



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219111 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100122019

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl.：

B01J21/18 (2006.01)

B01J23/44 (2006.01)

C07C21/18 (2006.01)

C07C17/23 (2006.01)

C07C17/25 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/23 日本

2010-142666

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：河口聰史 KAWAGUCHI, SATOSHI (JP)；岡本秀一 OKAMOTO, HIDEKAZU

(JP)；竹內優 TAKEUCHI, YU (JP)；高木洋一 TAKAGI, HIROKAZU (JP)；渡邊

邦夫 WATANABE, KUNIO (JP)；築瀨互一 YANASE, KOICHI (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

2，3，3，3－四氟丙烯之製造方法（二）

(57)摘要

本發明在 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的製造過程中可以減低過還原體 HFC-254eb 之生成。即，提供一種 2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其係在觸媒存在下，使由 1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯以及 1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯中之至少一種所構成該原料化合物與氫氣於氣相中反應而得到 2,3,3,3-四氟丙烯者，其特徵在於：前述觸媒係已載持於活性碳上之鈀觸媒；且，導入已填充有前述鈀載持活性碳之觸媒層的前述原料化合物與前述氫氣之比例以原料化合物中之氯原子莫耳數與氫氣莫耳數之比值(H_2/Cl)來表示，則在 0.7 以下。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219111 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100122019

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl. : **B01J21/18 (2006.01)**

B01J23/44 (2006.01)

C07C21/18 (2006.01)

C07C17/23 (2006.01)

C07C17/25 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/23 日本

2010-142666

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：河口聰史 KAWAGUCHI, SATOSHI (JP)；岡本秀一 OKAMOTO, HIDEKAZU

(JP)；竹內優 TAKEUCHI, YU (JP)；高木洋一 TAKAGI, HIROKAZU (JP)；渡邊

邦夫 WATANABE, KUNIO (JP)；築瀨互一 YANASE, KOICHI (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

2，3，3，3－四氟丙烯之製造方法（二）

(57)摘要

本發明在 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的製造過程中可以減低過還原體 HFC-254eb 之生成。即，提供一種 2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其係在觸媒存在下，使由 1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯以及 1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯中之至少一種所構成該原料化合物與氫氣於氣相中反應而得到 2,3,3,3-四氟丙烯者，其特徵在於：前述觸媒係已載持於活性碳上之鈱觸媒；且，導入已填充有前述鈱載持活性碳之觸媒層的前述原料化合物與前述氫氣之比例以原料化合物中之氯原子莫耳數與氫氣莫耳數之比值(H_2/Cl)來表示，則在 0.7 以下。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明是有關於 2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法。

【先前技術】

發明背景

2,3,3,3-四氟丙烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 、HFO-1234yf)由於不含氯，故可使用作為用於冷媒等中氯氟碳化合物類等之氯氟碳化合物類的代替化合物。

HFO-1234yf 之製造方法舉列來說有下列方法，例如，1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、HCFC-225ca) 進行脫氯化氫反應而得到 1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$ 、CFO-1214ya)，之後再藉由使 CFO-1214ya 與氫氣反應而進行還原，而得到 HFO-1234yf。

將 CFO-1214ya 還原而得到 HFO-1234yf 之方法舉列出來，例如有以下所示之方法(i)。

(i)在鈀載持於氧化鋁之觸媒存在下，使由 CFO-1214ya 所構成的原料化合物氣體與氫氣以在原料化合物氣體中氯原子莫耳數與氫氣的莫耳數比(H_2/Cl)為 0.5~2 下起反應而得到 HFO-1234yf 的方法(專利文獻 1)。

但是，在方法(i)中，會有與 HFO-1234yf 一起而副生成多量之過還原體 1,1,1,2-四氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ 、HFC-254eb)的問題。

【習知技術文獻】

【專利文獻】

【專利文獻 1】國際公開第 2008/060614 号

【發明內容】

發明概要

本發明之目的係提供一種可以減低副生成過還原體 HFC-254eb 之 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的製造方法。

【用以解決課題之手段】

本發明用以解決前述課題之手段是採用以下之構成。

[1] 一種2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，係於觸媒存在下使原料化合物與氫氣於氣相中反應者，該原料化合物係由1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯以及1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯中之至少一種所構成；

其特徵在於：

前述觸媒係已載持於活性碳上之鈀觸媒；

且，導入已填充有前述鈀載持活性碳之觸媒層的前述原料化合物與前述氫氣之比例以原料化合物中之氯原子莫耳數與氫氣莫耳數之比值(H_2/Cl)來表示，則在0.7以下。

[2] 如[1]記載之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中相對於活性碳，前述鈀載持活性碳中之鈀載持量為0.1~10質量%。

