

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-504824

(P2005-504824A)

(43) 公表日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 17/10	C O 7 C 17/10	4 H O O 6
C07C 17/08	C O 7 C 17/08	4 H O 3 9
C07C 17/20	C O 7 C 17/20	
C07C 17/23	C O 7 C 17/23	
C07C 17/383	C O 7 C 17/383	
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 163 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-532428 (P2003-532428)	(71) 出願人	501480990
(86) (22) 出願日	平成14年9月27日 (2002. 9. 27)		ピーシービーユー サービスイズ, イン
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月22日 (2004. 3. 22)		コーポレイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/030729		アメリカ合衆国 1 9 8 0 1 デラウェア
(87) 国際公開番号	W02003/029173		ウイルミントン スイート 1 2 6 9
(87) 国際公開日	平成15年4月10日 (2003. 4. 10)		デラウェア アベニュー 3 0 0
(31) 優先権主張番号	09/966, 158	(74) 代理人	100085785
(32) 優先日	平成13年9月28日 (2001. 9. 28)		弁理士 石原 昌典
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100124257
			弁理士 生井 和平
		(72) 発明者	イクボ, ユウイチ
			アメリカ合衆国, インディアナ州 4 7
			9 0 6, ウェスト ラファイエット,
			バーロウ ストリート 2 8 2 5
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 クロロフルオロカーボン及びハイドロフルオロカーボンの生成及び精製のための物質及び方法

(57) 【要約】

本質的に異性体の純粋な過ハロゲン化及び部分的ハロゲン化化合物の製造方法及び物質が提供される。本発明の一実施例は、本質的に異性体の純粋な C F C - 2 1 6 a a の製造方法を提供する。他の実施例には、C F C - 2 1 7 b a 及び H F C - 2 2 7 e a の製造方法が含まれる。本発明の詳細な実施例は、H F からの又は他のクロロフルオロカーボンからのクロロフルオロカーボンの分離や、ハロゲン化化合物の異性体の分離のための分離方法を提供する。本発明のさらに他の実施例は、触媒の寿命が延ばされることを示す触媒的合成方法を提供する。他の実施例では、本発明は異性体の混合物の精製のための触媒的方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒の存在下において、少なくとも 3 個の炭素原子を有する非過ハロゲン化炭化水素を少なくとも HF と反応させることにより CFC - 216 a a を調製する方法であって、該方法は、

(a) 過ハロゲン化中間体を作るために、少なくとも 3 個の炭素原子を有する非過ハロゲン化炭化水素を第 1 温度で反応させるステップと、

(b) CFC - 216 a a を作るために、過ハロゲン化中間体を第 2 温度で反応させるステップと、

を含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、さらに、

(c) CFC - 217 b a を作るために、触媒の存在下において CFC - 216 a a を HF と第 3 温度で接触させるステップを含むことを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の方法であって、さらに、

(d) HFC - 227 e a を生成するために、触媒の存在下において CFC - 217 b a を H_2 と第 4 温度で接触させるステップを含むことを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、第 1 温度は少なくとも約 150 であり、第 2 温度は少なくとも約 300 であり、第 3 温度は少なくとも約 200 であり、第 4 温度は少なくとも約 30 であることを特徴とする方法。

20

【請求項 5】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、第 1 温度は約 150 から約 450 であり、第 2 温度は約 300 から約 550 であり、第 3 温度は約 200 から約 550 であり、第 4 温度は約 30 から約 275 であることを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、第 1 温度は約 220 であり、第 2 温度は約 470 であり、第 3 温度は約 470 であり、第 4 温度は約 185 であることを特徴とする方法。

30

【請求項 7】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (a) で用いられる HF : Cl_2 のモル比は、約 0.75 : 1 から約 8 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (a) で用いられる HF : Cl_2 のモル比は、約 4 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (a) で用いられる C - 3 反応物に対する Cl_2 のモル比は、約 8 : 1 から約 10 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (a) で用いられる C - 3 反応物に対する Cl_2 のモル比は、約 8.2 : 1 であることを特徴とする方法。

40

【請求項 11】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (a) で用いられる C - 3 反応物に対する HF のモル比は、約 6 : 1 から約 64 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 12】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (a) で用いられる C - 3 反応物に対する HF のモル比は、約 35 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 13】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (b) で用いられる過ハロゲン化

50

合物に対する H F のモル比は、約 6 : 1 から約 64 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 14】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (b) で用いられる過ハロゲン化合物に対する H F のモル比は、約 30 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 15】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (c) で用いられる C F C - 216 a a に対する H F のモル比は、約 1 : 1 から約 30 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 16】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (c) で用いられる C F C - 216 a a に対する H F のモル比は、約 10 : 1 であることを特徴とする方法。

10

【請求項 17】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (d) で用いられる C F C - 217 b a に対する H₂ のモル比は、約 0.2 : 1 から約 10 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 18】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (d) で用いられる C F C - 217 b a に対する H₂ のモル比は、約 1.2 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 19】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法であって、さらに、ステップ (d) において水の添加工程を含むことを特徴とする方法。

20

【請求項 20】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、水は C F C - 217 b a の約 0.04 から約 12 重量パーセントの量で存在することを特徴とする方法。

【請求項 21】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、水は C F C - 217 b a の約 0.8 重量パーセントであることを特徴とする方法。

【請求項 22】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法であって、さらに、ステップ (b) において C l₂ の添加工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 23】

請求項 1 又は 2 に記載の方法において、触媒はクロム及び触媒担体からなることを特徴とする方法。

30

【請求項 24】

請求項 3 に記載の方法において、ステップ (d) の触媒は P d 及び触媒担体からなることを特徴とする方法。

【請求項 25】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法であって、さらに、ステップ (a) ~ (d) の少なくとも 1 つにおいて希釈剤を添加する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 26】

請求項 1, 2 又は 3 に記載の方法において、ステップ (a) ~ (c) の少なくとも 1 つにおいて、低フッ化生成物はステップ (a) ~ (c) の少なくとも 1 つに再生利用されることを特徴とする方法。

40

【請求項 27】

脱ハロゲン化水素反応の触媒の寿命を延ばすための方法であって、該方法は、反応物への水の添加工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 28】

請求項 27 に記載の方法において、C F C - 217 b a が反応物であることを特徴とする方法。

【請求項 29】

請求項 27 又は 28 に記載の方法において、ハロゲン化有機化合物に対する H₂ の比は、

50

約 0.2 : 1 から約 10 : 1であることを特徴とする方法。

【請求項 30】

請求項 27 又は 28 に記載の方法において、ハロゲン化有機化合物に対する H_2 の比は、約 1.2 : 1であることを特徴とする方法。

【請求項 31】

請求項 27 又は 28 に記載の方法において、 H_2O はハロゲン化有機化合物の約 0.04 から約 12 重量パーセントであることを特徴とする方法。

【請求項 32】

請求項 27 又は 28 に記載の方法において、 H_2O はハロゲン化有機化合物の約 0.8 重量パーセントであることを特徴とする方法。

10

【請求項 33】

請求項 27 又は 28 に記載の方法において、金属を含有する触媒が用いられることを特徴とする方法。

【請求項 34】

請求項 27 又は 28 に記載の方法において、Pd 及び触媒担体を含む触媒が用いられることを特徴とする方法。

【請求項 35】

HFC-227ea, HFC-227ca 及びクロロフルオロカーボンを含有する混合物から HFC-227ea を精製するための方法であって、該方法は、本質的に純粋な HFC-227ea を得るために混合物を蒸留する工程を含むことを特徴とする方法。

20

【請求項 36】

請求項 35 に記載の方法において、クロロフルオロカーボンは、 C_3ClF_7 からなることを特徴とする方法。

【請求項 37】

請求項 35 又は 36 に記載の方法において、HFC-227ea に対するクロロフルオロカーボンの比は、約 0.1 から約 10であることを特徴とする方法。

【請求項 38】

請求項 35 又は 36 に記載の方法において、HFC-227ea に対するクロロフルオロカーボンの比は、約 1 : 2であることを特徴とする方法。

【請求項 39】

30

C-3 塩化フッ化ハロゲン化反応生成物及び HF を含有する混合物から C-3 塩化フッ化ハロゲン化反応生成物を精製するための方法であって、該方法は、本質的に純粋な HF 相及び本質的に純粋な C-3 塩化フッ化ハロゲン化反応生成物を有する混合物を生成するために、混合物の温度を調節する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 40】

請求項 39 に記載の方法において、HF 又は C-3 塩化フッ化ハロゲン化反応生成物は、本質的に純粋な HF 又は C-3 塩化フッ化ハロゲン化反応生成物を生成するために除去されることを特徴とする方法。

【請求項 41】

請求項 39 又は 40 に記載の方法において、C-3 塩化フッ化化合物は、少なくとも 6 個のフッ素原子を有することを特徴とする方法。

40

【請求項 42】

請求項 39 又は 40 に記載の方法において、温度は約 -30 から約 -10 であることを特徴とする方法。

【請求項 43】

請求項 39 又は 40 に記載の方法において、温度は約 -20 であることを特徴とする方法。

【請求項 44】

少なくとも 6 個のフッ素原子を有する C-3 塩化フッ化化合物及び 6 個以下のフッ素原子を有する塩化フッ化化合物を含有する混合物から、少なくとも 6 個のフッ素原子を有する

50

C - 3 塩化フッ化化合物を精製するための方法であって、該方法は、水と混合物を接触させ、C - 3 塩化フッ化化合物を含有する上部気相および低部液相を生成するために混合物の温度を調節する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 4 5】

請求項 4 4 に記載の方法において、低部液相は、頂部の主な水性相及び 6 個以下のフッ素を有する塩化フッ化化合物からなる底部相からなることを特徴とする方法。

【請求項 4 6】

請求項 4 4 又は 4 5 に記載の方法において、少なくとも 6 個のフッ素原子を有する C - 3 塩化フッ化化合物は、C F C - 2 1 6 a a からなることを特徴とする方法。

【請求項 4 7】

請求項 4 4 又は 4 5 に記載の方法において、温度は約 2 5 から約 7 5 であることを特徴とする方法。

【請求項 4 8】

請求項 4 4 又は 4 5 に記載の方法において、温度は約 5 0 であることを特徴とする方法。

【請求項 4 9】

請求項 4 4 又は 4 5 に記載の方法において、水は塩基性化合物を含むことを特徴とする方法。

【請求項 5 0】

請求項 4 4 又は 4 5 に記載の方法において、水は K O H を含むことを特徴とする方法。 20

【請求項 5 1】

C - 3 塩化フッ化化合物、H C l 及び H F を含むハロゲン化反応生成物から C - 3 塩化フッ化ハロゲン化反応生成物を精製するための方法であって、該方法は、H C l からなる気相と H F を含む上部液相と本質的に H F の無い C - 3 塩化フッ化化合物を含む低部液相とを生成するための温度に、ハロゲン化反応生成物の温度を調節する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 5 2】

請求項 5 1 に記載の方法において、C - 3 塩化フッ化化合物は、C F C - 2 1 7 b a からなることを特徴とする方法。

【請求項 5 3】

請求項 5 1 又は 5 2 に記載の方法において、温度は約 2 0 から約 7 5 であることを特徴とする方法。 30

【請求項 5 4】

請求項 5 1 又は 5 2 に記載の方法において、温度は約 2 5 であることを特徴とする方法。

【請求項 5 5】

少なくとも 2 つの C - 3 塩化フッ化異性体を含有する混合物の異性体純度を高めるための方法であって、該方法は、混合物内の少なくとも 1 つの異性体の濃度を高めるために、触媒の存在下における混合物を加熱する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 5 6】

請求項 5 5 に記載の方法において、C - 3 塩化フッ化化合物の異性体は、C F C - 2 1 6 a a と C F C - 2 1 6 b a とを含むことを特徴とする方法。 40

【請求項 5 7】

請求項 5 5 に記載の方法において、C - 3 塩化フッ化化合物の異性体は、C F C - 2 1 7 b a と C F C - 2 1 7 c a とを含むことを特徴とする方法。

【請求項 5 8】

請求項 5 5 , 5 6 又は 5 7 に記載の方法において、触媒はクロム含有触媒からなることを特徴とする方法。

【請求項 5 9】

請求項 5 5 , 5 6 又は 5 7 に記載の方法において、温度は約 2 5 0 から約 3 5 0 であ 50

ることを特徴とする方法。

【請求項 6 0】

請求項 5 5 , 5 6 又は 5 7 に記載の方法において、温度は約 2 8 0 であることを特徴とする方法。

【請求項 6 1】

異性体混合物の選択的なハロゲン化異性体のための方法であって、該方法は、少なくとも 1 つの異性体がハロゲン化するのに十分な温度で、触媒の存在下において混合物を Cl_2 と接触させる工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 6 2】

請求項 6 1 に記載の方法において、異性体混合物は、 $\text{HFC} - 227\text{ea}$ と $\text{HFC} - 227\text{ca}$ とを含むことを特徴とする方法。 10

【請求項 6 3】

請求項 6 1 又は 6 2 に記載の方法において、触媒は、活性炭素からなることを特徴とする方法。

【請求項 6 4】

請求項 6 1 又は 6 2 に記載の方法において、温度は約 2 0 0 から約 3 5 0 であることを特徴とする方法。

【請求項 6 5】

請求項 6 1 又は 6 2 に記載の方法において、温度は約 3 0 0 であることを特徴とする方法。 20

【請求項 6 6】

請求項 6 1 又は 6 2 に記載の方法において、異性体混合物に対する Cl_2 のモル比は、約 0 . 1 6 : 1 から約 3 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 6 7】

請求項 6 1 又は 6 2 に記載の方法において、異性体混合物に対する Cl_2 のモル比は、約 2 . 5 : 1 であることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合成生成方法並びに合成及び物理的分離方法に関する。特に、本発明は、脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素から、クロロフルオロカーボン及びヒドロフルオロカーボンの選択的な異性体を効率的に生成するための方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

地球温暖化への関心が始まって以来、クロロフルオロカーボンの製造業者は、完全なハロゲン化クロロフルオロカーボンと実質的に同一の機能を有する環境への悪影響のない化合物を生産しなければならなくなった。それらの環境への影響はこれらの新しい化合物の導入によってのみ、完全に理解されてきた。確かな事実では、これらの新しい化合物の幾つかは、市場から姿を消している。このような問題は、放出剤、消火、噴霧体及び冷媒の生産を、クロロフルオロカーボン及びフルオロカーボンの生成方法が環境的且つ経済的な要求の両方に素早く順応することを進めているような、活発で常に変化している市場にする。 40

【0003】

この分野で有用な化合物には、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン ($\text{CF}_3 - \text{CFH} - \text{CF}_3$, $\text{HFC} - 227\text{ea}$)、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン ($\text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CHF}_2$, $\text{HFC} - 227\text{ca}$) 及びヘキサフルオロプロパン (ヘキサフルオロプロピレン, HFP , $\text{CF}_3 - \text{CF} = \text{CF}_2$, $\text{FC} - 1216$) 等の、飽和と不飽和両方のフルオロカーボンが含まれる。これらの化合物を合成する良く知られた方法の一つは、金属含有固体触媒の存在下において、フッ化水素 (HF) 及び塩素 (Cl_2) によるプロパン、プロピレン又は部分的ハロゲン化 C - 3 炭化水素の塩 50

化フッ化処理で始まる。この塩化フッ化ステップの例は、ウェブスターの米国特許第 5, 057, 634 号及び 5, 043, 491 号で知ることができる。ウェブスターによる開示のように、塩化フッ化ステップは、(A) $C_3Cl_5F_3$; (B) $C_3Cl_4F_4$; (C) $C_3Cl_3F_5$; (D) 1, 2 - ジクロロヘキサフルオロプロパン ($CF_3 - CClF - CClF_2$, $CFCl - 216ba$); (E) 2, 2 - ジクロロヘキサフルオロプロパン ($CF_3 - CCl_2 - CF_3$, $CFCl - 216aa$); (F) 1 - クロロヘプタフルオロプロパン ($CF_3CF_2CClF_2$, $CFCl - 217ca$); (G) 2 - クロロヘプタフルオロプロパン ($CF_3CClF_2CF_3$, $CFCl - 217ba$); 及び (H) オクタフルオロプロパン ($CF_3 - CF_2 - CF_3$, $FC - 218$) を含む多数の飽和過ハロゲン化クロロフルオロカーボンを生成する。FC - 218 は、有用であり他の過ハロゲン化反応生成物から分離可能であるが、HFC - 227ea, HFC - 227ca 又は FC - 1216 の合成において効率的又は経済的な中間生成物ではない。' 491 号特許に示されるように、プロパンの HF 及び Cl_2 による塩化フッ化処理に起因する主反応生成物は、ヘキサフルオロプロパン (FC - 1216) にフッ化されそして脱ハロゲン化された $CFCl - 216aa$ である。

10

【0004】

主に環境及び毒物への関心のために、異性体の純粋なクロロフルオロカーボンやハイドロフルオロカーボンに対しての要求が増している。これらの上述のような開示は、生成効率や異性体の純度は考慮されていないので、これらの問題や関心に取り組むものではない。同様の化学反応の従来技術は、HFC - 227ea 単独の生成を考慮しておらず、混合物として又は FC - 1216 の副生物としてのみの生成を考慮しているものである。火災抑制物質に対する FC - 1216 の不適格性は、これを発展し得る又は効果的な手法とするものではない。

20

【0005】

塩化フッ化処理の生成物、特に HFC - 227ea 又は HFC - 227ca を生成するために再生することができない FC - 218 及び望ましくない異性体によって、1 つ又はそれ以上を除いた安価な C - 3 反応物の塩化フッ化方法を開発する必要がある。さらに、これらの反応に用いられる触媒の寿命を延ばすことに対して存在する必要性が、長い間探られている。

【0006】

さらにまた、これらのステップにより生成された反応生成物は、精製を要求する。マノーグの米国特許第 6, 018, 083 号やミラーの米国特許第 6, 211, 135 号は、クロロフルオロカーボン C_3ClF_7 ($CFCl - 217$) 及び $C_3Cl_2F_6$ ($CFCl - 216$) の HF からの部分的な分離 (共沸物) をそれぞれ開示する。これらの文献は、反応生成混合物を従来の蒸留方法で分離することの実際上の困難さを示している。共沸物の形成は、最終生成物として、又は中間反応物として用いることが可能な純粋な生成物を生成するために、後の高価な蒸留方法の使用を要求する。共沸物を作ること無しで、塩化フッ化反応生成物を分離する方法に対する要求がまだある。

30

【0007】

本発明は、塩化フッ化反応における副生物としての FC - 218 の実質的な排除をもたらす、原材料を所望の異性体に効率的に転換する触媒の存在下において、脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素の塩化フッ化処理のための方法を提供する。本発明はまた、反応生成物のストリームの効率的な精製のための方法を提供する。

40

【特許文献 1】

米国特許第 5, 057, 634 号

【特許文献 1】

米国特許第 5, 043, 491 号

【特許文献 1】

米国特許第 6, 018, 083 号

【特許文献 1】

50

米国特許第 6, 211, 135 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の一実施例は、FC-218 又は望ましくない異性体の実質的な又は判別可能な量の形成がまったく無しに、HF 及び Cl_2 で C-3 反応物の塩化フッ化処理によって CFC-216aa 中間生成物を調製する新規で高選択性を有する方法を含む、HFC-227ea を生産するための方法に関するものである。

【0009】

本発明によれば、第 1 ステップで、金属含有触媒存在下においてフッ化水素及び塩素で C-3 反応物が第 1 温度で塩化フッ化される。この第 1 ステップからの反応生成物は、次に第 2 温度においてフッ化水素でフッ化され、FC-218 の生成無しに CFC-216aa の思いのほか高い収量をもたらす。

【0010】

本発明の一態様は、少なくとも 3 個の炭素原子を有する脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素等の C-3 反応物の塩化フッ化処理による CFC-216aa 中間生成物を生産する方法を提供する。ここで、この方法は、CFC-216aa 反応生成物に対する新たな予想外の選択性を提供する。

【0011】

本発明の他の態様は、FC-218 や望ましくない異性体の生成無しに、優れた選択性及び収量で、CFC-217ba を調製しその次に HFC-227ea を調製するための CFC-216aa 中間生成物を生産するための方法を提供する。

【0012】

本発明の他の実施例には、金属含有触媒の存在下において、CFC-217ba を H_2 に接触することにより HFC-227ea を生成するための、CFC-217ba の脱ハロゲン化水素処理のステップが含まれる。本発明の他の実施例によれば、脱ハロゲン化水素処理のステップは、ちょうど説明したように、触媒の寿命を延ばすための水の添加と共に提供される。

【0013】

本発明はまた、異性体の混合物をクロロフルオロカーボンと化合して、その後蒸留処理により混合物を分離することにより、HFC-227ea と HFC-227ca の異性体を分離する方法を提供する。一実施例においては、クロロフルオロカーボンは CFC-217ba である。

【0014】

本発明の他の方法は、ハロゲン化反応生成物の HF 及びクロロフルオロカーボンへの精製方法を提供する。より具体的な実施例においては、ハロゲン化反応生成物は、CFC-216aa を含む。

【0015】

またさらに、反応生成物が水と化合され、気相並びに頂部及び底部液相を作るのに十分な温度まで冷やされるような、ハロゲン化反応生成物の分離方法が提供される。この実施例によれば、気相は少なくとも 6 個のフッ素原子を有する C-3 塩化フッ化化合物を主に含有し、頂部液相は主として水性の液相であり、底部液相は 6 個より少ないフッ素原子を有する C-3 塩化フッ化化合物を含有する。

【0016】

本発明はさらに、ハロゲン化反応生成物から C-3 塩化フッ化化合物を分離する方法を提供する。この発明の一実施例は、反応生成物を 3 つの相；即ち、主に HCl を含有する上部気相、並びに HF を含有する頂部液相及び本質的に無酸である C-3 塩化フッ化化合物を含有する底部液相である頂部及び底部液相；に分離するのに十分な温度となるようにハロゲン化反応生成物を調節することを含む。

【0017】

本発明のさらに他の方法は、混合物の異性体純度を総合的に高くするために提供される。一実施例によれば、C - 3 塩化フッ化化合物の異性体の混合物が、触媒の存在下において異性体純度を高くするのに十分な温度まで加熱される。より具体的な実施例においては、C - 3 塩化フッ化化合物の異性体は、C F C - 2 1 7 b a 及び C F C - 2 1 7 c a である。

【 0 0 1 8 】

本発明のさらに他の実施例では、異性体の混合物内で異性体を選択的にハロゲン化する方法が提供される。具体的な実施例では、異性体の混合物は、少なくとも1つの異性体をハロゲン化するのに十分な温度で、触媒の存在下において C 1₂ に晒される。好ましくは、異性体の混合物には H F C - 2 2 7 e a や H F C - 2 2 7 c a の異性体が含まれる。

10

【 0 0 1 9 】

本発明の上記の又はその他の実施例や態様、代替法、利点は、図面を参照して説明する以下の本発明の詳細な説明から、より明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 0 】

本発明の原理の理解を促進する目的で、説明は図面に示された実施例について行われ、特定の用語は同一の物を説明するために用いられる。それでも、それにより意図される発明の範囲が限定されないことが理解されるべきであろう。本発明には、それによって本発明に係る当業者に伝わるであろうように、図示された装置や説明される方法及びさらなる適応例においてあらゆる代替法やさらなる改良をも含まれる。

20

【 0 0 2 1 】

図 1 を参照すると、本発明は、少なくとも3個の炭素原子を有する脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素からのクロロフルオロプロパンとフルオロプロパンの生成方法を提供する。本発明の他の実施例は、特定の脱ハロゲン化水素の処理方法や異性体及び反応生成物の精製方法を提供する。本発明の選り抜きの実施例は、選択されたクロロフルオロカーボン及びフルオロカーボンを生成するために用いられる大まかな化学処理ステップから始まって順番に説明される。

【 0 0 2 2 】

一つには、本発明は、最終的なクロロフルオロカーボンやハイドロフルオロカーボン生成物における異性体の大部分が、初期反応において作られてしまう望ましくない異性体として生じているということの発見から生じたものである。この異性体及びその後続の対応物は、所望の異性体物質と同一の化学的変換を受ける後の反応工程に渡される。幸いにも、C F C - 2 1 6 b a 及びその後続の対応物は、後の各々のステップでのそれらの減少を考慮して、異なる反応プロファイルを有する。C F C - 2 1 7 c a 及び H F C - 2 2 7 c a と異なり、C F C - 2 1 6 b a は「デッドエンド」の異性体ではない。この物質の大部分は、本発明にしたがって行われる後のステップにおいて、所望の異性体 C F C - 2 1 7 b a に直接転換される。

30

【 0 0 2 3 】

どんな理論にも限定されず、少なくとも3個の炭素原子を有する脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素の初期段階の C - 2 炭素の早期のフッ化処理により、これらの初期の反応において望ましくない異性体の形成が起こる。しかしながら、C F C - 2 1 6 b a の生成は、このタイプの化学反応の単なる一例に過ぎない。

40

【 0 0 2 4 】

さて図 2 を参照すると、過度の発熱反応が与えられたときに、ステップ I において過剰な量の C F C - 2 1 6 b a が作られることが分かる。この発熱反応の間に放出される多くのエネルギー量は、過剰な C F C - 2 1 6 b a の異性体の形成がおそらく根本的な理由である。このような状態が広まることが許容されると、これらの初期の反応のストリームにおいて、C F C - 2 1 6 a a : C F C - 2 1 6 b a の比が 2 : 1 と同じくらい低く観測され得る。

【 0 0 2 5 】

50

本発明を行う間に、この現象を制御するための方法の一つが、制御不能な発熱反応を避けるために初期のハロゲン化処理を慎重に行うことであったことが発見された。本発明にしたがって用いられる反応装置は、冷熱伝達オイルを用いる可能性を有し、発熱反応の抑制を保証するための従来の化学工学制御方法を含む。本発明の他の態様は、HFは、反応のための主要な希釈剤として置換可能である。図3～4は、塩化フッ化触媒の存在下においてフッ化水素及び塩素を用いた、プロパン、プロピレン、部分的ハロゲン化C-3非環式炭化水素、及びこれらの混合物から選択されたC-3反応物の2つの温度ゾーンの塩化フッ化処理を含む、本発明による方法の模式的なフロー図を示す。この方法は、多くの量のFC-218の形成無しに(0から0.5重量パーセント以下)、CFC-216aaの生成において選択性が高い。本発明のCFC-216aaの合成方法における高収量及び選択性は、以下に説明するような、後のHFC-227eaの生成に対して非常に都合が良い。

10

【0026】

本発明は、効率的にCFC-2166aaを生成するために2つのステップの方法を提供する。この化学的なステップは、塩素による水素の逐次置換と、後のフッ素原子による塩素の逐次一部置換である。複合生成物は、中間フッ化物質が大半を占めるようになるように作られる。慎重な温度管理は、副生物の形成を少なくする。典型的な反応生成物は、2から7個のフッ素原子、残りが塩素であるC-3分子を含む。また、望ましくない不純物としてC-1及びC-2物質を作るためのC-3の骨格の分解も観測される。一実施例によれば、ステップIの出力は、より高い温度で実行される図4に示すようなステップII

20

【0027】

個々の反応物は、図3に示すように、蒸発器14へ流量制御されながら供給されれば良い。蒸発した塩素及びHFは混合され、ステップIの加熱器に供給される。反応物の慎重な混合及び温度調節は、発熱反応を制御するのに役立ち、制御不足はC-3の骨格分解から生じる望ましくない副生物を作ることになることが明らかにされた。

【0028】

ステップI及びステップIIの塩化フッ化処理で起こる主な反応は、次のように、CFC-216aaの生成における高い選択性により簡単に説明することが可能である。即ち、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 及び / 又は $\text{C}_3\text{H}_y\text{X}_z + \text{HF} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CFC-216aa} + \text{HCl}$ (X = ハロゲン; $y = 0 \sim 8$, $z = 8 \sim y$; 又は $y = 0 \sim 6$, $z = 6 \sim y$)

30

【0029】

方法には、少なくとも3個の炭素原子を有する、脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素からなる群から選択されるC-3反応物が、金属含有触媒の存在下において Cl_2 及びHFと接触させられる第1ステップが含まれる。図3に示されるように、反応は、過ハロゲン化化合物を作るのに十分な温度で、金属含有触媒の存在下においてC-3反応物をフッ化水素(HF)及び塩素(Cl_2)の混合物と慎重に混合することにより、気相内で行われることが好ましい。

【0030】

本発明の一実施例では、C-3反応物は、フッ化水素の混合物と予め混合された、脂肪族、オレフィン系及び / 又は部分的ハロゲン化炭化水素からなる群から選択され、そして金属含有触媒の固定床が含まれる塩化フッ化反応炉16に入れる前に、塩素と混合される。

40

【0031】

少なくとも3個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素は、アルカンとして当業者に知られている。これらのタイプの化合物には、プロパンが含まれる。少なくとも3個の炭素原子を有するオレフィン系炭化水素は、少なくとも1つの二重結合を有する不飽和脂肪族炭化水素として知られている。これらのタイプの化合物には、プロペンが含まれる。少なくとも3個の炭素原子を有する部分的なハロゲン化炭化水素は、1つ又はそれ以上の水素がハロゲンにより置換された、脂肪族又はオレフィン系炭化水素として当業者に知られている。

50

【0032】

本発明の一実施例によると、HF及びC-3反応物は、塩素ガスと化合され塩化フッ化反応炉に送られる前に、予め混合される。濃縮塩素ガスと共にC-3反応物、例えばプロパン及び/又はプロピレンの起こり得る反応を最小限にするために、HF/C-3ガス反応物を塩素ガス反応物と化合する前に、C-3反応物をフッ化水素反応物で予め混合（希釈）することが好ましい。したがって、C-3反応物又は塩素のうちの少なくとも1つ、好ましくはC-3反応物と塩素の両方が、C-3反応物を塩素ガスと化合する前にフッ化水素で希釈されることが好ましい。

【0033】

本発明の一実施例では、HFは無水のものである。再生又は試薬グレードのHFを用いても良いことが明らかになった。本発明のこの態様を行うのに用いられるHFのタイプは、重要ではなく特別なタイプでもなく、品質はこれらの当業者であれば分かるであろう。さらに、 Cl_2 はこれらの当業者にとっては選択的な事項である。一実施例においては、工業品質又は純度の高い品質の無水 Cl_2 が利用されている。

10

【0034】

少なくとも3個の炭素原子を有する、脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素の塩素化は、発生した熱を吸収し混合物の温度制御を継続するために、過剰な量のフッ化水素、希釈剤、又は外部熱伝媒体と共に又は組み合わせて使用することにより制御され得る高発熱反応である。

【0035】

発熱の影響を減らすために、好ましくは、C-3反応物のC-1やC-2副生物への分解及び望ましくないCFC-216baの形成、好ましくはC-3反応物のモルに対して約6から約64モルのHFの形成を最小限にするように、化学量論的に過剰なフッ化水素が維持される。過剰な Cl_2 は要求されないが、好ましくはC-3反応物のモルに対して約8から約10モルの過剰な Cl_2 （塩素ガス）も同様に提供されることが好ましい。好適実施例においては、C-3反応物に対する Cl_2 の比は、8.2:1となり得る。 Cl_2 に対するHFのモル比は、約0.75:1から約8:1である。好ましくは、 Cl_2 に対するHFのモル比は、約4:1である。さらに、他の実施例では、望ましくない異性体や分解物質の形成を減らすために、希釈剤が反応物へ添加されても良い。

20

【0036】

好ましくは、本発明を行うのに用いられる塩化フッ化反応炉16は、約1Paから約53Pa、好ましくは約1Paから約53Paの反応圧力で、約150 から約450 、好ましくは約220 の温度に維持される。最も良い結果を得るためには、塩化フッ化反応炉16内の滞留時間は、約0.5秒から約30秒、好ましくは約5から約10秒の範囲内である。図3に示されるステップIから出てきた反応混合物は、 $C_3Cl_4F_4$ 及び $C_3Cl_3F_5$ が豊富に含まれるが、CFC-216aaや他の多くの低フッ化化合物が含まれても良い。好ましくは、この第1ステップの反応生成物は、図4に示すようなステップIIに直接送られるが、図3に示すようなステップIの反応生成物は、ステップIIに続く前に、さらなる精製や補給が行われても良いことが分かる。ステップIIの主目的は、これらの低フッ化化合物の、所望な異性体CFC-216aaへの選択的なフッ化処理である。

30

40

【0037】

この方法における第2ステップは、CVC-216aaを生成するために、フッ素ですべての末端塩素置換基を置換する。本発明の一態様によれば、これは、高温反応状態、過剰なHF及び金属含有触媒を用いることで達成される。

【0038】

図4に示されるように、ステップIの反応のストリームは、直接加熱器24に供給される。最も望ましくは、このストリームは次にステップIIの反応炉26へ供給される。再び前のステップIと同じように、反応を制御するために慎重な温度レギュレーションが用いられる。

50

【0039】

第2反応は、ステップIと同じ反応炉内か、好ましくは第2反応炉内で起こり得る。第2ステップは、化学量論的に過剰なフッ化水素と共に第1ステップよりも高い温度で行われる。一実施例によれば、化学量論的に過剰な塩素が、ステップIの反応生成物の塩化フッ化処理を確実にを行うために用いられ得る。

【0040】

好ましくは、ステップIIの反応炉26は、金属含有触媒を有する固定床反応炉であり、約1Paから約53Pa、好ましくは約8Paの反応圧力で、ステップIで要求された温度よりも高い温度に維持される。ステップIIは、約300 から約550 、好ましくは約470 の温度範囲で行われる。ステップIIにおける反応物のモル比は、過ハロゲン化合物のモルに対してフッ化水素が約6から約64モルに維持されることが好ましい。ステップIのように、ステップIIで用いられる無水HFの原料及び品質は、重要ではない。ステップIIでは、無水の、再生された及び/又は異なる品質のHFを用いることが可能であることが当業者に理解されるであろう。ステップIのように、発熱反応を制御するためや異性体の収量を増やすために、希釈剤が添加されても良い。

10

【0041】

ステップIやステップIIで用いられる金属含有触媒は、本願に援用されるウェブスターの米国特許第5,177,273号及び5,057,634号に開示のものを含むC-3反応物又は過ハロゲン化合物をHF及び/又はCl₂で反応させるのに有用なあらゆる周知の触媒であれば良い。これらの触媒には、クロムから本質的になる触媒；担体（例えば耐熱性酸化物）と結合した酸化クロムから本質的になる触媒；マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、又は他の金属及びこれらの混合物からなる群から選択される金属の触媒におけるクロムの重さに基づき、約10重量パーセントまで変性された酸化クロムから本質的になる触媒；及び、耐熱性酸化物と結合し、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、又は他の金属及びこれらの混合物からなる群から選択される金属の触媒におけるクロムの重さに基づき、約10重量パーセントまで変性された酸化クロムから本質的になる触媒が含まれる。酸化クロム触媒及びそれらの製法は、過ハロゲン化処理の当業者に良く知られている。

20

【0042】

酸化クロム及び金属変性酸化クロム触媒は、担持されていない又は担持されたものであれば良い。酸化クロム又は担体（例えばアルミナ）と化合する金属変性酸化クロムから本質的になる触媒は、従来の手順（例えば、適切な可溶性クロム塩単独、又は金属変性剤の適切な可溶性塩と組み合わせたものを用いる担体の含浸法）により調製される。さらに、本発明の触媒は、当業者に周知な共沈法により調製されても良い。耐熱性酸化物含有触媒について典型的には、耐熱性酸化物は、触媒の約80から99.5重量パーセントを構成する。

30

【0043】

フッ化酸化クロム、又は耐熱性酸化物と化合したフッ化酸化クロム、又はフッ化金属変性酸化クロム又は耐熱性酸化物と化合したフッ化金属変性酸化クロムから本質的に構成される触媒を用いても良い。実際は、触媒は本発明のハロゲン化処理に用いる前に、高温で適切なフッ素含有化合物（例えばHF, SF₄, CCl₃F, CCl₂F₂, CHF₃, 又はCCl₂F-CClF₂）による処理により、好ましくはフッ化される。アルミナ等の耐熱性酸化物を含有する触媒の前処理は、特に有用であると考えられる。このような処理は、当業者には周知である。HF又は他のフッ素含有化合物による処理は、選択されたハロゲン化炭化水素生成物の生成のために用いられるのと同じ反応炉内で都合良く行われる。鉄及びニッケルを含有する触媒、具体的には、担持された又は担持されていない、塩化鉄触媒及び塩化ニッケル触媒も、同様に利用され得る。

40

【0044】

本発明の触媒は、使用中、組成及び/又は構造の変化を受け得る。当業者であれば、例えば、使用中の触媒は、フッ化酸化物、塩化酸化物、塩化フッ化酸化物及び/又は酸化物の

50

形となり得る、及び／又は反応炉へ充填された触媒と異なる結晶構造を有するものとなり得ることが分かるであろう。これらの化合物（例えば、フッ化酸化物等）、又は反応条件下でこれらの化合物に転換可能なあらゆる化合物で反応炉を充填することは、本発明の範囲内の同等な手順であると考えられる。

【0045】

この又は他の反応順序において、HFによる反応には、気相方法が好ましいが、高温気相反応や、 SbCl_5 / HF 又は SbF_5 等の液相触媒の存在下における低温反応のどちらかが含まれる。

【0046】

塩化フッ化処理に対して特に有用であることが分かった2つの金属含有触媒には、以下のものが含まれる。 10

(1) 担体上の FeCl_3 。特に活性炭素。これは、乾燥されその後約200 から約270 で例えばHF、好ましくはHF / N_2 の混合物で、 O_2 と共に又は O_2 無しでフッ化され、その後約270 から約320 の範囲内で、 O_2 又は Cl_2 活性体と共に又は O_2 又は Cl_2 活性体無しでHFで処理されたものである。金属含有触媒における FeCl_3 の重量パーセントは、触媒担体上で約2重量%から約36重量%の範囲内であり、好ましくは、活性炭素であり、好ましくは約5重量%から約10重量%の FeCl_3 であることが好ましい。約200 から少なくとも塩化フッ化反応温度まで、例えば約320 までの範囲内で温度を徐々に上げながら、少なくとも約2時間、好ましくは約2から約16時間、より好ましくは約8時間の期間、金属含有触媒をフッ化処理するのに有用である 20

