(selectivity)을 가지고 HCFC-244bb의 HFO-1234yf로의 열분해를 초래하기에 충분히 높은 온도에서 유지된다. 또 다른 실시 형태에서, 반응 용기의 온도는 85% 이상의 선택율을 가지고 HCFC-244bb의 HFO-1234yf로의 열분해를 초래하기에 충분히 높은 온도에서 유지된다.
- [0104] 일 실시 형태에서, 반응 구역은 내부식성 재료로 구성된 반응 용기이다. 일 실시 형태에서, 이러한 재료는 합금, 예를 들어, 하스텔로이(등록상표)와 같은 니켈계 합금, 스페셜 메탈스 코포레이션으로부터 상표명 인코넬(Inconel)(등록상표)로 구매가능한 니켈-크롬 합금(이하, "인코넬(등록상표)") 또는 스페셜 메탈스 코포레이션(미국 뉴욕주 뉴 하트포드 소재)으로부터 상표명 모넬(등록상표)로 구매가능한 니켈-구리 합금, 또는 플루오르 중합체 라이닝을 갖는 용기를 포함한다.
- [0105] 일 실시 형태에서, HCFC-244bb는 기화기에서 약 30°C 내지 약 100°C의 온도로 예비가열된다. 다른 실시 형태에서, HCFC-244bb는 기화기에서 약 30°C 내지 약 80°C의 온도로 예비가열된다.
- [0106] 일부 실시 형태에서, 불활성 희석 기체가 HCFC-244bb를 위한 캐리어 기체로서 사용된다. 일 실시 형태에서, 선택된 캐리어 기체는 질소, 아르곤, 헬륨 또는 이산화탄소이다.

- [0107] 더 이상 상술하지 않고도, 본 명세서의 설명을 이용하는 당업자라면 본 발명을 최대한으로 이용할 수 있을 것으로 여겨진다. 따라서, 하기 구체적인 실시 형태는 단순한 예시로서 해석되어야 하며, 어떠한 방식으로든 본 개시의 나머지 부분을 제한하지 않는다.
- [0108] 실시예
- [0109] 생성물 분석을 위한 일반적인 절차
- [0110] 하기 일반적인 절차는 플루오르화 반응의 생성물을 분석하기 위해 사용되는 방법을 예시한다. 질량 선택 검출기를 구비한 기체 크로마토그래피(GC/MS)를 사용한 유기 생성물 분석을 위해 전체 반응기 유출물의 일부를 온라인(on-line)으로 샘플링하였다. 기체 크로마토그래피는 불활성 탄소 지지체 상의, 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이.아이.듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(이하, "듀폰")로부터 상표명 크라이톡스(Krytox)(등록상표)로 시판되는 퍼플루오르화 폴리테트라플루오레타가 들어있는 6.1 m(20 피트.) 길이 x 0.32 cm(1/8 인치) 직경 튜브를 이용하였다. 헬륨 유동은 30 ml/분( $5.0 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/초)였다. 기체 크로마토그래피 조건은 3분의 초기 보류 기간(hold period) 동안 60°C 였고, 200°C까지 6°C/분 비율의 온도 프로그래밍이 이어졌다.
- [0111] 98% 크롬/2% 코발트 촉매의 제조
- [0112] 2000 ml의 탈이온수 중의 784.30 그램의 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[9(H<sub>2</sub>O)](1.96 몰) 및 11.64 그램의 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[6(H<sub>2</sub>O)](0.040 몰)의 용액을 제조하였다. 950 ml의 7.4 M 암모니아 수용액을 한 방울씩 사용하여 pH가 약 8.5에 도달할 때까지 용액을 처리하였다. 슬러리를 실온에서 하룻밤 교반한 다음 공기 중에 110 내지 120°C에서 증발시켜 건조하였다. 그 다음, 건조된 촉매를 사용 전에 공기 중에 400°C에서 24시간 동안 하소하였다.
- [0113] 별례
- [0114] 243db는 CF<sub>3</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl이다. 244db는 CF<sub>3</sub>CHClCH<sub>2</sub>F이다.
- [0115] 245cb는 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이다. 245fa는 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>이다.
- [0116] 1234yf는 CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>이다. 1233xf는 CF<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub>이다.
- [0117] 1243zf는 CH<sub>2</sub>=CHCF<sub>3</sub>이다. 233ab는 CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl이다.
- [0118] 1233zd는 E- 및/또는 Z-CHCl=CHCF<sub>3</sub>이다. 226ba는 CF<sub>3</sub>CClFCHF<sub>2</sub>이다.
- [0119] 1234ze는 E- 및/또는 Z-CHF=CHCF<sub>3</sub>이다. 227ca는 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>이다.
- [0120] 1223xd는 E- 및/또는 Z-CF<sub>3</sub>CCl=CHCl이다. 244bb는 CF<sub>3</sub>CFC1CH<sub>3</sub>이다.
- [0121] 1141은 CHF=CH<sub>2</sub>이다.
- [0122] 실시예 1 내지 실시예 6
- [0123] HF0-1243zf의 클로로플루오르화
- [0124] 상기에서 제조된 98% 크롬/2% 코발트 촉매(21.4 그램, 15 ml, -12 내지 +20 메시, (1.68 내지 0.84 mm))를, 불소처리된 모래조(fluidized sand bath)에서 가열된 5/8"(1.58 cm) 직경 인코넬(등록상표)(스페셜 메탈스 코퍼레이션(미국 뉴욕주 뉴 하트포드 소재)) 니켈 합금 반응기 튜브에 넣었다. 촉매를 하기와 같이 HF로 처리하여 예비-플루오르화시켰다. 촉매를 약 1.5시간에 걸쳐 질소의 유동(50 cc/분) 중에서 45°C 내지 175°C로 가열하였다. 그 다음, HF를 50 cc/분의 유량으로 175°C의 온도에서 1.3시간 동안 반응기로 들어가게 하였다. 반응기 질소 유동을 20 cc/분으로 감소시키고 HF 유동을 80 cc/분으로 증가시켰고; 이러한 유동을 0.3 시간 동안 유지하였다. 그 다음, 반응기 온도를 1시간에 걸쳐 400°C까지 서서히 증가시켰다. 이 기간 후에, HF 및 질소 유동을 중단하고, 반응기를 원하는 작동 온도가 되게 하였다. 그 다음, 반응기를 통과하여 HF 증기, HF0-1243zf, 및 Cl<sub>2</sub>의 유동을 시작하였다. 반응기 유출물의 일부를 온라인 GC/MS로 분석하였다.
- [0125] 다양한 작동 온도 및 HF, HF0-1243zf 및 Cl<sub>2</sub>의 지시된 몰비에서 98/2 Cr/Co 촉매를 사용한 HF0-1243zf의 클로로플루오르화의 결과가 표 2에 나타나있으며; 분석 데이터는 GC 면적%의 단위로 제공한다. 공칭 촉매상 부피(nominal catalyst bed volume)는 15 cc였고; 접촉 시간(CT)은 15초였다. 실시예 1 및 실시예 2는 촉매의 부

