

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6668254号

(P6668254)

(45) 発行日 令和2年3月18日 (2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年2月28日 (2020.2.28)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 17/20 (2006.01) C O 7 C 17/20
C O 7 C 21/18 (2006.01) C O 7 C 21/18

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-563270 (P2016-563270)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成27年1月13日 (2015.1.13)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2017-510621 (P2017-510621A)		フランス国 コロンブ、92700 リュ
(43) 公表日	平成29年4月13日 (2017.4.13)		、デスティエンヌ、ドルブ、420
(86) 国際出願番号	PCT/FR2015/050072	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開番号	W02015/104517		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成27年7月16日 (2015.7.16)	(72) 発明者	ピガモ, アン
審査請求日	平成29年12月15日 (2017.12.15)		フランス国、69340・フランシェビル
(31) 優先権主張番号	14/153,500		、リュ・ドゥ・ラ・シャペル・ドゥ・ベル
(32) 優先日	平成26年1月13日 (2014.1.13)		・エール・9
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(72) 発明者	コリエ, ベルトラン
(31) 優先権主張番号	1450381		フランス国、69230・サン・ジュニー
(32) 優先日	平成26年1月17日 (2014.1.17)		ラバル、リュ・フレール・ブノワ・32
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンからE-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンが、9から20の間のHF/1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンのモル比で、50から150℃の間の温度で、1から20バールの絶対圧で、触媒の不存在下で、ブリードおよび流出物出口を備えた反応器内の液相中の無水フッ化水素と反応する少なくとも1つの段階；(ii) E-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、HCl、HFおよびZ-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを含む流れAおよび主にHFを含む流れBを得るために反応器から生じた流出物を処理する少なくとも1つの段階；(iii) HClの流れCおよびE-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、HCl、HFおよびZ-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを含む流れDを得るために流れAから塩酸を回収する少なくとも1つの段階；(iv) E-1233zdを得るために段階(iii)から生じた流れDを精製する少なくとも1つの段階を含み、処理段階(ii)が、還流操作である、E-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造方法。

【請求項2】

HF/1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンのモル比が、9から12の間であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

温度が、80から120℃の間であることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

圧力が、5 から 15 バールの間であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

フッ素化反応が、非攪拌反応器中で実施されることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

方法が、連続、非連続またはバッチ式で実施されることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

段階 (i i i) の終わりに、流れ D が、反応器に再循環できる H F を主に含む流れを得るために分離段階に供されることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

分離段階が、沈降による分離であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

H C l の回収段階が、ボイラー底部では 20 から 110 °C の温度、頂部では -50 から 0 °C の温度で行われることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

精製段階 (i v) が、少なくとも 1 つの共沸蒸留を含むことを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

精製段階 (i v) が、少なくとも 1 つの洗浄段階、乾燥段階および少なくとも 1 つの蒸留段階を含むことを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペン (1230za) の液相フッ素化の少なくとも 1 つの段階を含む E-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (E-1233zd) の連続製造方法に関する。本発明の別の主題は、工業的規模でのこの方法の実施に適したプラントである。

【背景技術】

【0002】

E-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (E-1233zd) は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン (240fa) のフッ素化によって製造することができる。例えば、文献 US 8436217 号および US 8426656 号では、TiCl₄ または TiCl₄ と SbCl₅ の組み合わせのような適切な触媒の存在下で液相中において E-1233zd を得るための 240fa のフッ素化が記載されている。

【0003】

文献 FR 2768727 号ではまた、240fa または 1230za のフッ素化は、TiCl₄ のような触媒の存在下で実施できることを教示している。

【0004】

また、文献 US 2010/0191025 号および US 6166274 号では、E-1233zd を得るために 1230za の液相フッ素化のための触媒、即ち、最初の文献ではイオン性液体、2 番目の文献ではトリフル酸またはトリフルオロ酢酸を使用することが記載されている。

【0005】

文献 US 2012/0059199 号では、触媒の不存在下での 240fa の液相フッ素化が記載されている。この文献では、無触媒液相法の 1 つの欠点は反応転換率が低いことであることを教示している。全体の転換率を増加させるためにいくつかの一連の反応器

10

20

30

40

50

が必要とされ、各々の反応器は転換率を向上させている。

【0006】

文献US2013/0211154号では、無触媒液相法における240 f aの転換率を高めることができるようにするために、攪拌フッ素化反応器と組み合わせて高い反応圧力を使用することが記載されている。しかし、転換率について何ら情報がない。