(2) CrCl_3 。特に担体上の塩化クロム六水和物 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。特に活性炭素。これは、乾燥されその後、 O_2 又は Cl_2 活性体と共に又は O_2 又は Cl_2 活性体無しで、 FeCl_3 触媒のフッ化処理と同じように、例えばフッ化水素ガス (HF) でフッ化される。

【0047】

非限定的な例1, 2, 3は本発明に適した触媒の調製法を明らかにし、非限定的な例4は本発明に適した触媒の活性化処理を明らかにする。

【0048】

一般的に、すべてのフッ化された触媒は、選択された金属塩と（必要により）担体の適当な量をDI水に混合することで調製された。この混合物は大体0.5時間置かれたままにされ、過剰な水が真空濾過により濾過される。生じた固体物は、それから重力炉内で115 で一晩乾燥され、そしてそれが反応管に満たされさらに不活性ガスパージ法により150 で乾燥され、そして反応物の供給が始まる前にHFで活性化される。 30

【0049】

例1： FeCl_3 / 活性炭素触媒の調製：

塩化鉄 (III) 六水和物 (20グラム) が脱イオン水 (300cc) に溶解された。そして溶液は、200グラムの活性炭ペレットに混合されて吸収され、一晩空気乾燥された。

【0050】

例2： CrCl_3 / 活性炭素触媒の調製：

塩化クロム (III) 六水和物 (12.6グラム) が脱イオン水 (100cc) に溶解された。溶液は、75グラムの活性炭ペレットに混合されて吸収され、一晩空気乾燥された。

【0051】

例3： NiCl_2 / 活性炭素触媒の調製：

塩化ニッケル (II) 六水和物 (13.8グラム) が脱イオン水 (100cc) に溶解された。溶液は、75グラムの活性炭ペレットに混合されて吸収され、一晩空気乾燥された。

【0052】

10

20

30

40

50

例 4 : 塩化金属 / 炭素触媒の活性化方法 :

塩化フッ化触媒は、塩化フッ化反応炉を用いて HF で活性化された。以下の説明は、塩化フッ化触媒の 3 つの活性化方法の詳細な手順である。

【 0 0 5 3 】

(a) 例 1 の FeCl_3 / 炭素触媒はステップ I 及びステップ II の両方の反応炉に添加され、各反応炉内の触媒は、 N_2 で乾燥され、触媒内の活性金属の HF モル比が約 1 . 5 から約 3 モルの範囲の化学量論的に過剰な HF を提供するように、250 で 9 時間、 HF / N_2 でフッ化された。ステップ I の反応炉内の金属含有触媒は、触媒内の活性金属の HF モル比が約 1 . 5 から約 3 モルの範囲の化学量論的に過剰な HF を提供するように、285 でもう 14 時間、 HF / N_2 でさらに活性化された。ステップ II の反応炉内の金属含有触媒は、触媒内の活性金属の HF モル比が約 1 . 5 から約 3 モルの範囲の化学量論的に過剰な HF を提供するように、465 でもう 14 時間、 $\text{HF} \setminus \text{N}_2$ でさらに活性化された。

10

【 0 0 5 4 】

(b) 上記方法 (a) で説明したのと同様の手順が、金属含有触媒を N_2 で乾燥し HF / N_2 でフッ化するために行われた。金属含有触媒は、触媒内の活性金属の HF モル比が約 1 . 5 から約 3 モルの範囲の化学量論的に過剰な HF を提供するように、2 重量 % の O_2 で 12 時間、そして O_2 無しでもう 2 時間、 HF / N_2 と共にさらに活性化された。

【 0 0 5 5 】

(c) 2 重量 % の O_2 の代わりに 2 重量 % の Cl_2 を用いる以外は上記方法 (b) で説明したのと同様の手順が、触媒活性化のために行われた。

20

【 0 0 5 6 】

ここで例示されたすべての反応に対しては、説明された以外に、セラミックファイバで加熱される 2 つの 41 . 6 c c、12 . 7 m m (外径) のインコーン (Inc one) (登録商標) 反応管、即ち放熱電気炉が、反応炉として利用された。反応管は、反応例を実行するために、単独で又は直列にして用いられた。

【 0 0 5 7 】

非限定的な例 5 は、本発明による塩化フッ化処理の結果物を明らかにする。

【 0 0 5 8 】

例 5 : C - 3 反応物の塩化フッ化処理 :

30

ステップ I は、以下の表 1 に示されるパラメータにしたがって行われた。ステップ I の反応生成物は、ステップ II の反応炉に送られた。また、ステップ II の反応も、表 1 に示されるパラメータにしたがって行われた。

【 0 0 5 9 】

ステップ I と同様に、ステップ II は、金属含有触媒を含む固定床反応炉で行われた。触媒の具体的なタイプは、以下の表 1 で説明される。ステップ I 及びステップ II で用いられるフッ化水素は、無水 HF ガスを提供するために蒸発された無水液化 HF であった。本例の結果は以下の表 1 に示される。

【 0 0 6 0 】

【 表 1 】

40

塩化鉄触媒系を用いるステップ I 及びステップ II

ステップ I の実行条件									ステップ II の実行条件			結果 *
	反応物の流量 HF/Cl ₂ /C ₃ H ₈ (cc/min)	反応物のモル比 (HF/Cl ₂ /C ₃ H ₈)	温度 (C)	接触時間 (sec)	温度 (C)	接触時間 (sec)	%CFC- 216aa	% CFC-216ba				
触媒 FeCl ₃ / 活性化												
炭素	109.1/44.8/3.2	49/20/1	400	6.4	450	5.8	79.8	nd				
CrCl ₃ / 活性化												
炭素	106.5/43.9/2.5	48/20/1	300	7.8	480	5.9	81.9	6.3				
NiCl ₂ / 活性化												
炭素	137.3/31.1/2.5	61/14/1	300	7	480	5.3	39.6	8.6				

nd = 検出されず

* ガスクロマトグラフィーの面積百分率

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

上記の表 1 で明らかなように、塩化鉄触媒及び塩化クロム触媒は、本発明による金属含有触媒として用いるのに特に良く適している。特に、鉄触媒を用いると、検出可能でないレベルの望ましくない C F C - 2 1 6 b a の異性体が見つかった。

【 0 0 6 2 】

非限定的な例 6 が、本発明の反応効率を明らかにする。

【 0 0 6 3 】

例 6：質量平衡の実証：

ステップ I は、約 280 の温度で、HF : Cl₂ : C-3 反応物のモル比が 6 : 9 : 1 で行われた。ステップ I の反応炉内での滞留時間は、約 10 秒であった。ステップ I の反応生成物は、ステップ II の反応炉に送られた。ステップ II の反応は、約 465 で行われた。ステップ I と同様に、ステップ II は、固定床反応炉で行われた。ハロゲン化反応炉（ステップ I 及びステップ II）の両方で用いられる塩化フッ化触媒は、担持型のクロム含有触媒であった。

10

【 0 0 6 4 】

反応生成物は、主に CFC-216aa、フッ化水素及び塩化水素ガスを含み、HCl 除去のために分離管の中央部分に送られた。

【 0 0 6 5 】

塩化フッ化反応生成物は、ガスクロマトグラフィによる分析のために収集された。具体的な化合物の量は、クロマトグラフの面積百分率で示される。これ及び以下の例に対して、面積百分率は、本発明の利点を明らかにするために一貫して用いられる。

【 0 0 6 6 】

反応生成物が分析のために収集され、以下の表 2 に報告された。

【 0 0 6 7 】

20

【 表 2 】

本発明の反応物及び生成物の質量平衡

総供給物質	C ₃ H ₈	3.1 kg
	Cl ₂	46 kg
	HF	8.7 kg
収集された総生成物	HCl	41 kg
	C ₃ Cl ₂ F ₆	11 kg
	低フッ化化合物	3.4 kg
回収率		~95%

30

【 0 0 6 8 】

表 2 が示すように、本発明の（質量平衡）は、反応物の回収率が大体 95% と優れている。

【 0 0 6 9 】

40

非限定的な例 7 が、本発明の開始物質の選択性の柔軟性を明らかにする。

【 0 0 7 0 】

例 7：開始材料及び試薬量の変化の効果：

直列インコーン（Incone）（登録商標）管は、担持型の酸化クロム触媒で満たされた。液化 HF は蒸発し、そして HF 蒸発物質は直列のスタティックミキサによりプロピレン/プロパンガスと混合され、そして以下の表 3 に示されるパラメータにしたがって、ステップ I の管の頂部において Cl₂ と混合された。ステップ I の管からの反応生成物はステップ II の管に送られ、ステップ II の反応生成物は、HCl、Cl₂ 及び軽質成分を、分離管の底部から除去された HF、CFC-216aa 及び重質成分から分離するために、分離管に供給された。そして分離管の重質成分は、ガスクロマトグラフィによる分析

50

のための $C_3Cl_2F_6$ が含まれる有機材料から HF を分離するために相分離器に供給された。回収又は再生された HF は、ステップ I の管状蒸発器に戻って供給された。低フッ化された有機材料は収集され、さらなるフッ化処理のためにステップ I の管に戻って再生された。

【0071】

C - 3 反応物としてのプロパンやプロペン、即ち、本発明のための原料 (C - 3 反応物) としてのプロパン (C_3H_8 、実行条件 A と B) 又はプロペン (C_3H_6 、実行条件 C と D) を用いた結果が以下の表 3 に示される。反応物の量の変化の効果の結果及び希釈剤の添加の効果が以下の表 4 に示される。表 4 に書かれた条件で行う間に観測される発熱反応は、図 2 で明らかにされている。

10

【0072】

【表 3】

C-3反応物としてプロパンやプロピレンを使用した結果

例	ステップIの 温度(°C)	ステップI I の温度(°C)	圧力 (Pa)	流量			モル比		G.C.% C ₃ Cl ₃ F ₆
				HF (g/min)	Cl ₂ (g/min)	C ₃ H ₆ (g/min)	HF/C ₃ H ₆	(moles) Cl ₂ /C ₃ H ₆	
A	227.8	465	4.8	29.77	28.38	2.27	27.54	7.40	71.95
B	275	465	4.8	30.2	31.17	2.12	29.92	8.7	72.21
				流量			モル比		
				HF (g/min)	Cl ₂ (g/min)	C ₃ H ₈ (g/min)	HF/C ₃ H ₈	(moles) Cl ₂ /C ₃ H ₈	
C	282.5	465	4.8	28.46	31.28	2.02	31.00	9.60	68.38
D	282.7	465	4.8	30.6	31.02	2.27	29.66	8.47	71.96

上記の表3で明らかのように、本発明は原料に関係なく同様の結果を生ずる。
C-3反応物としての低ハロゲン化合物を選択した場合も同様の結果が得られるであろうことを推論した。

種々の反応物及び希釈剤を用いた結果

実行 条件	ステップ I の反応パラメータ				ステップ II の反応パラメータ				結果		
	希釈剤 (X)	温度 (C)	接触時間 (秒)	モル比 (X:HF:Cl ₂ :PROP.)	モル比 HF:Cl ₂	温度 (C)	接触時間 (秒)	モル比 HF: プロパン	気流内の % CFC- 216aa	気流内の % CFC-216ba	選択性 (%)
A	無	200	10.2	0:4.7:7.4:1.0	0.64	450	3.7	15.1	51.0	4.16	56.4
B	CFC- 217ba	200	9.7	1.6:4.8:6.3:1.0	0.77	450	3.6	15.2	55.5	5.79	73.8
C	CFC- 217ba	200	10.1	4.0:5.1:7.9:1.0	0.65	450	3.7	19.2	61.6	n/d	87.5
D	無	200	9.2	0:5.3:4.4:1.0	1.20	450	3.4	13.3	13.17	1.74	32.2
E	HFC- 227ea	200	11.0	4.3:4.6:9.1:1.0	0.50	450	3.9	20	32.01	18.57	69.9
F	CFC- 217ba	260	9.2	2.9:4.4:6.1:1.0	0.72	450	3.7	16.1	72.1	n/d	85.1
G	無	200	10.7	0:17.5:4.3:1.0	4.04	450	3.9	36.2	39.6	n/d	48.5

上記の表 4 で明らかなように、特に実行条件 C 及び F を参照すると、本発明は CFC-216aa に対して高い選択性を有する。
図 2 のように、表 4 は観測された発熱反応が望まない異性体の形成と密接な関係を有することを明らかにしている。

10

20

30

40

【0074】

以下の非限定的な例 8 において、本発明による特定の手順によって試薬を化合する利点が明らかにされる。

【0075】

例 8：原料の混合効果：

以下の 2 つの試験が行われた。(1) 最初に HF を C₃H₈ と混合しそして HF / C₃H 50

混合物と C_1H_4 をステップ I の反応炉の前に別のミキサで混合するためのスタティックミキサを用いた。(2) 最初にスタティックミキサを用いて C_1H_4 で HF を混合し、そしてステップ I の反応炉の前に別のミキサで C_3H_8 に HF / C_1H_4 混合物を添加した。反応パラメータ及びこの例の結果は以下の表 5 に列挙される。

【 0 0 7 6 】

【 表 5 】

本発明による生成形成物における混合の影響

例	ステップ I の温度 (°C)	ステップ I I の温度 (°C)	圧力 (Pa)	流量				モル比	(moles)	C ₃ Cl ₂ F ₆ (ガス クロマト グラフイの 面積百分率)
(a) HF/C ₃ H ₈ の混合										
8A	274.6	(b) Cl ₂ の混合 465	4.8	HF (g/min)	Cl ₂ (g/min)	C ₃ H ₈ (g/min)	HF/C ₃ H ₈	Cl ₂ /C ₃ H ₈		61.86
8B	274.5	465	4.8	34.39	38.09	2.02	37.45	11.69		
				36.40	36.52	1.97	40.65	11.49		60.49
(a) HF/Cl ₂ の混合										
8C	274.8	(b) C ₃ H ₈ の混合 465	4.8	32.90	35.18	1.89	38.30	11.54		63.01
8D	275.7	465	4.8	32.63	34.62	1.89	37.98	11.35		63.34

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

表 5 で明らかなように、反応物の化合物は、C₃Cl₂F₆ の全体的な選択性に関しては役割を果たさない。転換は増加していることが分かるが、それはおそらく反応物の混合の順序よりもむしろ、反応炉内の滞留時間が増えたせいである。

【0078】

本発明によるハロゲン化反応生成物を精製するための他の方法を提供する。本発明の目的のために、ハロゲン化反応生成物は上述のような反応生成物を達成し、塩素及び／又はフッ素原子が炭素原子の骨格に沿って水素又はハロゲン原子に置換される反応の、反応生成物に関連する。

【0079】

図4を参照すると、C-3塩化フッ化化合物反応生成物からHFを分離するための本発明の一実施例によれば、塩化フッ化反応生成物の温度は、分離された頂部及び底部液相に反応生成物を分離するのに十分な程度まで相分離器28内で下げられる。一実施例によれば、この分離を達成するために用いられる温度は、約-30 から約-10 である。好適実施例においては、温度は約-20 である。

10

【0080】

(少なくとも6個のフッ素原子を有し得る) C-3塩化フッ化化合物からのHFの分離を完全に行うために、(塩化フッ化反応生成物の温度を低くすることにより作られる)頂部相が、本質的に有機材料が無いHFを得るために除去され、及び／又は同時に底部相が、本質的に無酸のC-3塩化フッ化化合物を得るために除去される。この分離は、単位操作又はバッチ操作で連続的に工業的規模で実行され得る。化学工業の当業者は、この液相／液相分離を実行するために必要な装置のタイプは通常通り選択可能であろう。

【0081】

C-3塩化フッ化化合物からのHFの分離のためのこの方法の別の利点の一つは、高価な蒸留処理が不要なことである。また、HF/C-3塩化フッ化化合物の共沸混合物の生成も無い。蒸留処理やHF/塩化フッ化共沸混合物の生成に関連した問題は、本明細書に援用されるミラーの米国特許第6,211,135号で論じられている。さて図4を参照すると、本発明の過程の間に、低い温度において、HF相30には実質的に有機C-3塩化フッ化化合物が無く、同様にC-3塩化フッ化化合物を有する有機相32にも実質的にHFが無いことが分かった。さらに、本発明による分離が2つの生成物のストリームを生じるために、生成物はさらなる精製無しにさらなる反応ステップに送られるか、或いは前の反応ステップに戻され得る又は再生され得る。

20

【0082】

本発明の相分離は液相内で行うため、本発明によれば、液相内の物質を維持するのに十分な如何なる圧力であっても用いることが可能である。本発明の好適実施例では、低温で雰囲気圧が用いられる。しかしながら、生じたHF及びC-3の有機塩化フッ化化合物の非共沸混合物は、システムの圧力に依存して異なる温度で存在する。

30

【0083】

HF/有機物の分離を提供する本発明は、以下の非限定的な例9により明らかにされる。

【0084】

例9：HF/有機相の分離：

HF, Cl_2 及び $CFCl_2$ を含む塩化フッ化反応生成物は、本発明にしたがって精製された。ストリームを供給する反応物は、反応生成物のストリームが無酸ベースで75重量%の $CFCl_2$ を含む状態で、0.04 kg/sの Cl_2 、0.003 kg/sのプロパン、0.006 kg/sのHF及び0.084 kg/sの再生されたHFを含んでいた。HClは蒸留により除去され、蒸留塔の底部(HF及び有機塩化フッ化反応生成物)は冷却され、冷却された757リットルの液相分離タンクに送られた。相分離器内の混合物の蒸気圧は、21.8 で1.97 Paであった。混合物は、底部相及び頂部相の2つの相に分離された。底部相は、デカントされ洗浄されそして純粋な $CFCl_2$ を生成するために精製された液化有機相からなっていた。頂部層は、デカントされ前の反応ステップへ再生された液化HFからなっていた。有機相は分析され、その結果は以下の表6及び7に表わされる。

40

【0085】

【表6】

50

本発明の方法によりHFから分離された有機塩化フッ化相

	Cl ₂ 面積百分率	HF 面積百分率	HCl 面積百分率	有機物 面積百分率
分離された 有機相	1.21	0.3872	0.6097	97.79

【 0 0 8 6 】

10

【 表 7 】

本発明によりHFから分離されたハロゲン化有機物

ハロゲン化有機物	総有機物のパーセント
CCl ₃ F-CClF ₃	検出されず
軽質	0.05
C ₃ Cl ₂ F ₆	64.59
C ₃ Cl ₃ F ₅	11.82
C ₃ Cl ₄ F ₄	5.75
重質	3.65

20

【 0 0 8 7 】

この例で明らかなように、有機相は、本発明の実施例にしたがって一旦分離されると、本質的に無酸となる。これは、高価で非効率な蒸留処理の必要無しに特定の塩化フッ化反応生成物の即時型の単離を考慮している。さらに、表7は、本発明によればHFから他のハロゲン化有機物が分離され得ることを明らかにしている。これらの塩化フッ化反応生成物は、次に詳細に説明する本発明の他の方法にしたがって、単離されることが可能である。

【 0 0 8 8 】

本発明による他の方法は、少なくとも6個のフッ素原子を有するC - 3塩化フッ化化合物を6個以下のフッ素原子を有するC - 3塩化フッ化化合物と分離することである。この分離方法は、生成されようとする塩化フッ化化合物の化合物純度を維持するのに非常に有用である。

30

【 0 0 8 9 】

本方法の一実施例によれば、少なくとも6個のフッ素原子を有するC - 3塩化フッ化化合物と6個以下のフッ素原子を有するC - 3塩化フッ化化合物とからなる溶液が提供される。この溶液は、塩化フッ化反応処理の後、反応生成物、又は塩化フッ化反応処理の精製反応生成物、又は相分離若しくは蒸留生成物から取り出される。本発明の一実施例では、少なくとも6個のフッ素原子を有するC - 3塩化フッ化化合物は、CFC - 216aaからなる。しかしながら、本発明はこの混合物の原料に限定されない。本発明によれば、溶液は、有機物と水との混合物を作るために水と接触される。これは、種々の調合又は混合装置を用いることで行われる。具体的な装置のタイプは重要ではなく、当業者にはこの混合物を調合するのに適した装置が分かるであろう。

40

【 0 0 9 0 】

混合物を得るために脱イオン水が溶液に添加されることが好ましい。しかしながら、種々の塩分濃度及び/又はpHレベルを有する他の形態の水も用いることが可能である。他の実施例によれば、塩化フッ化化合物からなる溶液に混合される水は、水酸化カリウム等の塩基性化合物を含み得る。当業者は、塩基性化合物とは他の化合物に比べてよりアルカリ性の化合物であるということが理解できるであろう。これらは、水に添加すると水のpHが中性のpHから中性のpHよりも高くなる化合物として、当業者に周知である。

【 0 0 9 1 】

50

本発明の一実施例によれば、混合後、この混合水の温度は、少なくとも6個のフッ素原子を有するC - 3塩化フッ化化合物を含む上部気相と、頂部水溶液相と、6個以下のフッ素原子を有するC - 3塩化フッ化化合物を含む低部液相とを含む、少なくとも3つの相に混合水を分離するのに十分な温度にその後調節される。上述の3つの異なる相を得るのに十分な温度は、約25 から約75 である。これらの3つの相を得るのに用いられる好適な温度は、約50 である。

【0092】

C - 3塩化フッ化化合物を分離する上述の方法は、コストの集中及び非効率な蒸留処理に対する必要性を軽減する。C - 3塩化フッ化化合物の分離は、相分離の当業者に周知な方法を適用する、連続相分離方法として又はバッチ相分離方法として行われ得る。上部気相は、バッチ処理と同時に又はバッチ処理の代わりに、少なくとも6個のフッ素原子を有する本質的に純粋なC - 3塩化フッ化化合物を得るために除去され、6個以下のフッ素原子を有するC - 3塩化フッ化化合物を含む底部液相は、後に残しておくか頂部水溶液相の除去を見越して除去され得る。除去によって、これらの相は、さらなる処理が行われるか、又は最終生成物として保持され得る。本発明の一実施例によれば、少なくとも6個のフッ素原子を有する塩化フッ化化合物は、存在しているフッ素原子の数を増やすためにさらなる反応ステップに送られる。

10

【0093】

例10：フッ化化合物の分離：

ステップI及びIIの種々の生産工程からの原料C₃Cl₂F₆の含有物は、C₃Cl₂F₆と他の非常に多くの確認できない低フッ化化合物、及び確認できる少量のH₂O、HF、Cl₂及びHClを含んでいた。

20

【0094】

約73kgの原料C₃Cl₂F₆が、加熱されたシリンダから57リットルのハラー（Halar）（登録商標）の内張りスクラバタンクに供給された。スクラバタンクには、レベルゲージと外被温度熱電対を有する外部温度記録器とが含まれていた。タンク内への供給ラインは、傾斜管を介したものであった。

【0095】

タンクは、始めに5%のKOH水溶液で満たされ、タンクの温度は50 まで加熱された。混合物は、主として気相の上部、主として水溶液相の頂部溶液、そして主として有機相の底部の、3つの相に分離した。頂部気相は、蒸気流として除去され、ハラー（Halar）（登録商標）の内張りスクラバに供給された。排気ガスは、秤上の冷却された回収シリンダ内に供給される分子ふるい乾燥床に開放されていた。C₃Cl₂F₆の洗浄の完了により、底相から集められた低フッ化有機物は大体9.1kgの物質であった。この有機溶液の主な成分は、C₃Cl₄F₄とC₃Cl₃F₅とC₃Cl₂F₆であった。

30

【0096】

【表8】

本発明による低フッ化物の分離の分離結果

分離相	成分
気相	本質的に純粋なC ₃ Cl ₂ F ₆
底部相	~6% C ₃ Cl ₂ F ₆ 及び ~94%の低フッ化化合物

40

【0097】

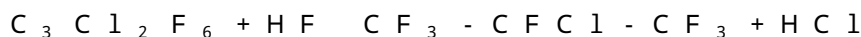
表8で明らかのように、本発明によれば、低フッ化化合物はC₃Cl₂F₆から効率的に分離することが可能である。

【0098】

上記のステップI及びIIを単独で又は組み合わせて、図5に示すように、本発明は、C₃Cl₂F₆からCFC-217baへの選択的なフッ化処理のための第3反応ステップ

50

(ステップ I I I) を提供する。このステップにおいて起こる主な反応は、以下の通りである。即ち、



【0099】

好ましくは、ステップ I I I は、金属含有触媒上に過剰な無水 H F を有する気相内で進められる。本発明の一実施例によれば、ステップ I I I の反応物は、流量制御されながら蒸発器 3 4 へ供給される。これらの蒸発された反応物には、反応炉 3 6 に供給される C F C - 2 1 6 a a が含まれる。

【0100】

ステップ I I I において、異性体の形成は、選択的なフッ化処理により制御することが可能である。望ましくない C F C - 2 1 6 b a が 2 個の塩素原子を含むので、技術的には「行き詰まり」材料ではない。C F C - 2 1 6 b a の選択的なフッ化処理により C F C - 2 1 7 b a が導かれるが、C F C - 2 1 6 a a は容易に C F C - 2 1 7 c a には転換されないことが明らかになった。異性体の形成もまた、転換により達成される。

【0101】

一実施例によれば、既に説明したステップ I I の反応工程から回収された高収率の C F C - 2 1 6 a a の塩化フッ化生成物は、フッ化水素と混合され、金属含有触媒と接触される。ステップ I I I の滞留時間は、約 2 秒から約 6 0 秒の範囲であり、好ましくは約 2 0 秒から約 3 0 秒の範囲である。

【0102】

図 5 を参照すると、一実施例によれば、反応炉 3 6 は適切な固体担体上に金属含有触媒を有する固定床反応炉である。金属含有触媒は、C - 3 塩化炭化水素のフッ化水素によるフッ化処理に有用であるとして知られる如何なる触媒であっても良い。

【0103】

C F C - 2 1 7 b a の合成のための好ましい触媒は、担持型の金属含有触媒である。鉄、亜鉛、クロム及びこれらの混合物等の金属は、C₃Cl₂F₆ から C F C - 2 1 7 b a への転換のための触媒として特に有用である。与えられる温度、接触時間及び他の反応条件が適切に選択されるなら、他の金属含有触媒でも満足のいく結果が得られ得る。

【0104】

適切な触媒は、250 で例えば 9 時間乾燥されて H F / N₂ 処理され、次に 465 で例えばもう 14 時間、化学量論的に過剰な H F、例えば触媒内の活性金属のモルに対して約 1.5 ~ 3 モルの H F を用いて H F / N₂ 処理された担持触媒である。この触媒活性処理には、約 0.5 重量% から約 5 重量%、例えば 2 % の濃度における O₂ 又は C l₂ ガスが含まれる。

【0105】

以下に説明する以下の 3 つの方法 (a) , (b) , (c) の 1 つにしたがって活性化されると、触媒は特に効果的なものとなる。

(a) 触媒が N₂ で乾燥され、250 で 9 時間、H F / N₂ でフッ化される。次に触媒は、465 でもう 14 時間、H F / N₂ でさらに活性化される。

(b) 触媒の乾燥及びフッ化処理のために、上述の方法 (a) と同じ手順が行われる。次に触媒は、12 時間、H F / N₂ と一緒に 2 重量% の O₂ でさらに活性化され、そして O₂ 無しでもう 2 時間活性化される。

(c) O₂ の代わりに 2 重量% の C l₂ を用いる以外は、上述の方法 (b) と同じ触媒の活性化のための手順が用いられる。

【0106】

非限定的な例 1 1 及び 1 2 は本発明に適した触媒の調製方法を示し、非限定的な例 1 3 は本発明に適した触媒の活性化方法を示す。

【0107】

例 1 1 : F e C l₃ / 活性炭素触媒 :

塩化鉄 (I I I) 六水和物 (3 . 7 8) モルが脱イオン水 (1 0 0 0 c c) に溶解された

。溶液は、1000グラムの活性炭ペレットに混合され吸収され、一晚空気乾燥された。

【0108】

例12： CrCl_3 / 活性炭素触媒

塩化クロム（III）六水和物（5.14モル）が脱イオン水（2100cc）に溶解された。溶液は、3000グラムの活性炭ペレットに混合され吸収され、一晚空気乾燥された。

【0109】

例13：フッ化金属 / 炭素触媒の活性化方法：

触媒は、フッ化反応炉を用いてHFで活性化された。以下の説明では、フッ化触媒の活性化処理の3つの方法に関する詳細な手順を述べる。

（a）例11の FeCl_3 / 炭素触媒はステップIIIの反応炉（ここで、反応炉は既に説明した反応炉と同一のものである）に添加され、触媒は N_2 で乾燥され、250で9時間、触媒内の活性金属のモルに対して1.5から約3モルの範囲の化学量論的に過剰なHFを提供するためにHF/ N_2 でフッ化された。そして、触媒は465でもう14時間、触媒内の活性金属のモルに対して約1.5から約3モルの範囲の化学量論的に過剰なHFを提供するためにHF/ N_2 でさらに活性化された。

（b）上述の方法（a）と同じ手順が、金属含有触媒に対する N_2 による乾燥及びHF/ N_2 によるフッ化処理のために行われた。金属含有触媒は、12時間、触媒内の活性金属のモルに対して約1.5から約3モルの範囲の化学量論的に過剰なHFを提供するためにHF/ N_2 と一緒に2重量%の O_2 でさらに活性化され、そして O_2 無しでもう2時間活性化された。

（c）2重量%の O_2 の代わりに2重量%の Cl_2 を用いる以外は上記方法（b）で説明したのと同様の手順が、触媒活性化のために行われた。

【0110】

ステップIIIで用いられるHF：C-3反応物のモル比は、好ましくはC-3反応物のモルに対してHFが約1～30モルの範囲内であり、約200から約550、好ましくは約485の温度において、反応圧力は約1～53Paの範囲、好ましくは約8Paである。前のステップI及びIIと同様に、ステップIIIは、希釈剤を反応物と化合しても良い。

【0111】

非限定的な例14として、本発明の実施例による反応が以下に示される。

【0112】

例14：ステップIII（ $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ CFC-217ba）：

51mmの内径で1.3mの長さのインコーン（Incone）（登録商標）管の反応炉は、電気ヒータにより485まで加熱された。反応炉は、システム圧力を5Paに保つための圧力制御弁を有する蒸留塔に接続された。反応炉は、担持型の酸化クロム触媒で満たされた。

【0113】

13.88g/minのHFと6.05g/minのCFC-216aaが蒸発器内に供給された。ガス状混合物は、反応炉に送られ、生成物は取り除かれ、HCl、CFC-217ba及び軽質成分を分離するために蒸留塔内に供給された。ステップIIIの反応は、HF以外にフッ素含有ガスを用いて行われ得ることが理解されるべきである。

【0114】

ステップIIIのより重い反応生成物は、CFC-217baの反応生成物から分離された。CFC-217ba反応生成物には、反応を起こしていない $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ が含まれていた。質量平衡の結果は、以下の表9に示される。

【0115】

【表9】

10

20

30

40

質量平衡の結果

総供給物質：	$C_3Cl_2F_6$ (99.7%) =	9.4 kg
	HF =	0.9 kg
収集された総生成物：	HCl =	1.2 kg
	HF =	0.13 kg
	C_3ClF_7 =	4.1 kg
	$C_3Cl_2F_6$ =	3.3 kg
回収率		84.8%

10

【0116】

上記の表9で明らかのように、大体85%の反応物が、さらに純化、再生又は精製可能な生成物として回収される。

20

【0117】

非限定的な例15は、本発明の方法における触媒の選択における影響を明らかにする。

【0118】

例15：触媒の比較

ステップIIIの反応は、以下の表10に示される触媒のパラメータが用いられる点を除いて上記の例14で説明したように行われた。12時間にわたって、多数の反応生成物のサンプルが得られた。 C_3ClF_7 の平均的な選択性は、以下の表10に示される。

【0119】

【表10】

30

 C_3ClF_7 の平均的な選択性 % (12時間の平均)

酸化クロム			塩化クロム	
方法(a)による 活性化	方法(b)による 活性化	方法(c)による 活性化	方法(b)による 活性化	方法(c)による 活性化
82.74	82.29	84.10	76.19	81.40

【0120】

これらの結果から分かるように、本発明によるステップIIIの方法は、所望の $C_3Cl_2F_6$ を選択的にフッ化することで、様々な化学反応及び活性化処理による触媒を用いる C_3ClF_7 の生成物を増やす結果となる。

40

【0121】

本発明のフッ化処理の選択性をさらに明らかにするために、非常に多くの触媒が用いられた。これらの触媒は、上述の例1から4に詳細に説明した同じ一般的な調製方法にしたがって調製された。これらの触媒及び反応パラメータは、以下の表11に示される。

【0122】

【表11】

異なる触媒系によるC ₃ Cl ₂ F ₆ からのCFC-217ba													
触媒	実行条件				結果								
	接触		C ₃ Cl ₂ F ₆	モル比	CFC-217ba に対する 選択性	ガスクロマトグラフィーの面積百分率							
	温度 (°C)	時間 (sec)				CFC-13	CF-218	CFC-115	CFC-217ba	CFC-114	CFC-216aa	CFC-216ba	HCF-226da
NiCl ₂ /ZnCl ₂ /AC*	300	27.7	3.2		1.7	0.08	0.01	0.04	0.34	1.01	71.89	7.97	16.34
	400	29.6	3		8.6	18.25	3.81	0.16	3.97	6.81	45.21	8.32	5.81
	450	18.9	5.3		85	0.64	0.01	0.07	8.72	0.86	78.92	9.60	0.00
活性炭素	400	19.7	5.7		64.5	0.34	0.03	0.22	33.23	0.61	52.35	n/d	12.60
	450	18.4	5.3		77.1	0.60	0.03	0.05	17.02	0.50	78.86	n/d	1.44
	480	10.1	5		90.7	0.81	0.38	0.36	51.23	0.89	43.26	n/d	2.80
ZnCl ₂ /AC	300	10.4	6.5		3.3	0.01	0.00	0.01	0.69	0.64	71.20	7.80	18.89
	400	19.1	4.2		51.6	0.13	0.01	0.13	11.22	0.67	72.40	5.85	9.14
	450	9.2	5.2		55.7	0.81	0.00	0.09	6.67	0.61	79.36	8.74	2.58
2% FeCl ₃ /AC	480	19.6	5		91.6	1.24	0.39	0.69	59.86	0.68	30.25	2.81	3.08
	400	11.2	6.2		86.7	0.79	3.74	0.17	70.89	0.35	14.54	1.47	6.96
	450	10.3	6.2		35.5	6.88	6.69	1.92	64.62	6.88	0.22	0.91	3.07
6% FeCl ₃ /AC	300	10.6	6.5		5.7	0.02	0.00	0.00	0.90	0.49	76.31	8.38	13.34
	400	19.5	4.2		74.3	0.16	0.02	0.10	16.08	0.52	72.96	n/d	9.64
	450	19.5	4		86.2	0.61	0.16	0.29	35.58	0.60	57.24	n/d	4.90
CrCl ₃ /AC	480	19.7	5		88.4	1.46	0.97	0.76	71.05	0.88	18.69	0.84	5.02
	300	10.5	6.5		5	0.05	0.00	0.04	2.05	1.63	61.92	7.15	26.42
	400	20.0	5.7		71.2	0.44	0.04	0.42	29.85	3.27	59.86	n/d	5.31
KF/AC	450	18.9	4		84.6	0.60	0.13	0.34	39.81	1.53	45.75	2.49	7.50
	480	18.8	3.8		84.4	1.81	0.47	0.77	58.97	1.27	26.32	2.32	6.58
	400	19.6	4.2		34.6	0.23	0.01	0.09	15.10	0.21	63.71	3.11	15.33
クロムゲル®**	450	19.6	4		63.7	1.46	0.40	0.46	77.18	0.55	15.92	0.72	1.47
	480	19.4	5		68.4	1.94	1.56	0.66	75.04	0.87	12.23	1.72	3.96
	400	16.1	2.5		36.75	3.46	0.07	2.39	12.93	n/d	64.82	n/d	n/d
	480	18.98	9.5		84.2	n/d	4.07	0.20	72.36	n/d	14.05	0.84	5.24

n/d = 検出されず

*AC = 活性炭素

** 1. 2. 7 mmの外径で41 c cの合金-600反応管で行う。他のすべての触媒の調製は、0. 5の外径で34 c cの合金-400反応管で行う。

【0123】

表11の結果から明らかなように、種々の触媒及び反応パラメータが有用であることを示している。特に有用なものは、鉄、亜鉛及び塩化クロム触媒系である。

【0124】

ステップIIIの反応の反応生成物は、本発明の他の方法により精製され得る。本発明の方法は、ハロゲン化反応生成物からC-3塩化フッ化化合物を分離するために提供される

。本発明で意図されるハロゲン化反応生成物には、上述のステップ I I I の反応生成物が含まれる。この反応生成物は、少なくとも 3 個の炭素原子を有する塩化フッ化化合物を含むであろう。本発明の一実施例によると、ハロゲン化反応生成物には、 CFC-217b が含まれる。したがって、 C-3 塩化フッ化化合物、 HCl 及び HF からなるハロゲン化反応生成物が提供される。これらのタイプのハロゲン化反応生成物は、典型的にはクロロフルオロカーボン上の塩素に対するフッ素のハロゲン交換反応から生じるであろう。

【0125】

本発明の一実施例によれば、ハロゲン化反応生成物の温度は、 HCl を含む上部気相と HF を含む頂部液相と本質的に無酸の C-3 塩化フッ化化合物を含む底部液相とを含む、少なくとも 3 つの相に反応生成物を分離するのに十分な温度まで下げられる。反応生成物を少なくとも 3 つの相に分離するのに十分な温度とは、約 20 から約 75 である。好ましくは、温度は約 25 である。既に説明した分離処理と同様に、この分離処理を行うために用いられる具体的な装置は重要なことではない。これを十分行える装置の例には、温度調節タンクや連続相分離器が含まれる。

10

【0126】

本発明による方法は、 C-3 塩化フッ化化合物からの HF 及び HCl の連続及び / 又はバッチ分離を考慮している。これは、反応生成物から HCl や HF を除去することがしばしば必要となるため、あらゆる工業的なハロゲン化反応工程又は小規模な反応工程において望まれる。通常は、これは HCl の分離除去処理、及び続く HF の蒸留処理が必要な、コストのかかるものである。

20

【0127】

例 16 : C_3ClF_7 の不均一相の分離処理 :