재 하에 수행하였다.

[0126] [표 2]

(파트 A)  
HFO-1243zf의 클로로플루오르화

실시예 번호	HF/1243	온도 /C						
	비		1243zf	243db	244db	1234yf	245cb	1233xf
1	10/1/4	140	3.0	54.2	9.8	5.7	0	1.4
2 <sup>a</sup>	10/1/1	140	31.3	46.2	11.8	2.8	0	1.5
3 <sup>b</sup>	10/1/1	300	5.9	0	0	5.9	22.2	30.7
4 <sup>c</sup>	10/1/4	325	0	0	0	0	0	0
5	10/1/1	350	9.1	0	0	11.3	11.3	25.2
6	10/1/1	375	12.8	0	0	11.6	6.3	20.6

[0127]

(파트 B)  
HFO-1243zf의 클로로플루오르화

실시예 번호	HF/1243	온도 /C							
	비		1233zd	1234ze	245fa	1223xd	233ab	226ba	227ca
1	10/1/4	140	7.7	-	-	1.0	6.3	0	0
2 <sup>a</sup>	10/1/1	140	1.4	-	-	-	0	1.3	0
3 <sup>b</sup>	10/1/1	300	4.1	2.1	1.3	20.2	0	0	0
4 <sup>c</sup>	10/1/4	325	0	0	0	0	0	23.8	13.9
5	10/1/1	350	12.4	4.7	1.9	18.1	0	0.2	0
6	10/1/1	375	17.6	6.5	2.3	16.1	0	0.2	0

- a. 243db 및 244db는 <sup>1</sup>H 및 <sup>19</sup>F NMR로 확인하였다.
- b. 245cb 및 1233xf는 <sup>1</sup>H 및 <sup>19</sup>F NMR로 확인하였다.
- c. 추가 생성물은 215aa, 216aa, 216ba, 225aa, 225ba, 226ca, 226da였다.