【0007】

文献US6987206号では、操作条件を明示することもなくもない中間体としての1230 z aからE-1233 z dを得る可能性が記載されている。

【0008】

1230 z aのフッ素化のための無触媒液相反応は、文献US5616819号に例示されている。使用する圧力は、200プサイ（14バール）であり、バッチ試験の短い期間にもかかわらず、オリゴマーが形成される。

10

【0009】

文献US5877359号は1230 z aの無触媒液相フッ素化を提示している。実施例では166という非常に高いモル比が使用され、短期間のバッチ試験の完全な転換が得られることを示している。モル比が12.6まで低下した場合には、600 p s i gの圧力（42バール）が加えられる。また、外挿連続法の操作条件、即ち、HF/1230 z aモル比、還流温度、蒸留される副生成物の性質が規定されていない。この反応に基づく方法の生産性または経時安定性のいずれも記載されていない。

【0010】

20

オリゴマーまたは過度にフッ素化された生成物の形成による選択率の損失をもたらすおそれのあるフッ素化反応器内での過度の圧力、高いモル比または攪拌のような制限的な操作条件を回避しながら、E-1233 z dの連続かつ外挿可能な製造のための新規な方法を開発する必要があるとしてある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第8436217号明細書

【特許文献2】米国特許第8426656号明細書

【特許文献3】仏国特許出願公開第2768727号明細書

30

【特許文献4】米国特許出願公開第2010/0191025号明細書

【特許文献5】米国特許第6166274号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2012/0059199号明細書

【特許文献7】米国特許出願公開第2013/0211154号明細書

【特許文献8】米国特許第6987206号明細書

【特許文献9】米国特許第5616819号明細書

【特許文献10】米国特許第5877359号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

40

本発明によって従来技術の欠点を克服することができる。より具体的には、E-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを製造するための新規な方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

これは、触媒の不存在下で液相中におけるフッ化水素によりE-1233 z dを得るための1230 z aのフッ素化の簡略化された実施により達成される。

【0014】

本発明の別の主題は、種々の分離および再循環操作を含むE-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造のための工業的方法である。

【0015】

50

本発明のさらなる主題は、この方法の様々な実施形態を実施することを可能にするプラントである。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明に係る方法の実施形態およびその実施のためのプラントを図式的に示す。

【図2】本発明に係る方法の好ましい実施形態を示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下の説明では本発明をより詳細に、黙示の限定もなく説明する。

【0018】

本発明によれば、この方法は、1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンが、3から20の間のHF/1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンのモル比で、50から150℃の間の温度で、1から20バールの絶対圧で、触媒の不存在下で、液相中の無水フッ化水素と反応する少なくとも1つの段階を含む。

【0019】

本発明の別の主題は、(i) 1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンが、ブリード (bleed) および流出物出口を備えた反応器内の液相中の無水フッ酸と反応する少なくとも1つの段階；(ii) E-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、HCl、HFおよびZ-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを含む流れAおよび主にHFを含む（例えば、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%のHF）流れBを得るために反応器から生じた流出物を処理する少なくとも1つの段階；(iii) HClの流れCおよびE-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、HCl、HFおよびZ-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを含む流れDを得るために流れAから塩酸を回収する少なくとも1つの段階；(iv) 好ましくは98重量%以上、有利には99重量%以上、非常に有利には99.9重量%以上の純度で、E-1233zdを得るために段階(iii)から生じた流れDを精製する少なくとも1つの段階を含む、E-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造方法である。

【0020】

本発明のさらなる主題は、(i) 1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンが、3から20の間のHF/1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンのモル比で、50から150℃の間の温度で、1から20バールの間の絶対圧で、触媒の不存在下で、反応器内の液相中の無水フッ化水素と反応する少なくとも1つの段階；(ii) E-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、HCl、HFおよびZ-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを含む流れAおよび主にHFを含む（例えば、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%のHF）流れBを得るために反応器から生じた流出物を処理する少なくとも1つの段階；(iii) HClの流れCおよびE-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、HCl、HFおよびZ-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを含む流れDを得るために流れAから塩酸を回収する少なくとも1つの段階；(iv) 好ましくは98重量%以上、有利には99重量%以上、非常に有利には99.9重量%以上の純度で、E-1233zdを得るために段階(iii)から生じた流れDを精製する少なくとも1つの段階を含む、E-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造方法である。

【0021】

好ましくは、精製段階の前に、段階(iii)から生じた流れDは、反応器に再循環できるHFを主に含む（例えば、少なくとも90重量%、好ましくは98重量%以上、有利には99重量%のHF）流れおよびE-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、HCl、HFおよびZ-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを含む流れを得るために、少なくとも1つの分離段階に供される。

