

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5355686号
(P5355686)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年9月6日(2013.9.6)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 17/25 (2006.01)	C07C 17/25
C07C 21/18 (2006.01)	C07C 21/18
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-509726 (P2011-509726)
(86) (22) 出願日	平成21年5月15日 (2009.5.15)
(65) 公表番号	特表2011-520909 (P2011-520909A)
(43) 公表日	平成23年7月21日 (2011.7.21)
(86) 國際出願番号	PCT/US2009/044058
(87) 國際公開番号	W02009/140563
(87) 國際公開日	平成21年11月19日 (2009.11.19)
審査請求日	平成24年5月8日 (2012.5.8)
(31) 優先権主張番号	61/053,647
(32) 優先日	平成20年5月15日 (2008.5.15)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	12/466,271
(32) 優先日	平成21年5月14日 (2009.5.14)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコ ーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州O 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロン ビア・ロード 101, ピー・オー・ボッ クス 2 2 4 5
(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フッ素化された有機化合物を製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素化された有機化合物を製造するための方法であつて：

(a) 第一のフッ素化工程において、式(I)：

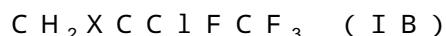


の少なくとも一種の化合物を、第一のフッ素化剤により、第一の反応器においてフッ素化して、式(I A)：



(式中、Xは、独立してH又はClである)の少なくとも一種の化合物を製造すること；

(b) 第二のフッ素化工程において、前記式(I A)の少なくとも一種の化合物を、第二のフッ素化剤により、第二の反応器においてフッ素化して、式(I B)：



の少なくとも一種の化合物を製造すること；

(c) 前記式(I B)の少なくとも一種の化合物の少なくとも一部を再利用して、前記第一の反応器に、式(I B)の再利用化合物として戻すこと；及び、

(d) 前記式(I B)の再利用化合物を前記第一の反応器において脱塩化水素化して、式(I I)：



(式中、Zは、独立してH又はClである)

の少なくとも一種の化合物を製造すること、を含む前記方法。

【請求項 2】

フッ素化された有機化合物を製造するための方法であって：

(a) 一又はそれより多い供給流れを、フッ素化触媒及び脱塩化水素化触媒を含有する第一の反応器に導入すること、ここで、前記供給流れは、フッ化水素、式(I)：



の少なくとも一種の化合物、及び式(II)：



の少なくとも一種の化合物をひとまとめに含む(式中、各Xは、独立してH又はClである)；

(b) 前記一又はそれより多い供給流れを前記フッ素化触媒及び前記脱塩化水素化触媒と接触させて、式(IA)：



の少なくとも一種の化合物、及び式(II)：



の少なくとも一種の化合物(式中、Zは独立してH又はClである)を含む第一の中間生成物流れを製造すること；

(c) 前記式(IA)の少なくとも一種の化合物の少なくとも一部を第二の反応器において前記式(II)の少なくとも一種の化合物に転化して、第二の中間生成物流れを製造すること；

(d) 前記第二の中間生成物流れを、前記式(II)の少なくとも一種の化合物が豊富な生成物流れと前記式(II)の少なくとも一種の化合物が豊富な再利用生成物流れとに分離すること；及び、

(e) 前記再利用生成物流れを前記第一の反応器に前記一又はそれより多い供給流れとして導入すること、を含む前記方法。

【請求項 3】

テトラフルオロプロパンを製造するための方法であって：

(a) 一又はそれより多い供給流れを、フッ素化触媒及び脱塩化水素化触媒を含有する第一の反応器に導入すること、ここで、前記供給流れは、テトラクロロプロパン、フッ化水素、及びHCFCC-244bbをひとまとめに含む；

(b) 前記一又はそれより多い供給流れを、前記フッ素化触媒及び前記脱塩化水素化触媒と接触させて、HCFCC-1233xf及びHFO-1234yfを含む第一の中間生成物流れを生成すること；

(c) 前記HCFCC-1233xfの少なくとも一部を第二の反応器においてHCFCC-244bbに転化して、第二の中間生成物流れを生成すること；

(d) 前記第二の中間生成物流れを、HFO-1234yfが豊富な生成物流れとHCFCC-244bbが豊富な再利用生成物流れとに分けること；及び

(e) 前記再利用生成物流れを前記第一の反応器に前記一又はそれより多い供給流れとして導入すること、を含む前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素化された有機化合物を調製するための新規な方法に関し、より特定的には、フッ素化されたオレフィンを製造するための新規な方法に関する。