HF 及び $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ のフッ化反応物は、無酸ベースで大体 40 ~ 45 重量 % の C_3ClF_7 と 50 ~ 55 重量 % の $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ が含まれる反応生成物のストリームを含んでいた。反応生成物は冷却され、直接 3.9 リットルの液相分離タンクに送られた。相分離器内の混合物の蒸気圧は、25 から 6.5 Pa であった。反応生成物は、3 つの相に分離された。頂部気相は主に HCl ガスであった。底部有機液相は本質的に純粋な C_3ClF_7 を生成するように精製されるためにデカントされた。 HF が豊富な頂部液相はデカントされ、再生された HF として直接ポンプで戻され得るが、この例の目的のためにそれは省略された。底部相は、54 重量 % の CFC-216 と 42 重量 % の C_3ClF_7 が測定された有機物が主に含まれていた。底部層の組成物の内訳は、以下の表 12 に示される。

30

【0128】

【表 12】

不均一分離の底部液相の成分

%HF	%HCl	%有機物
1.5	2.5	96.0

【0129】

頂部気相ガスのストリームは、主に HCl を含み、簡単な蒸留処理のために蒸留塔に直接供給された。 HCl を頂部から蒸留除去するために、蒸留圧力制御器により全システムに対して圧力が制御される。 HF 相の組成物は、以下の表 13 に示される。

40

【0130】

【表 13】

不均一分離の頂部液相の成分

%HF	%HCl	%有機物
89.24	4.20	6.56

【0131】

表 12 及び 13 で明らかなように、 HF , HCl 及び有機フッ化反応生成物は、一度の工程で効率的に分離され得る。この方法は、複数工程の蒸留処理や分離処理に関連する高い

50

コストを削減できるために非常に有用である。

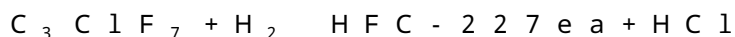
【0132】

本発明によって一旦分離されると、反応化合物は、最終製品として利用可能であり、またさらなる処理のための反応工程に戻されても良い。本発明によれば、このように分離された化合物は、さらなる精製無しに直ぐに次のステップに進めるような高純度を有する。

【0133】

本発明のさらに別の方法によると、ハロゲン化有機化合物が、脱ハロゲン化水素反応生成物を作るように H_2 及び触媒と接触されるために提供される。好適実施例では、ハロゲン化有機化合物は、 $CF_3C_2H_4F$ を含むステップIIIの反応生成物である。したがって、ハロゲン化有機化合物は、ハロゲンと予め混合され、脱ハロゲン化水素反応生成物を生成するのに十分な温度で金属含有触媒と接触される。さらに別の実施例では、脱ハロゲン化水素反応生成物には、 $CF_3C_2H_4F$ が含まれる。この実施例の反応は、以下に示す通りである。すなわち、

10



【0134】

わずかのモルのに過剰な H_2 を望ましくは用いることが可能であるが、これは必要なものではない。 H_2 ：ハロゲン化有機化合物のモル比は、約0.2：1から約10：1の範囲、最も好ましくは約1.2：1である。

【0135】

さて図6を参照すると、脱ハロゲン化水素処理は、アルミナや他の適切な担体等の耐熱性酸化物の担体上の、パラジウム等の適切な触媒を含む固定床反応炉42内で行われる。この場合の反応炉は、約30 から約275 の温度、好ましくは約185 で処理される。代わりに、活性炭素等の固体担体上の塩化鉄($FeCl_3$)の触媒を用いることも可能である。この場合の反応炉は、約200 から約600 、好ましくは約450 から約500 の温度で処理される。

20

【0136】

反応炉42内の圧力は、約1.2 Paから約15 Paの範囲内、好ましくは約7.9 Paであろう。反応は0.9 ~ 7.9 Paの範囲内の圧力において大部分は無反応であるが、反応の選択性は、低圧力のほうがわずかに有利である。反応炉42内での残留時間は、約10秒から約90秒、好ましくは約15秒から約60秒の範囲内であろう。

30

【0137】

脱ハロゲン化水素触媒が用いられれば、PtやPd等のほとんどの活性触媒が良い選択となる。なぜならば、所望の生成物に加えて、それらはいかなる二重結合の存在を越えた水素の添加処理や、塩素に対する水素の置換処理をもたらすからである。利用され得る触媒には、反応炉に満たされるように、Cu, Ni, Cr, Ru, Rh又はこれらの組み合わせ等の共通の水素化触媒が含まれる。触媒が担持されているか否かは重要ではない。しかしながら、100 より高い温度までの水素化温度で、ハロカーボン、HF及び酸素に反応しない、フッ化金属、炭素及びチタニア等の担体が用いられても良い。

【0138】

さて図7を参照すると、貴金属の高いコストが触媒の寿命に対する関心を導いた。初期実験は、触媒が5日以内に活性度が減った状態で幾分もろいことを明らかにした。幸いにも、反応ストリームに少量の水を添加することで触媒の寿命が延びたことが発見された。水の添加は、触媒が活性度の明確な損失無しに15日を上回って機能することを可能にする。化学反応は、水の存在する量が最小0.8%以上では特に影響はない。この方法の増強法は、種々の触媒で都合良く試験を受けるであろうことが分かった。ある特定の実施例では、 H_2 及びハロゲン化有機化合物に水が添加され、触媒に接触された。追加的な水は、ハロゲン化有機化合物の約0.04から約12重量パーセント、好ましくはハロゲン化有機化合物の約0.8重量パーセントである。好適実施例のこれまでの説明は、非限定的な例によりさらに明らかにされるであろう。

40

【0139】

50

例 17 : ステップ I V (C₃ C l F₇ H F C - 2 2 7 e a) :

電気ヒータで加熱された、12.7mmの内径で0.6mの長さのステンレス合金パイプが、以下の表14、15及び図7で説明されるような物質を化合するために用いられた。そして原料有機ガスは、酸化物を除去するために水で洗浄され、ガスはガスクロマトグラフィにより分析された。表14は、種々の温度における種々の触媒を有するこの選択的な脱ハロゲン化水素の結果を明らかにする。表15は、本発明により触媒の寿命が延びたことを明らかにする。

【 0 1 4 0 】

【 表 1 4 】

異なる金属及び触媒担体を用いたHFC-227eaへのC ₃ ClF ₇ の水素化							
	金属 触媒の 充填	担体	添加	接触 時間 (s)	H ₂ / C ₃ ClF ₇	温度 (C)	% 結果 - HFC-227ea
							転換率 選択性
異なる担体の充填	5% Pd	活性炭素		16.6	1.5	150	5.8 67.5
						180	16.4 69.5
	1% Pd	活性炭素		19.1	2	150	12.2 83.6
						180	47.9 89.8
						200	78.8 91.2
						225	96.8 87.6
						250	99.8 87.0
	1% Pd	活性炭素		36.7	1.8	150	26.7 83.5
						180	67.3 90.2
						200	72.0 90.0
						225	92.8 87.1
	0.5% Pd	活性炭素		15.4	1	150	3.1 74.4
						180	5.8 66.9
						200	9.6 75.8
	0.5% Pd	活性炭素		20.3	2.1	250	45.8 90.2
						275	68.7 88.2
						300	85.5 86.1
						325	95.5 80.0
	2.0% Cu/ 0.6% Pd	活性炭素		18.6	2	150	13.4 86.4
						180	50.8 89.3
						200	74.8 87.9
						225	87.6 83.7
	2.0% Cu/ 0.6% Pd	活性炭素		37	1.8	180	42.7 87.8
						200	67.5 85.4
						225	83.4 85.9
						250	98.3 83.4
	2.0% Cu/ 0.6% Pd	活性炭素		10.2	2.4	150	7.1 46.8
						180	15.3 67.5
						200	28.2 76.9
						225	54.0 78.5
						250	80.0 77.9
異なる金属	0.5% Ru	アルミナ		22.4	1.3	150	2.5 22.4
						180	4.0 32.5
						200	5.0 39.4
	0.5% Rh	アルミナ		23.6	1.5	150	12.9 67.1
						180	26.0 77.5
						200	26.6 83.6
添加物	0.5% Pd	アルミナ	4.4% H ₂ O	21.9	1.4	180	63.1 98.1
			1.8% H ₂ O			180	73.8 97.2
			無			180	59.5 96.9
	0.5% Pd	#1310- アルミナ	無	21	1.4	180	96.6 95.7

10

20

30

40

50

【0141】

表14で明らかなように、本発明の選択性は最適な温度パラメータよりも低く実行したときとほぼ同じである。これは、選択された異性体の選択的な生成を考慮している。

【0142】

表15及び図7は、水の種々の添加量における本発明の触媒の寿命の延長の有効性を明らかにする。表15に表わされるすべての転換は、C₃ClF₇に対するH₂のモル比が0

． 9 ～ 1 ． 5 ： 1 で、 A 1 触 媒 上 の 0 ． 5 % の P d の 上 に 2 0 ～ 3 0 秒 の 接 触 時 間 で、 1 8 0 で 行 わ れ た。

【 0 1 4 3 】

【 表 1 5 】

触媒の寿命の延長

450 ppm H ₂ O	実行時間 (日)	% 転換率 C ₃ ClF ₇	% 選択性 HFC-227ea
	0.1	94.90	97.31
	0.2	93.87	97.31
	0.3	84.70	97.13
	0.96	80.90	97.92
	1.03	79.94	99.35
	1.05	79.98	96.91
450ppm H ₂ O	実行時間 (日)	% 転換率 C ₃ ClF ₇	% 選択性 HFC-227ea
	0.1	93.67	95.61
	0.7	96.63	96.00
	0.8	95.53	95.79
	1.1	90.69	97.30
	1.7	78.82	97.15
	2.1	81.26	97.72
	3.0	49.15	95.84
	4.1	44.07	78.73
0.29% H ₂ O	実行時間 (日)	% 転換率 C ₃ ClF ₇	% 選択性 HFC-227ea
	0.1	95.81	96.09
	0.3	98.40	95.54
	1.2	98.36	96.40
	1.3	98.40	96.44
	1.3	98.31	96.26
	1.3	96.58	96.13
	4.1	96.53	96.30
	4.2	95.88	95.76
	4.3	95.87	95.89
	4.3	95.77	95.74
	5.0	96.48	95.78
	5.1	94.84	95.79
	5.2	92.59	95.36
	5.3	91.89	97.39

10

20

30

40

	6.2	89.60	97.32	
	6.3	91.18	97.44	
	6.3	90.91	98.14	
	7.0	85.48	97.10	
	7.1	83.84	97.22	
	7.3	79.20	97.20	
	7.3	77.89	97.13	
	8.0	69.32	97.10	
	8.2	71.62	97.04	
	8.3	76.70	97.17	
	8.3	80.16	97.50	10
	11.0	60.41	96.61	
	11.0	58.41	96.41	
	11.2	56.68	96.36	
	11.9	57.05	96.40	
	12.1	55.97	96.35	
	12.3	55.96	96.33	
	12.9	54.04	96.22	
	12.9	54.30	96.22	
0.8% H2O	実行時間 (日)	%	%	
		転換率 C ₃ ClF ₇	選択性 HFC-227ea	20
	0.0	90.10	94.47	
	0.7	93.60	95.35	
	0.8	94.19	95.81	
	1.0	92.39	95.65	
	1.9	99.60	96.96	
	2.0	96.71	96.59	
	4.7	99.73	96.00	
	4.8	98.96	97.89	
	5.0	97.93	96.00	
	5.0	98.16	96.10	30
	5.8	98.27	96.08	
	6.0	97.96	95.95	
	6.9	96.76	95.64	
	7.8	90.03	94.96	
	8.7	96.52	95.42	
	9.0	94.70	95.20	
	11.7	97.19	97.90	
	12.0	93.80	97.45	
	12.8	91.60	97.51	
	13.0	91.49	97.48	
	14.0	96.78	96.04	40
	15.0	95.11	95.83	
	15.1	94.57	94.96	

【 0 1 4 4 】

本発明による脱ハロゲン化水素反応における水を用いて増加した触媒の寿命を明らかにするために、触媒、H₂及びC₃ClF₇が、上記の表17で明らかにされたような水の添加を伴って上述のように調製された。水を添加すると転換や選択性への影響無しに触媒の寿命を著しく延ばすことは、特に図7からも疑いもなく明らかである。

【 0 1 4 5 】

ステップI, II及びIIIと同様に、ステップIVにおける望ましくない異性体の制御 50

及び減少処理は、選択的な反応により達成可能である。例 18 は、ステップ I ~ IV が順番どおりに用いられたときのすべての工程全体での異性体の制御を明らかにする。勿論、本発明のステップの組み合わせには、以下の組み合わせが含まれる。即ち、I, II, III (本質的に異性体の純粋な CFC - 217ba の生成) ; 及び I, II, IV (本質的に異性体の純粋な HFC - 227ea の生成) ; 及び I, III (本質的に異性体の純粋な CFC - 216aa の生成)。種々の原料からのデータは、90% の転換において例えば、異性体の含量の減少が効果的であったことをすべて示した。

【0146】

例 18 : ステップ I ~ IV :

前の例で説明したタイプの反応炉が直列に設置され、前に説明したように用意された。具 10
体的な反応条件は、以下の表 16 に示される。

【0147】

【表 16】

40

*n/d = 検出されず

50

b a は、ステップ I I の後に生成される。

【 0 1 4 9 】

本発明の別の態様によれば、H F C - 2 2 7 e a と H F C - 2 2 7 c a の異性体の混合物の分離方法が提供される。この混合物は、異なる原料からも生じ得るが、混合物が上述のように脱ハロゲン化水素反応から生ずることを意図している。本発明の一実施例によれば、これらの異性体の混合物は、クロロフルオロカーボンと化合される。好ましくは、クロロフルオロカーボンは $C_3C_1F_7$ である。H F C - 2 2 7 の異性体及びクロロフルオロカーボンからなるこの溶液は、H F C - 2 2 7 e a が純粋な異性体として効果的に蒸留し得るような条件下で処理される多段蒸留塔に供給される。当業者に周知な蒸留処理は、液体を気体に転換しそして気体を液化する分離処理である。後者は留出物と呼ばれ、蒸発される液化物質は充填物又は留出物である。したがって、蒸留処理は、蒸発又は気化及び液化の組み合わせである。

10

【 0 1 5 0 】

蒸留処理の通常の目的は、混合物の成分の精製又は分離である。これは、気体の成分がそこから得られた液体の混合物とは通常異なるために可能である。アルコールは、発酵処理において精製された水、燃料油及びアルデヒドからそれを分離するための生成物のために良く精製されてきている。ガソリン、灯油、燃料油及び潤滑油は蒸留により石油から生成される。海水から塩を除去するのにも重要な処理である。残念なことに、異性体の混合物は、蒸留により分離することは通常はできない。

【 0 1 5 1 】

20

この異性体分離方法の実施例には、H F C - 2 2 7 e a に対するクロロフルオロカーボンの比が約 0 . 1 から約 1 0 、好ましくは約 1 から約 7 のものを使用することが含まれる。この混合物の蒸留によって、本質的に純粋な H F C - 2 2 7 e a が留出物として回収される。この方法を実行するのに必要な装置は、当業者には明らかであろう。工業的に知られる分別蒸留塔は、本発明の方法を行うのに容易に使用できるものであろう。

【 0 1 5 2 】

例 1 9 : H F C - 2 2 7 c a からの H F C - 2 2 7 e a の蒸留分離処理 :

H F C - 2 2 7 の異性体の分離処理を明らかにするために、標準的な蒸留装置が用いられ、以下の表 1 7 及び 1 8 に示されるパラメータにしたがって設定された。示されるように、表 1 7 はクロロフルオロカーボンが有る状態での蒸留処理を明らかにし、表 1 8 はクロ

30

【 0 1 5 3 】

【 表 1 7 】

$C_3C_1F_7$ を用いた蒸留

塔条件						
	(°C)			除去量 (g/min)		
圧力 (psig)	上部	底部	供給量(g/min)	上部	底部	還流比
61.8	29.4	36	2.93	2.21	0.45	25

分離結果ーガスクロマトグラフィ評価

	HFC-134a	FC-218	HFC-227ca	HCFC-124	HFC-227ea	HFC-236fa	不明	CFC-217ba	CFC-217ca
供給量	0.00258	0.00987	0.07504	0.01	83.33046	0.159881	0.11694	16.11326	0.14152
上部除去量	0.00295	0.00392	0.01548	nd	99.97741	nd	nd	0.00573	nd
底部除去量	nd	nd	0.12677	0.01923	57.10056	0.45827	0.30565	41.63464	0.35488

nd = 検出されず

HFC-227ea/HFC-227ca の比	供給量	1110
	上部	6458
	底部	450
異性体減少比 (上部/供給量)		5.8

40

【 0 1 5 4 】

50

【表 18】

C₃CLF₇無しでの蒸留

塔条件						
	(°C)			(g/min)		
圧力 (psig)	上部	底部	供給量 (g/min)	上部	底部	還流比
45.5	21.8	22.4	3.591	3.461	0.45	23

分離結果ーガスクロマトグラフィ評価

	HFC-134a	FC-218	HFC-227ca	HCFC-124	HFC-227ea	HFC-236fa	不明	CFC-217ba	CFC-217ca
供給量	0.00296	0.0687	0.0271	nd	99.95139	nd	nd	0.00928	nd
上部除去量	0.00328	0.00671	0.01195	nd	99.98003	nd	nd	nd	nd
底部除去量	nd	nd	0.07773	nd	99.86733	nd	nd	0.0549	nd

nd = 検出されず

HFC-227ea/HFC-227caの比	供給量	3688
	上部	8367
	底部	1285
異性体減少比 (上部/供給量)		2.3

10

【0155】

表17及び18に示されるように、クロロフルオロカーボンの添加は、HFC-227の異性体を蒸留により分離するための能力を非常に高める。

20

【0156】

本発明はまた、望ましくない異性体を選択的に除去することで異性体の混合物における全体の異性体純度を高める方法を提供する。一実施例によれば、この方法にはC-3塩化フッ化異性体の混合物を提供することが含まれる。本発明の他の実施例では、C-3塩化フッ化異性体は、CFC-216aa及びCFC-216baである。本発明のさらに別の実施例では、C-3塩化フッ化化合物の異性体は、CFC-217ba及びCFC-217caである。本発明により精製可能な他の異性体の混合物は、これらの当業者には明らかであろう。

【0157】

本発明によれば、塩化フッ化異性体は、塩化フッ化異性体の少なくとも1つの量を減らすのに十分な温度で、触媒の存在下において加熱される。異性体は、上述のステップI、II及びIIIの反応処理と同様に、触媒の存在下において加熱される。一実施例によれば、使用される触媒は、クロム含有触媒である。異性体の純度を高めるのに適切な温度は、約250 から約350 であることが分かった。より好ましい温度は、約280 である。非限定的な例として、本発明の実施例が明らかにされるであろう。

30

【0158】

例20：CFC-216baの選択的な除去：

本発明によれば、CFC-216aaとCFC-216baの混合物は、CFC-216baに対するCFC-216aaの相対的な比率が96：1であるものを有するように提供された。この混合物は、以下の表19に示される結果に沿った以下の種々の温度で、予備フッ化処理された（イングルハード（Englehard）により提供された）クロムゲル（Chrom-gel）（登録商標）の触媒の存在下において加熱された。

40

【0159】

【表19】

CFC-216baの異性体の選択的な除去

反応温度 (°C)	CFC-216aa:CFC-216ba の相対比
325	257:1
250	325.03:1
250	309.53:1

10

20

【0160】

表19から容易に分かるように、本発明による方法は、望ましくない異性体であるCFC-216baに対する好ましい異性体であるCFC-216aaの比率を効率的に倍増した。250で測定されたものの比率の差は、許容し得る分析エラーであると思われる。

【0161】

本発明のさらに別の実施例を明らかにするために、非限定的な例21が提供される。

【0162】

例21：CFC-217caの選択的な除去：

本発明によれば、CFC-217baとCFC-217caの混合物は、CFC-217caに対するCFC-217baの相対的な比率が81：1となるように提供された。この混合物は、以下の表20に示される結果に沿った以下の種々の温度で、予備フッ化処理されたクロムゲル（Chrom-gel）（登録商標）の触媒の存在下において加熱された。

30

【0163】

【表20】

CFC-217caの異性体の選択的な除去

反応温度 (°C)	CFC-217ba:CFC-217ca の相対比
250	252.79:1
280	548.11:1

10

【0164】

表20から容易に分かるように、本発明による方法は、望ましくない異性体であるCFC-217caに対する好ましい異性体であるCFC-217baの比率を効率的に少なくとも倍増させ、ある場合では比率は4倍以上となった。この方法で一旦精製されると、生じた異性体は、本発明のステップIVによる脱ハロゲン化水素処理のための優れた反応物となる。

20

【0165】

上述の選択的な除去方法と同様に、異性体の混合物内の特定の異性体の選択的なハロゲン化方法も提供される。異性体の選択的な反応は、異性体の純粋な生成物が望まれるときに重要な役割を果たす。本発明の一実施例によれば、C-3フッ化異性体の混合物が提供され、これらの異性体は、少なくとも1つの異性体がハロゲン化するのに十分な温度で触媒の存在下においてCl₂と接触される。

【0166】

本発明の一実施例によれば、C-3フッ化異性体の混合物にはHFC-227eaとHFC-227caが含まれる。同様に他のハロゲン化水素化合物が本発明によって選択的にハロゲン化されても良いことを意図している。本発明による選択的なハロゲン化処理に適したハロゲン化水素化合物は、当業者であれば得られるであろう。

30

【0167】

本発明のさらに別の実施例によれば、触媒は活性炭素である。選択的なハロゲン化処理に用いられる触媒の特定のタイプや調製は、上記のステップI~IVで説明した触媒と一致している。

【0168】

本発明の一態様は、十分な温度まで異性体混合物を加熱するための方法を提供する。一実施例によれば、温度は約200 から約350 である。より好ましい実施例によれば、温度は約300 である。

40

【0169】

本発明のさらに別の実施例によれば、異性体混合物に対するCl₂のモル比は、約0.16:1から約3:1、好ましくは約2.5である。

【0170】

非限定的な例22として、本発明の実施例がここで明らかにされるであろう。

【0171】

例22：HFC-227eaの選択的なハロゲン化処理：

本発明を明らかにするために用いられる、反応物の具体的な量やタイプ及び反応器の条件が以下の表21に示される。反応生成物は、CFC-217の異性体に対して測定された

50

【 0 1 7 2 】
【 表 2 1 】

HFC-227eaの選択的な塩化処理

開始物質の組成割合 CFC-227ca 99.8678 CFC-227ca 0.0749									
反応条件		結果 (%)							
反応炉の温度 (C)	接触時間 (s)	CI2/HFC-227 モル比	転換率	選択性	CFC-227ca	CFC-217ca			
250	13.3	2.01	24.49	98.85	0.0628	0.0219			
300	12.8	1.81	54.46	98.91	0.064	0.0223			
325	11.9	1.48	48.15	96.78	0.0744	0.0217			
325	21.9	2.69	98.91	97.91	n/d*	0.0767			
350	13.2	1.97	65.51	96.2	0.0548	0.0281			
325	22.3	2.91	98.14	98.25	0.0063	0.0751			
200	38.5	0.16	3.23	71.21	0.0981	0.0055			
300	21.8	0.55	44.81	96.51	0.0701	0.0211			
*n/d = 検出されず									
開始材料の組成割合： CFC-227ca 99.5013 CFC-227ca 0.1411									
反応条件		結果 (%)							
反応炉の温度 (C)	接触時間 (s)	CI2/HFC-227 モル比	転換率	選択性	CFC-227ca	CFC-217ca			
300	16.3	0.174692697	18.3	96.8	0.1255	0.0113			
300	15.8	0.34	46.8	98.6	0.0899	0.0414			
300	14.8	0.328435145	55.6	98.5	0.0829	0.0531			
300	26.9	0.84	79.2	98.7	0.0341	0.093			

【 0 1 7 3 】

表 2 1 で明らかなように、本発明は、望ましくない異性体の接触をよりさらに減らすのに 50

10

20

30

40

用いられることが可能である。さらに異性体の純粋な反応生成物が一旦減少すると、再生又はさらなる精製が可能であることが意図されている。

【 0 1 7 4 】

本発明のさらなる目的、利点及び他の新規な特徴は、上述の説明によって当業者に明らかになり、又は本発明を実施することで習得できるであろう。本発明の上述の好適実施例は、実例及び詳説の目的のために提供されたものである。開示されたまさにその形式に本発明は網羅も限定もされないことを意図する。明白な変更又は改変は上記の開示のもとで可能である。実施例は、本発明及びその実例的な適用例の主要部の最適な実例を提供するために選択され説明されたものなので、当業者は種々の実施例において意図される特定の使用に対して適切となるような種々の変更を伴って発明を利用可能である。これらのすべての変更又は改変は、正当に法的に均等的に与えられた広がりにしたがって解釈されれば、添付の特許請求の範囲により限定される発明の範囲内にある。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 7 5 】

【図 1】図 1 は、本発明の一実施例の概略図である。

【図 2】図 2 は、本発明の方法を行っている間に観測された等温線のグラフ図である。

【図 3】図 3 は、本発明による実施例のステップ I のブロック図である。

【図 4】図 4 は、本発明による実施例のステップ II のブロック図である。

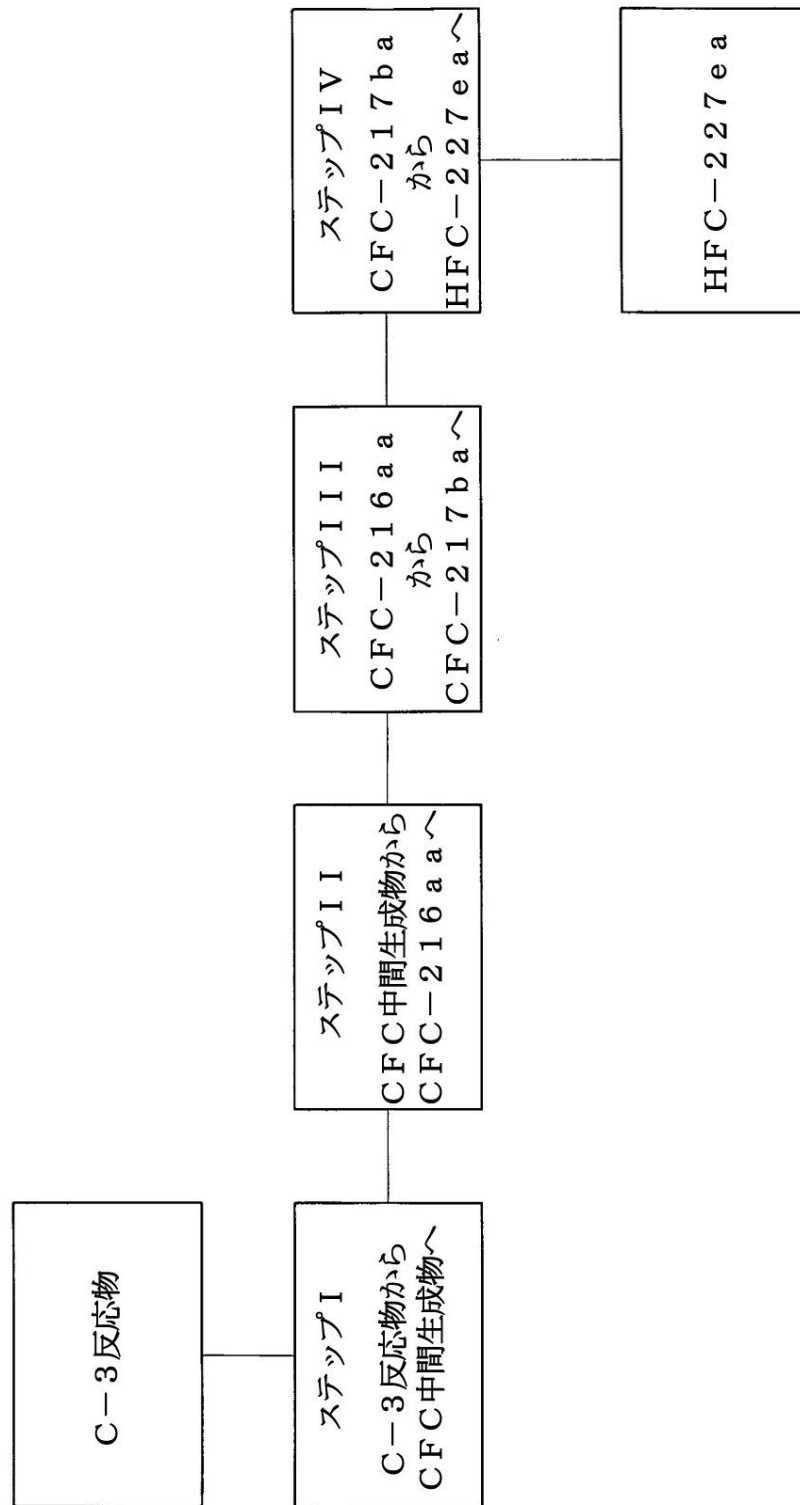
【図 5】図 5 は、本発明による実施例のステップ III のブロック図である。