【0022】

分離段階は、好ましくは、有利には-50から50℃の間、好ましくは-20℃から1

10

20

30

40

50

0℃の間の温度で行われる、沈降による分離である。

【0023】

処理段階 (i i) は、好ましくは、反応器に再循環される凝縮性流 B を得るために、有利には 30 から 120℃ の温度で用いられる還流塔である。

【0024】

段階 (i i i) での HCl の回収は、好ましくは、底部にリボイラーおよび頂部に還流システムを備えた蒸留塔を用いて得られる。底部の温度は、有利には 20 から 110℃ の間である。頂部温度は有利には -50 から 0℃ の間である。HCl の蒸留は、典型的には、7 から 25 バールの間の圧力で行われる。

【0025】

好ましくは、段階 (i i i) 後の HF における分離段階から生じた流れ D の組成は、約 90 から 95% の E-1233zd、3 から 5% の HF、1 から 5% の Z-1233zd および 0.1 から 2% の副産物および中間生成物を含む。

【0026】

一実施形態によれば、精製段階 (i v) は、好ましくは、少なくとも 1 つの蒸留段階、有利には少なくとも 2 つの蒸留段階を含む。好ましい実施形態によれば、精製段階 (i v) は、水洗および／または塩基性溶液を使用する洗浄の少なくとも 1 つの段階、乾燥段階、ならびに少なくとも 1 つの蒸留段階を含む。この蒸留段階の目的は軽質生成物およびそれらが再循環可能であるか否かによって反応器に部分的に再循環することができる重質生成物を除去することである。流れ A は、さらに、フッ素化反応からの中間体または副産物のような有機化合物を含んでもよい。特に、ジクロロジフルオロプロペン、トリクロロモノフルオロプロペン、フルオロテトラクロロプロパン、ペンタフルオロプロパン、ジフルオロトリクロロプロパン、ジクロロトリフルオロプロパンおよび 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンが挙げられる。

【0027】

本発明に係る方法はさらにブリーディング (bleeding) 段階を含むことができ、ブリードは、処理後、反応器に再循環することができる。

【0028】

HF/1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンのモル比は、好ましくは、5 から 15 の間、好ましくは 6 から 15 の間、より好ましくは 8 から 15 の間、有利には 9 から 14 の間、好ましくは 9 から 12 の間である。HF/1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンのモル比は、再循環された HF 部分を含み、好ましくは反応器の入口で測定される。有機化合物に対し過剰の HF の存在により、共沸同伴により形成された E-1233zd を迅速に排出することが可能になるため、特に 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンまたは 1234ze、および 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンまたは 245fa のような過度にフッ素化された生成物の連続形成を回避することが可能になる。最終生成物の純度は、反応段階から形成される不純物の量の減少によって改善される。

【0029】

反応温度は、好ましくは 80 から 120℃ の間、有利には 90 から 110℃ の間である。

【0030】

フッ素化反応は、好ましくは、5 から 20 バールの間、好ましくは 5 から 15 バールの間、より好ましくは 7 から 15 バールの間、有利には 7 から 12 バールの間の圧力で行われる。フッ素化反応は、好ましくは、非攪拌反応器中で実施される。

【0031】

本発明による方法は、連続、非連続またはバッチ式で実施することができる。連続的に操作することが好ましい。

【0032】

本発明に係る方法は、温和な条件を使用しながら、非常に有利な収率および非常に有利な選択率を得るという利点を提供する。さらに、これらの結果は、単一の反応器を使用し

10

20

30

40

50

て得ることができる。

【0033】

好ましくは、参照が間隔に対して行われる場合、表現「．．．から．．．の間の」および「．．．から．．．の間」はこの間隔の限界値を除外する。

【0034】

特に明記しない限り、下記の全てのパーセンテージは重量パーセンテージである。

【0035】

本発明は、触媒の不存在下で液相中のフッ化水素により E-1233zd を得るための 1230za のフッ素化を提供する。

【0036】

図1を参照すると、本発明によるプラントは、E-1233zd を得るための 1230za のフッ素化反応を実施するための触媒反応器3を含む。

【0037】

反応器3は、1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンを搬送するパイプ2およびフッ化水素を搬送するパイプ1によって供給される。加熱手段は、好ましくは、反応器3にそれらが到着する前に反応物質を予熱するために設けられる。