本出願は、2008年5月15日付けで出願され、参照により本明細書中に援用される米国仮出願第61/053,647号に関するもので、その優先権の利益を請求する。

【背景技術】

【0002】

ハイドロフルオロカーボン(HFC)、特にテトラフルオロプロパン(2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロパン(HFO-1234yf)及び1,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロパン(HFO-1234ze)を含む)などのハイドロフルオロアル

10

20

30

40

50

ケンは、有効な冷媒、消火剤、熱移動媒体、推進剤、起泡剤、発泡剤、気体誘電体、滅菌剤担体、重合媒体、粒子除去流体、担体流体、バフ研磨剤、置換乾燥剤 (displacement drying agents)、及び動力サイクル作動流体であると開示されてきた。どちらも地球のオゾン層に損傷を与える可能性のあるクロロフルオロカーボン (CFC) やハイドロクロロフルオロカーボン (HFC) と異なり、HFC は塩素を含有せず、これゆえにオゾン層に対して何ら脅威を与えない。ハイドロフルオロアルケンを調製するいくつかの方法が知られている。例えば、米国特許第4,900,874号 (Iharaら) (特許文献1) には、水素ガスをフッ素化されたアルコールと接触させることによりフッ素含有オレフィンを製造する方法が記載されている。これは、比較的高収率の方法であるようだが、商業的な規模の製造に関しては、高温での水素ガスの取り扱いにより、困難な安全に関する問題を引き起こす。また、現場での水素プラントの建築など、水素ガスを製造するコストは多くの場合において禁止的である。

【0003】

米国特許第2,931,840号 (Marquis) (特許文献2) には、塩化メチル及びテトラフルオロエチレン又はクロロジフルオロメタンの熱分解によりフッ素含有オレフィンを製造する方法が記載されている。この方法は、比較的低収率の方法で、非常に大きいパーセントの有機出発材料がこの方法において不要な及び/又は重要でない副生物へと転化される。

【0004】

トリフルオロアセチルアセトン及び五フッ化硫黄からのHFO-1234yfの調製が記載されている。Banksら、Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Iss. 2, p. 171-174 (1997) (非特許文献1) を参照されたい。また、米国特許第5,162,594号 (Krespan) (特許文献3) には、テトラフルオロエチレンを液相において別のフッ素化されたエチレンと反応させてポリフルオロオレフィン生成物を製造する方法が開示されている。

【0005】

HFO-1234yf 及び HFO-1234ze を製造する多工程方法が、米国特許出願公開第2007/0197842号 (Mukhopadhyayら) (特許文献4) に説明されている。より特定的には、この公報には、テトラクロロプロペンを、中間体である2-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロパン (HCF0-1233xf) などのトリフルオロプロパンへと転化させることを伴う、HFO-1234yf を製造するための方法が記載されている。2-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロパンは、その後に2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパン (HCF0-244bb) に転化することができ、その後にHFO-1234yfへと転化することができる。そのような方法は、一連の反応器を伴う。

【0006】

より効率的で経済的に実際的な、HFO-1234yf を製造する方法に対する必要性が依然として存在する。本発明は、とりわけこれらの必要性を満足する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第4,900,874号

【特許文献2】米国特許第2,931,840号

【特許文献3】米国特許第5,162,594号

【特許文献4】米国特許出願公開第2007/0197842号

【非特許文献1】Banksら、Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Iss. 2, p. 171-174 (1997)

【発明の概要】

【0008】

出願人らは、テトラクロロプロパン (TCP) からHFO-1234yf を製造する方

10

20

30

40

50

法であって、単一の反応器又は反応器システムを用いて、二つの異なる反応工程、すなわち、テトラクロロプロペンをフッ素化してHFCO-1233×f中間体を製造すること、及び、HHCCFC-244bbを脱塩化水素化してHFO-1234yfを製造すること、を同時に行うことを伴う方法を見出した。TCPからの三つの異なる反応器によるHFO-1234yfの製造のための慣用的な三工程の方法と比較して、本発明は、単位操作と処理装置を低減する。これにより、三工程を連続して行うことに対して、初期の資本コスト及び運転コストから、より経済的な方法がもたらされる。

【0009】

したがって、本発明の一側面は、(a)少なくとも一種のテトラフルオロプロペンを第一の反応器において触媒によりフッ素化して、HCF0-1233×fを製造すること；(b)前記HCF0-1233×fをフッ化水素と第二の反応器において反応させて、HCCFC-244bbを製造すること；(c)前記HCCFC-244bbの少なくとも一部を再利用して前記第一の反応器に再利用HCCFC-244bbとして戻すこと；及び、(d)前記再利用HCCFC-244bbを前記第一の反応器において触媒により脱塩化水素化して、HFO-1234yfを製造すること、を含むテトラフルオロプロペンを製造するための方法を提供する。