[3] 如[1]記載之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中前述活性碳為椰子殼活性碳。

[4] 如[1]至[3]中任一項記載之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中原料化合物中之氯原子莫耳數與前述氫氣莫耳數的比值(H_2/Cl)為0.1-0.6。

[5] 如[1]至[4]中任一項記載之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中原料化合物如下：

1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯；或是

1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯與1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯之混合物，且相對於此二者之合計莫耳數，1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯之比例在50莫耳%以上。

[6] 如[1]至[5]中任一項記載之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯係一在1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯與氫氣反應來製造2,3,3,3-四氟丙烯之過程中所副生成的化合物。

[7] 如[1]至[6]中任一項記載之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其係於將原料化合物與氫氣導入觸媒層之氣體導入部的同時，使氫氣從該觸媒層之氣體導入部與氣體排出部之間的至少一處導入，令氫氣總量相對於原料化合物之比例為前述莫耳數比，且該氫氣總量包含導入觸媒層之氣體導入部的氫氣。

[8] 一種2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其特徵在於：使由1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯或者由1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯與1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯所構成之原料化合物與氫氣一起導入已填充有業經活性碳載持之鈹觸媒的觸媒層中，並使其在氣相中反應而生成2,3,3,3-四氟丙烯，使所生成之2,3,3,3-四氟丙烯自副生成之1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯分離出，而單離出2,3,3,3-四氟丙烯，且該氫氣之量係使前述原料化合物中氯原子莫耳數與氫氣莫耳數之比值(H_2/Cl)在

0.7以下的量，

將前述副生成之1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯摻合至1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯而作為新的原料化合物，再與前述氫氣進行反應，即，至少進行一次1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯再循環。
[9] 如[8]項記載之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中相對於活性碳，前述鈦載持活性碳中之鈦載持量為0.1～10質量%。

[10] 如[8]或[9]項記載之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中導入觸媒層之氫氣量係使原料化合物中之氯原子莫耳數與氫氣莫耳數之比值(H_2/Cl)為0.1-0.6的量。

【發明之效果】

依據本發明之製造方法，可以減低過還原體HFC-254eb之生成。

圖式簡單說明

【第1圖】顯示在實施例中使用之反應裝置的模式圖。

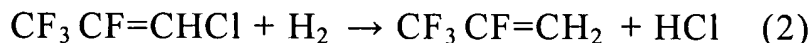
【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

本發明之2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)之製造方法為，在觸媒存在下，使由1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯($CF_3CF=CCl_2$ 、CFO-1214ya)與1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯($CF_3CF=CHCl$ 、HCFO-1224yd)中至少一者所構成的原料化合物氣體與氫氣反應。即，本發明之製造方法是在觸媒存在下使原料化合物與氫氣進行氣相反應而得到HFO-1234yf的方法。又，含有原料化合物與氫氣的氣體以

下被稱作原料混合氣體。

CFO-1214ya 及 HCFO-1224yd 係分別藉由如下式(1)及(2)所示之反應來生成 HFO-1234yf。



原料化合物與氫氣之反應，具體而言，可列舉出的方法，例如，鈀載持活性碳係填充於反應器而形成觸媒層，並在該觸媒層中導入原料混合氣體使其反應。

本發明之製造方法的觸媒係為鈀觸媒，該鈀觸媒則是使用被載持在擔體上者。作為鈀觸媒者不僅可是單獨的鈀而已，鈀合金亦可。再者，其亦可是鈀與其它金屬之混合物或者是讓鈀與其它金屬各自被載於擔體上之複合觸媒。鈀合金觸媒可列舉出鈀/白金合金觸媒或鈀/銻合金觸媒等。

作為活性碳者可列舉出木材、木炭、果實殼、椰子殼、泥炭、褐炭、石炭等作為原料調製而成之物質，相較於礦物質原料，由植物原料所得到者是較佳的，而以椰子殼活性碳是特別佳的。

活性碳之形狀是可列舉出長度在 2~5mm 程度之成形碳、4~50 篩目程度之破碎碳、粒狀碳等。其中又以 4~20 篩目之破碎碳或成形碳為特佳。

鈀載持活性碳中的鈀載量相對於活性碳是以 0.1~10 質量為佳，0.5~1 質量%為更佳。前述鈀之載量若在下限值以上時，可提高原料化合物與氫氣之反應率。前述鈀之載持量在上限值以下時，容易抑制因反應熱而造成之觸媒

層過高之溫度上昇，也容易減少副生成物之生成。

又，在鈀載持活性碳中，亦可進一步載持有鈀以外之金屬。

作為鈀以外之金屬者列舉有，例如，鐵、鈦、鋳等第 8 族元素；鈷、銻、銨等第 9 族元素；鎳、白金等第 10 族元素；與金。此等鈀以外之金屬可以是 1 種，亦可以是 2 種以上。