【図 6】図 6 は、本発明による実施例のステップ IV のブロック図である。

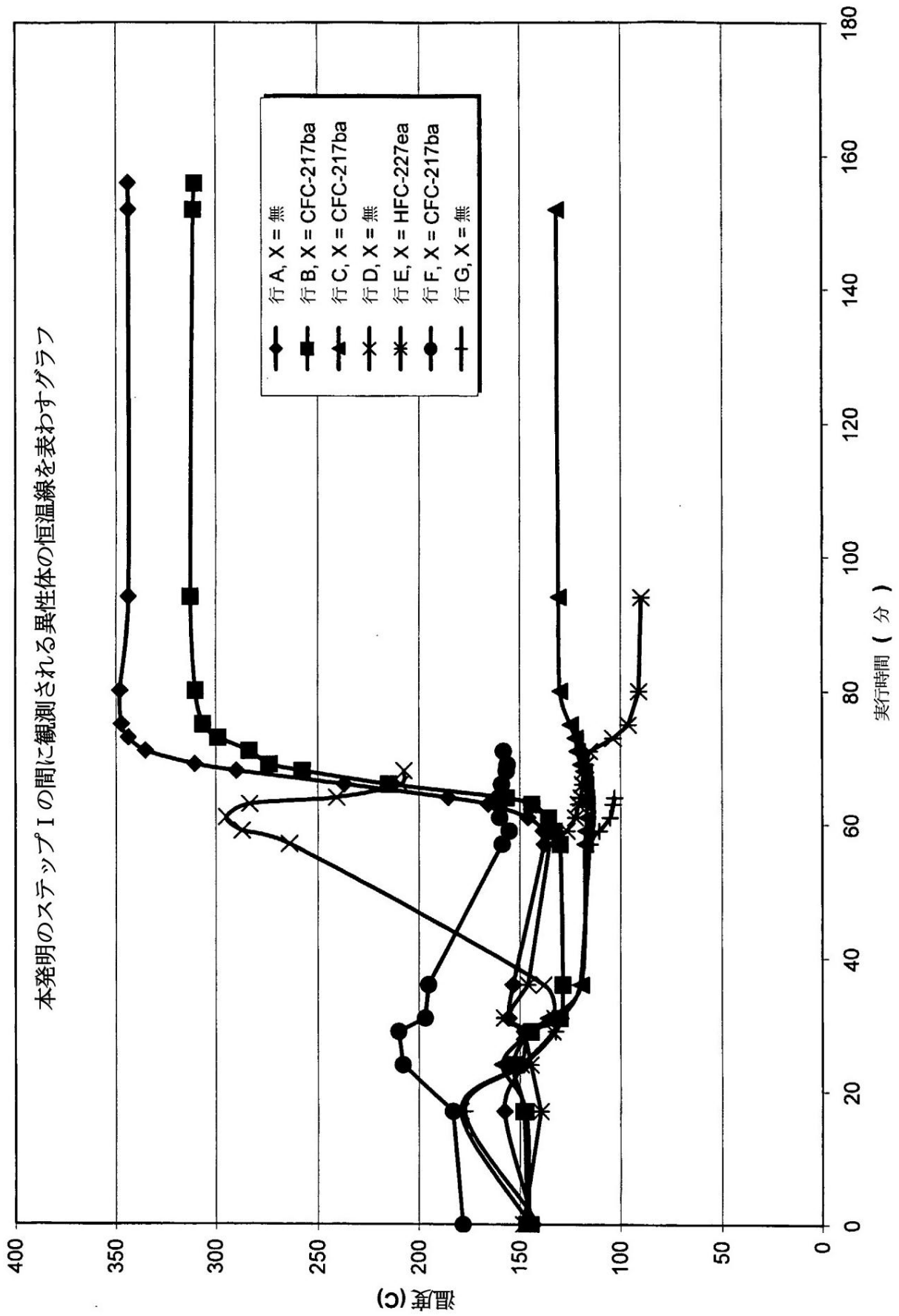
20

【図 7】図 7 は、本発明による実施例で行われたステップ IV において観測された触媒の寿命が延びることを示すグラフ図である。

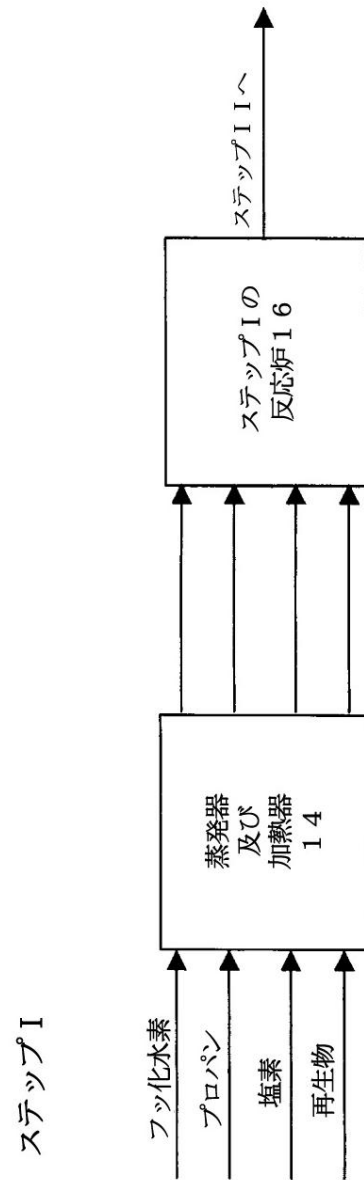
【図 1】



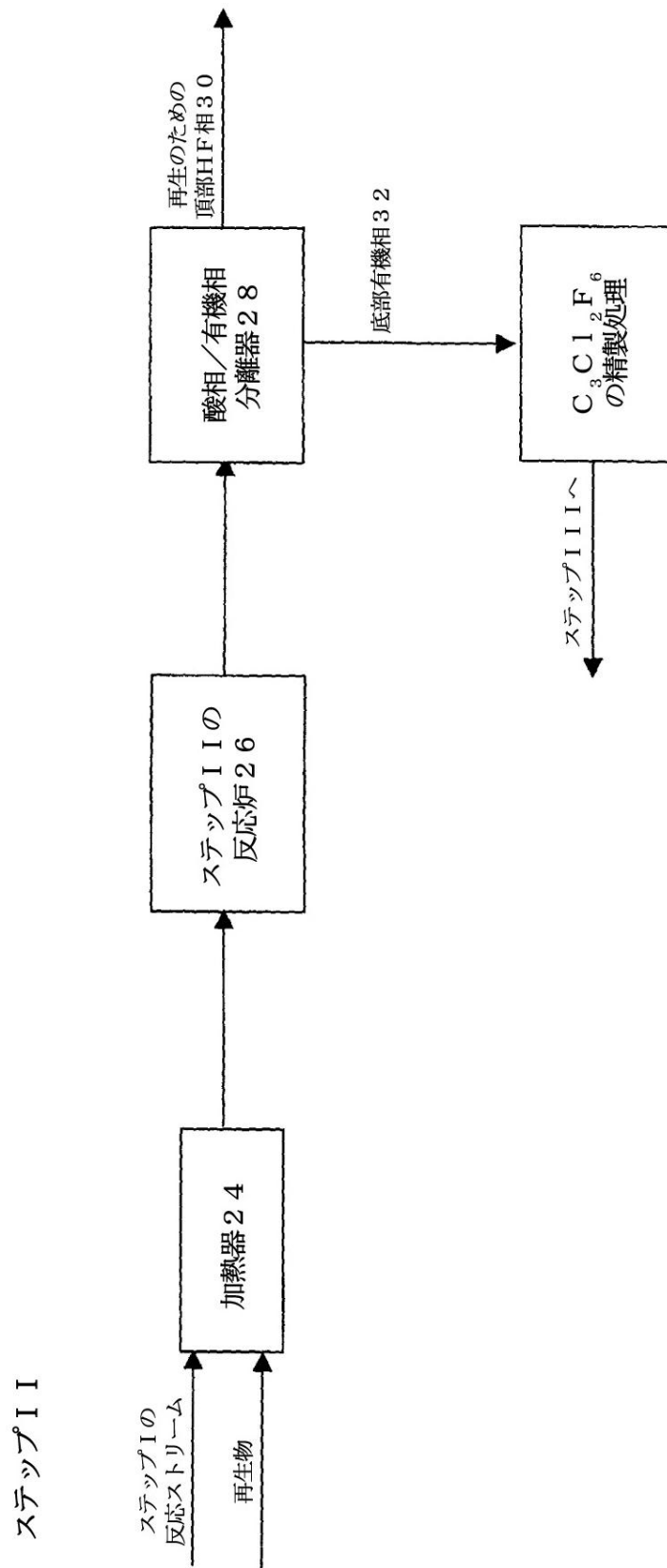
本發明のステップIの間に観測される異性体の恒温線を表わすグラフ



【 図 3 】

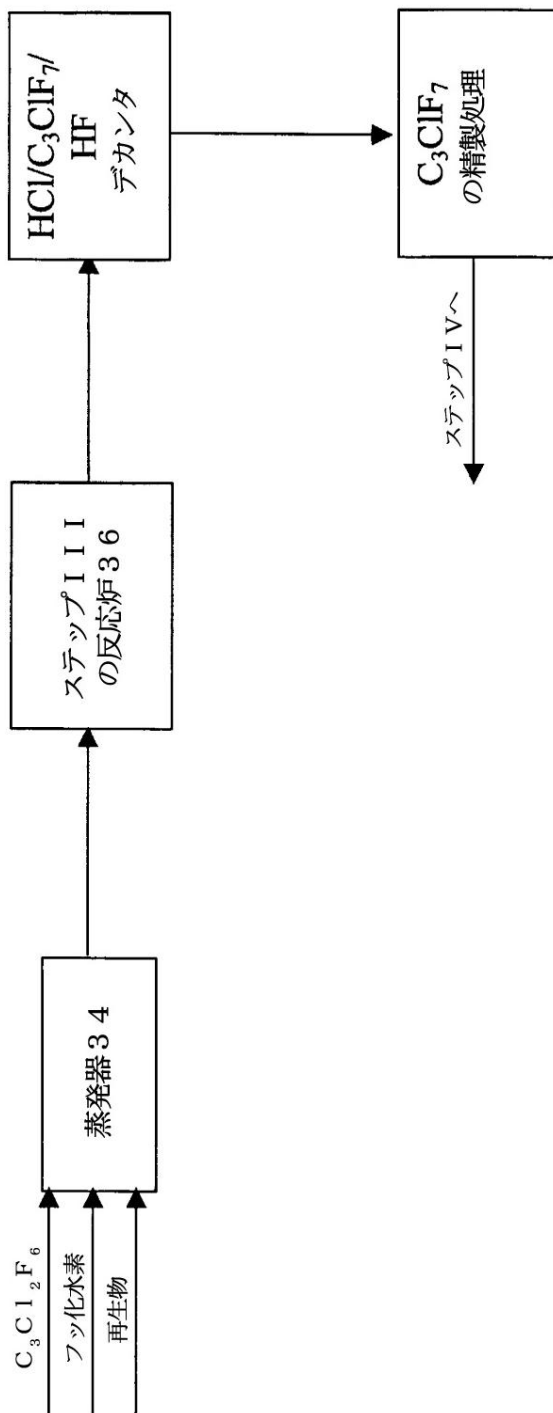


【 図 4 】



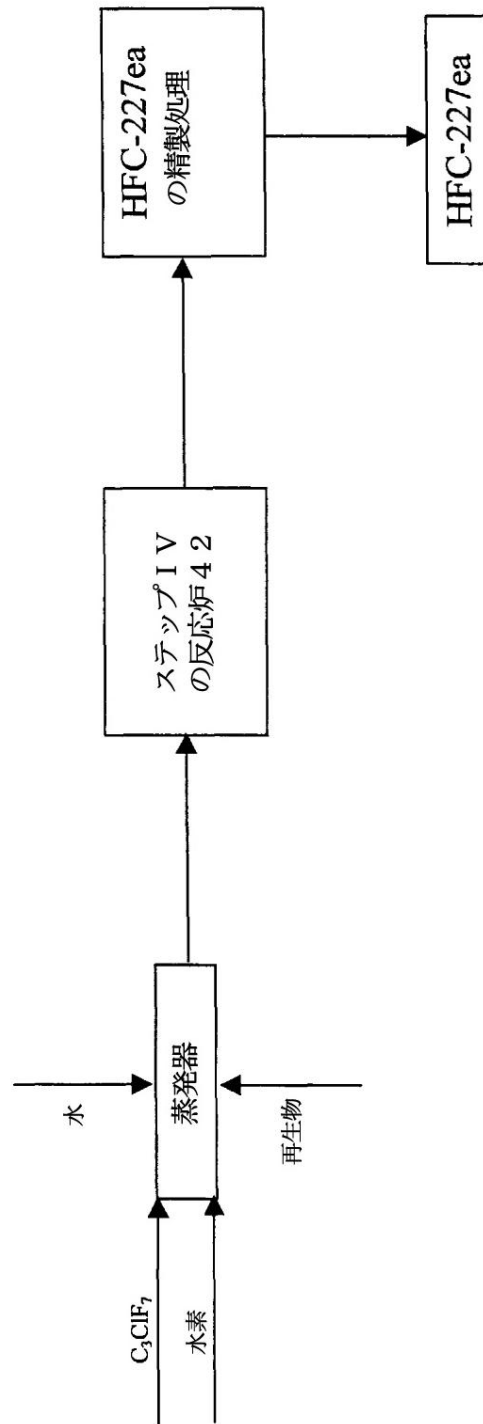
【図 5】

ステップ I I I



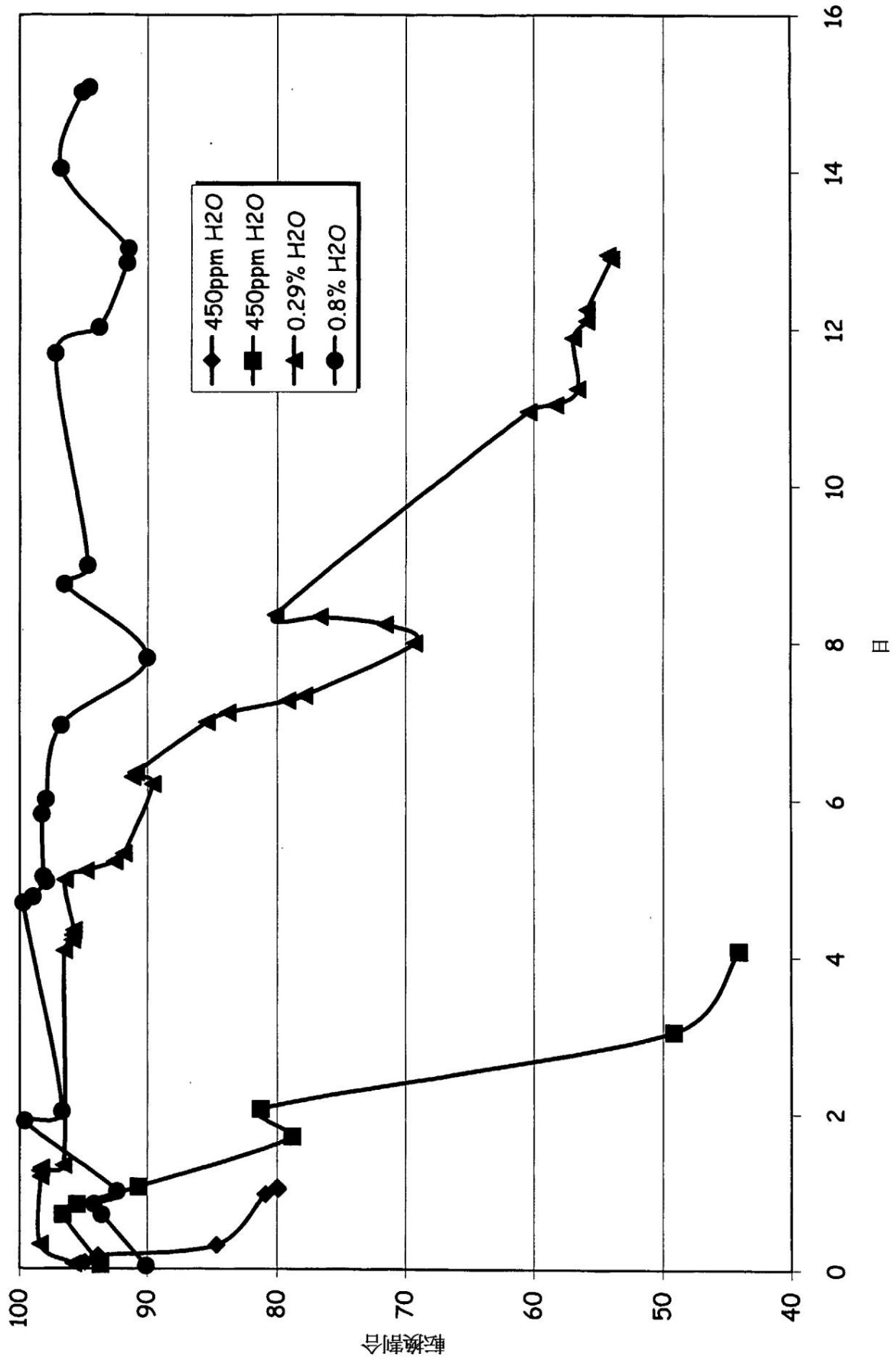
【図 6】

ステップ I V



【図 7】

ステップ I V の実施例において観測される延長された触媒の寿命を示すグラフ



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/029173 A2(51) International Patent Classification: C07C 17/10. (74) Agent: HYTA, Robert, C.; Wells St. John, P.S., 601 W.
17/20, 17/21 1st Avenue, Suite 1300, Spokane, WA 99201-3828 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/30729

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date:

27 September 2002 (27.09.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/966,158 28 September 2001 (28.09.2001) US

(71) Applicant: PCBU SERVICES, INC. [US/US]; 300 Delaware Avenue, Suite 1269, Wilmington, DE 19801 (US).

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LI, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

Published:

- without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/029173 A2

(54) Title: MATERIALS AND METHODS FOR THE PRODUCTION AND PURIFICATION OF CHLOROFLUOROCARBONS AND HYDROFLUOROCARBONS

(57) Abstract: Methods and materials are provided for the production of essentially isomerically pure perhalogenated and partially halogenated compounds. One embodiment of the present invention provides a process for the production of essentially isomerically pure C1C2-216aa. Other embodiments include processes for the production of C1C2-217ba and H1C2-227ea. Particular embodiments of the present invention provide separation techniques for the separation of chlorofluorocarbons from H1C2 from other chlorofluorocarbons, and the separation of isomers of halogenated compounds. Still other embodiments of the present invention provide catalytic synthetic techniques that demonstrate extended catalyst lifetime. In other embodiments, the present invention provides catalytic techniques for the purification of isomeric mixtures.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

MATERIALS AND METHODS FOR THE PRODUCTION AND PURIFICATION
OF
CHLOROFLUOROCARBONS AND HYDROFLUOROCARBONS

FIELD OF INVENTION

5 The present invention is directed to synthetic production methods, as well as, synthetic and physical separation methods. More particularly the present invention is directed to methods for efficiently manufacturing selective isomers of chlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons from aliphatic, olefinic or partially halogenated hydrocarbons.

10 BACKGROUND OF THE INVENTION

Since the beginning of global warming concerns, chlorofluorocarbon manufacturers have had to produce compounds that perform substantially the same as fully halogenated chlorofluorocarbons without the adverse environmental impact. Only through the introduction of these new compounds have their environmental impact been completely understood. In certain instances, some of these new compounds have been removed from the marketplace. These types of issues make the flooding agent, extinguishing, propellant and refrigerant production industry a dynamic and ever-changing marketplace where processes for the production of chlorofluorocarbons and fluorocarbons are advancing quickly to accommodate both environmental as well as economical requirements.

Some useful compounds in this area include both saturated and unsaturated fluorocarbons, such as 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-heptafluoropropane ($\text{CF}_3\text{-CFH-CF}_3$, HFC-227ea), 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-heptafluoropropane ($\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CHF}_2$, HFC-227ca) and hexafluoropropene (hexafluoropropylene, HFP, $\text{CF}_3\text{-CF=CF}_2$, FC-1216). One well known method of synthesizing these compounds begins with the chlorofluorination of propane, propylene or partially halogenated C-3 hydrocarbons with hydrogen fluoride (HF) and chlorine (Cl_2) in the presence of a metal-containing solid catalyst. Examples of this chlorofluorination step can be found in U.S. Patents 5,057,634 and 5,043,491 to Webster. As taught by Webster, the chlorofluorination step produces a number of saturated perhalogenated chlorofluorocarbons, including: (A) $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_3$; (B) $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$; (C) $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$; (D) 1,2-dichlorohexafluoropropane ($\text{CF}_3\text{-CClF-CClF}_2$, CFC-216ba); (E) 2,2-dichlorohexafluoropropane ($\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CF}_3$, CFC-216aa); (F) 1-

WO 03/029173

PCT/US02/30729

chloroheptafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClF}_2$, CFC-217ca); (G) 2-chloroheptafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$, CFC-217ba); and (H) octafluoropropane ($\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_3$, FC-218). While the FC-218 is useful and can be separated from other perhalogenated reaction products, it is not an efficient or economical intermediate in the synthesis of HFC-227ea, HFC-227ca or FC-1216. As indicated in the '491 patent, the predominant reaction products resulting from the chlorofluorination of propane with HF and Cl_2 is CFC-216aa, which is fluorinated and then dehalogenated to hexafluoropropene (FC-1216).

- Due primarily to environmental as well as toxicological concerns, demand is increasing for isomerically pure chlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons. Teachings such as those described above cannot begin to address these issues and concerns because efficiency of production as well as isomeric purity were not contemplated. Prior art of similar chemistry does not allow for the exclusive production of the HFC-227ea, but only as a mixture or by-product with FC-1216. The unsuitability of FC-1216 for a fire suppressant does not make this a viable or efficient route.

- A need exists to develop a method of chlorofluorinating inexpensive C-3 reactants that eliminates one or more by products of chlorofluorination, particularly FC-218 and undesired isomers which cannot be recycled to produce HFC-227ea or HFC-227ca. Moreover, a long felt need exists for extending the lifetime of catalysts used in these reactions.

- Furthermore, the reaction products generated from these steps require purification. U.S. Patents 6,018,083 to Manogue and 6,211,135 to Miller respectively teach the partial separation (azeotropes) of chlorofluorocarbons C_3ClF_7 (CFC-217) and $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ (CFC-216) from HF. These references demonstrate the practical difficulty of separating reaction product mixtures with conventional distillation techniques. The formation of azeotropes requires the use of subsequent or expensive distillation techniques to produce a pure product that can be used as a final product or as an intermediate reactant. A need remains for processes that separate chlorofluorination reaction products without forming azeotropes.

The present invention provides processes for the chlorofluorination of aliphatic, olefinic or partially halogenated hydrocarbons in the presence of a catalyst that results in the substantial elimination of FC-218 as a by-product in the

WO 03/029173

PCT/US02/30729

chlorofluorination reaction and that efficiently converts the starting material to the desired isomer. The present invention also provides processes for the efficient purification of reaction product streams.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

SUMMARY OF INVENTION

One embodiment of the present invention is directed to a process for the manufacture of HFC-227ea, including a novel and highly selective method of preparing a CFC-216aa intermediate by chlorofluorinating C-3 reactants with HF and Cl₂ without the formation of substantial or even detectable amounts of FC-218 or undesired isomers.

In accordance with the present invention, the C-3 reactants are chlorofluorinated in a first step with hydrogen fluoride and chlorine in the presence of a metal containing catalyst at a first temperature. The reaction products from this first step are then fluorinated with hydrogen fluoride at a second temperature resulting in an unexpectedly high yield of CFC-216aa without the formation of FC-218.

One aspect of the present invention is to provide a method of manufacturing a CFC-216aa intermediate by chlorofluorination of C-3 reactants such as aliphatic, olefinic or partially halogenated hydrocarbons having at least three carbon atoms, wherein the process provides new and unexpected selectivity for the CFC-216aa reaction product.

Another aspect of the present invention provides a method of manufacturing a CFC-216aa intermediate for preparing CFC-217ba and subsequently preparing HFC-227ea with excellent selectivity and yield, without the formation of FC-218 or undesired isomers.

Another embodiment of the present invention includes a process step for hydrodehalogenating CFC-217ba to produce HFC-227ea by contacting CFC-217ba with H₂ in the presence of a metal containing catalyst. According to another embodiment of the present invention, the hydrodehalogenation step is provided as just described, with the addition of water to prolong catalyst life.

The present invention also provides a process for separating the isomers HFC-227ea and HFC-227ca by combining the isomeric mixture with a chlorofluorocarbon and subsequently separating the mixture by distillation. In one embodiment the chlorofluorocarbon is CFC-217ba.

Another process according to the present invention provides for the purification of halogenation reaction products into HF and chlorofluorocarbons. In a more specific embodiment, the halogenation reaction product includes CFC-216aa.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Still another process for separating halogenation reaction products is provided wherein the reaction products are combined with water and cooled to a sufficient temperature to form a gas phase and top and bottom liquid phases. According to this embodiment, the gas phase contains primarily C-3 chlorofluorinated compounds having at least six fluorine atoms, the top liquid phase is primarily an aqueous liquid phase and the bottom liquid phase contains C-3 chlorofluorinated compounds having less than six fluorine atoms.

An additional process according to this invention provides for separating C-3 chlorofluorinated compounds from a halogenation reaction product. One embodiment of this invention includes the adjustment of a halogenation reaction product to a sufficient temperature to separate the reaction product into three phases; an upper gas phase and top and bottom liquid phases wherein the upper gas phase contains primarily HCl, the top liquid phase contains HF and the bottom liquid phase contains essentially acid-free C-3 chlorofluorinated compounds;

In still another process of the present invention methods are provided for synthetically increasing the isomeric purity of a mixture. According to one embodiment, an isomeric mixture of C-3 chlorofluorinated compound isomers is heated in the presence of a catalyst to a sufficient temperature to increase the isomeric purity. In a more specific embodiment, the C-3 chlorofluorinated compound isomers are CFC-217ba and CFC-217ca.

In still another embodiment of the present invention a process is provided for selectively halogenating isomers within an isomeric mixture. In a particular embodiment, the isomeric mixture is exposed to Cl₂ in the presence of a catalyst at a sufficient temperature to halogenate at least one isomer. Preferably the isomeric mixture includes the isomers HFC-227ea and HFC-227ca.

The above and other embodiments, aspects, alternatives and advantages of the present invention will become more apparent from the following detailed description of the present invention taken in conjunction with the drawings.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

DESCRIPTION OF THE FIGURES

Figure 1 is a schematic representation of one embodiment of the present invention.

5 Figure 2 is a graphical representation of the isotherms observed during the processes of the present invention.

Figure 3 is a block diagram of an embodiment of Step I according to the present invention.

Figure 4 is a block diagram of an embodiment of Step II according to the present invention.

10 Figure 5 is a block diagram of an embodiment of Step III according to the present invention.

Figure 6 is a block diagram of an embodiment of Step IV according to the present invention.

15 Figure 7 is a graphical representation of the increased catalyst life observed in an embodiment of Step IV performed according to the present invention.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

For the purposes of promoting an understanding of the principles of the invention, reference will now be made to the embodiments illustrated in the drawings and specific language will be used to describe the same. It will nevertheless be understood that no limitation of the scope of the invention is thereby intended. The invention includes any alterations and further modifications in the illustrated devices and described methods and further applications as would be conveyed thereby to one skilled in the art to which the invention relates.

Referring now to Fig. 1, this invention provides processes for the production of chlorofluoropropanes and fluoropropanes from aliphatic, olefinic, or partially halogenated hydrocarbons having at least three carbon atoms. Other embodiments of this invention provide specific processes for hydrodehalogenating, isomer and reaction product purification. Selected embodiments of this invention will be described in turn beginning with the broad chemical process steps used to produce selected chlorofluorocarbons and fluorocarbons.

In part, this invention stems from the discovery that the majority of the isomer in the final chlorofluorocarbon or hydrofluorocarbon product originates as an undesired isomer which forms in the initial reactions. This isomer and its downstream counterparts are passed to subsequent reactions undergoing the same chemical transformation as the desired isomeric material. Fortunately, CFC-216ba and its downstream counterparts, have different reaction profiles allowing for their reduction with each subsequent step. Unlike CFC-217ca and HFC-227ca, CFC-216ba is not a "dead end" isomer. A majority of this material is directly converted to the desired isomer CFC-217ba in subsequent steps performed in accordance with the present invention.

Without being confined to any theory, the formation of the undesired isomer takes place in these early reactions by the premature fluorination of the geminal C-2 carbon of aliphatic, olefinic, or partially halogenated hydrocarbons having at least three carbon atoms. The production of CFC-216ba is but just one example of this type of chemistry.

Referring now to Fig. 2, formation of excess amounts of CFC-216ba in Step I has been observed when the reaction is allowed to exotherm excessively. The large amounts of energy released during this exotherm are probably the ultimate reason for

WO 03/029173

PCT/US02/30729

excess CFC-216ba isomer formation. When these types of conditions are allowed to prevail, ratios as low as 2:1 CFC-216aa:CFC-216ba can be observed in these early reaction streams.

During the course of the present invention, it was discovered that one way to control this phenomenon was to carefully operate the initial halogenations so as to avoid uncontrolled exotherms. The reactor used according to the present invention has the ability to use cool heat transfer oil and includes conventional chemical and engineering controls to insure suppression of exotherms. In another aspect of the present invention, HF can be replaced as the main diluent for the reaction. Figs. 3-4 show a schematic flow diagram for a process according to the present invention that includes a two temperature zone chlorofluorination of a C-3 reactant selected from propane, propylene, partially halogenated C-3 acyclic hydrocarbons, and mixtures thereof, with hydrogen fluoride and chlorine in the presence of a chlorofluorination catalyst. The process is highly selective in the production of CFC-216aa, without the formation of any significant amount of FC-218(0 to less than 0.5 percent by weight). The high yield and selectivity of the process of the present invention in the synthesis of CFC-216aa is very advantageous for the subsequent production of HFC-227ea as discussed below.

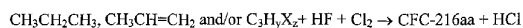
The present invention provides two step processes for efficiently producing CFC-216aa. The chemical steps are the sequential replacement of hydrogen with chlorine and the subsequent partial replacement of chlorine with fluorine atoms. Multiple products are formed with intermediate fluorinated materials being the majority. Careful temperature control minimizes by-product formation. Typical reaction products include C-3 molecules with 2 to 7 fluorine atoms, the rest being chlorine. The cracking of the C-3 backbone to form C-1 and C-2 materials as undesired impurities is also observed. According to one embodiment, the output of Step I will be fed directly into Step II as shown in Fig. 4, which is run at a higher temperature.

Individual reactants may be fed under flow control to vaporizer(s) 14, as shown in Fig. 3. The vaporized chlorine and HF are mixed and fed into a superheater of Step 1. It has been determined that careful mixing of the reactants and temperature regulation helps to control reaction exotherms and lack of control leads to the formation of undesired by-products arising from cracking the C-3 backbone.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

The predominant reaction occurring in chlorofluorination Steps I and II can be summarized, as follows, with high selectivity in the production of CFC-216aa:



(X = halogen; y = 0-8, z = 8-y; or y = 0-6, z = 6-y).

- 5 The process includes a first step wherein C-3 reactants selected from the group consisting of aliphatic, olefinic or partially halogenated hydrocarbons having at least three carbon atoms are contacted with Cl_2 and HF in the presence of a metal containing catalyst. As illustrated in Fig. 3, this reaction is preferably performed in the gas phase by the careful mixing of C-3 reactants with a mixture of hydrogen fluoride (HF) and chlorine (Cl_2) in the presence of a metal containing catalyst at a
- 10 sufficient temperature to form perhalogenated compounds.

- In one embodiment of the present invention, the C-3 reactant is selected from the group consisting of aliphatic, olefinic and/or partially halogenated hydrocarbons, premixed with a mixture of hydrogen fluoride, and then mixed with chlorine before
- 15 entering chlorofluorination reactor 16 containing a fixed bed of metal containing catalyst.

- Aliphatic hydrocarbons having at least three carbon atoms are known in the art as alkanes. These types of compounds include propane. Olefinic hydrocarbons having at least three carbon atoms are known in the art as unsaturated aliphatic
- 20 hydrocarbons having at least one double bond. These types of compounds include propene. Partially halogenated hydrocarbons having at least three carbon atoms are known in the art as aliphatic or olefinic hydrocarbons wherein one or more hydrogens have been replaced by halogens.

- According to one embodiment of the present invention, the HF and C-3
- 25 reactants are premixed before being combined with the chlorine gas and conveyed into a chlorofluorination reactor. It is preferred to premix (dilute) the C-3 reactant with the hydrogen fluoride reactant prior to combining the HF/C-3 gas reactants with the chlorine gas reactant in order to minimize the potential reaction of the C-3 reactant, e.g., propane and/or propylene with concentrated chlorine gas. Accordingly,
- 30 at least one of the C-3 reactant or the chlorine, preferably both the C-3 reactant and chlorine, should be diluted with hydrogen fluoride prior to combining the C-3 reactant with the chlorine gas.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

In one embodiment of the present invention the HF is anhydrous. It has been determined that recycled or reagent grade HF may be used. The type of HF used to perform this aspect of the invention is not critical and specific types and qualities will be recognized by those skilled in the art. The Cl₂ likewise is a matter of choice to those having skill in the art. In one embodiment, technical or pure-grade anhydrous Cl₂ is utilized.

The chlorination of aliphatic, olefinic, or partially halogenated hydrocarbons having at least three carbon atoms is a highly exothermic reaction which may be controlled through the use of excess quantities of hydrogen fluoride, a diluent, or an external heat transfer medium together or in combination, to absorb the heat evolved and to maintain temperature control of the mixture.

To reduce the impact of exotherms, preferably, a stoichiometric excess of hydrogen fluoride is maintained in order to minimize decomposition of the C-3 reactant to C-1 and C-2 by-products, and the formation of the less desired CFC-216ba, preferably about 6 to about 64 moles of HF per mole of C-3 reactant. It is preferred to provide an excess of chlorine gas as well, preferably about 8 to about 10 moles of Cl₂ per mole of C-3 reactant, but an excess of Cl₂ is not required. In a preferred embodiment, the ratio of Cl₂ to C-3 reactants can be 8.2:1. The molar ratio of HF to Cl₂ is from about 0.75:1 to about 8:1. Preferably, the molar ratio of HF to Cl₂ is about 4:1. Moreover, in another embodiment a diluent may be added to the reaction to decrease undesired isomer and formation of cracking materials.

Preferably the chlorofluorination reactor 16 used to perform this invention is maintained at a reaction pressure of about 1 Pa to about 53 Pa, preferably about 1 Pa to about 53 Pa and at a temperature in the range of about 150°C to about 450°C, and preferably about 220°C. For best results, residence time in chlorofluorination reactor 16 should be in the range of about 0.5 seconds to about 30 seconds and preferably about 5 to about 10 seconds. The resulting reaction mixture coming out of Step I shown in Fig. 3 is rich in C₃Cl₄F₄ and C₃Cl₃F₅ but will also contain CFC-216aa and many other under fluorinated compounds. Preferably reaction products of this first step are conveyed directly to Step II, as shown in Fig. 4, however it is recognized that the reaction products of Step I, as shown in Fig. 3, may be further purified or supplemented prior to continuing on to Step II. A main goal in Step II is the selective fluorination of these under-fluorinated compounds to the desired isomer CFC-216aa.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

The second step in this process replaces all of the terminal chlorine substituents with fluorine to produce CFC-216aa. According to one aspect of the present invention this is accomplished through the use of high temperature reaction conditions, excess HF, and a metal containing catalyst.

5 As shown in Fig. 4, the Step I reaction stream is directly fed into a superheater 24. Optimally, this stream is then fed to Step II reactor 26. Again, as before in Step I, careful temperature regulation is used to control the reaction.

The second reaction can take place either in the same reactor as Step I or, preferably, in a second reactor. The second step is carried out at a higher temperature than the first step with a stoichiometric excess of hydrogen fluoride. According to
10 one embodiment a stoichiometric excess of chlorine can be used to ensure chlorofluorination of the Step I reaction products.

Preferably, Step II reactor 26 is a fixed-bed reactor having a metal containing catalyst, maintained at a reaction pressure of about 1 Pa to about 53 Pa and preferably
15 about 8 Pa, and at a temperature higher than the temperature required in Step I. Step II occurs at a temperature ranging from about 300°C to about 550°C, and preferably at about 470°C. It is preferred that the molar ratio of reactants in Step II, should be maintained at about 6 to about 64 moles of hydrogen fluoride per mole of perhalogenated compounds. As in Step I, the source and quality of anhydrous HF
20 used in Step II is not critical. It is to be understood by those skilled in the art that anhydrous, recycled, and/or differing grades of HF can be used in Step II. As in Step I, a diluent may be added to control exotherms and increase isomeric yield.

The metal containing catalyst used in Step I or Step II can be any known catalyst useful for reacting C-3 reactants or perhalogenated compounds with HF
25 and/or Cl₂, including those described in U.S. Patent Nos. 5,177,273 and 5,057,634 to Webster, hereby incorporated by reference. These catalysts include catalysts consisting essentially of chromium; catalysts consisting essentially of chromium oxide in combination with a support (e.g. refractory oxide); catalysts consisting essentially of chromium oxide modified with up to about 10 percent by weight based
30 upon the weight of chromium in the catalyst of metal selected from the group consisting of manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, other metals and mixtures thereof; and catalysts consisting essentially of chromium oxide in combination with a refractory oxide and modified with up to about 10 percent by weight based upon the

WO 03/029173

PCT/US02/30729

weight of chromium in the catalyst of metal selected from the group consisting of manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, other metals and mixtures thereof. Chromium oxide catalysts and their preparation in the art of perhalogenation are well known.

- 5 The chromium oxide and metal modified chromium oxide catalysts may be unsupported or supported. Catalysts consisting essentially of either chromium oxide or metal modified chromium oxide in combination with a support (e.g., alumina) may be prepared by conventional procedures (e.g., impregnation of the support using a suitable soluble chromium salt alone or in combination with a suitable soluble salt of
- 10 the metal modifier). In addition, catalysts of this invention can also be prepared by co-precipitation methods, which are known in the art. Typically for refractory oxide containing catalysts, the refractory oxide constitutes from about 80 to 99.5 weight percent of the catalyst.

- Catalysts consisting essentially of fluorinated chromium oxide, or fluorinated
- 15 chromium oxide in combination with a refractory oxide, or fluorinated metal modified chromium oxide or fluorinated metal modified chromium oxide in combination with a refractory oxide may also be used. Indeed, the catalysts are preferably fluorinated prior to use for the halogenation process of this invention by treatment with a suitable fluorine-containing compound (e.g., HF, SF₄, CCl₃F,
- 20 CCl₂F₂, CHF₃, or CCl₂F-CClF₂) at elevated temperatures. Pretreatment of catalysts containing refractory oxides such as alumina are considered particularly useful. Such treatments are well known to the art. The treatment with HF or other fluorine-containing compound can conveniently be done in the same reactor which is to be used for the production of the selected haloalkane product(s). Iron and nickel
- 25 containing catalysts, specifically iron chloride and nickel chloride catalysts, supported or unsupported may be employed as well.

- The catalysts of this invention can undergo changes in composition and/or structure during use. One skilled in the art will recognize, for example, that during use the catalyst may be in the form of an oxyfluoride, an oxychloride, an
- 30 oxychlorofluoride and/or an oxide, and/or may have a different crystalline structure from the catalyst charged to the reactor. Charging the reactor with these compounds (e.g., an oxyfluoride, etc.) or with any compound(s) convertible to these compounds

WO 03/029173

PCT/US02/30729

under reaction conditions is considered an equivalent procedure within the scope of this invention.

In this and the other reaction sequences, reaction with HF includes either high temperature vapor phase reaction or lower temperature reaction in the presence of a liquid phase catalyst such as SbCl_5 /HF or SbF_5 ; the vapor phase process is preferred.

Two metal containing catalysts that have been found to be particularly useful for the chlorofluorination reactions include:

(1) FeCl_3 on a support, particularly active carbon, that is dried and then fluorinated, e.g., with HF, preferably an HF/ N_2 mixture, with or without O_2 , at about 200°C to about 270°C and then treated with HF, with or without O_2 or Cl_2 activation, within the range of about 270°C to about 320°C. It is preferred that the percent by weight of FeCl_3 in the metal containing catalyst be in the range of about 2% to about 36% by weight on a catalyst support, which is preferably activated carbon, preferably at about 5% to about 10% by weight FeCl_3 . It is useful to fluorinate the metal containing catalyst for a period of at least about 2 hours, preferably about 2 to about 16 hours, more preferably about 8 hours, gradually increasing the temperature within the range of from about 200°C to at least the chlorofluorination reaction temperature, e.g., up to about 320°C; and

(2) CrCl_3 , particularly chromium chloride hexahydrate ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) on a support, particularly active carbon, that is dried and then fluorinated, e.g., with hydrogen fluoride gas (HF), in the same manner as fluorination of the FeCl_3 catalyst with or without O_2 or Cl_2 activation.

Non-limiting examples 1, 2, and 3 demonstrate the preparation of catalysts suited for the present invention and non-limiting example 4 demonstrates the activation of catalyst suited for this invention.

Generally, all fluorination catalyst were prepared by mixing appropriate amounts of the selected metal salt and support (if necessary) in DI water. This mixture is allowed to stand for approximately 0.5 hour and the excess water is filtered off by vacuum filtration. The resulting solid is then dried overnight in a gravity oven at 115°C and then charged to the reaction tubes where it is further dried at 150°C with an inert gas purge and then activated with HF before the reaction feeds are started.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Example 1: FeCl₃/Activated Carbon Catalyst Preparation:

Iron (III) chloride hexahydrate (20 grams) was dissolved in deionized water (300 cc). The solution was then mixed into and absorbed by 200 grams of active carbon pellets and air-dried overnight.

5 Example 2: CrCl₃/Activated Carbon Catalyst Preparation:

Chromium (III) chloride hexahydrate (12.6 grams) was dissolved in deionized water (100 cc). The solution was mixed into and absorbed by 75 grams of active carbon pellets and air-dried overnight.

Example 3: NiCl₂/Activated Carbon Catalyst Preparation:

10 Nickel (II) chloride hexahydrate (13.8 grams) was dissolved in deionized water (100 cc). The solution was mixed into and absorbed by 75 grams of active carbon pellets and air-dried overnight.

Example 4: Metal Chloride/Carbon Catalyst Activation Methods:

15 The chlorofluorination catalyst was activated using a chlorofluorination reactor with HF. The following description gives the detailed procedures for three methods of chlorofluorination catalyst activation.

(a) The FeCl₃/carbon catalyst of Example 1 was added to both Step I and Step II reactors and the catalyst in each reactor was dried with N₂ and fluorinated with HF/N₂ to provide a stoichiometric excess of HF in the range of about 1.5 to about 3 moles of HF mole of active metal in the catalyst at 250°C for 9 hours. The metal containing catalyst in the Step I reactor was then further activated with HF/N₂ to provide a stoichiometric excess of HF in the range of about 1.5 to about 3 moles of HF per mole of active metal in the catalyst at 285°C for another 14 hours. The metal containing catalyst in the Step II reactor was then further activated with HF/N₂ to provide a stoichiometric excess of HF in the range of about 1.5 to about 3 moles of HF per mole of active metal in the catalyst at 465°C for another 14 hours.

(b) The same procedure discussed above in method (a) was performed for drying metal containing catalyst with N₂ and fluorination with HF/N₂. The metal containing catalyst was further activated with 2% by weight O₂ along with HF/N₂ to provide a stoichiometric excess of HF in the range of about 1.5 to about 3 moles of HF per mole of active metal in the catalyst for 12 hours, then another 2 hours without O₂.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

(c) The same procedure was performed for the catalyst activation as described above in method (b) except using 2% by weight Cl_2 instead of 2% by weight O_2 .

For all reactions exemplified herein, except where noted, two 41.6 cc, 12.7 mm (OD), Incone® reactor tubes heated with ceramic fiber, radiant heat electric
5 ovens were utilized as reactors. The tubes were utilized alone or in tandem to perform the reaction examples.

Non-limiting example 5 demonstrates the results of chlorofluorination, according to the present invention.

Example 5: Chlorofluorination of C-3 Reactants:

10 Step I was conducted according to the parameters indicated in Table 1 below. The reaction products of Step I were conveyed to the Step II reactor. The Step II reaction was also conducted according to the parameters indicated in Table 1.

Like Step I, Step II was performed with a fixed-bed reactor containing a metal containing catalyst. The specific types of catalyst are described in Table 1 below.

15 The hydrogen fluoride used in Step I and Step II was anhydrous liquid HF that was vaporized to provide anhydrous HF gas. The results of the present example are shown below in Table 1.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Table 1. Step I and Step II with Metal Chloride Catalyst Systems

Catalyst	Reactant Flows HF/Cl ₂ /C ₃ H ₈ (cc/min)	Reactants Mole Ratio (HF/Cl ₂ /C ₃ H ₈)	Step I Run Conditions			Step II Run Conditions			Results*	
			Temperature (C)	Contact Time(sec)	Temperature (C)	Contact Time(sec)	Temperature (C)	Contact Time(sec)	%CFC- 216aa	% CFC-216ba
FeCl ₃ / Activated Carbon	109.1/44.8/3.2	49/20/1	400	6.4	450	5.8			79.8	nd
CrCl ₃ / Activated Carbon	106.5/43.9/2.5	48/20/1	300	7.8	480	5.9			81.9	6.3
NiCl ₂ / Activated Carbon	137.3/31.1/2.5	61/14/1	300	7	480	5.3			39.6	8.6

nd = Not detected. **% GC Area

WO 03/029173

PCT/US02/30729

As demonstrated in Table 1 above, iron and chromium chloride catalysts are particularly well suited for use as metal containing catalysts according to the present invention. In particular, when utilizing the iron catalyst no detectable levels of the undesired CFC-216ba isomer were found.

- 5 Non-limiting example 6 demonstrates the reaction efficiency of the present invention.

Example 6: Mass Balance Demonstration:

- Step I was conducted at a temperature of about 280°C with a molar ratio of HF:Cl₂:C-3 reactant, 6:9:1. Residence time in the Step I reactor was about 10
10 seconds. The reaction products of Step I were conveyed to the Step II reactor. The Step II reaction was carried out at about 465°C. Like Step I, Step II was performed with a fixed-bed reactor. The chlorofluorination catalyst used in both halogenation reactors (Step I and Step II) was a supported chromium containing catalyst.

- The reaction products, contained predominantly CFC-216aa, hydrogen
15 fluoride and hydrogen chloride gas, and were conveyed into a central portion of a strip column for HCl removal.

- The chlorofluorination reaction products were collected for analysis by gas chromatography. The amount of the specific compound is indicated in terms of chromatographic area percent. For this, and the following examples, area percent is
20 consistently utilized to demonstrate the advantages of the present invention.

The reaction products were collected for analysis and reported in Table 2 below.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Table 2. Mass Balance of Reactants and Products of the Present Invention

Total Feed Materials	C ₃ H ₈	3.1 kg
	Cl ₂	46 kg
	HF	8.7 kg
Total Products Collected	HCl	41 kg
	C ₃ Cl ₂ F ₆	11 kg
	Underfluorinated compounds	3.4 kg
Recovery		~95%

As Table 2 shows, (mass balance) of the present invention is good at approximately 95% recovery of reactants.

Non-limiting example 7 demonstrates the flexibility of starting material selection of the present invention.