【0010】

本発明の別の側面にしたがえば、(a)一又はそれより多い供給流れを、フッ素化触媒及び脱塩化水素化触媒を含有する第一の反応器に導入すること、ここで、前記供給流れは、テトラクロロプロペン、フッ化水素、及びHCCFC-244bbをひとまとめに含む；(b)前記一又はそれより多い供給流れを前記フッ素化触媒及び前記脱塩化水素化触媒と接触させて、HCF0-1233×f及びHFO-1234yfを含む第一の中間生成物流れを製造すること；(c)前記HCF0-1233×fの少なくとも一部を第二の反応器においてHCCFC-244bbに転化して、第二の中間生成物流れを製造すること；(d)前記中間生成物流れを、HFO-1234yfが豊富な生成物流れとHCCFC-244bbが豊富な再利用生成物流れとに分離すること；及び、(e)前記再利用生成物流れを前記第一の反応器に前記一又はそれより多い供給流れとして導入すること、を含むテトラフルオロプロペンを製造するための方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明の好ましい態様にしたがった、TCPからのHFO-1234yfの製造を示す、プロック流れ図である。

【図2】図2は、本発明の好ましい態様を示すプロセス流れ図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

出願人らは、HFO-1234yfなどのハイドロフルオロプロペンを含む、フッ素化された有機化合物を製造するための統合された方法であって、好ましくは、式C(X)₂=CC1C(X)₃の少なくとも一種の化合物、より好ましくは式(I)：



の少なくとも一種の化合物を式(II)：



の少なくとも一種の化合物に転化することを含む方法を発見した(式中、各Xは、独立してH又はC1であり、そしてZは、独立してH又はC1である)。好ましくは、式(II)の化合物は、CF₃CF=CH₂である。

【0013】

本発明の好ましい側面において、本方法は、(a)式(I)の化合物、好ましくはテトラクロロプロペン、更により好ましくは、CH₂=CC1C1₃、CC1₂=CC1C₂C1、CHC1=CC1CC1₂H、及びこれらの組合せからなる群から選択されるテトラクロロプロペンを、気相反応及び/又は液相反応において、少なくとも第一の触媒の存在下で反応させて、好ましくはフッ素化して、更により好ましくはHFの存在下でフ

10

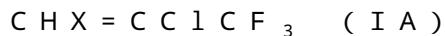
20

30

40

50

フッ素化して、式 $C(X)_2 = CCl_1CF_3$ 、好ましくは、モノクロロ-トリフルオロ-プロペン、好ましくは $HCFO-1233\times f$ などの式 (IA) :



(式中、Xは、H又はClである)の少なくとも一種の化合物を製造すること; (b) 工程 (a) から製造された少なくとも一種の化合物、好ましくは、式 (IA) の化合物を、気相及び/又は液相において、好ましくは少なくとも一の触媒の存在下、好ましくは第一の触媒と異なる第二の触媒の存在下で反応させて、式 $C(X)_3CC_1YC(X)_3$ (式中、X及びYは、独立してH、F、又はClである)、好ましくは $HCFC-244bb$ などの式 (IB) :



10

(式中、Xは、H又はClである)の少なくとも一種の化合物を製造すること; 及び、(c) 前記式 (IB) の化合物を、気相及び/又は液相において反応させて、少なくとも一種の式 (II) の化合物、好ましくは $HF_0-1234yf$ を製造すること、を含む。工程 (a) 及び (c) は単一の反応器又は反応器帯域において実施される。一定の態様において、工程 (a) 及び (c) は、フッ化水素化帯域及び脱塩化水素化帯域において実施してもよい。これらの反応帯域は、好ましくは、物理的な障壁により分けられる。例えば、単一の反応器は、シェル及びチューブを含んでもよく、それにより、工程 (a) は反応器のシェル側で行われ、工程 (c) は反応器のチューブ側で行われ、又はその逆に行われる。必ずしも限定するものではないが、便宜のために表題を使用して、好ましい反応工程の各々を以下に詳細に説明する。