相對於 100 質量部之鈀，前述鈀以外之金屬的比例以 0.01~50 質量部為佳。相較於鈀單獨的觸媒，載持有前述鈀以外之金屬的複合觸媒有觸媒耐久性變高的傾向。

本發明之觸媒層藉由將前述載持有觸媒之活性碳填充於反應器而形成。觸媒層中的載持有觸媒之活性碳的填充密度是以 $0.5\sim 1\text{g/cm}^3$ 為佳、 $0.6\sim 0.8\text{g/cm}^3$ 為更佳。載持有觸媒之活性碳的填充密度若在下限值以上，單位體積下載持有觸媒之活性碳的填充量多，就可以使得反應氣體量增多，因而增高生產性。觸媒載持擔體的填充密度若在上限值以下，容易抑制觸媒層之溫度上昇，容易減低副生成物之生成。

在反應器內載持有觸媒之活性碳的填充部分可以是 1 個，亦可 2 個以上。

由減低過還原體 HFC-254eb 之副生成之點觀之，導入觸媒層之原料化合物與氫氣的比例是以原料化合物中氯原子之莫耳數與氫氣之莫耳數的比(H_2/Cl)表示，其值是在 0.7 以下。前述比(H_2/Cl)愈小，愈容易減低 HFC-254eb 之副生

成，故以 0.6 以下為佳，0.5 以下為更佳。再者，由 HFO-1234yf 之收率之點觀之，比(H_2/Cl)則是在 0.1 以上為佳，0.2 以上為更佳。

如後所述，在氫氣分割導入時，同樣地，導入觸媒層之原料化合物與導入觸媒層之氫氣的總量比例，是以上述莫耳數比(H_2/Cl)為 0.7 以下為佳，0.6 以下為更佳，0.5 以下尤佳。再者，比(H_2/Cl)是在 0.1 以上為佳，0.2 以上為更佳。

觸媒層之溫度在藉由氣相反應時則是超過原料混合氣體之露點的溫度。由 CFO-1214ya 之沸點係為 $46^{\circ}C$ 而 HCFO-1224yd 的沸點推定為 $4\sim 10^{\circ}C$ 之觀點以及反應性的觀點觀之，以 $50^{\circ}C$ 以上為佳。為了大幅增高反應率，較佳是在 $60^{\circ}C$ 以上，而以 $80^{\circ}C$ 以上為特佳。

由於觸媒層之溫度是隨著觸媒之劣化的而逐漸地降低，故有反應率低下之問題。因此，為維持高反應率，較佳是在保持觸媒層之溫度在充分溫度下進行操作。例如，以熱媒等由外部對觸媒層加熱而維持觸媒層溫度時，是可慢慢地增高熱媒溫度進而增高觸媒層之溫度。

又，觸媒層之溫度係藉由自外部加熱來維持之觸媒層溫度。通常原料混合氣體是在觸媒層之一部分的領域中反應，由於反應熱之發生，反應區域（原料混合氣體正在反應領域）是會比其它的觸媒層領域更高溫。在此反應區域中的觸媒活性是隨時間而降低的，通常，反應區域是原料混合氣體之導入部朝向氣流方向之下游側慢慢地移動。再

者，位在反應區域之下游側，有在反應域中生成之高溫的生成氣體流動著，且其通常是比觸媒層之溫度更高的溫度，且隨著遠離反應域的程度，溫度會慢慢地降低。本發明之觸媒層溫度係為反應域之上游側之溫度，即以熱媒等外部加熱而維持在該溫度之觸媒層溫度。

又，本發明之製造方法中，由抑制副生成物之生成的觀點觀之，較佳是維持反應中觸媒層最高溫度在 130°C 以下，更佳是維持在 100°C 以下。即，本發明之製造方法中，可抑制因反應熱所造成之觸媒層過多的溫度上昇，較佳是使得觸媒層之最高溫度在前述上限值以下。如前所述，原料混合氣體正在反應之反應區域及其下游側之領域的溫度，會因反應熱而比其它領域之觸媒層溫度更高。反應中之觸媒層最高溫度係指因反應熱發生所造成比其他領域更高之高溫觸媒層領域中的最高溫度。

反應中觸媒層之最高溫度的測定法可列舉出，例如，使用插入型溫度計之下述測定法。

在觸媒層中原料化合物氣體與氫氣之反應係，首先，原料混合氣體導入部之觸媒會催化反應，該氣體導入部之觸媒若是劣化，其下游側之觸媒來催化反應，因此觸媒層之反應區域如會上述般朝向氣體排出側慢慢地移動。即，反應中觸媒層中顯示最高溫度之部分，隨著原料化合物與氫氣之反應域之移動而一起移動，因此先使預先插入型之溫度計的計測部位在觸媒層之氣體導入部，再藉由使該計測部隨著反應之進行一起移動，如此即可測定反應中之觸