5 Example 7: Use of Varying Starting Materials and Reagent Proportions:

Tandem Incone® pipes were charged with supported chromium oxide catalyst. Liquid HF was vaporized and the HF vapor was then mixed with propylene/propane gas through an in-line static mixer and then mixed with Cl₂ at the top of the Step I pipe, according to the parameters shown below in Table 3. The
 10 reaction products from the Step I pipe were conveyed to the Step II pipe and the Step II reaction products were fed into a strip column to separate HCl, Cl₂ and light components from HF, CFC-216aa and heavy components that were removed from the bottom of the strip column. The strip column bottom components were then fed into a phase separator to separate HF from organic materials, including C₃Cl₂F₆ for
 15 analysis by gas chromatography. Recovered or recycle HF was fed back to the Step I pipe vaporizer. The underfluorinated organic materials were collected and recycled back to the Step I pipe for further fluorination.

The results of using propane or propene as a C-3 reactant is shown below in Table 3, propene (C₃H₆, Runs A and B) or propane (C₃H₈, Runs C and D) as the raw
 20 material (C-3 reactant) for the present invention. The results of using varying proportions of reactants and the effects of additions of a diluent are shown below in

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Table 4. The exotherms observed during run conditions dictated in Table 4 are demonstrated in Figure 2.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Table 3. Use of Either Propane or Propylene as a C-3 Reactant

Example	Step I Temp. (°C)	Step II Temp. (°C)	Pressure (Pa)	Flow Rates			Ratio HF/C ₃ H ₆	Ratio HF/C ₃ H ₈	Ratio Cl ₂ /C ₃ H ₆	Ratio Cl ₂ /C ₃ H ₈	G.C.% C ₃ Cl ₃ F ₆
				HF (g/min)	Cl ₂ (g/min)	C ₃ H ₆ (g/min)					
A	227.8	465	4.8	29.77	28.38	2.27	27.54	27.54	7.40	71.95	
B	275	465	4.8	30.2	31.17	2.12	29.92	29.92	8.7	72.21	
				Flow Rates			Ratio HF/C ₃ H ₈	Ratio HF/C ₃ H ₈	Ratio Cl ₂ /C ₃ H ₈		
				HF (g/min)	Cl ₂ (g/min)	C ₃ H ₈ (g/min)					
C	282.5	465	4.8	28.46	31.28	2.02	31.00	31.00	9.60	68.38	
D	282.7	465	4.8	30.6	31.02	2.27	29.66	29.66	8.47	71.96	

As Table 3 above demonstrates, the present invention is equally efficient regardless of the starting material. It was concluded that the selection of an under halogenated compound as a C-3 reactant will demonstrate similar results.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

TABLE 4 — DEMONSTRATION OF UTILIZING VARYING REACTANTS AND DILUENTS

RUN	Diluent (X)	Step I Reaction Parameters					Step II Reaction Parameters					Results	
		TEMP. (°C)	CONTACT TIME (seconds)	MOLE RATIO (X:HF:Cl ₂ :PROP)	MOLE RATIO HF:Cl ₂	TEMP. (°C)	CONTACT TIME (seconds)	MOLES HF PROPANE	% CFC-216a IN GAS STREAM	% CFC-216a IN GAS STREAM	SELECTIVITY (%)		
A	none	200	10.2	0.4:7.7:4.1:1.0	0.64	450	3.7	15.1	51.0	4.16	56.4		
B	CFC-216a	200	9.7	1.6:4.8:6.3:1.0	0.77	450	3.6	15.2	55.5	5.79	73.8		
C	CFC-216a	200	10.1	4.0:5.1:7.9:1.0	0.65	450	3.7	19.2	61.6	nd	87.5		
D	none	200	9.2	0.5:5.3:4.4:1.0	1.20	450	3.4	13.3	13.17	1.74	32.2		
E	HFC-227ea	200	11.0	4.3:4.6:9.1:1.0	0.50	450	3.9	20	32.01	18.57	69.9		
F	CFC-216a	260	9.2	2.9:4.4:6.1:1.0	0.72	450	3.7	16.1	72.1	nd	85.1		
G	none	200	10.7	0.17:5.4:3.1:1.0	4.04	450	3.9	36.2	39.6	nd	48.5		

As Table 4 above demonstrates, with particular reference to runs C and F, the present invention is highly selective for CFC-216. As in Figure 2, Table 4 demonstrates the exotherms observed are consistent with the formation of undesired isomers.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

In non-limiting example 8 below, the benefit of combining reagents in a specified order according to the present invention is demonstrated.

Example 8: Raw Material Mixing Effect:

- Two tests were performed by: (1) using a static mixer to first mix HF with
- 5 C₃H₈ and then mix the HF/C₃H₈ mixture and Cl₂ in another mixer before the Step I reactor; and (2) first mixing the HF with Cl₂ using a static mixer, and then adding the HF/Cl₂ mixture to C₃H₈ in another mixer before the Step I reactor. The reaction parameters and results of this example are listed in Table 5 below.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Table 5. Mixing Affect on Product Formation According to the Present Invention

Example	Step I Temp. (°C)	Step II Temp. (°C)	Pressure (Pa)	Flow Rates				Ratio	(moles)	C ₃ Cl ₂ F ₆ (GC Area %)
				HF (g/min)	Cl ₂ (g/min)	C ₃ H ₈ (g/min)	HF/C ₃ H ₈			
(a) mixing HF/C ₃ H ₈		(b) mixing Cl ₂								
8A	274.6	465	4.8	34.39	38.09	2.02	37.45		11.69	61.86
8B	274.5	465	4.8	36.40	36.52	1.97	40.65		11.49	60.49
(a) mixing HF/Cl ₂		(b) mixing C ₃ H ₈								
8C	274.8	465	4.8	32.90	35.18	1.89	38.30		11.54	63.01
8D	275.7	465	4.8	32.63	34.62	1.89	37.98		11.35	63.34

WO 03/029173

PCT/US02/30729

As Table 5 demonstrates, the combination of reactants plays no role in the overall selectivity of $C_3Cl_2F_6$. Even though it appears conversion is increased it is probably due to increased residence time in the reactor, rather than order of mixing of reactants.

5 Another process according to the present invention provides for purifying halogenation reaction products. For purposes of the present invention, halogenation reaction products encompass those reaction products as described above and refers to reaction products of reactions wherein chlorine and/or fluorine atoms replace hydrogen or halogen atoms along carbon atom backbones. In most cases the products
10 of these reactions include HF and organic chlorofluorinated compounds. In another embodiment of the present invention the C-3 chlorofluorinated compounds have at least six fluorine atoms.

Referring to Fig. 4, according to one embodiment of the present invention to separate HF from C-3 chlorofluorinated compound reaction products, the temperature
15 of the chlorofluorination reaction product is reduced to a sufficient point within phase separator 28 to separate the reaction products into separate top and bottom liquid phases. According to one embodiment, the temperature used to accomplish this separation is from about -30°C to about -10°C . In a preferred embodiment the temperature is about -20°C .

20 To complete the separation of the HF from the C-3 chlorofluorinated compounds (which can have at least six fluorine atoms) the top phase (formed by lowering the temperature of the chlorofluorination reaction products) is removed to obtain essentially organic free HF and/or simultaneously the bottom phase is removed to obtain essentially acid free C-3 chlorofluorinated compounds. This separation can
25 be performed on an industrial scale continuously in a unit operation or in a batch operation. Persons skilled in the chemical engineering arts will routinely be able to select the type of apparatus necessary to perform this liquid/liquid phase separation.

One of the distinct advantages of this process for separation HF from C-3 chlorofluorinated compounds is that expensive distillation is not required. Nor is
30 there a production of the HF/C-3 chlorofluorinated compound azeotrope. Problems associated with distillation processes and the production of HF/chlorofluorocarbon azeotropes are discussed in U.S. 6,211,135 to Miller, herein incorporated by

WO 03/029173

PCT/US02/30729

reference. Referring now to Figure 4., it has been found during the course of the present invention that at low temperatures, the HF phase 30 is virtually free of organic C-3 chlorofluorinated compounds and likewise the organic phase 32 having C-3 chlorofluorinated compounds are virtually free of HF. Moreover, because the separation according to the present invention results in two product streams, either product may without further purification be sent on to additional reaction steps or returned or recycled to previous reaction steps.

Because the phase separation of the present invention is performed in the liquid phase, any pressure sufficient to maintain the materials in the liquid phase can be used according to the present invention. Preferred embodiments of the present invention use low temperatures and ambient pressures. However, the resulting nonazeotropic mixtures of HF and organic C-3 chlorofluorinated compounds exist at different temperatures depending on the pressure of the system.

The present invention providing for HF/organic separation is demonstrated below by non-limiting example 9.

Example 9: HF/Organic Phase Separation:

A chlorofluorination reaction product including HF, Cl₂ and CFC-216aa was purified according to the present invention. The reaction feed stream included 0.04 kg/s Cl₂, 0.003 kg/s propane, 0.006 kg/s HF and 0.084 kg/s recycled HF with a reaction product stream containing 75 weight percent CFC-216aa on an acid free basis. The HCl was removed by distillation and the bottoms of the distillation column (HF and organic chlorofluorination reaction products) was cooled and sent to a 757 liter liquid phase separation tank where it was chilled. The vapor pressure of the mixture in the phase separator was 1.97 Pa at 21.8°C. The mixture separated into two phases, a bottom phase and a top phase. The bottom phase comprised a liquid organic phase that was decanted off and scrubbed and purified to produce pure CFC-216aa. The top phase comprised a liquid HF phase that was decanted off and recycled to a previous reaction step. The organic phase was analyzed and the results are represented in Tables 6 and 7 below.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Table 6. Chlorofluorination Organic Phase Removed from HF According to a Process of the Present Invention

	Area % Cl ₂	Area % HF	Area % HCl	Area % Organic
Separated Organic Phase	1.21	0.3872	0.6097	97.79

Table 7. Halogenated Organics Separated from HF According to the Present Invention

Halogenated Organics	Percentage of Total Organics
CCl ₃ F-CClF ₃	not detected
lights	0.05
C ₃ Cl ₂ F ₄	64.59
C ₃ Cl ₃ F ₃	11.82
C ₃ Cl ₄ F ₄	5.75
Heavies	3.65

As this example demonstrates the organic phase, once separated according to an embodiment of the present invention, is essentially acid-free. This allows for the immediate isolation of specific chlorofluorination reaction products without the need for costly and inefficient distillation. Moreover, Table 7 demonstrates that other halogenated organics can be separated from HF according to the present invention. These chlorofluorination reaction products can be isolated according to another process of the present invention as herein described next.

Another process according to the present invention is the separation of the C-3 chlorofluorinated compounds having at least six fluorine atoms from C-3 chlorofluorinated compounds having less than six fluorine atoms. This separation process is extremely useful in order to maintain the compound purity of chlorofluorinated compounds sought to be produced.

According to one embodiment of the present process, a solution comprising C-3 chlorofluorinated compounds having at least six fluorine atoms and C-3 chlorofluorinated compounds having less than six fluorine atoms is provided. This solution is derived from a reaction product or a refined reaction product of a chlorofluorination reaction or the phase separation or distillation product after a chlorofluorination reaction. In one embodiment of the present invention the C-3 chlorofluorinated compounds having at least six fluorine atoms comprises CFC-216aa. However, this invention is not limited to the source of this mixture.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

According to the present invention, the solution is contacted with the water to form a mixture of organics and water. This may be performed using various blending or mixing apparatuses, the particular type of apparatus is not critical and those skilled in the art will recognize apparatus suited for preparing this mixture.

- 5 It is preferred that deionized water be added to the solution to obtain the mixture. However, other forms of water can be used having various salt concentrations and/or pH levels. According to another embodiment, the water mixed with the solution comprising the chlorofluorinated compounds may include a basic compound, such as potassium hydroxide. Persons having skill in the art will
- 10 understand that a compound that is basic is a compound that is more alkaline than other compounds. These are known to those skilled in the art as compounds that when added to water raise the pH of the water from its neutral pH to a higher than neutral pH.

- According to one embodiment of the present invention, after mixing, the
- 15 temperature of this water mixture is then adjusted to a sufficient temperature to separate the water mixture into at least three phases, including an upper gas phase containing C-3 chlorofluorinated compounds having at least six fluorine atoms, a top aqueous phase, and a lower liquid phase containing C-3 chlorofluorinated compounds having less than six fluorine atoms. The temperature sufficient to obtain the three
- 20 distinct phases described above is from about 25°C to about 75°C. The preferred temperature used to obtain these three phases is about 50°C.

- The above process of separating the C-3 chlorofluorinated compounds alleviates the need for cost intensive and inefficient distillation. The separation of the C-3 chlorofluorinated compounds can be performed as a continuous phase separation
- 25 process or as a batch phase separation process, applying techniques known to those having skill in the art of phase separation. The upper gaseous phase can be removed to obtain essentially pure C-3 chlorofluorinated compounds having at least six fluorine atoms while at the same time or, alternatively in a batch process, the bottom liquid phase containing C-3 chlorofluorinated compounds having less than six
- 30 fluorine atoms can be removed either leaving behind or allowing for the removal of the top aqueous phase. Upon removal, these phases can be further processed or retained as end products. According to one embodiment of the present invention, the

WO 03/029173

PCT/US02/30729

chlorofluorinated compounds having at least six fluorine atoms are conveyed to an additional reaction step to increase the number of fluorine atoms present.

Example 10: Separation of Fluorinated Compounds:

The containers of crude $C_3Cl_2F_6$ from various production runs of Steps I and II contained $C_3Cl_2F_6$ and numerous other unidentified underfluorinated compounds, and possible small amounts of H_2O , HF , Cl_2 , and HCl .

Approximately 73 kg of crude $C_3Cl_2F_6$ were fed from a heated cylinder to a 57 liter Halar® lined scrubber tank. The scrubber tank contained a level gauge and an external heat tracing with a skin temperature thermocouple. The feed line into the tank was through a dip tube.

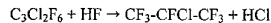
The tank was initially filled with a 5% KOH/water solution and the temperature of the tank was heated to 50°C. The mixture separated into three phases: an upper, primarily gaseous phase; a top liquid, primarily aqueous phase; and a bottom primarily organic phase. The top gas phase was removed as a vapor stream and fed to a Halar® lined scrubber. The vent gas was open to a molecular sieve dryer bed which fed into a chilled collection cylinder on a scale. Upon completion of the scrubbing of the $C_3Cl_2F_6$, the underfluorinated organics collected from the bottom phase was approximately 9.1 kg of material. The primary components of this organic liquid were $C_3Cl_4F_4$, and $C_3Cl_3F_5$ and $C_3Cl_2F_6$.

Table 8. Results of Separation of Underfluorinated Separation According to the Present Invention

Separated Phase	Constituents
Vapor	essentially pure $C_3Cl_2F_6$
Bottom	~6% $C_3Cl_2F_6$ and ~94% underfluorinated compounds

As Table 8 demonstrates, underfluorinated compounds can be efficiently separated from $C_3Cl_2F_6$ according to the present invention.

Alone or in combination with Steps I and II above, as shown in Fig. 5, the present invention provides a third reaction step (Step III) for the selective fluorination of $C_3Cl_2F_6$ to CFC-217ba. The predominant reaction occurring in this step is as follows:



Preferably, Step III proceeds in the gas phase with excess anhydrous HF over a metal containing catalyst. According to one embodiment of the present invention,

WO 03/029173

PCT/US02/30729

the reactants of Step III are fed under flow control to vaporizer(s) 34. These vaporized reactants include CFC-216aa which are fed to reactor 36.

In Step III isomer formation can be controlled by selective fluorination. Since the undesired CFC-216ba contains 2 chlorine atoms it is not technically a "dead end" material. It has been demonstrated that by selective fluorination CFC-216ba will lead to CFC-217ba but CFC-216aa does not readily convert to CFC-217ca. Isomer formation is also effected by conversion.

According to one embodiment, the high yield CFC-216aa chlorofluorination product recovered from Step II reaction described previously is mixed with hydrogen fluoride and contacted with a metal containing catalyst. Residence time of Step III is in the range of about two seconds to about 60 seconds, and preferably about 20 seconds to about 30 seconds.

Referring to Figure 5, according to one embodiment, reactor 36 is a fixed bed reactor having a metal containing catalyst on a suitable solid support. The metal containing catalyst can be any catalyst known as being useful for the fluorination of C-3 chlorinated hydrocarbons with hydrogen fluoride.

Preferred catalysts for the synthesis of CFC-217ba are supported metal containing catalysts. Metals such as iron, zinc, chromium and mixtures thereof are particularly useful as catalysts for the conversion of $C_3Cl_2F_6$ to CFC-217ba. Acceptable results can be obtained with other metal-containing catalysts, provided the temperature, contact time, and other reaction conditions are suitably selected.

Suitable catalysts are supported catalysts that are dried and HF/N₂ treated at 250°C, e.g., for 9 hours, and then HF/N₂ treated at 465°C, e.g., for another 14 hours using a stoichiometric excess of HF, e.g., about 1.5-3 moles of HF per mole of active metal in the catalyst. This catalyst activation process can include O₂ or Cl₂ gas at a concentration of about 0.5% to about 5% by weight, e.g., 2%.

The catalysts are particularly effective when activated according to one of the following three methods (a), (b), or (c) described below:

- (a) The catalyst is dried with N₂, fluorinated with HF/N₂ at 250°C for 9 hours. The catalyst is then further activated with HF/N₂ at 465°C for another 14 hours.
- (b) The same procedure is performed for catalyst drying and fluorination as described above in method (a). The catalyst is then further activated with 2% by weight O₂ along with HF/N₂ for 12 hours, then another 2 hours without O₂.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

- (c) The same procedure for the catalyst activation as described above in method (b) is used except using 2% by weight Cl_2 instead of O_2 .

Non-limiting examples 11 and 12 demonstrate the preparation of catalysts suited for the present invention and non-limiting example 13 demonstrates the activation of catalyst suited for this invention.

Example 11: FeCl_3 /Activated Carbon Catalyst:

Iron (III) chloride hexahydrate (3.78) moles was dissolved in deionized water (1000 cc). The solution was mixed into and absorbed by 1000 grams of active carbon pellets and air-dried overnight.

Example 12: CrCl_3 /Activated Carbon Catalyst:

Chromium (III) chloride hexahydrate (5.14 moles) was dissolved in deionized water (2100 cc). The solution was mixed into and absorbed by 3000 grams of active carbon pellets and air-dried overnight.

Example 13: Metal Chloride/Carbon Catalyst Activation Methods:

- The catalyst was activated using a fluorination reactor with HF. The following description gives the detailed procedures for three methods of fluorination catalyst activation.

- (a) The FeCl_3 /carbon catalyst of Example 11 was added to Step III reactor (herein, the reactor is identical to those reactors described previously) and the catalyst was dried with N_2 and fluorinated with HF/N_2 to provide a stoichiometric excess of HF in the range of about 1.5 to about 3 moles of HF per mole of active metal in the catalyst at 250°C for 9 hours. The catalyst was then further activated with HF/N_2 to provide a stoichiometric excess of HF in the range of about 1.5 to about 3 moles of HF per mole of active metal in the catalyst at 465°C for another 14 hours.
- (b) The same procedure discussed above in method (a) was performed for metal containing catalyst drying with N_2 and fluorination with HF/N_2 . The metal containing catalyst was further activated with 2% by weight O_2 along with HF/N_2 to provide a stoichiometric excess of HF in the range of about 1.5 to about 3 moles of HF per mole of active metal in the catalyst for 12 hours, then another 2 hours without O_2 .

WO 03/029173

PCT/US02/30729

(c) The same procedure was performed for the catalyst activation as described above in method (b) except using 2% by weight Cl_2 instead of 2% by weight O_2 .

5 The HF:C-3 reactant molar ratio utilized in Step III is preferably in the range of about 1-30 moles of HF per mole of C-3 reactants and the reaction pressure is in the range of about 1-53 Pa, and preferably about 8 Pa at a temperature of about 200°C to about 550°C, and preferably about 485°C. Like Steps I and II previous, Step III may combine a diluent with the reactants.

10 By way of non-limiting example 14, a reaction according to an embodiment of the present invention is shown below.

Example 14: STEP III ($\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6 \rightarrow \text{CFC-217ba}$):

15 A 51 mm I.D. x 1.3 m long Incone® pipe reactor was heated to 485°C by an electric heater. The reactor was connected to a distillation column, which had a pressure control valve to maintain the system pressure at 5 Pa. The reactor was charged with a supported chromium oxide catalyst.

20 13.88 g/min HF and 6.05 g/min CFC-216aa were fed into a vaporizer. The gas mixture was conveyed to the reactor, and products were removed and fed into a distillation column to separate HCl, CFC-217ba and light components. It is to be understood that the Step III reaction can be carried out using a fluorine-containing gas other than HF.

The heavier Step III reaction products were separated from the CFC-217ba reaction product. The CFC-217ba reaction product included unreacted $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$. The mass balance results are shown below in Table 9.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Table 9. Mass Balance Results

Total Feed Materials:	$C_3Cl_2F_6$ (99.7%) =	9.4 kg
	HF =	0.9 kg
Total Products Collected:	HCl =	1.2 kg
	HF =	0.13 kg
	C_3ClF_7 =	4.1 kg
	$C_3Cl_2F_6$ =	3.3 kg
Recovery		84.8%

As is demonstrated above in Table 9, approximately 85% of the reactants are recovered as products that can either be further refined, recycled or purified.

Non-limiting example 15 demonstrates the impact of the catalyst selection on the process of the present invention.

5 Example 15: Comparison of Catalyst

The Step III reaction was performed as described in Example 14 above with the exception that the catalyst parameters noted in Table 10 below were utilized. Over a 12-hour period, multiple reaction product samples were taken. The average C_3ClF_7 selectivity is shown in Table 10 below.

Table 10. Average C_3ClF_7 Selectivity % (12 hours average)

Chromium Oxide			Chromium Chloride	
Activated by method (a)	Activated by method (b)	Activated by method (c)	Activated by method (b)	Activated by method (c)
82.74	82.29	84.10	76.19	81.40

10 As seen from these results, the Step III process according to the present invention selectively fluorinates the desired $C_3Cl_2F_6$ resulting in increased C_3ClF_7 production using catalysts of varying chemistry and activation.

To further demonstrate the flexibility of fluorination according to the present invention, numerous catalysts were employed. These catalysts were prepared
15 following the same general preparation methods detailed in examples 1 through 4

WO 03/029173

PCT/US02/30729

described above. These catalyst and reaction parameters are shown below in Table 11.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Catalyst	RUN CONDITIONS				RESULTS									
	Temp (°C)	Contact Time (sec)	Mole Ratio C ₂ H ₄ /F%	Conversion CFC-217ba	Selectivity to CFC-217ba	CFC-13	CFC-218	CFC-115	CFC-217ba	CFC-114	CFC-216a	CFC-216a	CFC-216a	CFC-216a
NiCl ₂ /ZrCl ₄ /AC*	300	27.7	3.2	20.1	1.7	0.08	0.01	0.04	0.34	1.01	71.89	7.97	16.34	5.81
	400	29.6	3	46.5	8.6	18.25	3.81	0.16	3.97	6.81	45.21	8.32	9.60	0.00
	450	18.9	5.3	43.9	85	0.64	0.01	0.07	8.72	0.86	78.92	6.60	12.60	0.00
Activated Carbon	400	19.7	5.7	42.4	64.5	0.34	0.03	0.22	33.23	0.61	52.35	nd	1.44	nd
	450	18.4	5.3	28.7	77.1	0.60	0.03	0.05	17.02	0.50	78.86	nd	1.44	nd
	480	10.1	5	56.6	90.7	0.81	0.38	0.36	51.23	0.89	43.26	nd	2.80	nd
ZnCl ₂ /AC	300	10.4	6.5	21.0	3.3	0.01	0.00	0.01	0.69	0.64	71.20	7.80	18.89	5.14
	400	19.1	4.2	21.8	51.6	0.13	0.01	0.13	11.22	0.67	72.40	5.85	9.14	2.38
	450	9.2	5.2	14.6	55.7	0.81	0.00	0.09	6.67	0.61	79.36	8.74	2.38	3.08
2% FeCl ₃ /AC	480	19.6	5	73.3	91.6	1.24	0.39	0.69	59.86	0.68	30.25	2.81	6.96	0.91
	400	11.2	6.2	87.6	86.7	0.79	3.74	0.17	70.89	0.35	14.54	1.47	3.07	13.34
	450	10.3	6.2	99.9	35.5	6.88	6.69	1.92	64.62	6.88	0.22	0.91	9.64	4.90
6% FeCl ₃ /AC	300	10.6	6.5	13.3	5.7	0.02	0.00	0.00	0.90	0.49	76.31	8.38	13.34	5.02
	400	19.5	4.2	38.9	74.3	0.16	0.02	0.10	16.08	0.52	72.96	nd	9.64	5.31
	450	19.5	4	48.4	86.2	0.61	0.16	0.29	35.48	0.60	57.24	nd	4.90	6.58
CCl ₄ /AC	480	19.7	5	89.5	88.4	1.46	0.97	0.76	71.05	0.88	18.69	0.84	26.42	15.33
	300	10.5	6.5	52.1	5	0.05	0.00	0.04	2.05	1.63	61.92	7.15	5.31	7.50
	400	20.0	5.7	34.5	71.2	0.44	0.04	0.42	29.85	3.27	59.86	nd	2.32	6.58
KF/AC	450	18.9	4	66.4	84.6	0.60	0.13	0.34	39.81	1.53	45.75	2.49	1.47	3.96
	480	18.8	3.8	74.2	84.4	1.81	0.47	0.77	58.97	1.27	26.32	3.11	15.33	1.47
	400	19.6	4.2	19.6	34.6	0.23	0.01	0.09	15.10	0.21	63.71	0.72	1.47	3.96
Chromic Oxide**	450	19.6	4	84.3	63.7	1.46	0.40	0.46	77.18	0.55	15.92	0.72	1.47	3.96
	480	19.4	5	79.2	68.4	1.94	1.56	0.66	75.04	0.87	12.23	1.72	nd	nd
	400	16.1	2.5	35.2	36.75	3.46	0.07	2.39	12.93	nd	64.82	nd	0.84	5.24
	480	18.98	5.5	85.94	84.2	nd	4.07	0.20	72.36	nd	14.05	0.84	5.24	nd

nd = not detected

*AC = Activated Carbon

**Run in 12.7 mm O.D., 41 cc alloy-400 tube. All other catalyst preparations run in 0.5 in O.D., 34 cc alloy-400 tube.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

As the results of Table 11 demonstrate various catalysts and reaction parameters prove useful. Particularly useful are iron, zinc and chromium chloride catalyst systems.

- 5 The reaction products of the Step III reaction can be purified according to another process of the present invention. A process of the present invention is provided for separating C-3 chlorofluorinated compounds from a halogenation reaction product. The halogenation reaction products contemplated in this invention include the reaction products of Step III described above. This reaction product will include chlorofluorinated compounds having at least three carbon atoms. According to one embodiment of the present invention, the halogenation reaction product includes CFC-217ba. Accordingly, a halogenation reaction product is provided which comprises C-3 chlorofluorinated compounds, HCl and HF. These types of halogenation reaction products will typically result from the halogen exchange of fluorine for chlorine on a chlorofluorocarbon.
- 10 According to one embodiment of the present invention, the temperature of the halogenation reaction product is lowered sufficiently to separate the reaction products into at least three phases, including a upper gas phase containing HCl, a top liquid phase containing HF and a bottom liquid phase containing essentially acid free C-3 chlorofluorinated compounds. The temperature sufficient to separate the reaction product into at least three phases is from about 20°C to about 75°C. Preferably, the temperature is about 25°C. Like the separations previously described, the particular apparatus used for performing this separation is not critical. Examples of apparatus that would perform sufficiently include temperature regulated tanks and continuous phase separators.
- 15 The process according to the present invention allows for the continuous and/or batch separation of HF and HCl from C-3 chlorofluorinated compounds. This is desirous in any industrial halogenation reaction scheme or small scale reaction scheme because it is often necessary to remove HCl and HF from the reaction product. Typically, this is a costly endeavor, requiring the separate stripping of the HCl and subsequent distillation of the HF.
- 20
- 25
- 30

Example 16: Heterogeneous Phase Separation of C₃ClF₇:

The fluorination reaction of HF and C₃Cl₂F₆ comprised a reaction product stream containing approximately 40-45 weight % C₃ClF₇ and 50-55 wt % C₃Cl₂F₆ on

WO 03/029173

PCT/US02/30729

an acid free basis. The reaction product was cooled and sent directly to a 3.9 liter liquid phase separation tank. The vapor pressure of the mixture in the phase separator was 6.5 Pa at 25°C. The reaction product separated into three phases. The top gaseous phase was primarily HCl gas. The bottom liquid organic phase was decanted off to be purified to produce essentially pure C₃ClF₇. The top liquid HF rich phase can be decanted off and pumped directly back as recycled HF, but for purposes of this example, it was discarded. The bottom phase contained mainly organics which measured 54 weight % CFC-216 and 42 weight % C₃ClF₇. The breakdown of the bottom phase composition is shown below in Table 12:

Table 12. Contents of Bottom Phase of Heterogenous Separation

%HF	%HCl	%Organic
1.5	2.5	96.0

The top vapor phase gas stream contained primarily HCl and was fed directly to a distillation column for simple distillation. The pressure was controlled for the entire system via this distillation pressure controller to distill HCl out the top. The HF phase composition is shown below in Table 13:

Table 13. Contents of Top Liquid Phase of Heterogenous Separation

%HF	%HCl	%Organic
89.24	4.20	6.56

As Table 12 and 13 demonstrate, HF, HCl and organic fluorination reaction

products can be efficiently separated in a one-step process. This process is extremely useful because it negates the high costs associated with expensive multi-step distillation and separation techniques.

Once separated according to this invention the reaction compounds can be used as final products or returned to a reaction scheme for further processing.

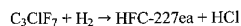
According to the present invention the compounds thus separated have such high purity that they may proceed immediately to the next step without further purification.

In accordance with still another process of the present invention, a halogenated organic compound is provided to be contacted with H₂ and a catalyst to form a hydrodehalogenation reaction product. In a preferred embodiment the halogenated organic compounds are the Step III reaction products which include CFC-217ba. Accordingly, the halogenated organic compounds are premixed with hydrogen and contacted with a metal containing catalyst at sufficient temperature to produce a hydrodehalogenation reaction product. In still another embodiment the

WO 03/029173

PCT/US02/30729

hydrodehalogenation reaction products include HFC-227ea. A reaction of this embodiment is shown below:



A slight molar excess of H_2 can be used if desirable but is not necessary. The H_2 :halogenated organic compound molar ratio is in the range of about 0.2:1 to about 10:1, optimally about 1.2:1.

Referring now to Fig. 6, the hydrodehalogenation is performed in fixed bed reactor 42 containing a suitable catalyst, such as palladium on a refractory oxide support, such as alumina or other suitable supports, in which case the reactor is operated at a temperature of about 30°C to about 275°C, and preferably at about 185°C. Alternatively, a ferric chloride (FeCl_3) catalyst on a solid support, such as active carbon can be used in which case the reactor is operated at a temperature of about 200°C to about 600°C, and preferably at about 450°C to about 500°C.

The pressure in reactor 42 should be in the range of about 1.2 Pa to about 15 Pa, and preferably about 7.9 Pa. The reaction is largely insensitive to pressure in the range of 0.9 – 7.9 Pa, however, reaction selectivity is slightly favored by lower pressures. Residence time in reactor 42 should be in the range of about 10 seconds to about 90 seconds, and preferably about 15 to about 60 seconds.

While any hydrodehalogenation catalyst could be used, the most active catalysts, such as Pt and Pd, are good selections because, in addition to the desired products, they lead to the addition of hydrogen across any double bond present or to the substitution of hydrogen for chlorine. Catalysts which may be utilized include, as charged to the reactor, common hydrogenation catalysts such as Cu, Ni, Cr, Ru, Rh or combinations thereof. It is not critical whether the catalysts are supported or not. However, supports which are unreactive to halocarbons, HF, and oxygen at hydrogenation temperatures up to 100°C higher such as metal fluorides, carbon, and titania, may be used.

Referring now to Fig. 7, the high cost of noble metals led to concerns regarding catalyst lifetime. Initial testing demonstrated that the catalyst is somewhat fragile with activity dropping off within 5 days. Fortunately, it has been discovered that the addition of a small amount of water to the reaction stream extended catalyst lifetime. The addition of water allows the catalyst to perform in excess of 15 days

WO 03/029173

PCT/US02/30729

with no apparent loss of activity. The chemistry is not particularly sensitive to the amount of water present above a minimum of 0.8%. It has been determined that this process enhancement will test favorably with various catalysts. In one particular embodiment, water was added to the H₂ and halogenated organic compound and
5 contacted with a catalyst. The additional water is from about 0.04 to about 12 percent by weight of the halogenated organic compound, and preferably, about 0.8 percent by weight of the halogenated organic compound. The previous description of the preferred embodiments will now be further demonstrated by way of non-limiting examples.

10 Example 17: Step IV (C₃ClF₇ → HFC-227ea):

A 12.7 mm I.D. x 0.6 m long stainless steel pipe heated by an electric heater was used to combine materials as described Tables 14 and 15 and Fig. 7 below. The crude organic gas was then washed with water to remove acids and the gas was analyzed by gas chromatography. Table 14 demonstrates the results of this selective
15 hydrodehalogenation with varying catalysts at varying temperatures. Table 15 demonstrates the extension of catalyst life according to the present invention.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Table 14. Hydrogenation of C ₇ ClF ₇ to HFC-227ea with Different Metal and Catalyst Supports							
	Metal Catalyst Loading	Support	Additive	Contact Time(s)	H ₂ /C ₇ ClF ₇	Temp. (°C)	% Results - HFC-227ea
							Conversion Selectivity
D i f f e r e n t S u p p o r t s / L o a d i n g	5% Pd	Activated Carbon		16.6	1.3	150	5.8 67.5
						180	16.4 69.5
	1% Pd	Activated Carbon		19.1	2	150	12.2 83.6
						180	47.9 89.8
						200	78.8 91.2
						225	96.8 87.6
						250	99.8 87.0
	1% Pd	Activated Carbon		36.7	1.8	150	26.7 83.5
						180	67.3 90.2
						200	72.0 90.0
						225	92.8 87.1
	0.5% Pd	Activated Carbon		15.4	1	150	3.1 74.4
						180	5.8 66.9
						200	9.6 73.8
	0.5% Pd	Activated Carbon		20.3	2.1	250	45.8 90.2
						275	68.7 88.2
						300	85.5 86.1
						325	95.5 80.0
	2.0% Cu/ 0.6% Pd	Activated Carbon		18.6	2	150	13.4 86.4
						180	50.8 89.3
						200	74.8 87.9
						225	87.6 83.7
						250	97.7 80.7
D i f f e r e n t M e t a l s	2.0% Cu/ 0.6% Pd	Activated Carbon		37	1.8	180	42.7 87.8
						200	67.5 85.4
						225	83.4 85.9
						250	98.3 83.4
	2.0% Cu/ 0.6% Pd	Activated Carbon		10.2	2.4	150	7.1 46.8
						180	15.3 67.5
						200	28.2 76.9
						225	54.0 78.5
						250	80.0 77.9
						275	95.0 75.9
	0.5% Ru	Alumina		22.4	1.3	150	2.5 22.4
						180	4.0 32.5
						200	5.0 39.4
D i f f e r e n t M e t a l s	0.5% Rh	Alumina		23.6	1.5	150	12.9 67.1
						180	26.0 77.5
						200	25.6 83.6
	0.5% Pt	Alumina		23.1	1.5	150	2.8 44.5
						180	6.1 50.8
						200	14.3 80.3
A d d i t i v e s	0.5% Pd	Alumina	4.4% H ₂ O	21.9	1.4	180	63.1 98.1
	0.5% Pd	Alumina	1.8% H ₂ O	21.9	1.4	180	73.8 97.2
	0.5% Pd	Alumina	none	22.1	1.4	180	59.5 96.9
	0.5% Pd	#1310-Alumina	none	21	1.4	180	96.6 95.7

WO 03/029173

PCT/US02/30729

As Table 14 demonstrates, the selectivity of the present invention is substantially the same when performed at less than optimum temperature parameters. This allows for the selective production of selected isomers.

- 5 Table 15 and Fig. 7 demonstrate the catalyst life extension effectiveness of the present invention at varying levels of water addition. All conversions represented in Table 15 were performed at 180°C with a H₂ to C₃ClF₇ molar ratio between 0.9–1.5:1, a contact time of 20–30 seconds over a 0.5% Pd on Al catalyst.

Table 15. Catalyst Life Extension			
450 ppm H ₂ O	RUN TIME (days)	% CONVERSION C ₃ ClF ₇	% SELECTIVITY HFC-227ea
	0.1	94.90	97.31
	0.2	93.87	97.31
	0.3	84.70	97.13
	0.96	80.90	97.92
	1.03	79.94	99.35
	1.05	79.98	96.91
450ppm H ₂ O	RUN TIME (days)	% CONVERSION C ₃ ClF ₇	% SELECTIVITY HFC-227ea
	0.1	93.67	95.61
	0.7	96.63	96.00
	0.8	95.53	95.79
	1.1	90.69	97.30
	1.7	78.82	97.15
	2.1	81.26	97.72
	3.0	49.15	95.84
	4.1	44.07	78.73
0.29% H ₂ O	RUN TIME (days)	% CONVERSION C ₃ ClF ₇	% SELECTIVITY HFC-227ea
	0.1	95.81	96.09
	0.3	98.40	95.54
	1.2	98.36	96.40
	1.3	98.40	96.44
	1.3	98.31	96.26
	1.3	96.58	96.13
	4.1	96.53	96.30
	4.2	95.88	95.76
	4.3	95.87	95.89
	4.3	95.77	95.74
	5.0	96.48	95.78
	5.1	94.84	95.79
	5.2	92.59	95.36
	5.3	91.89	97.39

WO 03/029173

PCT/US02/30729

	6.2	89.60	97.32
	6.3	91.18	97.44
	6.3	90.91	98.14
	7.0	85.48	97.10
	7.1	83.84	97.22
	7.3	79.20	97.20
	7.3	77.89	97.13
	8.0	69.32	97.10
	8.2	71.62	97.04
	8.3	76.70	97.17
	8.3	80.16	97.50
	11.0	60.41	96.61
	11.0	58.41	96.41
	11.2	56.68	96.36
	11.9	57.05	96.40
	12.1	55.97	96.35
	12.3	55.96	96.33
	12.9	54.04	96.22
	12.9	54.30	96.22
0.8% H ₂ O	RUN TIME (days)	% CONVERSION C ₃ ClF ₇	% SELECTIVITY HFC-227ea
	0.0	90.10	94.47
	0.7	93.60	95.35
	0.8	94.19	95.81
	1.0	92.39	95.65
	1.9	99.60	96.96
	2.0	96.71	96.59
	4.7	99.73	96.00
	4.8	98.96	97.89
	5.0	97.93	96.00
	5.0	98.16	96.10
	5.8	98.27	96.08
	6.0	97.96	95.95
	6.9	96.76	95.64
	7.8	90.03	94.96
	8.7	96.52	95.42
	9.0	94.70	95.20
	11.7	97.19	97.90
	12.0	93.80	97.45
	12.8	91.60	97.51
	13.0	91.49	97.48
	14.0	96.78	96.04
	15.0	95.11	95.83
	15.1	94.57	94.96

To demonstrate the increased catalyst life utilizing water in the dehydrohalogenation reaction according to this invention, catalyst, H₂ and C₃ClF₇ were prepared as described above with the addition of water as demonstrated in Table

WO 03/029173

PCT/US02/30729

17 above. It is clearly evident, particularly from Fig. 7, that the addition of water significantly increases catalyst life without affecting the conversion and selectivity.