20

【0014】

A. 式 (I) の化合物のフッ素化:

本発明にしたがった一の好ましい工程は、式 (I) の化合物をフッ素化して式 (IA) の化合物を生成する反応により説明することができる。一定の好ましい態様において、転化工程は、前記化合物をフッ素化剤により、好ましくは HF 、 F_2 、及び FC_1 から選択されるフッ素化剤により、より好ましくは HF により気相においてフッ素化して、 $HCFO-1233\times f$ などの、少なくとも三フッ素化されたハイドロクロロフルオロオレフィンを製造することにより、前記化合物を反応させることを伴う。好ましくは、これは、少なくとも部分的に触媒を使用した、気相反応である。式 (I) の化合物の好ましいフッ素化は、好ましくは、少なくとも約 50% 、より好ましくは少なくとも約 75% 、更により好ましくは少なくとも約 90% の式 (I) の転化率を与えるのに有効な条件下で行う。一定の好ましい態様においては、転化率は、少なくとも約 95% 、より好ましくは少なくとも約 97% である。更に、一定の好ましい態様においては、式 (I) の化合物の転化は、モノクロロトリフルオロプロペン (好ましくは $HCFO-1233\times f$) などの、式 (IA) の少なくとも一種の化合物を、少なくとも約 50% 、より好ましくは少なくとも約 70% 、より好ましくは少なくとも約 80% 、更により好ましくは少なくとも約 90% の選択率で製造するのに有効な条件下で、かかる化合物を反応させることを含み、一定の態様においては、約 95% 又はそれより高い選択率が達成される。

30

【0015】

一般的には、フッ素化反応工程は、液相又は気相において、あるいは気相と液相の組合せにおいて行うことができ、そして、この反応は、バッチ式、連続、又はこれらの組合せで行うことができると想定されている。

40

【0016】

式 (I) の化合物の好ましい気相フッ素化において、反応は、少なくとも部分的に触媒を用いた反応であり、好ましくは、式 (I) の化合物を含有する流れを、管状反応器などの一又はそれより多い反応容器に導入することにより、連続式で行う。特に好ましい反応器システムとしては、一連の複数の反応器、多段反応器、又は組合せ反応器設計を用いた単一の反応器システムが挙げられる。単一の反応器を用いた態様に関して、反応器は、好ましくは、フッ素化帯域と脱塩化水素化帯域の交互の床に分離されるか、又は、フッ素化触媒と脱塩化水素化触媒の均一な混合物を含有する。

50

【0017】

一定の好ましい態様において、式(I)の化合物を含有する流れは、約800～約400、より好ましくは約1500～約4000、一定の態様において好ましくは約300の温度まで加熱し、所望の温度、好ましくは約800～約700、より好ましくは約900～約600、更により好ましくは一定の態様において約4000～約6000、より好ましくは約4500～約6000に維持された反応容器に導入し、そこで好ましくは触媒及びHFなどのフッ素化剤と接触させる。以下により詳細に説明するように、式(I)の化合物の発熱フッ素化及び式(IA)の化合物の吸熱脱塩化水素化は、好ましくは同じ反応器中で行い、好ましくは、フッ素化の発熱特性は、脱塩化水素化の吸熱特性と釣り合いがとられている。

10

【0018】

好ましくは、容器は、ハステロイ、インコネル、モネル、及び/又はフルオロポリマーのライニングなどの耐腐食性のある材料から構成される。好ましくは、容器は、反応混合物を所望の反応温度範囲内に確実に維持するための適する手段とともに、適するフッ素化触媒が詰め込まれた、例えば、固定又は流動触媒床などの触媒を含有する。

【0019】

これゆえに、フッ素化反応工程は、本明細書中に含まれる全体の教示に照らして、多種多様なプロセスパラメータとプロセス条件を用いて行うことができると想定されている。しかし、一定の態様においては、この反応工程は、好ましくは触媒、更により好ましくはクロムを基材とする触媒(Cr_2O_3 触媒など)、鉄を基材とする触媒(炭素上 FeCl_3 など)(本明細書中では便宜のため FeCl_3/C と示す)、及びこれらの組合せの存在下で、気相反応を含むことが好ましい。好ましい態様において、触媒は、前述の二つの触媒の組合せであり、反応容器は、第一の帯域においてクロムを基材とする触媒を含有し、第二の第医気において鉄を基材とする触媒を含有する。クロムを基材とする触媒反応における反応の温度は、好ましくは約200～約600、更により好ましくは約250～約500の温度に保持される。鉄を基材とする触媒反応帯域における反応の温度は、好ましくは約80～約300、更により好ましくは約100～約250の温度に保持される。