媒層的最高溫度。

反應中之觸媒層的最高溫度維持在前述上限值以下之方法，由持續地將觸媒層之最高溫度制控制在較低並容易維持生產性在較高之點觀之，分割氫氣而導入觸媒層方法(方法 α)是較佳者。若將氫氣分割導入觸媒層複數個地點時，原料化合物之導入量不改變，而使得觸媒層中的原料化合物與水素之反應區域予以分散，而使得反應熱之發生不會集中在一個場所。因此，不會使得生產性低下，並抑制觸媒層之局部地區過高發熱。

氫氣分割導入則為下述的氫氣導入：原料化合物與氫氣導入觸媒層之氣體導入部，同時自位在觸媒層之氣體導入部與氣體排出部二者間至少一個地方導入氫氣。即，氫氣是在用以導入原料混合氣體之導入部以外之觸媒層的至少 1 個地方予以導入，即合計 2 個以上地方予以導入。

具體而言，導入到觸媒層之導入部(氣流方向上最上游側之氣體導入部)的原料混合氣體係導入由觸媒層之一部分氫氣與全部的原料化合物所成的混合氣體。殘餘氫氣則導入氣流方向之下游的觸媒層，於流過該導入位置之觸媒層的氣體(通常為一部分原料化合物係與氫氣反應後所得之生成氣體)中混入氫氣，使位在該氫氣導入位置下游側之觸媒層中未反應的原料化合物與氫氣起反應，自觸媒層出口(氣流方向之最下游側之氣體排出部)排出生成氣體。原料混合氣體之導入部與下個氫氣導入部之間，較佳是原料混合氣體中至少一部分氫氣為與原料化合物反應的狀態。再

者，氣流方向之最下游側的氫氣導入部較佳是在其氫氣導入部與氣體排出部之間的觸媒層上設置於可使得所導入之氫氣與原料化合物充分反應之位置。

方法(α)中的氫氣導入亦可分割導入至 2 個地點，亦可分割導入至 3 地點，由製程可以簡化的觀點觀之，較佳是分割導入至 2 個地點。

分割導入至 2 個觸媒層之地點的氫氣分割比例，由使觸媒層之最高溫度持續維持在低的觀點觀之，分割之各個氣體量是以等量為佳。

反應器內所填充之觸媒載持擔體部分若是 2 個以上時，氫氣的分割導入可列舉下述方法，例如，一部分的氫氣係與原料化合物一起導入第 1 段之填充部且殘餘部則導入第 2 段以後的填充部。

再者，方法(α)以外的觸媒層最高溫度之控制方法可列舉出一使得不活性氣體與原料化合物及氫氣同時流通過觸媒層的方法(方法(β))。使不活性氣體流通，就可藉由調節流通過觸媒層中之原料化合物與氫氣的濃度，抑制由反應熱所造成觸媒層過高溫度上昇。此外，其亦可使用不活性氣體以外之稀釋氣體來取代不活性氣體或者與不活性氣體一起使用。

不活性氣體可列舉出氮氣、稀有氣體、對氫化反應不具活性之氟氣碳化物類等。不活性氣體以外之稀釋氣體可列舉出氯化氫等。(0026)

對觸媒層之不活性氣體導入量，就容易維持觸媒層之

最高溫度於較低且容易降低副生成物之生成之點，以及容易抑制觸媒劣化之點觀之，相對 1 莫耳原料化合物，以 0.1 莫耳以上為佳，0.5 莫耳以上為更佳。再者，不活性氣體之導入量，由該不活性氣體之回收率之點觀之，相對於 1 莫耳原料化合物，較佳是在 10 莫耳以下，更佳是在 4 莫耳以下。

再者，方法(α)、方法(β)以外之觸媒層最高溫度的控制方法可列舉出一方法，即觸媒層之溫度以原料混合氣體之露點作為下限而使得觸媒層溫度為低溫度之方法(方法(γ))。藉由確保觸媒層之溫度為低的，可能使得反應熱被迅速除熱進而可抑制觸媒層之過高溫度上昇。

(0028)在方法(γ)中，反應之觸媒層溫度之愈低對抑制與 HFO-134yf 分離困難之副生物(HFO-1243zf)的生成上是愈有利之點觀之，以及原料在經液化狀態下反應 HFO-1234yf 會因增高過多的還原副生成物之生成而使 HFO-1234yf 之收率降低之點觀之，前述觸媒層之溫度在比露點為高但低於 50°C 之溫度為佳，比露點為高但低於 30°C 之溫度以上為更佳。