Like Steps I, II and III control and reduction of the undesired isomer in Step IV can be achieved by selective reaction. Example 18 demonstrates this isomer control throughout the entire process when Steps I-IV are utilized in sequence. Of course the combination of the steps of the present invention include the following combinations: I, II and III (production of essentially isomerically pure CFC-217ba); and I, II and IV (production of essentially isomerically pure HFC-227ea); and I and II (production of essentially isomerically pure CFC-216aa). Data from a variety of sources has all shown that even at 90% conversion there is effective reduction of the isomer content.

Example 18: Steps I-IV:

Reactors of the type described in the previous example were placed in series and prepared as previously described. The specific reaction conditions are denoted in the Table 16 below.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Table 16. Isomer Selectivity in Steps I-IV

Control of the Formation of CFC-216aa Steps I and II									
Reaction Conditions				Step II Reactor			Results (%)		
Chromium Oxide Catalyst	Temperature (°C)	HF/C ₃ F ₈ Propane	Contact Time (s)	Temperature (°C)	HF Added (wt %)	Contact Time (s)	CFC-216aa	CFC-216ba	Selectivity to CFC-216aa Compounds
A	200	5.0/1.0	1.5	100	10.3	4.8	54.3	13	91.2
B	200	5.2/1.0/1.0	1.5	100	10.3	4.8	56.8	ND*	96.3

Step III. As a Function of Conversion									
Reaction Conditions				Results (%)					
Chromium Oxide Catalyst	Temperature (°C)	HF/C ₃ F ₈ Propane	Contact Time (s)	Starting % CFC-216aa	Conversion	Selectivity	CFC-216aa	CFC-216ba	CFC-217aa
A	480	4	1.4	1.34	38	56	66.17	0.56	16.12
B	480	1.4	3.7	1.34	48	71	55.07	0.55	30.47
C	550	6	13.5	1.34	90	87	11.73	0.17	79.15

Step IV. As a Function of Conversion									
Reaction Conditions				Results (%)					
Chromium Oxide Catalyst	Temperature (°C)	HF/C ₃ F ₈ Propane	Contact Time (s)	Starting % CFC-216aa	Conversion	Selectivity	CFC-216aa	CFC-216ba	CFC-217aa
A	100	8.64	1.27	98.72826	0.03504	114.277	0.0022	0.0022	0.00619
B	100	8.64	91.3592	0.03461	8.45215	0.00338	100	12.14	87.60218
C	125	43.53	56.46954	0.0343	43.2857	0.00871	125	51.66	48.26218
D	150	72.43	27.57251	0.0347	21.2256	0.01052	185	10.66	18.69276
E	185	98.27	1.73023	0.01764	97.29827	0.02115	209	98.99	2.74047

Starting Material % Composition:									
Reaction Conditions				Results (%)					
Chromium Oxide Catalyst	Temperature (°C)	HF/C ₃ F ₈ Propane	Contact Time (s)	Starting Material % Composition:	Conversion	Selectivity	CFC-216aa	CFC-216ba	CFC-217aa
A	100	8.64	1.27	98.72826	0.03504	114.277	0.0022	0.0022	0.00619
B	100	8.64	91.3592	0.03461	8.45215	0.00338	100	12.14	87.60218
C	125	43.53	56.46954	0.0343	43.2857	0.00871	125	51.66	48.26218
D	150	72.43	27.57251	0.0347	21.2256	0.01052	185	10.66	18.69276
E	185	98.27	1.73023	0.01764	97.29827	0.02115	209	98.99	2.74047

Starting Material % Composition:									
Reaction Conditions				Results (%)					
Chromium Oxide Catalyst	Temperature (°C)	HF/C ₃ F ₈ Propane	Contact Time (s)	Starting Material % Composition:	Conversion	Selectivity	CFC-216aa	CFC-216ba	CFC-217aa
A	100	8.64	1.27	98.72826	0.03504	114.277	0.0022	0.0022	0.00619
B	100	8.64	91.3592	0.03461	8.45215	0.00338	100	12.14	87.60218
C	125	43.53	56.46954	0.0343	43.2857	0.00871	125	51.66	48.26218
D	150	72.43	27.57251	0.0347	21.2256	0.01052	185	10.66	18.69276
E	185	98.27	1.73023	0.01764	97.29827	0.02115	209	98.99	2.74047

*nd = Not detected

WO 03/029173

PCT/US02/30729

As Table 16 above demonstrates, the selectivity for a desired isomer at each step carries through when the steps are combined. It is apparent that the four step process may likewise produce HFC-227ea via three steps by performing heretofore, Step IV following Step II. As shown above in Table 16 CFC-217ba is produced following Step II.

According to another aspect of the present invention, a process is provided for the separation of a mixture of isomers of HFC-227ea and HFC-227ca. This mixture can come from different sources, however, it is contemplated the mixture will stem from a hydrodehalogenation reaction as described above. According to one embodiment of the present invention a mixture of these isomers is combined with a chlorofluorocarbon. Preferably, the chlorofluorocarbon is C_3ClF_7 . This solution comprising the HFC-227 isomers and the chlorofluorocarbon are fed to a multiple stage distillation column operated under conditions such that HFC-227ea can be effectively distilled as a pure isomer. Distillation as it is known to those skilled in the art is a separation process in which a liquid is converted to a vapor and the vapor then condensed to a liquid. The latter is referred to as the distillate and the liquid material being vaporized is the charge or distillant. Distillation is thus a combination of the evaporation, or vaporization, and condensation.

The usual purpose of distillation is purification or separation of the components of the mix. This is possible because the composition of a vapor is usually different from that of the liquid mix from which it is obtained. Alcohol has been so purified for generations to separate it from water, fuel oil, and aldehydes produced in the fermentation process. Gasoline, kerosene, fuel oil, and lubricating oil are produced from petroleum by distillation. It is the key operation in removing salt from sea water. Regrettably, isomeric mixtures cannot typically be separated by distillation.

Embodiments of the present isomer separation process include the use of a ratio of chlorofluorocarbon to HFC-227ea from about 0.1 to about 10 and preferably about 1 to about 7. Upon distillation of this mixture essentially pure HFC-227ea is recovered as the distillate. The apparatus necessary to conduct this process will be apparent to those skilled in the art. Fractional distillation columns known in the industry will be readily useful to perform the process of the present invention.

Example 19: Distillation Separation of HFC-227ea from HFC-227ca:

WO 03/029173

PCT/US02/30729

To demonstrate the separation of HFC-227 isomers, a standard distillation apparatus was utilized and configured according to the parameters shown in Tables 17 and 18 below. As indicated, Table 17 demonstrates distillation with a chlorofluorocarbon and Table 18 demonstrates distillation without a

5 chlorofluorocarbon.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Table 17. Distillation with C₃ClF₇

Column Conditions								
Pressure (psig)	Temperature (°C)		Feed (g/min)	Take Off (g/min)		Reflux Ratio		
	Overhead	Bottom		Overhead	Bottom			
61.8	29.4	36	2.93	2.21	0.45	25		

Separation Results-GC Profiles								
	HFC-134a	FC-218	HFC-227ca	HCFC-124	HFC-227ea	HFC-236fa	Unknown	CFC-217ba
Feed	0.00258	0.00987	0.07504	0.01	83.33046	0.59881	0.11694	16.11226
Overhead	0.00295	0.00392	0.01548	nd	99.97741	nd	nd	0.00573
Take Off	nd	nd	0.12677	0.01923	57.10056	0.45827	0.30565	41.63464
Bottom	nd	nd	0.12677	0.01923	57.10056	0.45827	0.30565	41.63464
Take Off	nd	nd	0.12677	0.01923	57.10056	0.45827	0.30565	41.63464

Ratio HFC-227ea/HFC-227ca				Feed	1110
				Overhead	6458
				Bottom	450
Isomer Reduction Ratio (Overhead/Feed)					5.8

nd = not detected

Table 18. Distillation without C₃ClF₇

Column Conditions								
Pressure (psig)	Temperature (°C)		Feed (g/min)	Take Off (g/min)		Reflux Ratio		
	Overhead	Bottom		Overhead	Bottom			
45.5	21.8	22.4	3.591	3.461	0.45	23		

Separation Results-GC Profiles								
	HFC-134a	FC-218	HFC-227ca	HCFC-124	HFC-227ea	HFC-236fa	Unknown	CFC-217ba
Feed	0.00296	0.0087	0.0271	nd	99.95139	nd	nd	0.00928
Overhead	0.00328	0.00671	0.01195	nd	99.98003	nd	nd	nd
Take Off	nd	nd	0.07773	nd	99.86733	nd	nd	0.0549
Bottom	nd	nd	0.07773	nd	99.86733	nd	nd	0.0549
Take Off	nd	nd	0.07773	nd	99.86733	nd	nd	0.0549

Ratio HFC-227ea/HFC-227ca				Feed	3688
				Overhead	8367
				Bottom	1285
Isomer Reduction Ratio (Overhead/Feed)					2.3

nd = not detected

As shown in Tables 17 and 18, the addition of a chlorofluorocarbon significantly increases the ability, through distillation, to separate the isomers of HFC-227.

- 5 The present invention also provides a process that selectively destroys undesired isomers, thereby increasing the overall isomeric purity in a mixture of isomers. According to one embodiment, this process includes providing a mixture of C-3 chlorofluorinated isomers. In another embodiment of the present invention, the C-3 chlorofluorinated isomers are CFC-216aa and CFC-216ba. In still another
- 10 embodiment of the present invention, the C-3 chlorofluorinated compound isomers are CFC-217ba and CFC-217ca. Other isomer mixtures that can be purified according to the present invention will be apparent to those skilled in the art.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

In accordance with the present invention, chlorofluorinated isomers are heated in the presence of a catalyst to a sufficient temperature to reduce the amount of at least one of the chlorofluorinated isomers. The isomers are heated in the presence of a catalyst in like fashion to the reaction Steps I, II, and III described above.

- 5 According to one embodiment the catalyst used is a chromium containing catalyst. A suitable temperature to increase isomeric purity has been found to be from about 250°C to about 350°C. A more preferred temperature is about 280°C. By way of non-limiting example embodiments of this invention will now be demonstrated.

Example 20: Selective destruction of CFC-216ba:

- 10 In accordance with the present invention, a mixture of CFC-216aa and CFC-216ba was provided having a relative ratio of CFC-216aa to CFC-216ba of 96:1. This mixture was heated in the presence of a pre fluorinated Chrom-gel® (provided by Englehard) catalyst at various temperatures outlined below with the results shown in Table 19 below.

Table 19. Selective Destruction of CFC-216ba Isomer

Reaction Temperature(°C)	Relative Ratio of CFC-216aa:CFC-216ba
325	257:1
250	325.03:1
250	309.53:1

- 15 As can easily be seen from Table 19 the process according to the present invention effectively doubled the ratio of preferred isomer, CFC-216aa, to the undesired isomer, CFC-216ba. The differences between the ratio determinations at 250° C are believed to be acceptable analytical error.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

To demonstrate still another embodiment of the present invention, non-limiting example 21 is provided.

Example 21: Selective Destruction of CFC-217ca:

- 5 In accordance with the present invention, a mixture of CFC-217ba and CFC-217ca was provided having a relative ratio of CFC-217ba to CFC-217ca of 81:1. This mixture was heated in the presence of a pre-fluorinated Chrom-gel® catalyst at various temperatures outlined below with the results shown in Table 20 below.

Table 20. Selective Destruction of CFC-217ca
Isomer

Reaction Temperature(°C)	Relative Ratio of CFC-217ba:CFC-217ca
250	252.79:1
280	548.11:1

As can easily be seen from Table 20, the process according to the present invention effectively at least doubled the ratio of the preferred isomer, CFC-217ba, to the undesired isomer, CFC-217ca and in some instances more than quadrupled the ratio. Once purified in this fashion the resulting isomer is an excellent reactant for hydrodehalogenation according to Step IV of the present invention.

In keeping with the selective destruction process previously described, a process for selectively halogenating specific isomers within an isomeric mixture is also provided. Isomer selective reactions play an important role when isomerically pure products are desired. According to one embodiment of the present invention a mixture of C-3 fluorinated isomers is provided and these isomers are contacted with Cl_2 in the presence of a catalyst at a sufficient temperature to halogenate at least one isomer.

According to one embodiment of the present invention the mixture of C-3 fluorinated isomers contains HFC-227ea and HFC-227ca. It is contemplated that other hydrohalogenated compounds may be selectively halogenated according to this invention as well. Hydrohalogenated compounds suited for selective halogenation according to this invention will be obvious to those skilled in the art.

According to still another embodiment of the present invention the catalyst is activated carbon. The specific type and preparation of the catalyst used to selectively halogenate are consistent with those catalysts described above in Steps I-IV.

One aspect of the invention provides for the heating of the isomeric mixture to a sufficient temperature. According to one embodiment the temperature is from

WO 03/029173

PCT/US02/30729

about 200°C to about 350°C. According to a more preferred embodiment, the temperature is about 300°C.

According to still another embodiment of the present invention the molar ratio of Cl₂ to the isomeric mixture is from about 0.16:1 to about 3:1 and preferably about

5 2.5.

By way of non-limiting example 22, embodiments of the present invention will now be demonstrated.

Example 22: Selective Halogenation of HFC-227ea:

The specific quantities and types of reactants and the condition of the reactor
10 utilized to demonstrate this invention are shown in Table 21 below. The reaction products were monitored for the isomers of CFC-217.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

Table 21. Selective Chlorination of HFC-227ea

Starting Material % Composition: CFC-227ea 98.58 CFC-227ea 0.0795						
Reaction Conditions				Results (%)		
Activated Carbon	Reactor Temperature (°C)	Contact Time (s)	Cl ₂ /HFC-227 Molar	Conversion	Selectivity	CFC-227ea CFC-217ea
	250	13.3	2.01	24.49	98.85	0.0238 0.0219
	300	12.8	1.81	54.46	98.91	0.064 0.0223
	325	11.9	1.48	48.15	96.78	0.0744 0.0217
	325	21.9	2.69	98.91	97.91	0.0567 0.0281
	350	13.2	1.97	65.51	96.2	0.0548 0.0281
	325	22.3	2.91	98.14	98.25	0.0663 0.0751
	200	38.5	0.16	3.23	71.21	0.0881 0.0055
	300	21.8	0.55	44.81	96.51	0.0701 0.0211
*n/d = non-detectable						
Starting Material % Composition: CFC-227ea 98.5013 CFC-227ea 0.1411						
Reaction Conditions				Results (%)		
Activated Carbon	Reactor Temperature (°C)	Contact Time (s)	Cl ₂ /HFC-227 Molar	Conversion	Selectivity	CFC-227ea CFC-217ea
	300	16.3	0.1746/0.0697	18.3	96.8	0.1255 0.0113
	300	15.8	0.34	46.8	98.6	0.0899 0.0414
	300	14.8	0.3284/0.145	55.6	98.5	0.0829 0.0531
	300	26.9	0.84	79.2	98.7	0.0341 0.093

WO 03/029173

PCT/US02/30729

As Table 21 demonstrates, the present invention can be used to even further reduce the content of the undesired isomer. It is contemplated that once reduced the more isomerically pure reaction product can be recycled or further refined.

- Additional objects, advantages, and other novel features of the invention will become apparent to those skilled in art upon examination of the foregoing or may be learned with practice of the invention. The foregoing description of the preferred embodiments of the invention has been presented for purposes of illustration and description. It is not intended to be exhaustive or to limit the invention to the precise form disclosed. Obvious modifications or variations are possible in the light of the above teachings. Embodiments were chosen and described to provide the best illustrations of the principals of the invention and their practical application, thereby enabling one of ordinary skill in the art to utilize the invention in various embodiments and with various modifications as are suited to the particular use contemplated. All such modifications and variations are within the scope of the invention as determined by the appended claims when interpreted in accordance with the breadth to which they are fairly, legally and equitably entitled.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

What is claimed is:

1. A method for preparing CFC-216aa by reacting non perhalogenated hydrocarbons having at least three carbon atoms with at least HF in the presence of a catalyst, the improvement comprising
 - 5 (a) reacting non perhalogenated hydrocarbons having at least three carbon atoms at a first temperature to form a perhalogenated intermediate, and
 - (b) reacting the perhalogenated intermediate at a second temperature to form CFC-216aa.
2. The process of claim 1 further comprising
 - 10 (c) contacting the CFC-216aa with the HF in the presence of a catalyst at a third temperature to form CFC-217ba.
3. The process of claim 2 further comprising
 - (d) contacting the CFC-217ba with H₂ in the presence of a catalyst at a fourth temperature to produce HFC-227ea.
4. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the first temperature is at least about 150°C, the second temperature is at least about 300°C, the third temperature is at least about 200°C and the fourth temperature is at least about 30°C.
5. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the first temperature is from about 150°C to about 450°C, the second temperature is from about 300°C to about
 - 20 550°C, the third temperature is from about 200°C to about 550°C and the fourth temperature is from about 30°C to about 275°C.
6. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the first temperature is about 220°C, the second temperature is about 470°C, the third temperature is about 470°C and the fourth temperature is about 185°C.
7. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the molar ratio of HF:Cl₂ used in step (a) is from about 0.75:1 to about 8:1.
8. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the molar ratio of HF:Cl₂ used in step (a) is about 4:1.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

9. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the molar ratio of Cl_2 to C-3 reactants used in step (a) is from about 8:1 to about 10:1.
10. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the molar ratio of Cl_2 to C-3 reactants used in step (a) is about 8.2:1.
- 5 11. The process of claim 1, 2, or 3 wherein the molar ratio of HF to C-3 reactants used in step (a) is from about 6:1 to about 64:1.
12. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the molar ratio of HF to C-3 reactants used in step (a) is about 35:1.
- 10 13. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the molar ratio of HF to perhalogenated compounds used in step (b) is from about 6:1 to about 64:1.
14. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the molar ratio of HF to perhalogenated compounds in step (b) is about 30:1.
15. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the molar ratio of HF to CFC-216aa used in step (c) is from about 1:1 to about 30:1.
- 15 16. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the molar ratio of HF to CFC-216aa used in step (c) is about 10:1.
17. The process of claims 1, 2 or 3 wherein the molar ratio of H_2 to CFC-217ba used in step (d) is from about 0.2:1 to about 10:1.
18. The process of claims 1, 2, or 3 wherein the molar ratio of H_2 to CFC-20 217ba used in step (d) is about 1.2:1.
19. The process of claims 1, 2, or 3 further comprising the addition of water in step (d).
20. The process of claims 1, 2 or 3 wherein the water is present in an amount from about 0.04 to about 12 percent by weight of the CFC-217ba.
- 25 21. The process of claims 1, 2 or 3 wherein the water is about 0.8 percent by weight of the CFC-217ba.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

22. The process of claims 1, 2 or 3 further comprising the addition of Cl_2 in step (b).
23. The process of claims 1 or 2 wherein the catalyst chromium and a catalyst support.
- 5 24. The process of claim 3 wherein the catalyst of step (d) comprises Pd and a catalyst support.
25. The process of claims 1, 2, or 3 further comprising the addition of diluent in at least one of steps (a)-(d).
26. The process of claims 1, 2, or 3 wherein, in at least one of steps (a)-(c),
10 underfluorinated products are recycled to at least one of steps (a)-(c).
27. A process for extending the catalyst life of a hydrodehalogenation reaction, the improvement comprising the addition of water to the reaction.
28. The process of claim 27 wherein CFC-217ba is a reactant.
29. The process of claims 27 or 28 wherein the ratio of H_2 to halogenated
15 organic compound is from about 0.2:1 to about 10:1.
30. The process of claims 27 or 28 wherein the ratio of H_2 to halogenated organic compound is about 1.2:1.
31. The process of claims 27 or 28 wherein the H_2O is from about 0.04 to about 12 percent by weight of the halogenated organic compound.
- 20 32. The process of claims 27 or 28 wherein the H_2O is about 0.8 percent by weight of the halogenated organic compound.
33. The process of claims 27 or 28 wherein a catalyst containing a metal is utilized.
- 25 34. The process of claims 27 or 28 wherein a catalyst comprising Pd and a catalyst support is utilized.

WO 03/029173

PCT/US02/30729

35. A process for purifying HFC-227ea from a mixture containing HFC-227ea, HFC-227ea and a chlorofluorocarbon the improvement comprising distilling the mixture to obtain essentially pure HFC-227ea.
36. The process of claim 35 wherein the chlorofluorocarbon comprises
5 C₃ClF₇.
37. The process of claims 35 or 36 wherein the chlorofluorocarbon to HFC-227ea ratio is from about 0.1 to about 10.
38. The process of claims 35 or 36 wherein the chlorofluorocarbon to HFC-227ea ratio is about 1:2.
- 10 39. A process for purifying C-3 chlorofluorinated halogenation reaction products from a mixture containing C-3 chlorofluorinated halogenation reaction products and HF the improvement comprising: adjusting the temperature of the mixture to produce a mixture having an essentially pure HF phase and an essentially pure C-3 chlorofluorinated halogenation reaction products.
- 15 40. The process of claim 39 wherein the HF or C-3 chlorofluorinated halogenation reaction products are removed to produce essentially pure HF or C-3 chlorofluorinated halogenation reaction products.
41. The process of claims 39 or 40 wherein the C-3 chlorofluorinated compounds have at least six fluorine atoms.
- 20 42. The process of claims 39 or 40 wherein the temperature is from about -30°C to about -10°C.
43. The process of claims 39 or 40 wherein the temperature is about -20°C.
44. A process for purifying C-3 chlorofluorinated compounds having at
25 least six fluorine atoms from a mixture containing C-3 chlorofluorinated compounds having at least six fluorine atoms and chlorofluorinated compounds having less than six fluorine atoms the improvement comprising:

WO 03/029173

PCT/US02/30729

contacting the mixture with water and adjusting the temperature of the mixture to produce an upper gas phase containing the C-3 chlorofluorinated compounds and a lower liquid phase.

- 5 45. The process of claim 44 wherein the lower liquid phase comprises a top primarily aqueous phase and a bottom phase comprising chlorofluorinated compounds having less than six fluorines.
46. The process of claims 44 or 45 wherein the C-3 chlorofluorinated compounds having at least six fluorine atoms comprises CFC-216aa.
- 10 47. The process of claims 44 or 45 wherein the temperature is from about 25°C to about 75°C.
48. The process of claims 44 or 45 wherein the temperature is about 50°C.
49. The process of claims 44 or 45 wherein the water includes a basic compound.
50. The process of claims 44 or 45 wherein water includes KOH.
- 15 51. A process of purifying C-3 chlorofluorinated halogenation reaction products from a halogenation reaction product comprising C-3 chlorofluorinated compounds, HCl and HF, the improvement comprising adjusting the temperature of the halogenation reaction product to a temperature to produce a gas phase comprising HCl, an upper liquid phase containing HF and a lower liquid phase containing
- 20 essentially HF free C-3 chlorofluorinated compounds.
52. The process of claim 51 wherein the C-3 chlorofluorinated compounds comprise CFC-217ba.
53. The process of claims 51 or 52 wherein the temperature is from about 20°C to about 75°C.
- 25 54. The process of claims 51 or 52 wherein the temperature is about 25°C.
55. A process for increasing the isomeric purity of a mixture containing at least two C-3 chlorofluorinated isomers, the improvement comprising heating the mixture in the presence of a catalyst to increase the concentration of at least one of isomers in the mixture.

WO 03/029173

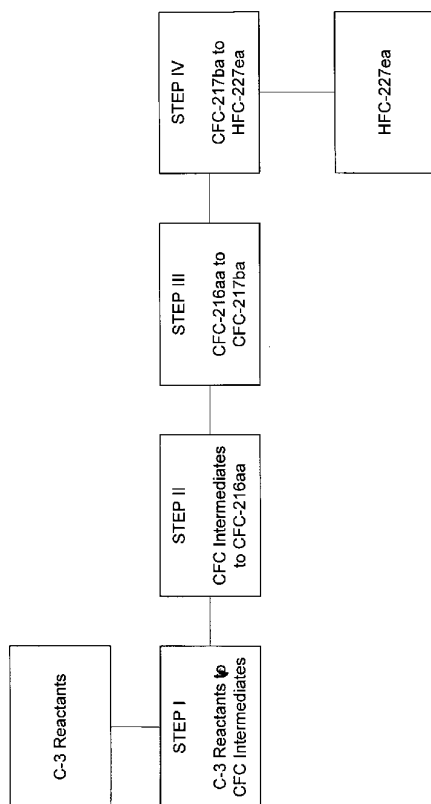
PCT/US02/30729

56. The process of claim 55 wherein the C-3 chlorofluorinated compound isomers comprise CFC-216aa and CFC-216ba.
57. The process of claim 55 wherein the C-3 chlorofluorinated compound isomers comprise CFC-217ba and CFC-217ca.
- 5 58. The process of claims 55, 56, or 57 wherein the catalyst comprises a chromium containing catalyst.
59. The process of claims 55, 56, or 57 wherein the temperature is from about 250°C to about 350°C.
60. The process of claims 55, 56, or 57 wherein the temperature is about
10 280°C.
61. A process for selectively halogenated isomers of an isomeric mixture the improvement comprising contacting the mixture with Cl₂ in the presence of a catalyst at a sufficient temperature to halogenate at least one isomer.
62. The process of claim 61 wherein the isomeric mixture comprises HFC-
15 227ea and HFC-227ca.
63. The process of claims 61 or 62 wherein the catalyst comprises activated carbon.
64. The process of claims 61 or 62 wherein the temperature is from about 200°C to about 350°C.
- 20 65. The process of claims 61 or 62 wherein the temperature is about 300°C.
66. The process of claims 61 or 62 wherein the molar ratio of Cl₂ to isomeric mixture is from about 0.16:1 to about 3:1.
67. The process of claims 61 or 62 wherein the molar ratio of Cl₂ to
25 isomeric mixture is about 2.5:1.

WO 03/029173

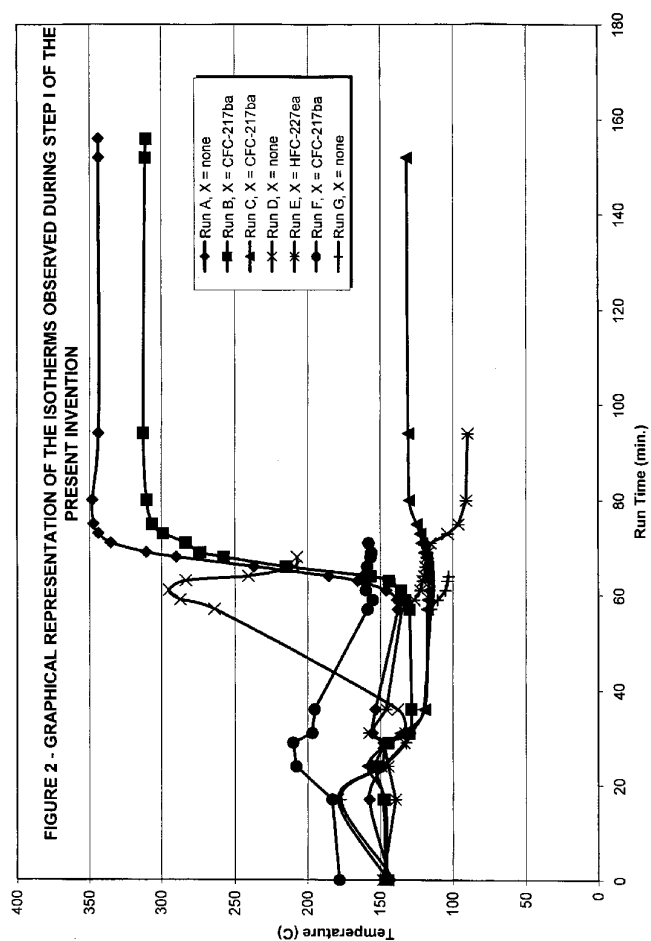
PCT/US02/30729

FIGURE 1



WO 03/029173

PCT/US02/30729



WO 03/029173

PCT/US02/30729

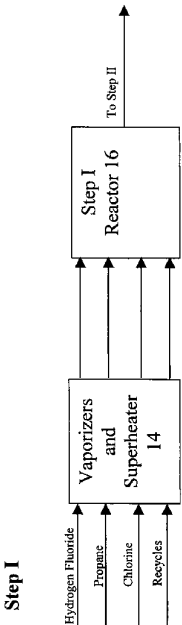


FIGURE 3

WO 03/029173

PCT/US02/30729

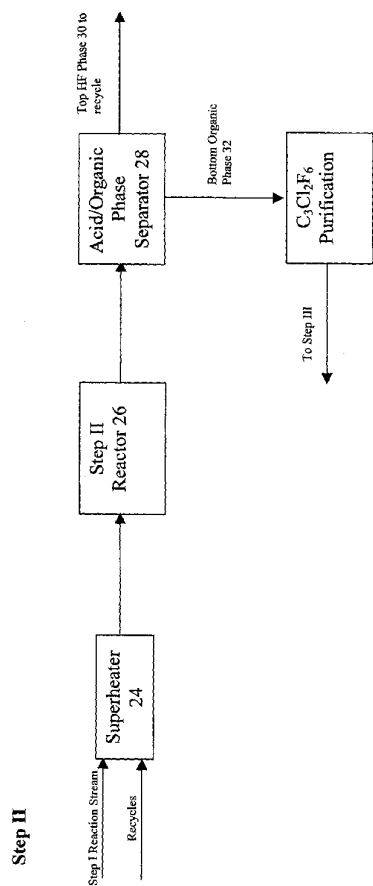


FIGURE 4

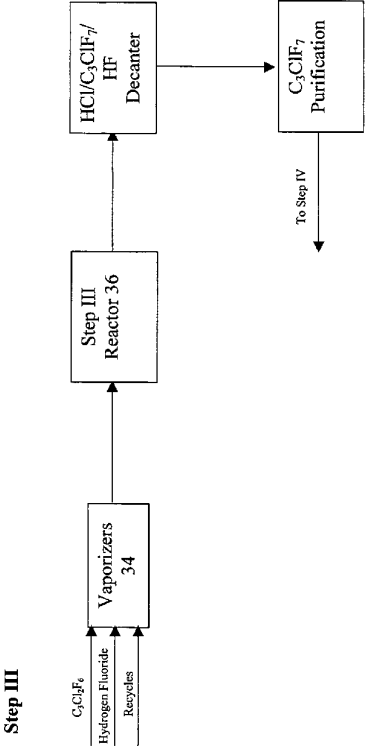


FIGURE 5

WO 03/029173

PCT/US02/30729

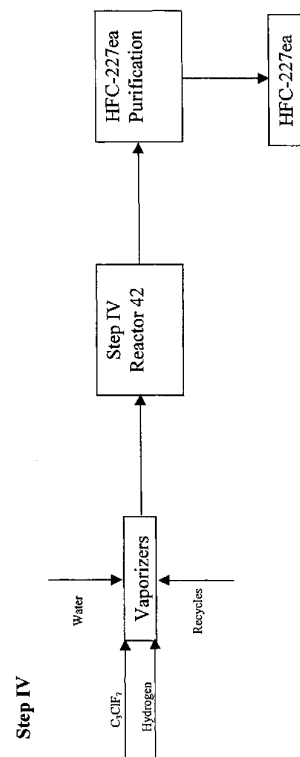
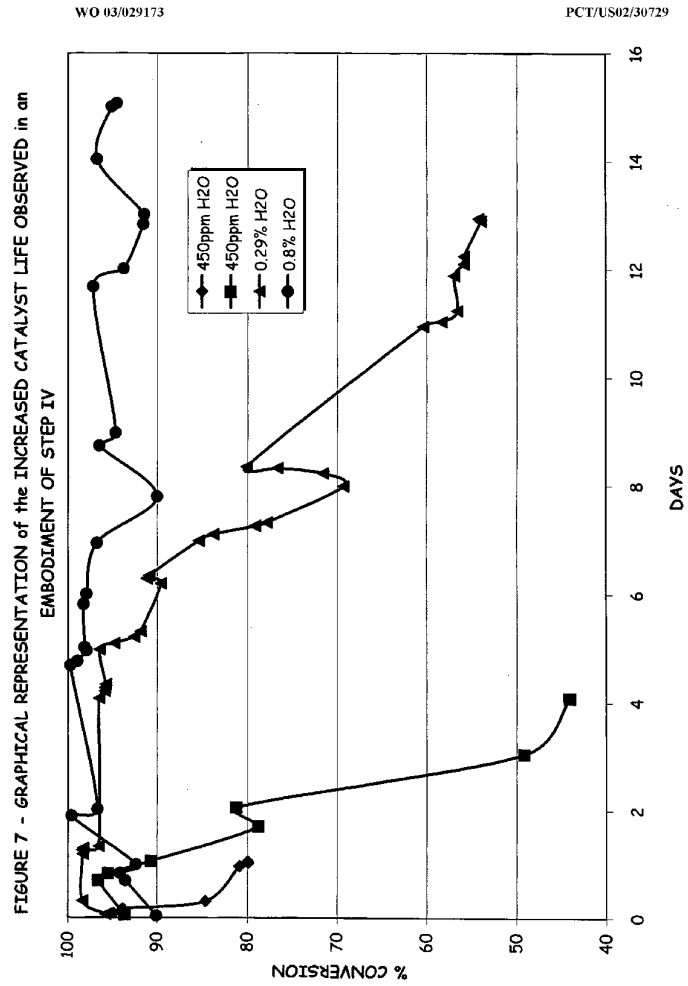


FIGURE 6



【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/029173 A3

- (51) International Patent Classification: C07C 17/10, 17/20, 17/21
- (21) International Application Number: PCT/US02/30729
- (22) International Filing Date: 27 September 2002 (27.09.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/966,158 28 September 2001 (28.09.2001) US
- (71) Applicant: PCBU SERVICES, INC. [US/US]; 300 Delaware Avenue, Suite 1269, Wilmington, DE 19801 (US).
- (72) Inventors: **IKUBO, Yuichi**; 2825 Barlow Street, West Lafayette, IN 47906 (US). **OWENS, Stephen**; 327 Deer Creek Trail, White Pine, TN 37890 (US). **COHN, Mitchell**; 3029 Couthouse, Apt. 2B, West Lafayette, IN 46205 (US). **BRANDSTADTER, Stephan, M.**; 3946 N. Washington Boulevard, Indianapolis, IN 46205 (US). **HEDRICK, Vicki, E.**; 9262 South 300 E, Brookston, IN 47923 (US). **BOGGS, Janet, K.**; 6922 N. 900 E, Brownsburg, IN 46112 (US). **CHENG-PING CHIEN, John**; 3384 Peppermill Drive, Apt. 1D, West Lafayette, IN 47906 (US). **SACARIAS, Julie**; 908 West 7th Street, El Dorado, AR 71730 (US).
- (74) Agent: **HYTA, Robert, C.**; Wells St. John, P.S., 601 W. 1st Avenue, Suite 1300, Spokane, WA 99201-3828 (US).
- (81) Designated States (*national*): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Declarations under Rule 4.17:**
— *as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations*
— *as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations*
- Published:**
— *with international search report*
- (88) Date of publication of the international search report: 30 October 2003
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 03/029173 A3

(54) Title: MATERIALS AND METHODS FOR THE PRODUCTION AND PURIFICATION OF CHLOROFLUOROCARBONS AND HYDROFLUOROCARBONS

(57) Abstract: Methods and materials are provided for the production of essentially isomerically pure perhalogenated and partially halogenated compounds. One embodiment of the present invention provides a process for the production of essentially isomerically pure C1-C216aa. Other embodiments include processes for the production of C1-C217ba and H1-C227ea. Particular embodiments of the present invention provide separation techniques for the separation of chlorofluorocarbons from H1, from other chlorofluorocarbons, and the separation of isomers of halogenated compounds. Still other embodiments of the present invention provide catalytic synthetic techniques that demonstrate extended catalyst lifetime. In other embodiments, the present invention provides catalytic techniques for the purification of isomeric mixtures.