20

【0020】

一般的には、使用される具体的な触媒や最も望ましい反応生成物などの関連するファクターに依存して、多種多様な反応圧力をフッ素化反応のために使用できることも想定されている。反応圧力は、例えば、大気圧を超える圧力、大気圧、又は減圧ができる、一定の態様においては約1～約200psi、一定の態様においては約1～約120psiである。一定の態様においては、窒素などの不活性希釈ガスを他の反応器供給物と組み合わせて使用してもよい。

30

【0021】

触媒使用の量は各態様において存在する特定のパラメータに依存して変動すると想定されている。

B.式(IA)の化合物のフッ素化：

好ましくはこれまでに説明したように製造された式(IA)の化合物は、好ましくは、フッ素化剤、好ましくはHF、 F_2 、及び FeCl_3 から選択されるフッ素化剤、より好ましくはHFを伴う更なるフッ素化反応に供され、式(IA)の化合物、好ましくは $\text{HCFC}-244bb$ を製造する。好ましくは、これは、少なくとも部分的に触媒を使用する液相反応である。好ましくは、この反応は、式(I)のフッ素化及び式(IA)の脱塩化水素化を行うために使用した反応器とは別の反応器において行う。式(IA)の化合物のフッ素化は、好ましくは、少なくとも約40%、より好ましくは少なくとも約50%、更により好ましくは少なくとも約60%の式(IA)の転化率を与えるのに有効な条件下で行う。更に、一定の好ましい態様において、式(IA)の化合物の転化は、少なくとも一種のモノクロロテトラフルオロプロパン、好ましくは $\text{HCFC}-244bb$ を、少なくとも約70%、より好ましくは少なくとも約80%、更により好ましくは少なくとも約85%

40

50

の選択率で製造するのに有効な条件下で、かかる化合物を反応させることを含み、一定の態様においては、約90%又はそれより高い選択率が達成される。

【0022】

一般的には、このフッ素化反応工程は、液相又は気相において、あるいは気相と液相の組合せにおいて行うことができ、そして、反応は、バッチ式、連続、又はこれらの組合せで行うことができると想定されている。

【0023】

式(I)の化合物の好ましい気相フッ素化において、反応は、少なくとも部分的に触媒を用いた反応であり、好ましくは、式(I)の化合物を含有する流れを、管状反応器などの一又はそれより多い反応容器に導入することにより、連続式で行う。特に好ましい反応器システムとしては、一連の複数の反応器、多段反応器、又は組合せ反応器設計を用いた单一の反応器システムが挙げられる。単一の反応器を用いた態様に関して、反応器は、好ましくは、フッ素化帯域と脱塩化水素化帯域の交互の床に分離されるか、又は、フッ素化触媒と脱塩化水素化触媒の均一な混合物を含有する。

10

【0024】

反応が液相反応を含む態様に関して、反応は、触媒を用いて、又は触媒を用いずに行うことができる。好ましくは、触媒を用いてプロセスを使用する。ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化スズ、ハロゲン化鉄、及びこれらの二種又はそれより多くの組合せをはじめとする、金属ハロゲン化物触媒などのルイス酸触媒が、一定の態様においては好ましい。金属塩化物及び金属フッ素化物は特に好ましい。このタイプの特に好ましい触媒の例としては、 $SbCl_5$ 、 $SbCl_3$ 、 SbF_5 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、及びこれらの二種又はそれより多くの組合せが挙げられる。式(I A)の化合物の好ましい気相フッ素化において、反応は、少なくとも部分的に触媒を用いた反応であり、好ましくは、式(I A)の化合物を含有する流れを、管状反応器などの一又はそれより多い反応容器に導入することにより、連続式で行う。一定の好ましい態様においては、式(I A)の化合物を含有する流れを約50～約400、一定の態様において好ましくは約80の温度まで予め加熱する。他の態様においては、式(I A)の化合物を含有する流れは、約150～約400、好ましくは約300の温度まで予め加熱する。この流れは、好ましくは予め加熱した後に、次いで好ましくは、所望の温度、好ましくは約50～約250、より好ましくは約50～約150の温度に維持された反応容器(好ましくは管状反応器)に導入し、そこで、好ましくは触媒及びHFなどのフッ素化剤と接触させる。

20

【0025】

好ましくは、容器は、ハステロイ、インコネル、モネル、及び/又はフルオロポリマーのライニングなどの耐腐食性のある材料から構成される。

好ましくは、容器は、反応混合物を所望の反応温度範囲内に確実に維持するための適する手段とともに、適するフッ素化触媒が詰め込まれた、例えば、固定又は流動触媒床などの触媒を含有する。