【0038】

上記の搬送パイプは、別々に反応器3に供給することができるか、または反応器3に反応物質の混合物を供給するために反応器の上流で一緒に接続することができる。

【0039】

反応器3は好ましくは金属反応器である。反応器の金属は鋼またはステンレス鋼であってもよい。しかし、超オーステナイト系ステンレス鋼または不動態化可能なニッケルに基づく合金のような他の材料が使用されてもよい。反応のための触媒が存在しないことは、フッ素化触媒をこの種の反応器で使用する場合に当業者に公知の腐食現象を回避することができ有利である。

【0040】

プラントの設備の他の製品の全て、特に分離塔または蒸留塔の全てが金属でできていてもよい。

【0041】

反応器3は、反応混合物を50から150℃の間、好ましくは80から120℃の間、有利には90から110℃の間の所望の温度にすることを可能にする加熱ジャケットを含むことができる。

【0042】

除去パイプは、フッ素化反応の間に形成され得る、ある量の望まれない高分子量生成物を抜き取ることを可能にする。この流れは、HFおよび反応器に戻される前に、特定の処理5によって分離される、回収する価値のある有機化合物も含む。この処理は、沈降または共沸蒸留、好ましくはこれら2つの組み合わせによる分離のような当業者に公知の技術を含む。流れ16は、方法から除去されなければならない、回収する価値のない重質化合物に相当する。

【0043】

反応から生じる生成物を除去するためのパイプは反応器3の出口に接続される。このパイプは、所望の生成物(E-1233zd)、塩化水素、フッ化水素および反応の副産物および副生成物を含む流れを輸送する。

【0044】

反応から生じる生成物を除去するためのパイプは、好ましくは頂部還流システムを備えた蒸留塔である予備分離装置4に供給する。この予備分離装置は、反応から生じる生成物の残りからのHFの最初の分離を確実に行う。

【0045】

第1の中間体パイプは予備分離装置4の頂部で接続され、反応から生じる残りの生成物を回収することが意図され、反応の副産物である塩化水素の分離が意図される分離装置6

10

20

30

40

50

に供給する。中間体分離装置 4 から生じる組成物は、典型的には、43%の E-1233zd、15から18%の HF、35から40%の HCl を含み、残部が Z-1233zd、(Z+E)-1234ze、243fc、245fa ならびに 1232 および／または 1231 の異性体からなる。

【0046】

最初の分離装置が所望の温度で作動するように、冷却手段が第1の中間体パイプ上に設けられてもよい。

【0047】

分離装置 6 は、好ましくは、底部のリボイラーおよび頂部の還流システムを備えた蒸留塔である。それは、例えば、反応器 3 の圧力よりもわずかに低い圧力で操作されてもよい。塩化水素を除去するためのパイプは、第1の分離装置の頂部で接続され、該パイプを介して、主に塩化水素を含む流れ 7 が除去される。微量の E-1233zd、または、245fa もしくは E-1234ze のような微量の軽質副産物がこの流れ中に存在してもよい。

【0048】

生成された HCl は、好ましくは、水中での断熱または等温吸収後に HCl 溶液の形で回収される。HCl は、所望の分析等級を有するためにアルミナ塔にそのガスを通すことによって精製することができる。

【0049】

分離システム 8 は分離装置 6 の底部に接続され、該分離システムは HF および他の有機生成物の分離を可能にする。分離装置 6 から生じる組成物は、典型的には、25から30%の間の HF、70%の E-1233zd および 1から5%の間の反応からの副生成物化合物を含む。この分離システムは、有利には-50から50℃の間、好ましくは-20から10℃の間の温度で使用されるデカンタからなる第1の相分離装置からなることができる。従って、HF に富む相は、好ましくは共沸蒸留塔である分離装置に搬送されることができ、塔底部の画分は、パイプ 9 に沿って反応器 3 に再循環される前に HF に富む (99.7%の HF、0.3%の E-1233zd)。頂部で収集される共沸画分 10 (69%の E-1233zd、27%の HF、残部は HCl および微量の他の有機物質から構成される) は、分離装置 8 に再循環される。

【0050】

有機化合物に富む相はパイプ 11 を介して回収され、図1に従って、HF の分離を完了することを可能にする少なくとも1つの追加の共沸蒸留塔および98%以上の純度を有する E-1233zd (図1の流れ 14) を得ることを可能にする最終精製装置を含む精製装置 12 の下流のラインにより、処理することができる。好ましくは、精製段階の前に、分離装置 8 から生じる相は、約90から95%の E-1233zd、3から5%の HF、1から5%の Z-1233zd ならびに 0.1から2%の副産物および中間生成物の組成を有する。