【手続補正書】

【提出日】平成16年2月6日(2004.2.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ を生成する方法であって、該方法は、
 $\text{C}-3$ 過ハロゲン化合物を含む $\text{C}-3$ 生成物を作るために、過水素化又は部分的ハロゲン化 $\text{C}-3$ 炭化水素の1つ又はそれ以上を含む $\text{C}-3$ 反応物を、クロムを含む第1触媒の存在下において450 以下の第1温度で Cl_2 及び HF と接触させ、
 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ を作るために、第2触媒の存在下において第1温度とは異なる300 よりも高い第2温度で、 $\text{C}-3$ 反応物を HF と接触させる、
ことを特徴とする方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法であって、さらに、 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ を作るために、第3触媒の存在下において $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ を HF と接触させることを特徴とする方法。

【請求項3】

請求項2に記載の方法であって、さらに、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ を生成するために、第4触媒の存在下において $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ を H_2 と接触させることを特徴とする方法。

【請求項4】

請求項3に記載の方法であって、 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ を H_2 と接触させる間、さらに、第4触媒を水と接触させることを特徴とする方法。

【請求項5】

請求項1, 2, 3又は4に記載の方法において、第1温度は150 から450 以下であり、第2温度は550 以下であることを特徴とする方法。

【請求項6】

請求項1, 2, 3又は4に記載の方法において、第1温度は少なくとも220 であり、第2温度は少なくとも470 であることを特徴とする方法。

【請求項7】

請求項1, 2, 3又は4に記載の方法において、 $\text{C}-3$ 反応物を HF 及び Cl_2 と接触させる間、 Cl_2 に対する HF のモル比が0.75 : 1 から8 : 1であることを特徴とする方法。

【請求項8】

請求項1, 2, 3又は4に記載の方法において、 $\text{C}-3$ 反応物を HF 及び Cl_2 と接触させる間、 Cl_2 に対する HF のモル比が少なくとも4 : 1であることを特徴とする方法。

【請求項9】

請求項1, 2, 3又は4に記載の方法において、 $\text{C}-3$ 反応物を HF 及び Cl_2 と接触させる間、 $\text{C}-3$ 反応物に対する Cl_2 のモル比が8 : 1 から10 : 1であることを特徴とする方法。

【請求項10】

請求項1, 2, 3又は4に記載の方法において、第2触媒はクロムと触媒担体を含むことを特徴とする方法。

【請求項11】

請求項2, 3又は4に記載の方法において、第3触媒の存在下における $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ の HF との接触は、少なくとも200 の温度で起こることを特徴とする方法。

【請求項12】

請求項2, 3又は4に記載の方法において、 $\text{C}-3$ 反応物を HF と接触させる間、 $\text{C}-3$

反応物に対する H F のモル比が少なくとも 30 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 13】

請求項 2 , 3 又は 4 に記載の方法において、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ を H F と接触させる間、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ に対する H F のモル比が少なくとも 10 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 14】

請求項 2 , 3 又は 4 に記載の方法において、第 3 触媒はクロムと触媒担体を含むことを特徴とする方法。

【請求項 15】

請求項 3 又は 4 に記載の方法において、第 4 触媒の存在下における $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ の H_2 との接触は、少なくとも 30 の温度で起こることを特徴とする方法。

【請求項 16】

請求項 3 又は 4 に記載の方法において、 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ を H_2 と接触させる間、 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ に対する H_2 のモル比が少なくとも 1 . 2 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 17】

請求項 3 又は 4 に記載の方法において、第 4 触媒はパラジウムと触媒担体を含むことを特徴とする方法。

【請求項 18】

請求項 4 に記載の方法において、水は $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ の 0 . 04 から 12 重量パーセントの量で存在することを特徴とする方法。

【請求項 19】

請求項 20 に記載の方法において、量は $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ の 0 . 8 重量パーセントであることを特徴とする方法。

【請求項 20】

水素化化合物を作るために、水の存在下において、化合物を触媒と接触させることを特徴とする方法

【請求項 21】

請求項 22 に記載の方法において、接触は、化合物を H_2 と接触させることをさらに含むことを特徴とする方法。

【請求項 22】

請求項 20 に記載の方法において、化合物に対する H_2 の比は、0 . 2 : 1 から 10 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 23】

請求項 22 又は 23 に記載の方法において、化合物に対する H_2 の比は、少なくとも 1 . 2 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 24】

請求項 22 又は 23 に記載の方法において、水は化合物の約 0 . 04 から約 12 重量パーセントであることを特徴とする方法。

【請求項 25】

請求項 22 又は 23 に記載の方法において、水は化合物の少なくとも約 0 . 8 重量パーセントであることを特徴とする方法。

【請求項 26】

請求項 22 又は 23 に記載の方法において、触媒は金属を含むことを特徴とする方法。

【請求項 27】

請求項 22 又は 23 に記載の方法において、触媒はパラジウムと触媒担体を含むことを特徴とする方法。

【請求項 28】

請求項 22 又は 23 に記載の方法において、化合物は、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{Cl}$ と、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ を含む水素化化合物とを含むことを特徴とする方法。

【請求項 29】

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ を精製する方法は、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ を含む溶液を作るために、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、及び少なくとも 1 つのクロロフルオロカーボンを含む混合物を蒸留することを特徴とする方法。

【請求項 30】

請求項 31 に記載の方法において、少なくとも 1 つのクロロフルオロカーボンは、 C_3ClF_7 を含むことを特徴とする方法。

【請求項 31】

請求項 32 に記載の方法において、混合物は、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ に対するクロロフルオロカーボンのモル比が約 0.1 から約 10 のモル比を有することを特徴とする方法。

【請求項 32】

請求項 33 に記載の方法において、混合物は、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ に対するクロロフルオロカーボンのモル比が少なくとも約 1 : 2 のモル比を有することを特徴とする方法。

【請求項 33】

塩化フッ化化合物を精製する方法であって、該方法は、
 HCl 、 HF 及び $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物を含む反応生成物を提供し、
 HCl を含む気相と、 HF を含む頂部液相と、 $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物を含む底部液相とに、反応生成物を相分離し、
 $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物を含む溶液を作るために、底部液相を除去する、
ことを特徴とする方法。

【請求項 34】

請求項 35 に記載の方法において、 $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物は、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{Cl}$ を含むことを特徴とする方法。

【請求項 35】

請求項 36 に記載の方法において、相分離は、反応生成物の温度を約 20 から約 75 の温度に変えることを含むことを特徴とする方法。

【請求項 36】

請求項 37 に記載の方法において、温度は約 25 であることを特徴とする方法。

【請求項 37】

反応生成物を精製する方法であって、該方法は、
 HF 及び少なくとも 1 つの $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物を含む反応生成物を提供し、
 HF を含む頂部液相と、少なくとも 1 つの $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物を含む底部液相とに、
反応生成物を相分離し、
少なくとも 1 つの $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物を含む溶液を作るために、頂部相と底部相を物理的に分離する、
ことを特徴とする方法。

【請求項 38】

請求項 39 に記載の方法において、 $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物は、少なくとも 6 個のフッ素原子を有する $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物を含むことを特徴とする方法。

【請求項 39】

請求項 40 に記載の方法において、相分離は、反応生成物の温度を約 -30 から約 -10 の温度に変えることを含むことを特徴とする方法。

【請求項 40】

請求項 41 に記載の方法において、温度は約 -20 であることを特徴とする方法。

【請求項 41】

塩化フッ化化合物を分離する方法であって、該方法は、
少なくとも 6 個のフッ素原子を有する第 1 の $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物と、6 個以下のフッ素原子を有する第 2 の $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物の両方を含む第 1 溶液を提供し、
第 1 溶液及び水を含む混合物を調製し、
少なくとも 3 つの相、即ち、第 1 化合物を含む気相と、水を含む上部液相と、第 2 化合物

を含む低部液相とに、混合物を相分離し、
第1化合物を含む第2溶液を作るために、上部及び底部液相から気相を除去する、
ことを特徴とする方法。

【請求項42】

請求項43に記載の方法において、混合物は、塩基性化合物をさらに含むことを特徴とする方法。

【請求項43】

請求項43又は44に記載の方法において、塩基性化合物はKOHを含むことを特徴とする方法。

【請求項44】

請求項43又は44に記載の方法において、第1化合物は $C_3F_6Cl_2$ を含み、第2化合物は $C_3F_5Cl_3$ を含むことを特徴とする方法。

【請求項45】

請求項43又は44に記載の方法において、第1化合物は $C_3F_6Cl_2$ を含み、第2化合物は $C_3F_5Cl_3$ を含み、相分離は、第1溶液の反応温度を約25 から約75 の温度に変えることを特徴とする方法。

【請求項46】

請求項43又は44に記載の方法において、第1化合物は $C_3F_6Cl_2$ を含み、第2化合物は $C_3F_5Cl_3$ を含み、相分離は、第1溶液の反応温度を約50 の温度に変えることを特徴とする方法。

【請求項47】

塩化フッ化化合物を精製する方法であって、該方法は、
C-3塩化フッ化化合物の第1及び第2異性体の両方を含み、第2異性体に対する第1異性体の第1の比率を有する第1混合物を提供し、
第2異性体に対する第1異性体の第2の比率を含む第2混合物を作るために、混合物を触媒と接触させ、
第1の比率は第2の比率よりも小さいことを特徴とする方法。

【請求項48】

請求項49に記載の方法において、接触は、さらに、混合物を約250 から約350 の温度に加熱することを含むことを特徴とする方法。

【請求項49】

請求項49に記載の方法において、接触は、さらに、混合物を約280 の温度に加熱することを含むことを特徴とする方法。

【請求項50】

請求項49に記載の方法であって、さらに、第2混合物から第1異性体の少なくとも一部を分離することを含み、分離は第1異性体の一部を含む溶液を作るために、第2混合物を蒸留することを含むことを特徴とする方法。

【請求項51】

請求項49, 50, 51又は52に記載の方法において、C-3塩化フッ化化合物は $C_3F_6Cl_2$ を含み、第1異性体は $CF_3CCl_2CF_3$ を含み、第2異性体は $CF_3CClF CF_2Cl$ を含むことを特徴とする方法。

【請求項52】

請求項49, 50, 51又は52に記載の方法において、C-3塩化フッ化化合物は C_3F_7Cl を含み、第1異性体は $CF_3CClF CF_3$ を含み、第2異性体は $CF_3CF_2CF_2Cl$ を含むことを特徴とする方法。

【請求項53】

請求項49, 50, 51又は52に記載の方法において、触媒はクロムを含むことを特徴とする方法。

【請求項54】

化合物をハロゲン化する方法であって、該方法は、

フッ化水素化合物の第 1 及び第 2 異性体の両方を含み、第 2 異性体に対する第 1 異性体の第 1 の比率を有する第 1 混合物を提供し、
第 2 異性体に対する第 1 異性体の第 2 の比率を有する第 2 混合物を作るために、混合物をハロゲン化剤と接触させ、
第 1 比率は第 2 比率よりも小さいことを特徴とする方法。

【請求項 55】

請求項 56 に記載の方法であって、さらに、第 2 混合物から第 1 異性体の少なくとも一部を分離することを含み、分離は第 1 異性体の一部を含む溶液を作るために、第 2 混合物を蒸留することを含むことを特徴とする方法。

【請求項 56】

請求項 56 に記載の方法であって、さらに、触媒の存在下において、混合物をハロゲン化剤と接触させることを特徴とする方法。

【請求項 57】

請求項 56, 57 又は 58 に記載の方法において、フッ化水素化合物は C_3F_7H を含み、第 1 異性体は CF_3CFHCF_3 を含み、第 2 異性体は $CF_3CF_2CF_2H$ を含むことを特徴とする方法。

【請求項 58】

請求項 56, 57 又は 58 に記載の方法において、接触は、約 200 から約 350 の温度に混合物を加熱することを含むことを特徴とする方法。

【請求項 59】

請求項 56, 57 又は 58 に記載の方法において、接触は、少なくとも約 300 の温度に混合物を加熱することを含むことを特徴とする方法。

【請求項 60】

請求項 56, 57 又は 58 に記載の方法において、ハロゲン化剤は Cl_2 を含むことを特徴とする方法。

【請求項 61】

請求項 56, 57 又は 58 に記載の方法において、ハロゲン化剤は Cl_2 を含み、混合物に対する Cl_2 のモル比は、約 0.16 : 1 から約 3 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 62】

請求項 56, 57 又は 58 に記載の方法において、ハロゲン化剤は Cl_2 を含み、混合物に対する Cl_2 のモル比は、少なくとも約 2.5 : 1 であることを特徴とする方法。

【請求項 63】

請求項 57 又は 58 に記載の方法において、触媒は活性炭素を含むことを特徴とする方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生成方法並びに合成及び分離方法に関する。特に、本発明は、脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素から、クロロフルオロカーボン及びハイドロフルオロカーボンの選択的な異性体を生成するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

地球温暖化への関心が始まって以来、クロロフルオロカーボンの製造業者は、完全なハロゲン化クロロフルオロカーボンと実質的に同一の機能を有する環境への悪影響のない化合物を生産しなければならなくなった。それらの環境への影響はこれらの新しい化合物の導

入によってのみ、完全に理解されてきた。確かな事実では、これらの新しい化合物の幾つかは、市場から姿を消している。このような問題は、放出剤、消火、噴霧体及び冷媒の生産業を、クロロフルオロカーボン及びフルオロカーボンの生成方法が環境的且つ経済的な要求の両方に素早く順応することを進めているような、活発で常に変化している市場にする。

【0003】

この分野で有用な化合物には、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン ($\text{CF}_3 - \text{CFH} - \text{CF}_3$, HFC - 227 e a)、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン ($\text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CHF}_2$, HFC - 227 c a) 及びヘキサフルオロプロパン (ヘキサフルオロプロピレン, HFP, $\text{CF}_3 - \text{CF} = \text{CF}_2$, FC - 1216) 等の、飽和と不飽和両方のフルオロカーボンが含まれる。これらの化合物を合成する良く知られた方法の一つは、金属含有固体触媒の存在下において、フッ化水素 (HF) 及び塩素 (Cl_2) によるプロパン、プロピレン又は部分的ハロゲン化 C - 3 炭化水素の塩化フッ化処理で始まる。この塩化フッ化ステップの例は、ウェブスターの米国特許第 5, 057, 634 号及び 5, 043, 491 号で知ることができる。ウェブスターによる開示のように、塩化フッ化ステップは、(A) $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$; (B) $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$; (C) $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$; (D) 1, 2 - ジクロロヘキサフルオロプロパン ($\text{CF}_3 - \text{CClF} - \text{CClF}_2$, $\text{CFC} - 216 \text{ b a}$); (E) 2, 2 - ジクロロヘキサフルオロプロパン ($\text{CF}_3 - \text{CCl}_2 - \text{CF}_3$, $\text{CFC} - 216 \text{ a a}$); (F) 1 - クロロヘプタフルオロプロパン ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClF}_2$, $\text{CFC} - 217 \text{ c a}$); (G) 2 - クロロヘプタフルオロプロパン ($\text{CF}_3\text{CClF}_2\text{CF}_3$, $\text{CFC} - 217 \text{ b a}$); 及び (H) オクタフルオロプロパン ($\text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CF}_3$, FC - 218) を含む多数の飽和過ハロゲン化クロロフルオロカーボンを生成する。FC - 218 は、有用であり他の過ハロゲン化反応生成物から分離可能であるが、HFC - 227 e a, HFC - 227 c a 又は FC - 1216 の合成において効率的又は経済的な中間生成物ではない。' 491 号特許に示されるように、プロパンの HF 及び Cl_2 による塩化フッ化処理に起因する主反応生成物は、ヘキサフルオロプロパン (FC - 1216) にフッ化されそして脱ハロゲン化された $\text{CFC} - 216 \text{ a a}$ である。

【0004】

主に環境及び毒物への関心のために、異性体の純粋なクロロフルオロカーボンやハイドロフルオロカーボンに対しての要求が増している。これらの上述のような開示は、生成効率や異性体の純度は考慮されていないので、これらの問題や関心に取り組むものではない。同様の化学反応の従来技術は、HFC - 227 e a 単独の生成を考慮しておらず、混合物として又は FC - 1216 の副生物としてのみの生成を考慮しているものである。火炎抑制物質に対する FC - 1216 の不適格性は、これを発展し得る又は効果的な手法とするものではない。

【0005】

塩化フッ化処理の生成物、特に HFC - 227 e a 又は HFC - 227 c a を生成するために再生することができない FC - 218 及び望ましくない異性体によって、1 つ又はそれ以上を除いた安価な C - 3 反応物の塩化フッ化方法を開発する必要がある。さらに、これらの反応に用いられる触媒の寿命を延ばすことに対して存在する必要性が、長い間探られている。

【0006】

さらにまた、これらのステップにより生成された反応生成物は、精製を要求する。マノーグの米国特許第 6, 018, 083 号やミラーの米国特許第 6, 211, 135 号は、クロロフルオロカーボン C_3ClF_7 ($\text{CFC} - 217$) 及び $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ ($\text{CFC} - 216$) の HF からの部分的な分離 (共沸物) をそれぞれ開示する。これらの文献は、反応生成混合物を従来の蒸留方法で分離することの実際上の困難さを示している。共沸物の形成は、最終生成物として、又は中間反応物として用いることが可能な純粋な生成物を生成するために、後の高価な蒸留方法の使用を要求する。共沸物を作ること無しで、塩化フッ

化反応生成物を分離する方法に対する要求がまだある。

【 0 0 0 7 】

本発明は、塩化フッ化反応における副生物としての F C - 2 1 8 の実質的な排除をもたらす、原材料を所望の異性体に効率的に転換する触媒の存在下において、脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素の塩化フッ化処理のための方法を提供する。本発明はまた、反応生成物のストリームの効率的な精製のための方法を提供する。

【 特 許 文 献 1 】

米国特許第 5 , 0 5 7 , 6 3 4 号

【 特 許 文 献 1 】

米国特許第 5 , 0 4 3 , 4 9 1 号

【 特 許 文 献 1 】

米国特許第 6 , 0 1 8 , 0 8 3 号

【 特 許 文 献 1 】

米国特許第 6 , 2 1 1 , 1 3 5 号

【 発 明 の 開 示 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 0 8 】

本発明の一実施例は、F C - 2 1 8 又は望ましくない異性体の実質的な又は判別可能な量の形成がまったく無しに、H F 及び C l₂ で C - 3 反応物の塩化フッ化処理によって C F C - 2 1 6 a a 中間生成物を調製する新規で高選択性を有する方法を含む、H F C - 2 2 7 e a を生産するための方法に関するものである。

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、第 1 ステップで、金属含有触媒存在下においてフッ化水素及び塩素で C - 3 反応物が第 1 温度で塩化フッ化される。この第 1 ステップからの反応生成物は、次に第 2 温度においてフッ化水素でフッ化され、F C - 2 1 8 の生成無しに C F C - 2 1 6 a a の思いのほか高い収量をもたらす。

【 0 0 1 0 】

本発明の一態様は、少なくとも 3 個の炭素原子を有する脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素等の C - 3 反応物の塩化フッ化処理による C F C - 2 1 6 a a 中間生成物を生産する方法を提供する。ここで、この方法は、C F C - 2 1 6 a a 反応生成物に対する新たな予想外の選択性を提供する。

【 0 0 1 1 】

本発明の他の態様は、F C - 2 1 8 や望ましくない異性体の生成無しに、優れた選択性及び収量で、C F C - 2 1 7 b a を調製しその次に H F C - 2 2 7 e a を調製するための C F C - 2 1 6 a a 中間生成物を生産するための方法を提供する。

【 0 0 1 2 】

本発明の他の実施例には、金属含有触媒の存在下において、C F C - 2 1 7 b a を H₂ に接触することにより H F C - 2 2 7 e a を生成するための、C F C - 2 1 7 b a の脱ハロゲン化水素処理のステップが含まれる。本発明の他の実施例によれば、脱ハロゲン化水素処理のステップは、ちょうど説明したように、触媒の寿命を延ばすための水の添加と共に提供される。

【 0 0 1 3 】

本発明はまた、異性体の混合物をクロロフルオロカーボンと化合して、その後蒸留処理により混合物を分離することにより、H F C - 2 2 7 e a と H F C - 2 2 7 c a の異性体を分離する方法を提供する。一実施例においては、クロロフルオロカーボンは C F C - 2 1 7 b a である。

【 0 0 1 4 】

本発明の他の方法は、ハロゲン化反応生成物の H F 及びクロロフルオロカーボンへの精製方法を提供する。より具体的な実施例においては、ハロゲン化反応生成物は、C F C - 2 1 6 a a を含む。

【0015】

またさらに、反応生成物が水と化合され、気相並びに頂部及び底部液相を作るのに十分な温度まで冷やされるような、ハロゲン化反応生成物の分離方法が提供される。一実施例によれば、気相は少なくとも6個のフッ素原子を有するC-3塩化フッ化化合物を主に含有し、頂部液相は主として水性の液相であり、底部液相は6個より少ないフッ素原子を有するC-3塩化フッ化化合物を含有する。

【0016】

本発明はさらに、ハロゲン化反応生成物からC-3塩化フッ化化合物を分離するための方法を提供する。この発明の一実施例は、反応生成物を3つの相：即ち、主にHClを含有する上部気相、並びにHFを含有する頂部液相及び本質的に無酸であるC-3塩化フッ化化合物を含有する底部液相である頂部及び底部液相に分離するのに十分な温度となるようにハロゲン化反応生成物を調節することを含む。

【0017】

本発明のさらに他の方法は、混合物の異性体純度を総合的に高くするために提供される。一実施例によれば、C-3塩化フッ化化合物の異性体の混合物が、触媒の存在下において異性体純度を高くするのに十分な温度まで加熱される。より具体的な実施例においては、C-3塩化フッ化化合物の異性体は、CFC-217ba及びCFC-217caである。

【0018】

本発明のさらに他の実施例では、異性体の混合物内で異性体を選択的にハロゲン化する方法が提供される。具体的な実施例では、異性体の混合物は、少なくとも1つの異性体をハロゲン化するのに十分な温度で、触媒の存在下においてCl₂に晒される。好ましくは、異性体の混合物にはHFC-227eaやHFC-227caの異性体が含まれる。

【0019】

本発明の上記の又はその他の実施例や態様、代替法、利点は、図面を参照して説明する以下の本発明の詳細な説明から、より明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

図1を参照すると、本発明の一実施例は、少なくとも3個の炭素原子を有する脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素からのクロロフルオロプロパンとフルオロプロパンの生成方法を提供する。本発明の他の実施例は、特定の脱ハロゲン化水素の処理方法や異性体及び反応生成物の精製方法を提供する。本発明の選り抜きの実施例は、選択されたクロロフルオロカーボン及びフルオロカーボンを生成するために用いられる大まかな化学処理ステップから始まって順番に説明される。

【0021】

一つには、本発明は、最終的なクロロフルオロカーボンやハイドロフルオロカーボン生成物における異性体の大部分が、初期反応において作られてしまう望ましくない異性体として生じているということの発見から生じたものである。この異性体及びその後続の対応物は、所望の異性体物質と同一の化学的変換を受ける後の反応工程に渡される。幸いにも、CFC-216ba及びその後続の対応物は、後の各々のステップでのそれらの減少を考慮して、異なる反応プロファイルを有する。CFC-217ca及びHFC-227caと異なり、CFC-216baは「デッドエンド」の異性体ではない。この物質の大部分は、本発明にしたがって行われる後のステップにおいて、所望の異性体CFC-217baに直接転換される。

【0022】

どんな理論にも限定されず、少なくとも3個の炭素原子を有する脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素の初期段階のC-2炭素の早期のフッ化処理により、これらの初期の反応において望ましくない異性体の形成が起こる。しかしながら、CFC-216baの生成は、このタイプの化学反応の単なる一例に過ぎない。

【0023】

さて図2を参照すると、過度の発熱反応が与えられたときに、ハロゲン化処理の間に過剰な量のCFC-216baが作られることが分かる。この発熱反応の間に放出される多くのエネルギーは、過剰なCFC-216baの異性体の形成がおそらく根本的な理由である。このような状態が広まることが許容されると、これらの初期の反応のストリームにおいて、CFC-216aa:CFC-216baの比が2:1と同じくらい低く観測され得る。

【0024】

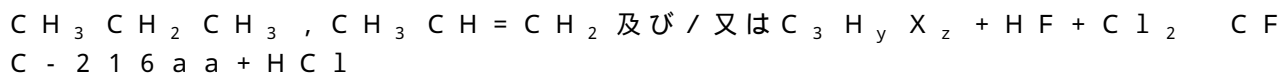
この現象を制御するための方法の一つは、制御不能な発熱反応を避けるために初期のハロゲン化処理を慎重に行うことであり得る。本発明にしたがって用いられる反応装置は、冷熱伝達オイルを用いる可能性を有し、発熱反応の抑制を保証するための従来の化学工学制御方法を含む。本発明の他の態様は、HFは、反応のための主要な希釈剤として置換可能である。図3~4は、塩化フッ化触媒の存在下においてフッ化水素及び塩素を用いた、プロパン、プロピレン、部分的ハロゲン化C-3非環式炭化水素、及びこれらの混合物から選択されたC-3反応物の2つの温度ゾーンの塩化フッ化処理を含む、本発明による方法の模式的なフロー図を示す。この方法は、多くの量のFC-218の形成無しに(0から0.5重量パーセント以下)、CFC-216aaの生成において選択性が高い。本発明のCFC-216aaの合成方法における高収量及び選択性は、以下に説明するような、後のHFC-227eaの生成に対して非常に都合が良い。

【0025】

本発明は、一態様において、効率的にCFC-2166aaを生成するために2つのステップの方法を提供する。この化学的なステップは、塩素による水素の逐次置換と、後のフッ素原子による塩素の逐次一部置換を含み得る。複合生成物は、中間フッ化物質が大半を占めるようになるように作られても良い。慎重な温度管理は、副生物の形成を少なくする。典型的な反応生成物は、2から7個のフッ素原子、残りが塩素であるC-3分子を含んでも良い。また、望ましくない不純物としてC-1及びC-2物質を作るためのC-3の骨格の分解も観測された。一実施例によれば、この反応炉の出力は、より高い温度で実行される図4に示すような後の反応炉に直接供給される。個々の反応物は、図3に示すように、蒸発器14へ流量制御されながら供給されれば良い。蒸発した塩素及びHFは混合され、加熱器に供給される。反応物の慎重な混合及び温度調節は、発熱反応を制御するのに役立ち、制御不足はC-3の骨格分解から生じる望ましくない副生物を作ることになり得ることが明らかにされた。

【0026】

典型的なステップI及びステップIIの塩化フッ化処理で起こる主な反応は、次のように、CFC-216aaの生成における高い選択性により簡単に説明できる。即ち、



(X = ハロゲン; y = 0 ~ 8, z = 8 ~ y; 又は y = 0 ~ 6, Z = 6 ~ y)

【0027】

一態様によれば、方法には少なくとも3個の炭素原子を有する、脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素からなる群から選択されるC-3反応物が、金属含有触媒の存在下においてCl₂及びHFと接触せられる、第1ステップが含まれる。図3に示されるように、反応は、過ハロゲン化化合物を作るのに十分な温度で、金属含有触媒の存在下においてC-3反応物をフッ化水素(HF)及び塩素(Cl₂)の混合物と慎重に混合することにより、気相内で行われることが好ましい。

【0028】

本発明の一実施例では、C-3反応物は、脂肪族、オレフィン系及び/又は部分的ハロゲン化炭化水素からなる群から選択される。C-3反応物は、フッ化水素と予め混合され、そして金属含有触媒の固定床が含まれる塩化フッ化反応炉16に入れる前に、塩素と混合される。

【0029】

少なくとも3個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素は、炭素の直鎖又は枝分れ鎖により特徴付けられる炭化水素であるアルカンとして当業者に知られている。これらのタイプの化合物には、プロパンが含まれる。少なくとも3個の炭素原子を有するオレフィン系炭化水素は、少なくとも1つの二重結合を有する不飽和脂肪族炭化水素として当業者に知られている。これらのタイプの化合物には、プロペンが含まれる。少なくとも3個の炭素原子を有する部分的なハロゲン化炭化水素は、1つ又はそれ以上の水素がハロゲンにより置換された、脂肪族又はオレフィン系炭化水素として当業者に知られている。

【0030】

本発明の一実施例によると、HF及びC-3反応物は、塩素ガスと化合され塩化フッ化反応炉に送られる前に、予め混合される。濃縮塩素ガスと共にC-3反応物、例えばプロパン及び/又はプロピレンの起こり得る反応を最小限にするために、HF/C-3ガス反応物を塩素ガス反応物と化合する前に、C-3反応物をフッ化水素反応物で予め混合（希釈）することが好ましい。したがって、C-3反応物又は塩素のうちの少なくとも1つ、好ましくはC-3反応物と塩素の両方が、C-3反応物を塩素ガスと化合する前にフッ化水素で希釈されても良い。

【0031】

本発明の一実施例では、HFは無水のものである。再生又は試薬グレードのHFを用いても良いことが明らかになった。本発明のこの態様を行うのに用いられるHFのタイプは、重要ではなく特別なタイプでもなく、品質はこれらの当業者であれば分かるであろう。さらに、Cl₂はこれらの当業者にとっては選択的な事項である。一実施例においては、工業品質又は純度の高い品質の無水Cl₂が利用されている。

【0032】

少なくとも3個の炭素原子を有する、脂肪族、オレフィン系又は部分的ハロゲン化炭化水素の塩素化は、発生した熱を吸収し混合物の温度制御を継続するために、過剰な量のフッ化水素、希釈剤、又は外部熱伝媒体と共に又は組み合わせて使用することにより制御され得る高発熱反応である。

【0033】

発熱の影響を減らすために、好ましくは、C-3反応物のC-1やC-2副生物への分解及び望ましくないCF₃CCl₂の形成を最小限にするように、化学量論的に過剰なフッ化水素が維持される。好ましくはC-3反応物のモルに対して約6から約6.4モルのHFが用いられても良い。好ましくはC-3反応物のモルに対して約8から約10モルの過剰なCl₂（塩素ガス）も同様に提供されることが好ましい。しかしながら、過剰なCl₂は要求されない。好適実施例においては、C-3反応物に対するCl₂の比は、8.2:1となり得る。Cl₂に対するHFのモル比は、約0.75:1から約8:1でも良い。好ましくは、Cl₂に対するHFのモル比は、約4:1でも良い。さらに、他の実施例では、望ましくない異性体や分解物質の形成を減らすために、希釈剤が反応物へ添加されても良い。

【0034】

好ましくは、本発明を行うのに用いられる塩化フッ化反応炉16は、約0 psigから約750 psig、好ましくは約0 psigから約750 psigの反応圧力で、約150から約450、好ましくは約220の温度に維持されれば良い。塩化フッ化反応炉16内の滞留時間は、約0.5秒から約30秒、好ましくは約5から約10秒の範囲内であれば良い。図3に示されるステップIから出る典型的な反応混合物は、C₃CCl₄F₄及びC₃CCl₃F₅が豊富に含まれるが、CF₃CCl₂や他の多くの低フッ化化合物が含まれても良い。典型的な態様においては、この第1ステップの反応生成物は、図4に示すようなステップIIに直接送られる。しかしながら、図3に示すようなステップIの反応生成物は、ステップIIに続く前に、さらなる精製や補給が行われても良いことが分かる。ステップIIの主目的は、低フッ化化合物の、所望な異性体CF₃CCl₂への選択的なフッ化処理であれば良い。

【0035】

図示した実施例において、この方法における第2ステップは、CVC-216aaを生成するために、フッ素ですべての末端塩素置換基を置換すれば良い。本発明の一態様によれば、これは、高温反応状態、過剰なHF及び金属含有触媒の1つ又はそれ以上を用いることで達成される。

【0036】

図4に示されるように、ステップIの反応のストリームは、直接加熱器24に供給される。最も望ましくは、このストリームは次にステップIIの反応炉26へ供給される。再び前のステップIと同じように、反応を制御するために慎重な温度レギュレーションが用いられ得る。

【0037】

第2反応は、典型的なステップIと同じ反応炉内か、好ましくは第2反応炉内で起こり得る。第2反応は、化学量論的に過剰なフッ化水素と共に第1反応よりも高い温度で行われ得る。一実施例によれば、化学量論的に過剰な塩素が、第1反応の反応生成物の塩化フッ化処理を確実にを行うために用いられ得る。

【0038】

反応炉26は、金属含有触媒を有する固定床反応炉であり、約0psigから約750psig、好ましくは約100psigの反応圧力で、典型的なステップIで要求された温度よりも高い温度に維持され得る。ステップIIは、約300 から約550 、好ましくは約470 の温度範囲で行われれば良い。ステップIIにおける反応物のモル比は、過ハロゲン化合物のモルに対してフッ化水素が約6から約64モルに維持されることが好ましい。ステップIのように、ステップIIで用いられる無水HFの原料及び品質は、重要ではない。ステップIIでは、無水の、再生された及び/又は異なる品質のHFを用いることが可能であることが当業者に理解されるであろう。ステップIのように、発熱反応を制御するためや異性体の収量を増やすために、希釈剤が添加されても良い。

【0039】

ステップIやステップIIで用いられる金属含有触媒は、本願に援用されるウェブスターの米国特許第5,177,273号及び5,057,634号に開示のものを含むC-3反応物又は過ハロゲン化合物をHF及び/又はCl₂で反応させるのに有用なあらゆる周知の触媒であれば良い。これらの触媒には、クロムから本質的になる触媒；担体（例えば耐熱性酸化物）と結合した酸化クロムから本質的になる触媒；マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、又は他の金属及びこれらの混合物からなる群から選択される金属の触媒におけるクロムの重さに基づき、約10重量パーセントまで変性された酸化クロムから本質的になる触媒；及び、耐熱性酸化物と結合し、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、又は他の金属及びこれらの混合物からなる群から選択される金属の触媒におけるクロムの重さに基づき、約10重量パーセントまで変性された酸化クロムから本質的になる触媒が含まれる。酸化クロム触媒及びそれらの製法は、過ハロゲン化処理の当業者に良く知られている。

【0040】

酸化クロム及び金属変性酸化クロム触媒は、担持されていない又は担持されたものであれば良い。酸化クロム又は担体（例えばアルミナ）と化合する金属変性酸化クロムから本質的になる触媒は、従来の手順（例えば、適切な可溶性クロム塩単独、又は金属変性剤の適切な可溶性塩と組み合わせたものを用いる担体の含浸法）により調製される。さらに、本発明の触媒は、当業者に周知な共沈法により調製されても良い。耐熱性酸化物含有触媒について典型的には、耐熱性酸化物は、触媒の約80から99.5重量パーセントを構成する。

【0041】

フッ化酸化クロム、又は耐熱性酸化物と化合したフッ化酸化クロム、又はフッ化金属変性酸化クロム又は耐熱性酸化物と化合したフッ化金属変性酸化クロムから本質的に構成される触媒を用いても良い。実際は、触媒は本発明のハロゲン化処理に用いる前に、高温で適切なフッ素含有化合物（例えばHF, SF₄, CCl₃F, CCl₂F₂, CHF₃, 又

は $\text{CCl}_2\text{F} - \text{CClF}_2$) による処理により、好ましくはフッ化される。アルミナ等の耐熱性酸化物を含有する触媒の前処理は、特に有用であると考えられる。このような処理は、当業者には周知である。HF 又は他のフッ素含有化合物による処理は、選択されたハロゲン化炭化水素生成物の生成のために用いられるのと同じ反応炉内で都合良く行われる。鉄及びニッケルを含有する触媒、具体的には、担持された又は担持されていない、塩化鉄触媒及び塩化ニッケル触媒も、同様に利用され得る。

【0042】

本発明の触媒は、使用中、組成及び / 又は構造の変化を受け得る。当業者であれば、例えば、使用中の触媒は、フッ化酸化物、塩化酸化物、塩化フッ化酸化物及び / 又は酸化物の形となり得る、及び / 又は反応炉へ充填された触媒と異なる結晶構造を有するものとなり得ることが分かるであろう。これらの化合物（例えば、フッ化酸化物等）、又は反応条件下でこれらの化合物に転換可能なあらゆる化合物で反応炉を充填することは、本発明の範囲内の同等な手順であると考えられる。

【0043】

この又は他の反応順序において、HF による反応には、気相方法が好ましいが、高温気相反応や、 SbCl_5 / HF 又は SbF_5 等の液相触媒の存在下における低温反応のどちらかが含まれる。

【0044】

塩化フッ化処理に対して特に有用であることが分かった 2 つの金属含有触媒には、以下のものが含まれる。

(1) 担体上の FeCl_3 。特に活性炭素。これは、乾燥されその後約 200 から約 270 で例えば HF、好ましくは HF / N_2 の混合物で、 O_2 と共に又は O_2 無しでフッ化され、その後約 270 から約 320 の範囲内で、 O_2 又は Cl_2 活性体と共に又は O_2 又は Cl_2 活性体無しで HF で処理されたものである。金属含有触媒における FeCl_3 の重量パーセントは、触媒担体上で約 2 重量% から約 36 重量% の範囲内であり、好ましくは、活性炭素であり、好ましくは約 5 重量% から約 10 重量% の FeCl_3 であることが好ましい。約 200 から少なくとも塩化フッ化反応温度まで、例えば約 320 までの範囲内で温度を徐々に上げながら、少なくとも約 2 時間、好ましくは約 2 から約 16 時間、より好ましくは約 8 時間の期間、金属含有触媒をフッ化処理するのに有用である。

(2) CrCl_3 。特に担体上の塩化クロム六水和物 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。特に活性炭素。これは、乾燥されその後、 O_2 又は Cl_2 活性体と共に又は O_2 又は Cl_2 活性体無しで、 FeCl_3 触媒のフッ化処理と同じように、例えばフッ化水素ガス (HF) でフッ化される。

【0045】

非限定的な例 1, 2, 3 は本発明に適した触媒の調製法を明らかにし、非限定的な例 4 は本発明に適した触媒の活性化処理を明らかにする。

【0046】

一般的に、すべてのフッ化された触媒は、選択された金属塩と（必要により）担体の適当な量を DI 水に混合することで調製され得る。この混合物は大体 0.5 時間置かれたままにされれば良く、過剰な水は真空濾過により濾過され得る。生じた固体物は、それから重力炉内で 115 で一晩乾燥され、反応物の供給が始まる前にさらに不活性ガスパージ法により 150 で乾燥され HF で活性化され得る反応管に満たされれば良い。

【0047】

例 1 : FeCl_3 / 活性炭素触媒の調製 :

塩化鉄 (III) 六水和物 (20 グラム) が脱イオン水 (300 cc) に溶解された。そして溶液は、200 グラムの活性炭ペレットに混合されて吸収され、一晩空気乾燥された。

【0048】

例 2 : CrCl_3 / 活性炭素触媒の調製 :

塩化クロム (I I I) 六水和物 (1 2 . 6 グラム) が脱イオン水 (1 0 0 c c) に溶解された。溶液は、75 グラムの活性炭ペレットに混合されて吸収され、一晩空気乾燥された。

【 0 0 4 9 】

例 3 : NiCl_2 / 活性炭素触媒の調製 :

塩化ニッケル (I I) 六水和物 (1 3 . 8 グラム) が脱イオン水 (1 0 0 c c) に溶解された。溶液は、75 グラムの活性炭ペレットに混合されて吸収され、一晩空気乾燥された。

【 0 0 5 0 】

例 4 : 塩化金属 / 炭素触媒の活性化方法 :