與前述相同，觸媒層之溫度，伴隨著觸媒之劣化的進行而漸漸降低，會有反應率低下的情況。因此，即使是方法(γ)，較佳是可維持高反應率，熱媒溫度慢慢地增高，且使觸媒層之溫度保持在充分的溫度下操作進行。

控制觸媒層最高溫度可為方法(α)、方法(β)或方法(γ)之單獨使用，又此等 2 者或 3 者併用為佳。方法(α)與方法(β)

之併用為更佳。

反應壓力由處理的點觀之，較佳為常壓。

原料化合物氣體對觸媒之接觸時間較佳為 4~60 秒，更佳為 8~40 秒。此接觸時間係由導入反應器中之氣體量與觸媒層體積計算出之原料化合物氣體的接觸時間。

在本發明之製造方法中，觸媒層中以下式(I)所表示之原料化合物氣體之線速度 u 會依反應管徑而不同，氣相還原反應中通常使用之反應管徑以 0.1~100cm/秒為佳，1~30cm/秒為更佳。此線速度 u 是自導入反應器之氣體量與觸媒層體積來計算出原料化合物氣體之線速度。前述原料化合物氣體之線速度 u 若在下限值以上，則可提高生產性。特別是，氣體線速若在 1cm/秒以上，氣體容易地均一地流在觸媒層。前述原料化合物氣體之線速度 u 是在上限值以下時，可提高原料化合物氣體與氫氣之反應率。特別是，氣體線速是在 30cm/秒以下，發熱之反應點附近的溫度就容易控制。

$$u=(W/100)\times V/S \quad (I)$$

但，式(I)中， W 顯示流通前述觸媒層之全氣體中原料化合物氣體的濃度(莫耳%)， V 顯示流通前述觸媒層之全體氣體流量($\text{cm}^3/\text{秒}$)， S 則顯示相對於前述觸媒層氣體流通方向橫切面面積(cm^2)。

本發明製造方法中所使用之反應器可列舉填充觸媒而可形成觸媒層之已知反應器。

反應器之材質可列舉出，例如，玻璃、鐵、鎳或以此

等為主成分之合金等。

在反應後生成氣體中，除了目的物 HFO-1234yf 之外，還含有未反應之原料、生成作為反應中間體之 HCFO-1224yd 以及 HCl。

在生成氣體中所含有之 HCl 可以藉由在該生成氣體中吹入鹼性水溶液予以中和加以去除。使用作為前述鹼性水溶液之鹼物質可列舉出氫氧化鈉、氫氧化鉀等。

自生成氣體中回收 HFO-1234yf 之方法可採用，例如，分餾等已知方法。

原料化合物氣體係為 CFO-1214ya 與 HCFO-1224yd 至少一者所構成之氣體。

CFO-1214ya 可利用已知方法製造。例如，相間移動觸媒存在下，令 1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷($\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、HCFC-225ca)與鹼性水溶液相接觸而進行脫氟化氫反應的方法。在該反應中可使用含 HCFC-225ca 之二氯五氟丙烷(HCFC-225)，藉由前述相間移動觸媒，僅選擇性地將 HCFC-225 中之 HCFC-225ca 進行脫氟化氫反應。反應後，CFO-1214ya 可再藉由蒸餾等已知方法予以分離回收。

前述含 HCFC-225ca 之 HCFC-225 係可藉由在氯化鋁等觸媒存在下，使四氟乙烷與二氯氟甲烷反應而可製造出的。在藉由該反應所得到之 HCFC-225 中含有作為主成分之 HCFC-225ca 與 1,3-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷($\text{CHClFCF}_2\text{CClF}_2$ 、HCFC-225cb)，且其它 2,2-二氯-1,1,3,3,3-五氟丙烷($\text{CHF}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 、HCFC-225aa)、2,3-二

氣-1,1,2,3,3-五氟丙烷($\text{CHF}_2\text{CClFCClF}_2$ 、HCFC-225bb)則含有少量。

前述含有 HCFC-225ca 之 HCFC-225 亦可使用市售品。市售品可列舉出 ASAHIKLIN AK-225(旭硝子公司製、商品名、48 莫耳%之 HCFC-225ca 與 52 莫耳%之 HCFC-225cb 的混合物)。

前述相間移動觸媒較佳是四丁基鋁溴化物(TBAB)。

自反應後生成氣體中回收得到的 HCFO-1224yd 是可與 CFO-1214ya 一起作為原料化合物氣體而與氫氣反應，亦可與 CFO-1214ya 分開而僅使 HCFO-1224yd 與氫氣反應。

CFO-1214ya 與 HCFO-1224yd 之混合物使用作為原料化合物氣體時，由於 HCFO-1224yd 為自上述 CFO-1214ya 得到 HFO-1234yf 之際所生成的中間體，通常是使用 HCFO-1224yd 比例低之混合物。據此，相對於 CFO-1214ya 與 HCFO-1224yd 之合計量，HCFO-1224yd 之比例較佳是在 50 莫耳%以下，更佳是在 25 莫耳%以下。