[0128]

[0129] 실시예 7 내지 실시예 11

[0130] HCFC-243db의 플루오르화

[0131] 상기에서 제조된 98% 크롬/2% 코발트 촉매(21.4 그램, 15 ml, -12 to +20 메시, (1.68 내지 0.84 mm))를, 불소 처리된 모래조에서 가열된 5/8"(1.58 cm) 직경 인코넬(등록상표) 니켈 합금 반응기 튜브에 넣었다. 촉매를 하기와 같이 HF로 처리하여 예비-플루오르화시켰다. 촉매를 약 1.5시간에 걸쳐 질소의 유동(50 cc/분) 중에서 45 °C 내지 175 °C로 가열하였다. 그 다음, HF를 50 cc/분의 유량으로 175 °C의 온도에서 1.3시간 동안 반응기로 들어가게 하였다. 반응기 질소 유동을 20 cc/분으로 감소시키고 HF 유동을 80 cc/분으로 증가시켰고; 이러한 유동을 0.3 시간 동안 유지하였다. 그 다음, 반응기 온도를 1시간에 걸쳐 400 °C까지 서서히 증가시켰다. 이 기간 후에, HF 및 질소 유동을 중단하고, 반응기를 원하는 작동 온도가 되게 하였다. 그 다음, 반응기를 통과하여 HF 증기 및 HCFC-243db(CF<sub>3</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl)의 유동을 시작하였다. 반응기 유출물의 일부를 온라인 GC/MS로 분석하였다.

[0132] 다양한 작동 온도 및 HF 및 HCFC-243db의 지시된 몰비에서 98/2 Cr/Co 촉매를 사용한 HFC-243db의 플루오르화의 결과가 표 3에 나타나있으며; 분석 데이터는 GC 면적%의 단위로 제공한다. 공칭 촉매상 부피는 15 cc였고; 접촉 시간(CT)은 15초였다. 실시예 7은 촉매의 부재 하에 수행하였다.



[0133] [표 3]

HCFC-243db의 플루오르화

실시예 번호	HF/ 243비	온도 (°C)	1243 zf	243 db	244 db	1234 yf	245 cb	1233 xf	1233 zd	1234 ze	245 fa
7	5/1	140	0.1	88.4	7.4	0	0	3.9	0	0	0
8	10/1	275	0	0.2	0.6	1.3	4.8	90.0	0	0.7	1.0
9	20/1	325	0	0	0	19.1	11.4	61.7	2.3	3.1	1.9
10	20/1	350	0	0	0	32.2	8.1	45.3	4.7	7.9	0.9
11	20/1	400	0	0	0	17.9	6.6	36.3	19.7	14.4	3.6

[0134]

[0135] 실시예 12

[0136] TaF<sub>5</sub>의 존재 하에 HFC-243db와 HF의 반응

[0137] 210 ml의 하스텔로이(등록상표) C 튜브를 10.0 그램(0.0599 몰)의 HCFC-243db 및 25.4 그램(0.040 몰)의 탄탈륨 펜타플루오라이드로 충전하였다. 그 다음, 튜브를 40.0 그램(2.0 몰)의 플루오르화수소로 충전하였다. 튜브를 150°C로 가온하고 진탕하면서 149°C 내지 150°C에서 8시간 동안 유지하였다. 그 다음, 튜브를 실온으로 냉각하고 100 ml의 물로 처리하였다. 튜브의 내용물을 배출시키고 소량의 유기층을 수집하여 증화시켰다. 샘플은 변환되지 않은 HCFC-243db가 91.1%였고; 변환된 생성물의 GC-MS 분석은 다음과 같았다:

[0138] [표 4]

성분	GC 면적 %
HFC-245cb	39.3
HFC-245fa	5.5
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ClF <sub>4</sub>	9.2
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ClF <sub>4</sub>	27.6
HCFC-253fb	2.9
HCFC-234ab	8.6
HCFC-243fa	6.9

[0139]

[0140] 실시예 13

[0141] HCFO-1233xf의 HCFC-244bb로의 플루오르화

[0142] 20 그램의 점성 SbF<sub>5</sub>가 들어있는 소형 PTFE 바이알의 내용물을 건조된 400 ml 하스텔로이(등록상표) 진탕기 튜브에 부었다. 튜브를 닫고 누출 시험을 위해 질소로 가압하였다. 그리고 나서, 진탕기 튜브를 드라이아이스를 사용하여 -40°C 미만으로 냉각하고, 천천히 배기한 다음 진공화하였다. 75 그램(3.75 몰)의 무수 HF, 그 다음 165 그램(1.26 몰)의 HCFO-1233xf를 진탕기 튜브 내로 응축해 넣었다. 진탕기 튜브를 바리케이드에 넣고 진탕을 시작하였다.