【0051】

一実施形態によれば、工程は2つの特定の共沸蒸留、即ち、デカンタ後に分離装置 8 に導入される共沸塔および精製装置 12 内の共沸塔を含む。

【0052】

精製装置 12 は、好ましくは、パイプ 13 を介して工程から排出される軽質生成物 (245fa、E-1234ze または残りの微量の HCl) を除去するための第一の蒸留塔を含む。

【0053】

この第一の蒸留から生じるガス流は、その後、HF の分離を完了するために、共沸塔で処理される。共沸組成物はこのようにパイプ 17 内で回収されて、分離装置 8 に再循環される。この流れの組成は、パイプ 10 からの流れの組成と同様であり、即ち、HF および E-1233zd の共沸混合物である。

【0054】

得られたガス流は、主にシス-1,2,3,3-ジクロロブタン異性体および中間体化合物（例えば、1,2,3,1-、1,2,3,2-、2,4,1-、2,4,2-および2,4,3-異性体等）（これらの化合物はパイプ15を介して反応器に再循環される）を含む画分、ならびにパイプ18を介して除去される回収価値のない化合物（重質生成物、1,2,2,3-ジクロロブタン等）を含む別の画分を除去するために、最終的に少なくとも1つの精製塔、好ましくは2つの塔で処理される。

【0055】

最終生成物E-1,2,3,3-ジクロロブタンは、その後、98重量%以上、有利には99重量%以上、非常に有利には99.9重量%以上の純度で、パイプ14を介して回収される。

【0056】

図2で参照される好ましい実施形態によれば、有機化合物に富む相は、パイプ11を介して回収され（約90から95%のE-1,2,3,3-ジクロロブタン、3から5%のHF、1から5%のZ-1,2,3,3-ジクロロブタンならびに0.1から2%の副産物および中間生成物）、吸収による洗浄システム、続いてHFの分離を完了し、98%以上の純度のE-1,2,3,3-ジクロロブタン（図2の流れ14）が得られる最後の除去段階13によって処理される。

【0057】

洗浄システム12は、好ましくは、残留HFを吸収できる最初の水洗浄からなる。この洗浄操作の温度は、有機混合物の露点を超えるように維持される。洗浄システムは、その後、流れの中和を完了できる苛性溶液（KOH、NaOH等）が供給される第2の洗浄塔により補われる。有機の流れは、その後（例えば、モレキュラーシーブを使用して）乾燥させた後、最終的な精製ラインに導かれる前に凝縮される。

【0058】

この洗浄操作後、流れの組成はもはやHFを含まず、有機化合物の分布は、典型的には以下のとおりである：93から94%のE-1,2,3,3-ジクロロブタン、3.5から4%のZ-1,2,3,3-ジクロロブタン異性体、1%の1,2,3,2-ジクロロブタン、1%未満の1,2,3,4-ジクロロブタンおよび1%未満の2,4,5-fa。

【0059】

精製装置13は、好ましくは、パイプ17を介して工程から排出される軽質生成物（2,4,5-fa、E-1,2,3,4-ジクロロブタン）を除去する第1の蒸留塔を含む。

【0060】

得られたガス流は、主にシス-1,2,3,3-ジクロロブタン異性体および中間体化合物（例えば、1,2,3,1-、1,2,3,2-、2,4,1-、2,4,2-および2,4,3-異性体等）（これらの化合物はパイプ15を介して反応器に再循環される）を含む画分、ならびにパイプ18を介して除去される回収価値のない化合物（重質生成物、1,2,2,3-ジクロロブタン等）を含む別の画分を除去するために、最終的に少なくとも1つの精製塔、好ましくは2つの塔で処理される。

【0061】

最終生成物E-1,2,3,3-ジクロロブタンは、その後、98重量%以上、有利には99重量%以上、非常に有利には99.9重量%以上の純度で、パイプ14を介して回収される。

【実施例】

【0062】

以下の実施例は本発明を限定することなく説明する。

【0063】

最初の段階は、出発物質を調製することにある。1,1,3,3-テトラクロロプロパンは、無水塩化第二鉄の存在下、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンの脱塩化水素により得られる。

【0064】

[実施例1：2,4,0-faの脱塩化水素による1,2,3,0-zaの調製]

純度99.6%の1,4,4,1,6-gの1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンを、ジャケットおよび還流冷却器を備えたガラス製反応器に導入する。雰囲気の不活性にするために反応器のヘッドスペースに4L/時の窒素流をフラッシングする。その後、800回転/分で攪拌を開始する前に、14.4gの無水塩化第二鉄を導入する。還流冷却器に2