依據以上說明之本發明製造方法，使用經活性碳載持的鈹觸媒，原料化合物與氫氣係藉由讓原料化合物中之氯原子之莫耳數與氫氣莫耳數之比(H_2/Cl)為 0.7 以下的比例下導入觸媒層進行氣相反應，就可以減低副生成之過還原體 HFC-254eb。其結果為，生成氣體中為目的物之 HFO-1234yf 與可以變換成 HFO-1234yf 之 HCFO-1224yd 量增高，因而可用好的效率生產高純度之 HFO-1234yf。

【實施例】

以下，顯示實施例與比較例來詳細說明本發明。但是，本發明並不限定於下述記載。例 1~3 為實施例，例 4 及 5 為比較例。

[例 1]

HFO-1234yf($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$)之製造是使用第 1 圖所例示反應裝置 101。

反應裝置 101 如第 1 圖所示者，具備有 2 根反應管 110A、110B 以及用於浸漬各個等反應管 110A、110B 之油浴 130。反應管 110A 在其入口 111a 側與出口 112a 側上具有 2 處觸媒填充部 113a、114a。同樣地，反應管 110B 在其入口 111b 側與出口 112b 側上具有 2 處觸媒填充部 113b、114b。反應管 110A 之出口 112a 與反應管 110B 之入口 111b 以配管相連結。

作為反應管 110A、110B 者是使用內徑 2.54cm、長度 100cm 之 Inconel (登錄商標)600 製之反應管。又，使用相對於粒度在 4~8 篩目之椰子殼活性碳具有 0.5 質量%鈀之鈀的載持活性碳，將前述鈀載持活性碳填充於反應管 110A 之觸媒填充部 113a 與 114a，而分別形成高度為 40cm 之觸媒層 120A 與觸媒層 120B。同樣地，將前述鈀載持活性碳填充於反應管 110B 之觸媒填充部 113b 及 114b，分別形成高度為 40cm 之觸媒層 120C 以及觸媒層 120D。觸媒層 120A~120D 中有鈀載持活性碳的填充密度為 $0.73\text{g}/\text{cm}^3$ 。

而後，以使得觸媒層 120A~120D 全部被浸漬的方式使反應管 110A 及反應管 110B 在油浴 130 中浸漬，並加熱

觸媒層 120A~120D 至 80°C。

而後，讓 CFO-1214ya($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$)與 HCFO-1224yd($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$)呈 6:1 之方式混合而得的原料化合物氣體(A)與氫氣(B)流通過反應管 110A 及 110B，而得到生成氣體(C)。

相對於觸媒層 120A~120D 之原料化合物氣體(A)的接觸時間為 23 秒，原料化合物氣體(A)中之氯原子之莫耳數與導入觸媒層之氫氣(B)總導入量之莫耳數的比(H_2/Cl)為 0.43。原料化合物氣體(A)之線速度 u 為 7cm/秒。

又，氫氣(B)則為總導入量之 50%係與原料化合物氣體(A)一起自反應管 110A 之入口 111a 導入，殘餘之 50%則是導入用以連結反應管 110A 與反應管 110B 之配管部分。即，氫氣(B)，在觸媒層 120A~120D 所構成長度為 160cm 之觸媒層中，是分割導入到觸媒層 120A(0cm 地點)與觸媒層 120C(80cm 地點)2 個地點。

再者，反應中之觸媒層 120A~120D 的最高溫度是在此等觸媒層中藉由分別插入一插入型溫度計 140A~140D 而予以測定，其係在 100°C 以下。

[例 2~3]

除將比(H_2/Cl)變換成表 1 所示者外，以與實施例 1 同樣方式進行而得到生成氣體(C)。

[例 4]

除鈰載持活性碳是變成相對於氧化鋁載持有 0.5 質量%鈰之鈰載持氧化鋁且比(H_2/Cl)是變換成第 1 表所示者之

外，與實施例 1 同樣方式進行而得到生成氣體(C)。

[例 5]

除將比(H₂/Cl)變換成第 1 表所示者外，與實施例 1 同樣方式進行而得到生成氣體(C)。

[評價方法]