[0143] 진탕기 튜브를 주위 온도(약 20 내지 23°C)에서 교반하였고 압력은 145 내지 172 kPa(21 내지 25 psig)였다. 2시간 후에, 진탕을 중단하고 150 ml의 물을 진탕기 튜브 내로 주의깊게 펌핑하였다. 튜브를 하룻밤 놓아둔 다음, 얼음조에서 0 내지 5°C로 냉각한 후 감압하고, 내용물을 플라스틱 용기로 옮겼다. 용기를 얼음 상에 두었다.

[0144] 용기 내용물을 약간의 얼음이 들어있는 폴리프로필렌 분별 깔때기에 부었다. 아래쪽 유기층은 외양이 밝은 호박색이었다. 유기층을 분리하여, 약 50 ml의 4 몰(pH 7) 포스페이트 완충제 및 얼음(약 100 ml)이 들어있는, 코닝(Corning)으로부터 상표명 파이렉스(Pyrex)(등록상표)(이하, "파이렉스(등록상표)")로 시판되는 유리로 된 미디어 병에 넣었다. 유기층을 다시 분리하고 소량의 무수 황산마그네슘이 들어있는 건조된 파이렉스(등록상표) 미디어 병에 부었다. 조 수율(crude yield)은 164.3 그램(약 120 ml, 86%)이었다.

[0145] 조 물질의 GC/MS는 이것이 주로 HCFC-244bb임을 나타내었다. 다른 성분은 0.13% 245cb, 0.09% 245eb, 0.16% 1233xf, 및 기타 부산물 총 12.2%를 포함하였다.

[0146] 실시예 14

[0147] HCFO-1233xf의 HCFC-244bb로의 플루오르화

[0148] 20 그램의 점성 SbF<sub>5</sub>가 들어있는 소형 PTFE 바이알의 내용물을 건조된 400 ml 하스텔로이(등록상표) 진탕기 튜브에 부었다. 튜브를 닫고 누출 시험을 위해 질소로 가압하였다. 그리고 나서, 진탕기 튜브를 드라이아이스를 사용하여 -40℃ 미만으로 냉각하고, 천천히 배기한 다음 진공화하였다. 53 그램(2.65 몰)의 무수 HF를 진탕기 튜브로 옮겨 넣은 다음, 227 그램(1.74 몰)의 HCFO-1233xf를 냉각된 진탕기 튜브 내로 응축해 넣었다. 진탕기 튜브를 바리케이드에 넣고 진탕을 시작하였다.

[0149] 진탕기 튜브를 주위 온도(약 18 내지 21℃)에서 교반하였고 압력은 110 내지 138 kPa(16 내지 20 psig)였다. 2 시간 후에, 진탕을 중단하고 100 ml의 물을 진탕기 튜브 내로 주의깊게 펌핑하였다. 튜브를 하룻밤 놓아두고, 얼음조에서 0 내지 5℃로 냉각한 후 통기시키고, 내용물을 플라스틱 용기로 옮겼다. 용기를 얼음 상에 두었다.

[0150] 용기 내용물을 약간의 얼음이 들어있는 폴리프로필렌 분별 깔때기에 부었다. 아래쪽 유기층은 외양이 밝은 호박색이었다. 유기층을 분리하여 약 50 ml의 4 몰(pH 7) 포스페이트 완충제 및 얼음(약 100 ml)이 들어있는 파이렉스(등록상표) 미디어 병에 넣었다. 유기 층을 다시 분리하고 소량의 무수 황산마그네슘이 들어있는 건조된 파이렉스(등록상표) 미디어 병에 부었다. 조 수율은 238.8 그램(약 170 ml, 91%)이었다.

[0151] 조 물질의 GC/MS는 이것이 주로 HCFC-244bb임을 나타내었다. 다른 성분은 0.11% HFC-245cb, 0.10% HFC-245eb, 0.26% HCFO-1233xf, 및 기타 부산물 총 9.7%를 포함하였다.

[0152] 실시예 15

[0153] 실시예 15는 촉매의 부재 하에 HCFC-244bb(2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판)의 HFO-1234yf(2,3,3,3-테트라플루오로프로펜)로의 변환을 입증한다.