【0026】

これゆえに、フッ素化反応工程は、本明細書中に含まれる全体の教示に照らして、多種多様なプロセスパラメータとプロセス条件を用いて行うことができると想定されている。しかし、一定の態様においては、この反応工程は、好ましくは触媒、更により好ましくは、約50重量%の $SbCl_5/C$ である触媒などの、 Sb を基材とする触媒の存在下で、気相反応を含むことが好ましい。使用することができる他の触媒としては、約3～約6重量%の $FeCl_3/C$ ； SbF_5/C ；約20重量%の $SnCl_4/C$ ；約23重量%の $TiCl_4/C$ ；及び活性炭が挙げられる。好ましくは、触媒は、 C_1_2 及びHF前処理 $SbCl_5/C$ を含む。

40

【0027】

一般的には、使用される具体的な触媒や最も望ましい反応生成物などの関連するファクターに依存して、多種多様な反応圧力をフッ素化反応のために使用できることも想定されている。反応圧力は、例えば、大気圧を超える圧力、大気圧、又は減圧であることができ

50

、一定の態様においては約1～約200psi、より好ましくは一定の態様において約1～約120psiである。

【0028】

触媒使用の量は各態様において存在する特定のパラメータに依存して変動すると想定されている。

C.式(ⅠB)の脱ハロゲン化水素化：

本発明にしたがった一の好ましい反応工程は、式(ⅠB)の化合物を脱ハロゲン化水素化して、式(ⅠI)の化合物を製造する反応により説明することができる。好ましくは、反応は、式(Ⅰ)の化合物のフッ素化と同時に、式(Ⅰ)の化合物をフッ素化するのに使用するのと同じ反応器又は反応器システムにおいて行う。好ましくは、式(ⅠB)の脱ハロゲン化水素化は、触媒を用いた気相反応を伴う。好ましい脱塩化水素化触媒としては、炭素を基材とする触媒及び/又は金属を基材とする触媒、好ましくは活性炭、ニッケルを基材とする触媒(Ni-メッシュなど)、及びこれらの組合せが挙げられる。炭素上のパラジウム、パラジウムを基材とする触媒(酸化アルミニウム上のパラジウムを含む)をはじめとする、他の触媒及び触媒支持体を使用してもよく、本明細書中に含まれる教示に照らして、特定の態様の要求に依存して、多くの他の触媒を使用できることが予期される。もちろん、これらの触媒の二種又はそれより多く、又は本明細書中に名前を挙げない他の触媒を組合せ使用してもよい。

【0029】

好ましくは、このセクションに説明したような脱フッ化水素化の態様において、式(ⅠB)の化合物の転化率は、少なくとも約60%、より好ましくは少なくとも約75%、更により好ましくは少なくとも約90%であり、好ましくはかかる態様において、式(ⅠI)の化合物、好ましくはHFO-1234yfへの選択率は、少なくとも約50%、より好ましくは少なくとも約70%、より好ましくは少なくとも約80%である。

【実施例】

【0030】

以下の仮想実施例は、本発明の一定の側面を更に例示するために提供される好ましい態様である。

図1及び図2を参照すると、第一(発熱)及び第三(吸熱)の反応を单一の反応器又は反応帯域で行う三つの反応工程での、テトラクロロプロペン(TCP)からのHFO-1234yfの製造のための総合方法が示されている。この方法は、以下のとおりに要約される：

工程1：TCPのHCF0-1233xfへのフッ化水素化及び中間HCFc-244bb(以下に説明するように、別個の反応器において形成される)の脱塩化水素化は、添付するプロセスフロー図に例示するように、一連の複数の反応器、又は多段反応器、又は反応器設計の組合せを用いり单一の反応器システムにおいて起こる。反応器は、フッ素化帯域/脱塩化水素化帯域の交互の床に分離されているか、又はフッ素化触媒及び脱塩化水素化触媒の均一混合物である。フッ化水素化反応の発熱を使用して、脱塩化水素化反応の吸熱のバランスがとられている。

【0031】

工程2：HCF0-1233xf、HFO-1234yf、HCFc-244bb、HCl、及びすべての未反応TCPや中間体を含有する反応器流出液を冷却し、液体に凝縮して、HCF0-1233xfからHCFc-244bbへのフッ化水素化のための五塩化アンチモン触媒を含有する液相反応器に、中間生成物流れとして供給する。

【0032】

工程3：HCF0-1233xf、HCFc-244bb、HFO-1234yf、及びHClの組合せ混合物は、液体反応器システムを第二の中間生成物流れとして出て、未反応のHF及び触媒を第二の反応器に還流して戻すように、触媒ストリッパーにより処理される。所望であれば、HCF0-1233xfの更なる転化を、触媒ストリッパーの出口に取り付けた、SbCl₅/Cから構成される触媒作用後セクションにおいて行って