所得到之生成氣體(C)以氣相層析法(GC)分析，利用下式(II)～(IV)分別算出變換成 HFO-1234yf 之變換率 X(單位:%)、變換成 HCFO-1224yd 之變換率 Y(單位:%)以及變換成 HFC-254eb(CF₃CHFCH₃)之變換率 Z(單位:%)。

$$X=[c/((a+b)/2)] \times 100 \quad (\text{II})$$

$$Y=[d/((a+b)/2)] \times 100 \quad (\text{III})$$

$$Z=[e/((a+b)/2)] \times 100 \quad (\text{IV})$$

(但式中，a 表示原料化合物氣體(A)中之 CFO-1214ya 莫耳數、b 表示原料化合物氣體(A)中之 HCFO-1224yd 莫耳數、c 表示生成氣體(C)中之 HFO-1234yf 莫耳數、d 表示生成氣體(C)中之 HCFO-1224yd 莫耳數、e 為生成氣體(C)中之 HFC-254eb 莫耳數。)

各例之評價結果顯示於第 1 表中，生成氣體(C)之 GC 分析的面積比(單位:%)顯示於第 2 表。又，第 1 表中的「Pd/C」意指經椰子殼活性碳載持的鈀觸媒，「Pd/Al₂O₃」則意指經氧化鋁載持的鈀觸媒。又，第 2 表中的氟氯氫碳化合物編號 1243zf 以及 263fb 之化合物為過還原體之副生物，氟氯氫碳化合物編號 244eb 及 234ea 的化合物則為作為反應中間體而可再利用之化合物。

【第 1 表】

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5
觸媒種類	Pd/C	Pd/C	Pd/C	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/C
比(H ₂ /Cl)	0.43	0.54	0.625	0.5	0.75
變換成HFO-1234yf之變換率X(%)	56.4	61.1	56.2	48.8	66.6
變換成HCFO-1224yd之變換率Y(%)	35.6	23.8	18.5	23.3	13.1
變換成HFC-254eb之變換率Z(%)	6.3	11.4	15.7	25.4	18.3
X+Y(%)	91.9	84.9	74.7	72.2	79.7

【第 2 表】

	氟氯氫碳 化合物編 號	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5
CF ₃ CF=CH ₂	1234yf	26.70	34.21	39.30	25.29	47.66
CF ₃ CF=CCl ₂	1214ya	51.65	43.96	41.46	49.38	31.20
CF ₃ CF=CHCl	1224yd	16.78	13.30	9.82	10.99	8.17
CF ₃ CHFCH ₂ Cl	244eb	1.49	2.00	1.00	1.46	1.45
CF ₃ CHFCCL ₃	234aa	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
CF ₃ CF=CH ₂	1243zf	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CF ₃ CH ₂ CH ₃	263fb	0.18	0.00	0.18	0.16	0.21
CF ₃ CHFCH ₃	254eb	2.97	6.37	8.17	11.97	11.21

第 1 表及第 2 表所示者，使用經活性碳載持的鈀觸媒且比(H₂/Cl)是在 0.7 以下之例 1~3，相較於使用經氧化鋁載持之鈀觸媒之例 4 與比(H₂/Cl)是超出 0.7 超之例 5，是有減低副生成之過還原體 HFC-254eb。又，例 1~3 中變換率 X 與變換率 Y 之合計值高，故為目的物之 HFO-1234yf 以及可以變換成可再利用之 HCFO-1224yd 的變換率高。

再者，比較比較例 1~3，比(H₂/Cl)愈小，低減 HFC-254eb 之副生成的效果愈高。

【產業上之利用可能性】

依據本發明之製造方法所得到之 HFO-1234yf 由於會減低過還原體 HFC-254eb 之副生成，故高純度，且可取代氯氟碳化合物類等之氟氯氫碳化合物類而使用作為冷媒。

又，在此援引申請於 2010 年 6 月 23 日之日本專利申請案第 2010-142666 號的說明書、申請專利範圍、圖式以及摘要之全內容併入本案作為本發明之說明書之揭示內容。

【圖式簡單說明】

【第 1 圖】顯示在實施例中使用之反應裝置的模式圖。

【主要元件符號說明】

101	反應裝置	A 原料氣體
120A~120D	觸媒層	B 氫氣
110A、110B	反應管	C 生成氣體
113a、113b、114a、114b	觸媒填充部，	
120A~120D	觸媒層	

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100122019

※申請日：100.6.23

※IPC 分類：B01J 21/18 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 31/18 (2006.01)

C07C 17/23 (2006.01)

2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法(二)

C07C 17/25 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明在2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的製造過程中可以減低過還原體HFC-254eb之生成。即，提供一種2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其係在觸媒存在下，使由1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯以及1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯中之至少一種所構成該原料化合物與氫氣於氣相中反應而得到2,3,3,3-四氟丙烯者，其特徵在於：前述觸媒係已載持於活性碳上之鈀觸媒；且，導入已填充有前述鈀載持活性碳之觸媒層的前述原料化合物與前述氫氣之比例以原料化合物中之氯原子莫耳數與氫氣莫耳數之比值(H_2/Cl)來表示，則在0.7以下。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，係於觸媒存在下使原料化合物與氫氣於氣相中反應者，該原料化合物係由1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯以及1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯中之至少一種所構成；