[0154] 약 30.5 cm(12 인치)의 가열 구역을 갖는 비어 있는 인코넬(등록상표) 튜브(1.27 cm(1/2 인치) OD)를 500℃ 내지 626℃의 온도로 가열하였고, HFC-244bb를 4.0 x 10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup>(2.4 sccm)의 N<sub>2</sub> 스위프(sweep)를 사용하여 40℃로 설정된 기화기를 통해 0.52 ml/시간으로 공급하였다. 반응기 유출물을 온라인 GCMS를 사용하여 분석하였고, 결과는 몰% 단위로 보고하였다.

[0155] [표 5]

온도 (℃)	몰%								
	23	1141	143a	245cb	1234yf	254eb	244bb	1233xf	미지 성분
500	0.2	0.1	0.0	0.4	14.2	1.0	82.6	1.2	0.0
550	1.9	0.9	0.1	0.0	57.0	1.7	35.4	1.2	1.6
574	2.7	1.1	0.1	0.0	77.0	1.9	13.0	1.4	2.8
603	6.8	2.4	0.2	0.0	85.0	1.4	1.3	0.7	2.2
626	6.9	2.0	0.2	0.0	82.5	0.7	0.2	1.4	5.9

[0156] 실시예 16

[0157] 실시예 16은 촉매의 부재 하에 HCFC-244bb(2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판)의 HFO-1234yf(2,3,3,3-테트라플루오로프로판)으로의 변환을 입증한다.

[0159] 약 30.5 cm(12 인치)의 가열 구역을 갖는 비어 있는 인코넬(등록상표) 튜브(1.27 cm(1/2 인치) OD)를 575℃로 가열하였고, HFC-244bb를 6.0 x 10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup>(3.6 sccm)의 N<sub>2</sub> 스위프를 사용하여 40℃로 설정된 기화기를 통해 0.35 ml/시간으로 공급하였다. 반응기를 총 19시간 동안 계속하여 작동시켰고, 샘플을 주기적으로 취하고 분석하여 HFC-244bb의 % 변환율 및 HFO-1234yf에 대한 선택율을 결정하였다. 반응기 유출물을 온라인 GCMS를 사용하여 분석하였고, 하기 표 6의 데이터는 소정 조건에서의 적어도 2회의 온라인 주입의 평균이고; 백분율은 몰%이다.

[0160] [표 6]

시간	23	1141	245cb	1234yf	254eb	244bb	1233xd	1223 (2개의 이성체)	미지 성분
3	1.9	0.8	0.1	68.8	3.5	17.9	5.1	0.5	1.3
4	1.4	0.7	0.0	61.5	4.2	22.7	7.4	1.1	1.0
8	0.0	0.3	0.0	61.1	2.6	15.0	14.1	3.9	2.8
12	0.0	0.5	0.0	60.1	2.0	13.7	16.4	6.0	1.3
15	0.9	0.3	0.0	66.9	1.7	14.5	12.0	2.7	1.0
19	0.0	0.7	0.0	67.4	0.0	7.0	16.6	8.2	0.0

[0161]

[0162] 실시예 17

[0163] 실시예 17은 활성탄 촉매의 존재 하에 HCFC-244bb(2-클로로-1,1,1,2-테트라플루오로프로판)의 탈염화수소화를 입증한다.

[0164] 인코넬(등록상표) 튜브(1.27 cm(1/2 인치) OD)를 칼곤(Calgon)으로부터의 4 cc(1.99 gm)의 산 세척된 PCB 폴리네시안 코코넛 껍질계 탄소(6 내지 10 메시)로 채웠다. 반응기 온도를 400°C로 제어하면서 HFC-244bb를 4.0 x 10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup>(2.4 sccm)의 N<sub>2</sub> 스위치를 사용하여 40°C로 설정된 기화기를 통해 1.04 ml/시간으로 공급하여 약 32 초의 총 접촉 시간을 제공하였다.

[0165] 표 7의 데이터는 활성탄 촉매를 사용하여 7시간의 작동 기간에 걸쳐 HCl 제거를 통해 HFC-1234yf를 제조하는 이러한 공정에 대한 반응기 유출물 조성을 몰% 단위로 나타낸다.

[0166] [표 7]

시간	245cb	1234yf	245eb	1336	244bb	1233xf	미지 성분
1	0.0	52.2	0.2	0.0	22.4	10.3	14.9
2	0.0	44.5	0.2	0.1	24.6	13.4	17.3
3	0.0	38.0	0.2	0.2	31.9	14.8	15.0
4	0.0	25.9	0.2	0.1	41.8	15.7	16.3
5	0.0	15.5	0.3	0.1	49.4	17.9	16.7
6	0.5	7.1	0.3	0.1	53.8	18.0	20.2
7	0.6	2.9	0.3	0.1	54.2	17.3	24.5

[0167]

도면

도면1