10

20

30

40

50

0℃に維持した流体を供給する。冷却器からの出口ガスを、脱塩化水素反応の間に放出されたHClを捕捉できる水バブラーに接続する。次いで、ガスの放出が止むまで、混合物を数時間（約4時間）75から80℃の間に加熱する。1195.6gの得られた溶液を丸底フラスコから排出する。得られた混合物を、懸濁した塩化第二鉄を除去するために濾過し、次いでガスクロマトグラフィーで分析する。

【0065】

【表1】

化合物 (モル%)	反応前	反応後
1230za	0.055	92.613
250	0.035	0.025
240fa	99.58	6.062
C ₂ Cl ₆	0.051	0.052
240db	0.157	0.159

表1-240faの脱塩化水素:混合物の組成

【0066】

[実施例2:1230zaの蒸留]

続いて、低純度の1230zaを、10個のプレートを有するカラム、還流冷却器、真空ポンプ、丸底フラスコおよび丸底レシーバーを含む従来の実験室用蒸留に供する。25ミリバールの真空下で蒸留を実施し、その後、生成物1230zaは53℃の沸点を有する。以下の組成、即ち、99.33%の1230za、0.02%の250fa、0.15%の240fa、0.009%のC₂Cl₆および0.001%の240dbを有する良好な純度の出発物質を得る。

【0067】

[実施例3:反応器の入口での9のモル比での1230zaの連続液相フッ素化]

使用した装置の製品は、316Lステンレス鋼で作られた、1リットルの容量を有する被覆オートクレーブからなる。装置は、温度および圧力を測定するための手段を備えている。オートクレーブの上部の開口部は、反応物質の導入および生成物の除去を可能にする。冷却器は頂部に設けられ、圧力を調節するためのバルブも設けられている。冷却器は独立した恒温槽を用いて温度制御する。その機能は、未反応のHFおよび中間体の一部を反応器に戻すことである。

【0068】

反応生成物を反応中に連続的に抽出する。出口ガス流は水素酸HFおよびHClを収集する洗浄装置を通過し、その後液体窒素内で冷却する。出口ガスの生成物のモル分布をGC（ガスクロマトグラフィー）により定期的に分析する。

【0069】

試験の終わりに、反応媒体を減圧し、残留HFを排出するためにゆっくりと加熱する。この脱気中に、ガス流からHFおよびHClを除去するために洗浄装置を通過した後に、場合により同伴する有機化合物を回収する。最終段階では、オートクレーブを開放し、空にする。

【0070】

実施例2で調製した出発物質を、フッ素化反応のために使用する。

【0071】

300gの量のHFをオートクレーブ中に導入する。反応器の温度を、液相中で92から93℃に調整する。圧力を、10バールの絶対圧に調整する。その後反応物質を以下の流量で導入する、即ち、20g/時の1230zaおよび20g/時のHF。従って、有機化合物に対するHFのモル比は9である。入口と出口との間の適格な重量平衡の確立を定期的に確認する。出口流の組成をGPC分析によって追跡し、表2に示す。

【0072】

【表2】

時間	出口でのモル組成			
	F1233zd-E	F1233zd-Z	F1234ze(E+Z)	F245fa
5.5 時間	90.6%	3.9%	1.4%	2.2%
23 時間	92.1%	3.7%	1.5%	1.4%
29.2 時間	91.6%	3.7%	1.6%	1.4%
46.7 時間	92.4%	3.7%	1.5%	1.1%
53.7 時間	92.1%	3.6%	1.6%	1.2%

10

表2－出口ガスのモル組成 (入口流量20 g/時の 1230za)

【0073】

過フッ素化された不純物 1 2 3 4 z e (E + Z) および 2 4 5 f a の量は試験を通じて 1 % を超えたままである。

【0074】

組成物の残部は、中間生成物 (1 2 3 1、1 2 3 2、2 4 2、2 4 3) および／または未確認の生成物からなる。

【0075】

F 1 2 3 3 z d - E に関する反応系の生産性は、0. 3 1 モル／時／L である。

20

【0076】

[実施例 4－反応器の入口での 9 から 1 0 の間のモル比での 1 2 3 0 z a の連続液相フッ素化]

実施例 3 の手順を繰り返すが、有機物および H F の供給流量を 2 倍にする、即ち、4 0 g／時の 1 2 3 0 z a および 4 0 から 4 4 g／時の H F にする。有機化合物に対する H F のモル比は 9 から 1 0 の間である。