其特徵在於：

前述觸媒係已載持於活性碳上之鈀觸媒；

且，導入已填充有前述鈀載持活性碳之觸媒層的前述原料化合物與前述氫氣之比例以原料化合物中之氯原子莫耳數與氫氣莫耳數之比值(H_2/Cl)來表示，則在0.7以下。

2. 如申請專利範圍第1項之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中相對於活性碳，前述鈀載持活性碳中之鈀載持量為0.1～10質量%。
3. 如申請專利範圍第1或2項之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中前述活性碳為椰子殼活性碳。
4. 如申請專利範圍第1至3中任一項之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中原料化合物中之氯原子莫耳數與前述氫氣莫耳數的比值(H_2/Cl)為0.1-0.6。
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中原料化合物如下：

1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯；或是

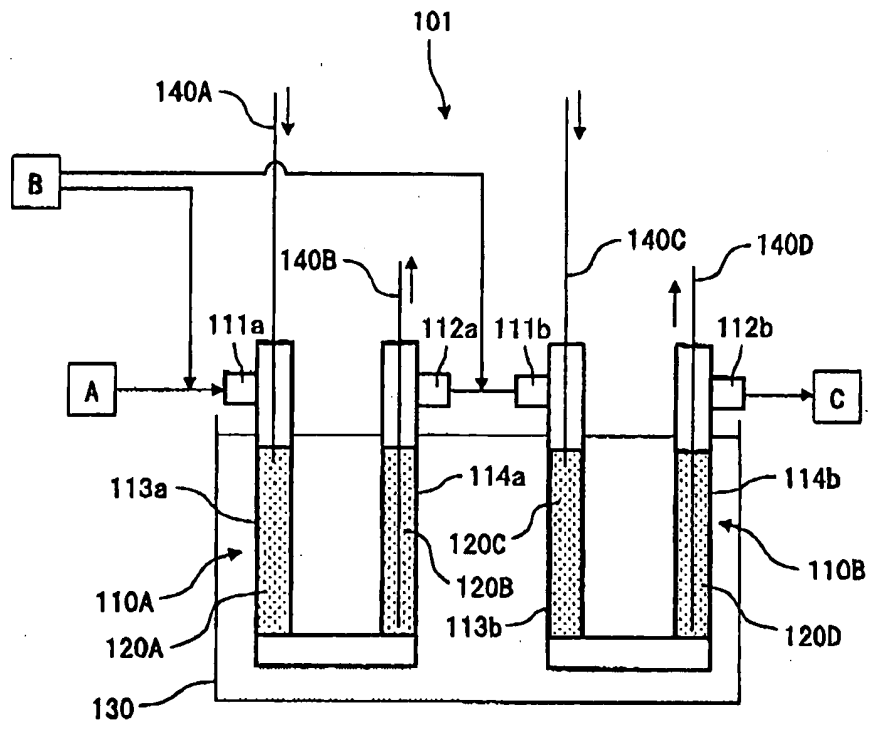
1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯與1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯之混合物，且相對於此二者之合計莫耳數，1,1-二氯

-2,3,3,3-四氟丙烯之比例在50莫耳%以上。

6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯係一在1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯與氫氣反應來製造2,3,3,3-四氟丙烯之過程中所副生成的化合物。
7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其係於將原料化合物與氫氣導入觸媒層之氣體導入部的同時，使氫氣從該觸媒層之氣體導入部與氣體排出部之間的至少一處導入，令氫氣總量相對於原料化合物之比例為前述莫耳數比，且該氫氣總量包含導入觸媒層之氣體導入部的氫氣。
8. 一種2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其特徵在於：使由1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯或者由1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯與1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯所構成之原料化合物與氫氣一起導入已填充有業經活性碳載持之鈀觸媒的觸媒層中，並使其在氣相中反應而生成2,3,3,3-四氟丙烯，使所生成之2,3,3,3-四氟丙烯自副生成之1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯分離出，而單離出2,3,3,3-四氟丙烯，且該氫氣之量係使前述原料化合物中氯原子莫耳數與氫氣莫耳數之比值(H_2/Cl)在0.7以下的量，

將前述副生成之1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯摻合至1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯而作為新的原料化合物，再與前述氫氣進行反應，即，至少進行一次1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯再循環。

9. 如申請專利範圍第8項之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中相對於活性碳，前述鈀載持活性碳中之鈀載持量為0.1～10質量%。
10. 如申請專利範圍第8或9項之2,3,3,3-四氟丙烯之製造方法，其中導入觸媒層之氫氣量係使原料化合物中之氯原子莫耳數與氫氣莫耳數之比值(H_2/Cl)為0.1-0.6的量。



第1圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無