10

20

30

40

50

もよい。

【0033】

工程4：触媒ストリッパーからの流出液は、蒸留塔などの再利用塔に供給して、 $\text{HCF}_0 - 1233 \times f$ 、 $\text{HCFC} - 244bb$ 、及び HF を $\text{HFO} - 1234yf$ から分離する。 $\text{HCF}_0 - 1233 \times f$ 、 $\text{HCFC} - 244bb$ 、及び HF は、蒸留塔の出口から出て、第一の反応器に戻して再利用される。

【0034】

工程5：蒸留塔からの留出液を、 HC1 回収塔などの追加の装置に供給して、所望の生成物である $\text{HFO} - 1234yf$ を HC1 から分離する。別の態様では、 HC1 は洗浄してもよく、所望の生成物である $\text{HFO} - 1234yf$ は、ふるい又は別の適する乾燥剤で乾燥することにより回収してもよい。

10

【0035】

本発明のわずかな態様をこのように説明してきたが、本明細書中に含まれる教示に照らせば、具体的に説明していない種々の変更、修飾、及び改良が可能であり、本発明に範囲内に含まれることは当業者には明らかであろう。そのような変更、修飾、及び改良は、この開示により自明なものとされるが、本明細書中に明白には述べていないがこの説明の一部であると意図されており、本発明の精神及び範囲内にあると意図されている。したがって、前述の説明は、例示としてのみであり、限定するものではない。本発明は、以下の特許請求の範囲に規定されるもの及びその均等物によってのみ限定される。

[本発明の態様]

20

1. フッ素化された有機化合物を製造するための方法であつて：

(a) 第一のフッ素化工程において、式(I)：



の少なくとも一種の化合物を、第一のフッ素化剤により、第一の反応器においてフッ素化して、式(I A)：



(式中、Xは、独立してH又はC1である)の少なくとも一種の化合物を製造すること；

(b) 第二のフッ素化工程において、前記式(I A)の少なくとも一種の化合物を、第二のフッ素化剤により、第二の反応器においてフッ素化して、式(I B)：



30

の少なくとも一種の化合物を製造すること；

(c) 前記式(I B)の少なくとも一種の化合物の少なくとも一部を再利用して、前記第一の反応器に、式(I B)の再利用化合物として戻すこと；及び、

(d) 前記式(I B)の再利用化合物を前記第一の反応器において脱塩化水素化して、式(I I)：



(式中、Zは、独立してH又はC1である)

の少なくとも一種の化合物を製造すること、を含む前記方法。

2. 前記式(I)の少なくとも一種の化合物が、 $\text{CH}_2 = \text{CC1CC1}_3$ 、 $\text{CHC1} = \text{C1CC1}_2\text{H}$ 、及びこれらの組合せからなる群から選択される、1記載の方法。

40

3. 前記式(I A)の少なくとも一種の化合物が、 $\text{HCFO} - 1233 \times f$ を含む、1記載の方法。

4. 前記式(I B)の少なくとも一種の化合物が、 $\text{HCFC} - 244bb$ を含む、1記載の方法。

5. 前記式(I I)の少なくとも一種の化合物が、 $\text{HFO} - 1234yf$ を含む、1記載の方法。

6. 前記式(I A)の少なくとも一種の化合物が、 $\text{HCFO} - 1233 \times f$ であり、前記式(I B)の少なくとも一種の化合物が、 $\text{HCFC} - 244bb$ であり、そして前記式(I I)の少なくとも一種の化合物が、 $\text{HFO} - 1234yf$ である、1記載の方法。

7. 前記第一の反応器が、物理的障壁により分けられた少なくとも二つの反応帯域を含

50

み、それにより、前記第一のフッ素化工程を第一の反応器帯域で行い、前記脱塩化水素化工程を第二の反応器帯域で行う、1記載の方法。

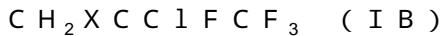
8. 前記脱塩化水素化工程を、前記第一のフッ素化工程と同時に実施する、1記載の方法。