【0077】

出口流の組成を G P C 分析によって追跡し、表 3 に示す。

【0078】

30

【表3】

時間	出口でのモル組成			
	F1233zd-E	F1233zd-Z	F1234ze(E+Z)	F245fa
5.5 時間	92.5%	3.8%	1.0%	1.0%
23.1 時間	93.7%	3.7%	0.6%	0.7%
29.1 時間	93.5%	3.8%	0.5%	0.6%
46.6 時間	91.4%	4.5%	0.2%	0.1%

表3－出口ガスのモル組成 (入口流量40 g/時の 1230za)

40

【0079】

過フッ素化された不純物 1 2 3 4 z e (E + Z) および 2 4 5 f a の量は急激に 1 % 未満である。

【0080】

F 1 2 3 3 z d - E に関する反応系の生産性は、0. 6 8 モル／時／L である。

【0081】

実施例 3 および 4 に記載された試験に続いて、反応器を空にした。水素酸を水中に捕捉し、軽質有機物を低温条件で捕捉し、反応器の底部の残りの有機物を回収した。反応器内の液面は試験中に減少しており、反応器の組成は次の通りである、即ち、1 1. 3 g の H

50

F、5.6 gのHCl、9 gの軽質有機物および反応器に蓄積した127 gの有機化合物。これら2つの画分のクロマトグラフ分析を行い、重量百分率で液体混合物の全体的な組成、即ち、7.4%のHF、3.7%のHCl、3.5%のE-1233zd、0.25%のZ-1233zd、18.2%の1230za、2.4%の1231、14.8%の1232および49.2%の未確認化合物を再構成することが可能になった。

【0082】

試験全体の転換率を、合計で導入した3059 g、即ち、99.1%に対し、液相中で接触する27.9 gの1230zaに基づいて算出する。連続試験（実施例3および実施例4）の全体に対するE-1233zdへの選択率は89.2%であり、Z-1233zdへの選択率は3.8%であり、1232への選択率は2%であり、1234ze-Eへの選択率は0.7%であり、245faへの選択率は0.7%であり、そして未知の生成物への選択率は2.9%である。

10

【0083】

[実施例5—モル比11での1230zaの連続液相フッ素化]

実施例3の手順を再現する。302 gの量のHFをオートクレーブ中に導入する。反応器の温度を液相中で90℃に調整する。圧力を、10バールの絶対圧に調整する。有機化合物に対するHFのモル比を11に調整し、366時間にわたる連続工程の安定性を確立するために、より長い期間の試験を実施した。50 g/時の1230zaおよび62 g/時のHFを連続的に導入する。入口と出口との間の適格な重量平衡の確立を定期的に確認する。

20

【0084】

出口流の組成をGPC分析によって追跡し、表4に示す。

【0085】

【表 4】

時間	出口でのモル組成			
	F1233zd-E	F1233zd-Z	F1234ze(E+Z)	F245fa
3.5 時間	90.1%	3.5%	1.6%	3.8%
8.6 時間	93.3%	3.5%	0.9%	0.9%
14 時間	93.3%	3.6%	1.1%	0.6%
19 時間	93.3%	3.6%	0.6%	0.6%
24 時間	93.5%	3.5%	0.7%	0.6%
30 時間	93.5%	3.6%	0.7%	0.6%
36 時間	93.5%	3.6%	0.7%	0.6%
105 時間	93.5%	3.6%	0.6%	0.5%
111 時間	93.4%	3.6%	0.6%	0.5%
128 時間	93.5%	3.6%	0.5%	0.5%
135 時間	93.4%	3.6%	0.5%	0.5%
151 時間	93.7%	3.6%	0.4%	0.4%
158 時間	93.6%	3.5%	0.3%	0.3%
175 時間	93.1%	3.6%	0.3%	0.2%
250 時間	92.7%	3.7%	0.3%	0.2%
271 時間	92.7%	3.7%	0.3%	0.2%
278 時間	93.1%	3.8%	0.3%	0.2%
366 時間	91.9%	3.9%	0.2%	0.04%

表4ー 出口ガスのモル組成 (モル比11、より長い期間の試験)

【0086】

組成の残部は、中間生成物（1231、1232、242、243）および／または未確認の生成物からなる。

【0087】

実施例5に記載された試験に続いて、反応器を空にした。水素酸を水中に捕捉し、軽質有機物を低温条件で捕捉し、反応器の底部の残りの有機物を回収した。1230zaの痕跡は検出できなかった。従って、転換率は100%である。E-1233zdへの選択率は90から92%である。E-1233zdの生産性は0.9モル/時/Lである。