9. フッ素化された有機化合物を製造するための方法であつて：

(a) 一又はそれより多い供給流れを、フッ素化触媒及び脱塩化水素化触媒を含有する第一の反応器に導入すること、ここで、前記供給流れは、フッ化水素、式(I)：



の少なくとも一種の化合物、及び式(II)：



10

の少なくとも一種の化合物をひとまとめに含む(式中、各Xは、独立してH又はClである)；

(b) 前記一又はそれより多い供給流れを前記フッ素化触媒及び前記脱塩化水素化触媒と接触させて、式(IA)：



の少なくとも一種の化合物、及び式(II)：



の少なくとも一種の化合物(式中、Zは独立してH又はClである)を含む第一の中間生成物流れを製造すること；

(c) 前記式(IA)の少なくとも一種の化合物の少なくとも一部を第二の反応器において前記式(II)の少なくとも一種の化合物に転化して、第二の中間生成物流れを製造すること；

20

(d) 前記第二の中間生成物流れを、前記式(II)の少なくとも一種の化合物が豊富な生成物流れと前記式(II)の少なくとも一種の化合物が豊富な再利用生成物流れとに分離すること；及び、

(e) 前記再利用生成物流れを前記第一の反応器に前記一又はそれより多い供給流れとして導入すること、を含む前記方法。

10. テトラフルオロプロパンを製造するための方法であつて：

(a) 一又はそれより多い供給流れを、フッ素化触媒及び脱塩化水素化触媒を含有する第一の反応器に導入すること、ここで、前記供給流れは、テトラクロロプロパン、フッ化水素、及びHCF₂Cl₂をひとまとめに含む；

30

(b) 前記一又はそれより多い供給流れを、前記フッ素化触媒及び前記脱塩化水素化触媒と接触させて、HCF₂Cl₂及びHFO-1233xfを含む第一の中間生成物流れを生成すること；

(c) 前記HCF₂Cl₂を一部を第二の反応器においてHCF₂Cl₂に転化して、第二の中間生成物流れを生成すること；

(d) 前記第二の中間生成物流れを、HFO-1234yfが豊富な生成物流れとHCF₂Cl₂が豊富な再利用生成物流れとに分けること；及び

(e) 前記再利用生成物流れを前記第一の反応器に前記一又はそれより多い供給流れとして導入すること、を含む前記方法。

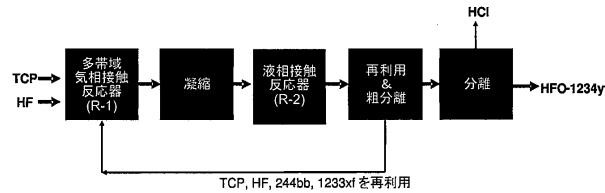
40

【図1】

TCP からの HFO-1234yf 生成のためのブロック流れ図

R-1: $\text{TCP} + \text{HF} \rightarrow 1233\text{xf} + \text{HCl}$ (フッ素化触媒)
 $244\text{bb} \rightarrow 1234\text{yf} + \text{HCl}$ (脱塩化水素化触媒)

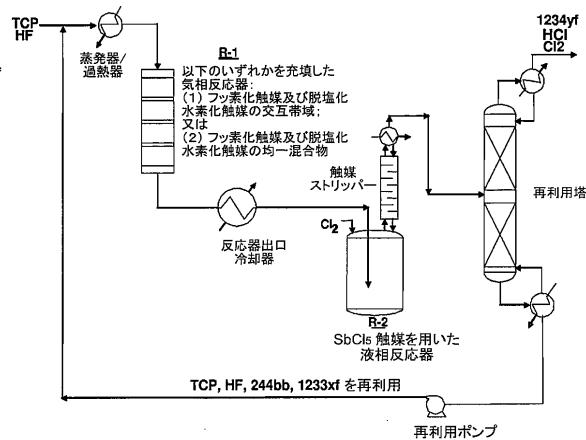
R-2: 1233xf + HF → 244bb



TCP, HF, 244bb, 1233xf を再利用

【図2】

TCP からの HFO-1234yf 生成のためのプロセスフロー図



フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100123548

弁理士 平山 晃二

(72)発明者 コプカリ, ハルク

アメリカ合衆国ニューヨーク州 10308, スタテン・アイランド, ジフォーズ・レイン 364

(72)発明者 チュウ, ユオン

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07834, デンヴィル, リンダ・プレイス 1

(72)発明者 トゥン, シュー・スン

アメリカ合衆国ニューヨーク州 14068, ゲッツヴィル, ヴァッサー・ドライブ 16

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2007 / 0197842 (US, A1)

国際公開第 2007 / 079431 (WO, A1)

国際公開第 2007 / 056148 (WO, A1)

特表 2007 - 535571 (JP, A)

特開 2005 - 089380 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17 / 25

C07C 21 / 18