【0088】

229gの有機物質を反応器の底部で回収した。試験中に17.6kgの1230zaが供給されたことに鑑みると、重質生成物の生産はわずか1.3%と算出される。

【0089】

過フッ素化不純物1234ze（E+Z）および245faの量は1%未満である。

【0090】

[実施例6ー粗製E-1233zdの蒸留]

実施例 5 の連続試験の特定の期間に集められた 902 g の粗製生成物のバッチを蒸留前に分析した。オールダーショウ型蒸留塔は、20 個のプレートを有する。蒸留は大気圧で行う。生成物を低温（5℃）でボイラーに充填し、様々な画分を抽出するようにボイラーを徐々に再加熱する。粗製生成物および得られた異なる画分の分析を表 5 に示す。

【0091】

【表 5】

	粗製生成物	画分 1	画分 2	画分 3	画分 4
E-1234ze	0.279	1.249	0.001	Nd	Nd
245fa	0.487	1.362	0.142	0.004	Nd
Z-1234ze	0.071	0.231	0.007	Nd	Nd
E-1233zd	93.85	97.047	99.831	99.967	99.898
Z-1233zd	3.458	0.053	0.019	0.025	0.102
E-1232zd	1.424	0.003	Nd	0.004	Nd
243fc	0.062	Nd	Nd	Nd	Nd
1232za	0.119	Nd	Nd	Nd	Nd
X	0.250	0.055	Nd	Nd	Nd

表5－蒸留による粗製 E-1233zd の精製

【0092】

画分 3 の純度は、実験装置の簡素な製品を用いて 99.9 % を超える純度に達する。最終生成物中の 245fa は 40 ppm を超えない。

【図 1】

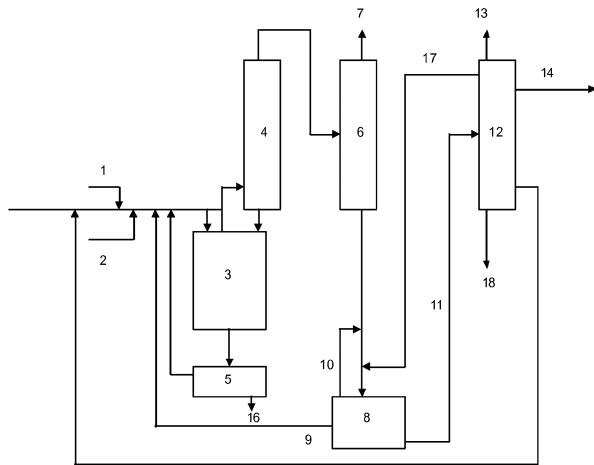


Fig. 1

【図 2】

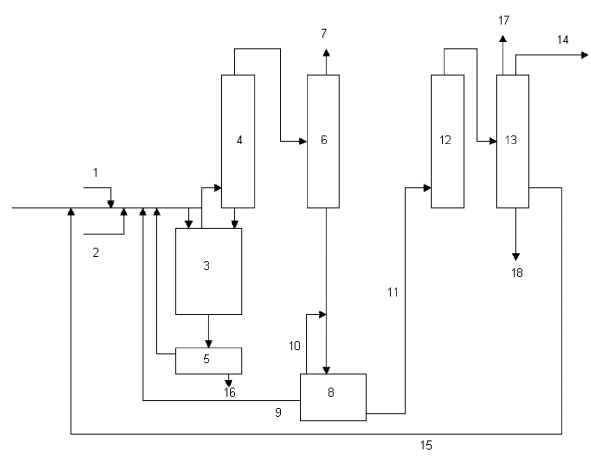


Fig. 2

フロントページの続き

前置審査

- (72)発明者 ボネ, フィリップ
フランス国、69007・リヨン、リュ・ドクトゥール・クレスタン・12
- (72)発明者 ウィスマー, ジョン
アメリカ合衆国、ペンシルベニア・18977、ワシントン・クロッシング、マウント・エア・ロード・69

審査官 佐久 敬

- (56)参考文献 特表2001-526624 (JP, A)
米国特許第05877359 (US, A)
特表2013-538809 (JP, A)
特表2012-521430 (JP, A)
特表2012-509324 (JP, A)
特表2013-520421 (JP, A)
特開2012-158552 (JP, A)
特開2013-103890 (JP, A)
特開平11-279088 (JP, A)
国際公開第2013/130342 (WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0261354 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C