塩化フッ化触媒は、塩化フッ化反応炉を用いて H F で活性化された。以下の説明は、塩化フッ化触媒の 3 つの活性化方法の詳細な手順である。

【 0 0 5 1 】

(a) 例 1 の FeCl_3 / 炭素触媒はステップ I 及びステップ I I の両方の反応炉に添加され、各反応炉内の触媒は、 N_2 で乾燥され、触媒内の活性金属の H F モル比が約 1 . 5 から約 3 モルの範囲の化学量論的に過剰な H F を提供するように、250 で 9 時間、H F / N_2 でフッ化された。ステップ I の反応炉内の金属含有触媒は、触媒内の活性金属の H F モル比が約 1 . 5 から約 3 モルの範囲の化学量論的に過剰な H F を提供するように、285 でもう 14 時間、H F / N_2 でさらに活性化された。ステップ I I の反応炉内の金属含有触媒は、触媒内の活性金属の H F モル比が約 1 . 5 から約 3 モルの範囲の化学量論的に過剰な H F を提供するように、465 でもう 14 時間、H F / N_2 でさらに活性化された。

【 0 0 5 2 】

(b) 上記方法 (a) で説明したのと同様の手順が、金属含有触媒を N_2 で乾燥し H F / N_2 でフッ化するために行われた。金属含有触媒は、触媒内の活性金属の H F モル比が約 1 . 5 から約 3 モルの範囲の化学量論的に過剰な H F を提供するように、2 重量 % の O_2 で 12 時間、そして O_2 無しでもう 2 時間、H F / N_2 と共にさらに活性化された。

【 0 0 5 3 】

(c) 2 重量 % の O_2 の代わりに 2 重量 % の Cl_2 を用いる以外は上記方法 (b) で説明したのと同様の手順が、触媒活性化のために行われた。

【 0 0 5 4 】

ここで例示されたすべての反応に対しては、説明された以外に、セラミックファイバで加熱される 2 つの 41 . 6 c c 、 12 . 7 m m (外径) のインコーン (I n c o n e) (登録商標) 反応管、即ち放熱電気炉が、反応炉として利用された。反応管は、反応例を実行するために、単独で又は直列にして用いられた。

【 0 0 5 5 】

非限定的な例 5 は、本発明による塩化フッ化処理の結果物を明らかにする。

【 0 0 5 6 】

例 5 : C - 3 反応物の塩化フッ化処理 :

ステップ I は、以下の表 1 に示されるパラメータにしたがって行われた。ステップ I の反応生成物は、ステップ I I の反応炉に送られた。また、ステップ I I の反応も、表 1 に示されるパラメータにしたがって行われた。

【 0 0 5 7 】

ステップ I と同様に、ステップ I I は、金属含有触媒を含む固定床反応炉で行われた。触媒の具体的なタイプは、以下の表 1 で説明される。ステップ I 及びステップ I I で用いられるフッ化水素は、無水 H F ガスを提供するために蒸発された無水液化 H F であった。本例の結果は以下の表 1 に示される。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

塩化鉄触媒系を用いるステップ I 及びステップ II

ステップ I の実行条件									ステップ II の実行条件			結果 *
触媒	反応物の流量 HF/Cl ₂ /C ₃ H ₈ (cc/min)	反応物のモル比 (HF/Cl ₂ /C ₃ H ₈)	温度 (C)	接触時間 (sec)	温度 (C)	接触時間 (sec)	%CFC- 216aa	% CFC-216ba				
FeCl ₃ / 活性化												
炭素	109.1/44.8/3.2	49/20/1	400	6.4	450	5.8	79.8	nd				
CrCl ₃ / 活性化												
炭素	106.5/43.9/2.5	48/20/1	300	7.8	480	5.9	81.9	6.3				
NiCl ₂ / 活性化												
炭素	137.3/31.1/2.5	61/14/1	300	7	480	5.3	39.6	8.6				

nd = 検出されず

* ガスクロマトグラフィーの面積百分率

【 0 0 5 9 】

上記の表 1 で明らかなように、塩化鉄触媒及び塩化クロム触媒は、本発明による金属含有触媒として用いるのに特に良く適している。特に、鉄触媒を用いると、検出可能でないレベルの望ましくない C F C - 2 1 6 b a の異性体が見つかった。

【 0 0 6 0 】

非限定的な例 6 が、本発明の反応効率を明らかにする。

【 0 0 6 1 】

例 6：質量平衡の実証：

ステップ I は、約 280 の温度で、 $\text{HF} : \text{Cl}_2 : \text{C}-3$ 反応物のモル比が 6 : 9 : 1 で行われた。ステップ I の反応炉内での滞留時間は、約 10 秒であった。ステップ I の反応生成物は、ステップ II の反応炉に送られた。ステップ II の反応は、約 465 で行われた。ステップ I と同様に、ステップ II は、固定床反応炉で行われた。ハロゲン化反応炉（ステップ I 及びステップ II）の両方で用いられる塩化フッ化触媒は、担持型のクロム含有触媒であった。

【 0 0 6 2 】

反応生成物は、主に $\text{CFC}-216\text{aa}$ 、フッ化水素及び塩化水素ガスを含み、 HCl 除去のために分離管の中央部分に送られた。

【 0 0 6 3 】

塩化フッ化反応生成物は、ガスクロマトグラフィによる分析のために収集された。具体的な化合物の量は、クロマトグラフの面積百分率で示される。これ及び以下の例に対して、面積百分率は、本発明の利点を明らかにするために一貫して用いられる。

【 0 0 6 4 】

反応生成物が分析のために収集され、以下の表 2 に報告された。

【 0 0 6 5 】

【 表 2 】

本発明の反応物及び生成物の質量平衡

総供給物質	C_3H_8	3.1 kg
	Cl_2	46 kg
	HF	8.7 kg
収集された総生成物	HCl	41 kg
	$\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$	11 kg
	低フッ化化合物	3.4 kg
回収率		~95%

【 0 0 6 6 】

表 2 が示すように、本発明の（質量平衡）は、反応物の回収率が大体 95% と優れている。

【 0 0 6 7 】

非限定的な例 7 が、本発明の開始物質の選択性の柔軟性を明らかにする。

【 0 0 6 8 】

例 7：開始材料及び試薬量の変化の効果：

直列インコーン（Incone）（登録商標）管は、担持型の酸化クロム触媒で満たされた。液化 HF は蒸発し、そして HF 蒸発物質は直列のスタティックミキサによりプロピレン/プロパンガスと混合され、そして以下の表 3 に示されるパラメータにしたがって、ステップ I の管の頂部において Cl_2 と混合された。ステップ I の管からの反応生成物はステップ II の管に送られ、ステップ II の反応生成物は、 HCl 、 Cl_2 及び軽質成分を、分離管の底部から除去された HF 、 $\text{CFC}-216\text{aa}$ 及び重質成分から分離するために、分離管に供給された。そして分離管の重質成分は、ガスクロマトグラフィによる分析

のための $C_3Cl_2F_6$ が含まれる有機材料から HF を分離するために相分離器に供給された。回収又は再生された HF は、ステップ I の管状蒸発器に戻って供給された。低フッ化された有機材料は収集され、さらなるフッ化処理のためにステップ I の管に戻って再生された。

【0069】

C - 3 反応物としてのプロパンやプロペン、即ち、本発明のための原料 (C - 3 反応物) としてのプロパン (C_3H_8 、実行条件 A と B) 又はプロペン (C_3H_6 、実行条件 C と D) を用いた結果が以下の表 3 に示される。反応物の量の変化の効果の結果及び希釈剤の添加の効果が以下の表 4 に示される。表 4 に書かれた条件で行う間に観測される発熱反応は、図 2 で明らかにされている。

【0070】

【表 3】

C-3反応物としてプロパンやプロピレンを使用した結果

例	ステップ I の 温度 (°C)	ステップ I I の温度 (°C)	圧力 (Pa)	流量			モル比		G.C.% C ₃ Cl ₃ F ₆
				HF (g/min)	Cl ₂ (g/min)	C ₃ H ₆ (g/min)	HF/C ₃ H ₆	(moles) Cl ₂ /C ₃ H ₆	
A	227.8	465	4.8	29.77	28.38	2.27	27.54	7.40	71.95
B	275	465	4.8	30.2	31.17	2.12	29.92	8.7	72.21
				流量			モル比		
				HF (g/min)	Cl ₂ (g/min)	C ₃ H ₈ (g/min)	HF/C ₃ H ₈	(moles) Cl ₂ /C ₃ H ₈	
C	282.5	465	4.8	28.46	31.28	2.02	31.00	9.60	68.38
D	282.7	465	4.8	30.6	31.02	2.27	29.66	8.47	71.96

上記の表3で明らかなように、本発明は原料に関係なく同様の結果を生ずる。
C-3反応物としての低ハロゲン化合物を選択した場合も同様の結果が得られるであろうことを推論した。

種々の反応物及び希釈剤を用いた結果

実行 条件	ステップ I の反応パラメータ				ステップ II の反応パラメータ				結果		
	希釈剤 (X)	温度 (C)	接触時間 (秒)	モル比 (X:HF:Cl ₂ :PROP.)	モル比 HF:Cl ₂	温度 (C)	接触時間 (秒)	モル比 HF: プロパン	気流内の % CFC- 216aa	気流内の % CFC-216ba	選択性 (%)
A	無	200	10.2	0:4.7:7.4:1.0	0.64	450	3.7	15.1	51.0	4.16	56.4
B	CFC- 217ba	200	9.7	1.6:4.8:6.3:1.0	0.77	450	3.6	15.2	55.5	5.79	73.8
C	CFC- 217ba	200	10.1	4.0:5.1:7.9:1.0	0.65	450	3.7	19.2	61.6	n/d	87.5
D	無	200	9.2	0:5.3:4.4:1.0	1.20	450	3.4	13.3	13.17	1.74	32.2
E	HFC- 227ea	200	11.0	4.3:4.6:9.1:1.0	0.50	450	3.9	20	32.01	18.57	69.9
F	CFC- 217ba	260	9.2	2.9:4.4:6.1:1.0	0.72	450	3.7	16.1	72.1	n/d	85.1
G	無	200	10.7	0:17.5:4.3:1.0	4.04	450	3.9	36.2	39.6	n/d	48.5

上記の表 4 で明らかなように、特に実行条件 C 及び F を参照すると、本発明は CFC-216a に対して高い選択性を有する。
図 2 のように、表 4 は観測された発熱反応が望まない異性体の形成と密接な関係を有することを明らかにしている。

【0072】

以下の非限定的な例 8 において、本発明による特定の手順によって試薬を化合する利点が明らかにされる。

【0073】

例 8：原料の混合効果：

以下の 2 つの試験が行われた。(1) 最初に HF を C₃H₈ と混合しそして HF / C₃H

混合物と C_1H_2 をステップ I の反応炉の前に別のミキサで混合するためのスタティックミキサを用いた。(2) 最初にスタティックミキサを用いて C_1H_2 で HF を混合し、そしてステップ I の反応炉の前に別のミキサで C_3H_8 に HF / C_1H_2 混合物を添加した。反応パラメータ及びこの例の結果は以下の表 5 に列挙される。

【 0 0 7 4 】

【 表 5 】

本発明による生成形成物における混合の影響

例	ステップ I の温度 (°C)	ステップ I I の温度 (°C)	圧力 (Pa)	流量				モル比	(moles)	C ₃ Cl ₂ F ₆ (ガス クロマト グラフィーの 面積百分率)
				HF (g/min)	Cl ₂ (g/min)	C ₃ H ₈ (g/min)	HF/C ₃ H ₈			
(a) HF/C ₃ H ₈ の混合				(b) Cl ₂ の混合						
8A	274.6		4.8	34.39	38.09	2.02	37.45	11.69	61.86	
8B	274.5		4.8	36.40	36.52	1.97	40.65	11.49	60.49	
(a) HF/Cl ₂ の混合				(b) C ₃ H ₈ の混合						
8C	274.8		4.8	32.90	35.18	1.89	38.30	11.54	63.01	
8D	275.7		4.8	32.63	34.62	1.89	37.98	11.35	63.34	

【 0 0 7 5 】

表 5 で明らかなように、反応物の化合物は、C₃Cl₂F₆ の全体的な選択性に関しては役割を果たさない。転換は増加していることが分かるが、それはおそらく反応物の混合の順序よりもむしろ、反応炉内の滞留時間が増えたせいである。

【 0 0 7 6 】

本発明によるハロゲン化反応生成物を精製するための他の方法を提供する。本発明の目的のために、ハロゲン化反応生成物は上述のような反応生成物を達成し、塩素及び／又はフッ素原子が炭素原子の骨格に沿って水素又はハロゲン原子に置換される反応の、反応生成物に関連する。

【 0 0 7 7 】

図 4 を参照すると、C - 3 塩化フッ化化合物反応生成物から HF を分離するための本発明の一実施例によれば、塩化フッ化反応生成物の温度は、分離された頂部及び底部液相に反応生成物を分離するのに十分な程度まで相分離器 28 内で下げられる。一実施例によれば、この分離を達成するために用いられる温度は、約 - 30 から約 - 10 である。好適実施例においては、温度は約 - 20 である。

【 0 0 7 8 】

(少なくとも 6 個のフッ素原子を有し得る) C - 3 塩化フッ化化合物からの HF の分離を完全に行うために、(塩化フッ化反応生成物の温度を低くすることにより作られる) 頂部相が、本質的に有機材料が無い HF を得るために除去され、及び／又は同時に底部相が、本質的に無酸の C - 3 塩化フッ化化合物を得るために除去される。この分離は、単位操作又はバッチ操作で連続的に工業的規模で実行され得る。化学工業の当業者は、この液相 / 液相分離を実行するために必要な装置のタイプは通常通り選択可能であろう。

【 0 0 7 9 】

C - 3 塩化フッ化化合物からの HF の分離のためのこの方法の別の利点の一つは、高価な蒸留処理が不要なことである。また、HF / C - 3 塩化フッ化化合物の共沸混合物の生成も無い。蒸留処理や HF / 塩化フッ化共沸混合物の生成に関連した問題は、本明細書に援用されるミラーの米国特許第 6, 211, 135 号で論じられている。さて図 4 を参照すると、本発明の過程の間に、低い温度において、HF 相 30 には実質的に有機 C - 3 塩化フッ化化合物が無く、同様に C - 3 塩化フッ化化合物を有する有機相 32 にも実質的に HF が無いことが分かった。さらに、本発明による分離が 2 つの生成物のストリームを生じるために、生成物はさらなる精製無しにさらなる反応ステップに送られるか、或いは前の反応ステップに戻され得る又は再生され得る。

【 0 0 8 0 】

本発明の相分離は液相内で行うため、本発明によれば、液相内の物質を維持するのに十分な如何なる圧力であっても用いることが可能である。本発明の好適実施例では、低温で雰囲気圧が用いられる。しかしながら、生じた HF 及び C - 3 の有機塩化フッ化化合物の非共沸混合物は、システムの圧力に依存して異なる温度で存在する。

【 0 0 8 1 】

HF / 有機物の分離を提供する本発明は、以下の非限定的な例 9 により明らかにされる。

【 0 0 8 2 】

例 9 : HF / 有機相の分離 :

HF, Cl_2 及び CFCl_2 を含む塩化フッ化反応生成物は、本発明にしたがって精製された。ストリームを供給する反応物は、反応生成物のストリームが無酸ベースで 75 重量 % の CFCl_2 を含む状態で、0.04 kg/s の Cl_2 、0.003 kg/s のプロパン、0.006 kg/s の HF 及び 0.084 kg/s の再生された HF を含んでいた。HCl は蒸留により除去され、蒸留塔の底部 (HF 及び有機塩化フッ化反応生成物) は冷却され、冷却された 75 リットルの液相分離タンクに送られた。相分離器内の混合物の蒸気圧は、21.8 で 1.97 Pa であった。混合物は、底部相及び頂部相の 2 つの相に分離された。底部相は、デカントされ洗浄されそして純粋な CFCl_2 を生成するために精製された液化有機相からなっていた。頂部層は、デカントされ前の反応ステップへ再生された液化 HF からなっていた。有機相は分析され、その結果は以下の表 6 及び 7 に表わされる。

【 0 0 8 3 】

【 表 6 】

本発明の方法によりHFから分離された有機塩化フッ化相

	Cl ₂ 面積百分率	HF 面積百分率	HCl 面積百分率	有機物 面積百分率
分離された 有機相	1.21	0.3872	0.6097	97.79

【 0 0 8 4 】

【 表 7 】

本発明によりHFから分離されたハロゲン化有機物

ハロゲン化有機物	総有機物のパーセント
CCl ₃ F-CClF ₃	検出されず
軽質	0.05
C ₃ Cl ₂ F ₆	64.59
C ₃ Cl ₃ F ₅	11.82
C ₃ Cl ₄ F ₄	5.75
重質	3.65

【 0 0 8 5 】

この例で明らかなように、有機相は、本発明の実施例にしたがって一旦分離されると、本質的に無酸となる。これは、高価で非効率な蒸留処理の必要無しに特定の塩化フッ化反応生成物の即時型の単離を考慮している。さらに、本発明によると、表7は、HFから他のハロゲン化有機物が分離され得ることを明らかにしている。これらの塩化フッ化反応生成物は、次に詳細に説明する本発明の他の方法にしたがって、単離されることが可能である。

【 0 0 8 6 】

本発明による他の方法は、少なくとも6個のフッ素原子を有するC-3塩化フッ化化合物を6個以下のフッ素原子を有するC-3塩化フッ化化合物と分離することである。この分離方法は、生成されようとする塩化フッ化化合物の化合物純度を維持するのに非常に有用である。

【 0 0 8 7 】

本方法の一実施例によれば、少なくとも6個のフッ素原子を有するC-3塩化フッ化化合物と6個以下のフッ素原子を有するC-3塩化フッ化化合物とからなる溶液が提供される。この溶液は、塩化フッ化反応処理の後、反応生成物、又は塩化フッ化反応処理の精製反応生成物、又は相分離若しくは蒸留生成物から取り出される。本発明の一実施例では、少なくとも6個のフッ素原子を有するC-3塩化フッ化化合物は、CFC-216aaからなる。しかしながら、本発明はこの混合物の原料に限定されない。本発明によれば、溶液は、有機物と水との混合物を作るために水と接触される。これは、種々の調合又は混合装置を用いることで行われる。具体的な装置のタイプは重要ではなく、当業者にはこの混合物を調合するのに適した装置が分かるであろう。

【 0 0 8 8 】

混合物を得るために脱イオン水が溶液に添加されることが好ましい。しかしながら、種々の塩分濃度及び/又はpHレベルを有する他の形態の水も用いることが可能である。他の実施例によれば、塩化フッ化化合物からなる溶液に混合される水は、水酸化カリウム等の塩基性化合物を含み得る。当業者は、塩基性化合物とは他の化合物に比べてよりアルカリ性の化合物であるということが理解できるであろう。これらは、水に添加すると水のpHが中性のpHから中性のpHよりも高くなる化合物として、当業者に周知である。

【 0 0 8 9 】

本発明の一実施例によれば、混合後、この混合水の温度は、少なくとも6個のフッ素原子を有するC - 3塩化フッ化化合物を含む上部気相と、頂部水溶液相と、6個以下のフッ素原子を有するC - 3塩化フッ化化合物を含む底部液相とを含む、少なくとも3つの相に混合水を分離するのに十分な温度にその後調節される。上述の3つの異なる相を得るのに十分な温度は、約25 から約75 である。これらの3つの相を得るのに用いられる好適な温度は、約50 である。

【 0 0 9 0 】

C - 3塩化フッ化化合物を分離する上述の方法は、コストの集中及び非効率な蒸留処理に対する必要性を軽減する。C - 3塩化フッ化化合物の分離は、相分離の当業者に周知な方法を適用する、連続相分離方法として又はバッチ相分離方法として行われ得る。上部気相は、バッチ処理と同時に又はバッチ処理の代わりに、少なくとも6個のフッ素原子を有する本質的に純粋なC - 3塩化フッ化化合物を得るために除去され、6個以下のフッ素原子を有するC - 3塩化フッ化化合物を含む底部液相は、後に残しておくか頂部水溶液相の除去を見越して除去され得る。除去によって、これらの相は、さらなる処理が行われるか、又は最終生成物として保持され得る。本発明の一実施例によれば、少なくとも6個のフッ素原子を有する塩化フッ化化合物は、存在しているフッ素原子の数を増やすためにさらなる反応ステップに送られる。

【 0 0 9 1 】

例10：フッ化化合物の分離：

ステップI及びIIの種々の生産工程からの原料C₃Cl₂F₆の含有物は、C₃Cl₂F₆と他の非常に多くの確認できない低フッ化化合物、及び確認できる少量のH₂O、HF、Cl₂及びHClを含んでいた。

【 0 0 9 2 】

約73kgの原料C₃Cl₂F₆が、加熱されたシリンダから57リットルのハラー（Halar）（登録商標）の内張りスクラバタンクに供給された。スクラバタンクには、レベルゲージと外被温度熱電対を有する外部温度記録器とが含まれていた。タンク内への供給ラインは、傾斜管を介したものであった。

【 0 0 9 3 】

タンクは、始めに5%のKOH水溶液で満たされ、タンクの温度は50 まで加熱された。混合物は、主として気相の上部、主として水溶液相の頂部溶液、そして主として有機相の底部の、3つの相に分離した。頂部気相は、蒸気流として除去され、ハラー（Halar）（登録商標）の内張りスクラバに供給された。排気ガスは、秤上の冷却された回収シリンダ内に供給される分子ふるい乾燥床に開放されていた。C₃Cl₂F₆の洗浄の完了により、底相から集められた低フッ化有機物は大体9.1kgの物質であった。この有機溶液の主な成分は、C₃Cl₄F₄とC₃Cl₃F₅とC₃Cl₂F₆であった。

【 0 0 9 4 】

【表8】

本発明による低フッ化物の分離の分離結果

分離相	成分
気相	本質的に純粋なC ₃ Cl ₂ F ₆
底部相	~6% C ₃ Cl ₂ F ₆ 及び ~94%の低フッ化化合物

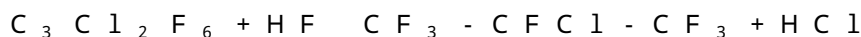
【 0 0 9 5 】

表8で明らかのように、本発明によれば、低フッ化化合物はC₃Cl₂F₆から効率的に分離することが可能である。

【 0 0 9 6 】

図5に示すように、本発明は、C₃Cl₂F₆からCFC-217baへの選択的なフッ

化処理のための第3反応ステップ(ステップIII)を提供する。このステップにおいて起こる主な反応は、以下の通りである。即ち、



【0097】

好ましくは、ステップIIIは、金属含有触媒上に過剰な無水HFを有する気相内で進められる。本発明の一実施例によれば、ステップIIIの反応物は、流量制御されながら蒸発器34へ供給される。これらの蒸発された反応物には、反応炉36に供給されるCFCl-216aaが含まれる。

【0098】

ステップIIIにおいて、異性体の形成は、選択的なフッ化処理により制御することが可能である。望ましくないCFCl-216baが2個の塩素原子を含むので、技術的には「行き詰まり」材料ではない。CFCl-216baの選択的なフッ化処理によりCFCl-217baが導かれるが、CFCl-216aaは容易にCFCl-217caには転換されないことが明らかになった。異性体の形成もまた、転換により達成される。

【0099】

一実施例によれば、既に説明したステップIIの反応工程から回収された高収率のCFCl-216aaの塩化フッ化生成物は、フッ化水素と混合され、金属含有触媒と接触される。ステップIIIの滞留時間は、約2秒から約60秒の範囲であり、好ましくは約20秒から約30秒の範囲である。

【0100】

図5を参照すると、一実施例によれば、反応炉36は適切な固体担体上に金属含有触媒を有する固定床反応炉である。金属含有触媒は、C-3塩化炭化水素のフッ化水素によるフッ化処理に有用であるとして知られる如何なる触媒であっても良い。

【0101】

CFCl-217baの合成のための好ましい触媒は、担持型の金属含有触媒である。鉄、亜鉛、クロム及びこれらの混合物等の金属は、C₃Cl₂F₆からCFCl-217baへの転換のための触媒として特に有用である。与えられる温度、接触時間及び他の反応条件が適切に選択されるなら、他の金属含有触媒でも満足のいく結果が得られ得る。

【0102】

適切な触媒は、250 で例えば9時間乾燥されてHF/N₂処理され、次に465 で例えばもう14時間、化学量論的に過剰なHF、例えば触媒内の活性金属のモルに対して約1.5~3モルのHFを用いてHF/N₂処理された担持触媒である。この触媒活性処理には、約0.5重量%から約5重量%、例えば2%の濃度におけるO₂又はCl₂ガスが含まれる。

【0103】

以下に説明する以下の3つの方法(a),(b),(c)の1つにしたがって活性化されると、触媒は特に効果的なものとなる。

(a) 触媒がN₂で乾燥され、250 で9時間、HF/N₂でフッ化される。次に触媒は、465 でもう14時間、HF/N₂でさらに活性化される。

(b) 触媒の乾燥及びフッ化処理のために、上述の方法(a)と同じ手順が行われる。次に触媒は、12時間、HF/N₂と一緒に2重量%のO₂でさらに活性化され、そしてO₂無しでもう2時間活性化される。

(c) O₂の代わりに2重量%のCl₂を用いる以外は、上述の方法(b)と同じ触媒の活性化のための手順が用いられる。

【0104】

非限定的な例11及び12は本発明に適した触媒の調製方法を示し、非限定的な例13は本発明に適した触媒の活性化方法を示す。

【0105】

例11: FeCl₃/活性炭素触媒:

塩化鉄(III)六水和物(3.78)モルが脱イオン水(1000cc)に溶解された

。溶液は、1000グラムの活性炭ペレットに混合され吸収され、一晚空気乾燥された。

【0106】

例12： CrCl_3 / 活性炭素触媒

塩化クロム（III）六水和物（5.14モル）が脱イオン水（2100cc）に溶解された。溶液は、3000グラムの活性炭ペレットに混合され吸収され、一晚空気乾燥された。

【0107】

例13：フッ化金属 / 炭素触媒の活性化方法：

触媒は、フッ化反応炉を用いてHFで活性化された。以下の説明では、フッ化触媒の活性化処理の3つの方法に関する詳細な手順を述べる。

（a）例11の FeCl_3 / 炭素触媒はステップIIIの反応炉（ここで、反応炉は既に説明した反応炉と同一のものである）に添加され、触媒は N_2 で乾燥され、250で9時間、触媒内の活性金属のモルに対して1.5から約3モルの範囲の化学量論的に過剰なHFを提供するためにHF/ N_2 でフッ化された。そして、触媒は465でもう14時間、触媒内の活性金属のモルに対して約1.5から約3モルの範囲の化学量論的に過剰なHFを提供するためにHF/ N_2 でさらに活性化された。

（b）上述の方法（a）と同じ手順が、金属含有触媒に対する N_2 による乾燥及びHF/ N_2 によるフッ化処理のために行われた。金属含有触媒は、12時間、触媒内の活性金属のモルに対して約1.5から約3モルの範囲の化学量論的に過剰なHFを提供するためにHF/ N_2 と一緒に2重量%の O_2 でさらに活性化され、そして O_2 無しでもう2時間活性化された。

（c）2重量%の O_2 の代わりに2重量%の Cl_2 を用いる以外は上記方法（b）で説明したのと同様の手順が、触媒活性化のために行われた。

【0108】

ステップIIIで用いられるHF： $\text{C}-3$ 反応物のモル比は、好ましくは $\text{C}-3$ 反応物のモルに対してHFが約1～30モルの範囲内であり、約200から約550、好ましくは約485の温度において、反応圧力は約1～53Paの範囲、好ましくは約8Paである。前のステップI及びIIと同様に、ステップIIIは、希釈剤を反応物と化合しても良い。

【0109】

非限定的な例14として、本発明の実施例による反応が以下に示される。

【0110】

例14：ステップIII（ $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ $\text{CFC}-217\text{ba}$ ）：

51mmの内径で1.3mの長さのインコーン（Incone）（登録商標）管の反応炉は、電気ヒータにより485まで加熱された。反応炉は、システム圧力を5Paに保つための圧力制御弁を有する蒸留塔に接続された。反応炉は、担持型の酸化クロム触媒で満たされた。

【0111】

13.88g/minのHFと6.05g/minの $\text{CFC}-216\text{aa}$ が蒸発器内に供給された。ガス状混合物は、反応炉に送られ、生成物は取り除かれ、 HCl 、 $\text{CFC}-217\text{ba}$ 及び軽質成分を分離するために蒸留塔内に供給された。ステップIIIの反応は、HF以外にフッ素含有ガスを用いて行われ得ることが理解されるべきである。

【0112】

ステップIIIのより重い反応生成物は、 $\text{CFC}-217\text{ba}$ の反応生成物から分離された。 $\text{CFC}-217\text{ba}$ 反応生成物には、反応を起こしていない $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ が含まれていた。質量平衡の結果は、以下の表9に示される。

【0113】

【表9】

質量平衡の結果

総供給物質：	$C_3Cl_2F_6$ (99.7%) =	9.4 kg
	HF =	0.9 kg
収集された総生成物：	HCl =	1.2 kg
	HF =	0.13 kg
	C_3ClF_7 =	4.1 kg
	$C_3Cl_2F_6$ =	3.3 kg
回収率		84.8%

【0114】

上記の表9で明らかのように、大体85%の反応物が、さらに純化、再生又は精製可能な生成物として回収される。

【0115】

非限定的な例15は、本発明の方法における触媒の選択における影響を明らかにする。

【0116】

例15：触媒の比較

ステップIIIの反応は、以下の表10に示される触媒のパラメータが用いられる点を除いて上記の例14で説明したように行われた。12時間にわたって、多数の反応生成物のサンプルが得られた。 C_3ClF_7 の平均的な選択性は、以下の表10に示される。

【0117】

【表10】

 C_3ClF_7 の平均的な選択性 % (12時間の平均)

酸化クロム			塩化クロム	
方法(a)による 活性化	方法(b)による 活性化	方法(c)による 活性化	方法(b)による 活性化	方法(c)による 活性化
82.74	82.29	84.10	76.19	81.40

【0118】

これらの結果から分かるように、本発明によるステップIIIの方法は、所望の $C_3Cl_2F_6$ を選択的にフッ化することで、様々な化学反応及び活性化処理による触媒を用いる C_3ClF_7 の生成物を増やす結果となる。

【0119】

本発明のフッ化処理の選択性をさらに明らかにするために、非常に多くの触媒が用いられた。これらの触媒は、上述の例1から4に詳細に説明した同じ一般的な調製方法にしたがって調製された。これらの触媒及び反応パラメータは、以下の表11に示される。

【0120】

【表11】

異なる触媒系によるC ₃ Cl ₂ F ₆ からのCFC-217ba												
触媒	実行条件			結果								
	接触		C ₃ Cl ₂ F ₆ モル比	CFC-217ba に対する 選択性	転換率	ガスクロマトグラフィーの面積百分率						
	温度 (°C)	時間 (sec)				CFC-13	CF-218	CFC-115	CFC-217ba	CFC-114	CFC-216aa	CFC-216ba HCF-226da
NiCl ₂ /ZnCl ₂ /AC*	300	27.7	3.2	1.7	20.1	0.08	0.01	0.04	0.34	1.01	71.89	16.34
	400	29.6	3	8.6	46.5	18.25	3.81	0.16	3.97	6.81	45.21	5.81
	450	18.9	5.3	85	43.9	0.64	0.01	0.07	8.72	0.86	78.92	0.00
活性炭素	400	19.7	5.7	64.5	42.4	0.34	0.03	0.22	33.23	0.61	52.35	12.60
	450	18.4	5.3	77.1	28.7	0.60	0.03	0.05	17.02	0.50	78.86	1.44
	480	10.1	5	90.7	56.6	0.81	0.38	0.36	51.23	0.89	43.26	2.80
ZnCl ₂ /AC	300	10.4	6.5	3.3	21.0	0.01	0.00	0.01	0.69	0.64	71.20	18.89
	400	19.1	4.2	51.6	21.8	0.13	0.01	0.13	11.22	0.67	72.40	5.85
	450	9.2	5.2	55.7	14.6	0.81	0.00	0.09	6.67	0.61	79.36	2.58
2% FeCl ₃ /AC	480	19.6	5	91.6	73.3	1.24	0.39	0.69	59.86	0.68	30.25	3.08
	400	11.2	6.2	86.7	87.6	0.79	3.74	0.17	70.89	0.35	14.54	1.47
	450	10.3	6.2	35.5	99.9	6.88	6.69	1.92	64.62	6.88	0.22	3.07
6% FeCl ₃ /AC	300	10.6	6.5	5.7	15.3	0.02	0.00	0.00	0.90	0.49	76.31	13.34
	400	19.5	4.2	74.3	38.9	0.16	0.02	0.10	16.08	0.52	72.96	9.64
	450	19.5	4	86.2	48.4	0.61	0.16	0.29	35.58	0.60	57.24	4.90
CrCl ₃ /AC	480	19.7	5	88.4	89.5	1.46	0.97	0.76	71.05	0.88	18.69	5.02
	300	10.5	6.5	5	52.1	0.05	0.00	0.04	2.05	1.63	61.92	26.42
	400	20.0	5.7	71.2	34.5	0.44	0.04	0.42	29.85	3.27	59.86	5.31
KF/AC	450	18.9	4	84.6	66.4	0.60	0.13	0.34	39.81	1.53	45.75	7.50
	480	18.8	3.8	84.4	74.2	1.81	0.47	0.77	58.97	1.27	26.32	6.58
	400	19.6	4.2	34.6	19.6	0.23	0.01	0.09	15.10	0.21	63.71	15.33
クロムゲル®**	450	19.6	4	63.7	84.3	1.46	0.40	0.46	77.18	0.55	15.92	1.47
	480	19.4	5	68.4	79.2	1.94	1.56	0.66	75.04	0.87	12.23	3.96
	400	16.1	2.5	36.75	35.2	3.46	0.07	2.39	12.93	n/d	64.82	n/d
	480	18.98	9.5	84.2	85.94	n/d	4.07	0.20	72.36	n/d	14.05	5.24

n/d = 検出されず

*AC = 活性炭素

** 1. 2. 7 mmの外径で41 c cの合金-600反応管で行う。他のすべての触媒の調製は、0. 5の外径で34 c cの合金-400反応管で行う。

【0121】

表11の結果から明らかなように、種々の触媒及び反応パラメータが有用であることを示している。特に有用なものは、鉄、亜鉛及び塩化クロム触媒系である。

【0122】

ステップIIIの反応の反応生成物は、本発明の他の方法により精製され得る。本発明の方法は、ハロゲン化反応生成物からC-3塩化フッ化化合物を分離するために提供される

。本発明で意図されるハロゲン化反応生成物には、上述のステップ I I I の反応生成物が含まれる。この反応生成物は、少なくとも 3 個の炭素原子を有する塩化フッ化化合物を含むであろう。本発明の一実施例によると、ハロゲン化反応生成物には、 $\text{CFC}-217\text{b}$ が含まれる。したがって、 $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物、 HCl 及び HF からなるハロゲン化反応生成物が提供される。これらのタイプのハロゲン化反応生成物は、典型的にはクロロフルオロカーボン上の塩素に対するフッ素のハロゲン交換反応から生じるであろう。

【0123】

本発明の一実施例によれば、ハロゲン化反応生成物の温度は、 HCl を含む上部気相と HF を含む頂部液相と本質的に無酸の $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物を含む底部液相とを含む、少なくとも 3 つの相に反応生成物を分離するのに十分な温度まで下げられる。反応生成物を少なくとも 3 つの相に分離するのに十分な温度とは、約 20 から約 75 である。好ましくは、温度は約 25 である。既に説明した分離処理と同様に、この分離処理を行うために用いられる具体的な装置は重要なことではない。これを十分行える装置の例には、温度調節タンクや連続相分離器が含まれる。

【0124】

本発明による方法は、 $\text{C}-3$ 塩化フッ化化合物からの HF 及び HCl の連続及び / 又はバッチ分離を考慮している。これは、反応生成物から HCl や HF を除去することがしばしば必要となるため、あらゆる工業的なハロゲン化反応工程又は小規模な反応工程において望まれる。通常は、これは HCl の分離除去処理、及び続く HF の蒸留処理が必要な、コストのかかるものである。

【0125】

例 16 : C_3ClF_7 の不均一相の分離処理 :

HF 及び $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ のフッ化反応物は、無酸ベースで大体 40 ~ 45 重量 % の C_3ClF_7 と 50 ~ 55 重量 % の $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ が含まれる反応生成物のストリームを含んでいた。反応生成物は冷却され、直接 3.9 リットルの液相分離タンクに送られた。相分離器内の混合物の蒸気圧は、25 から 6.5 Pa であった。反応生成物は、3 つの相に分離された。頂部気相は主に HCl ガスであった。底部有機液相は本質的に純粋な C_3ClF_7 を生成するように精製されるためにデカントされた。 HF が豊富な頂部液相はデカントされ、再生された HF として直接ポンプで戻され得るが、この例の目的のためにそれは省略された。底部相は、54 重量 % の $\text{CFC}-216$ と 42 重量 % の C_3ClF_7 が測定された有機物が主に含まれていた。底部層の組成物の内訳は、以下の表 12 に示される。

【0126】

【表 12】

不均一相の分離の底部液相の成分

%HF	%HCl	%有機物
1.5	2.5	96.0

【0127】

頂部気相ガスのストリームは、主に HCl を含み、簡単な蒸留処理のために蒸留塔に直接供給された。 HCl を頂部から蒸留除去するために、蒸留圧力制御器により全システムに対して圧力が制御される。 HF 相の組成物は、以下の表 13 に示される。

【0128】

【表 13】

不均一相の分離の頂部液相の成分

%HF	%HCl	%有機物
89.24	4.20	6.56

【0129】

表 12 及び 13 で明らかなように、 HF , HCl 及び有機フッ化反応生成物は、一度の工程で効率的に分離され得る。この方法は、複数工程の蒸留処理や分離処理に関連する高い

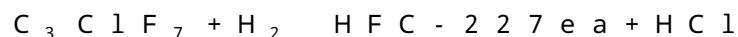
コストを削減できるために非常に有用である。

【0130】

本発明によって一旦分離されると、反応化合物は、最終製品として利用可能であり、またさらなる処理のための反応工程に戻されても良い。本発明によれば、このように分離された化合物は、さらなる精製無しに直ぐに次のステップに進めるような高純度を有する。

【0131】

本発明のさらに別の方法によると、ハロゲン化有機化合物が、脱ハロゲン化水素反応生成物を作るように H_2 及び触媒と接触されるために提供される。好適実施例では、ハロゲン化有機化合物は、 $CF_3C_2H_5$ を含むステップIIIの反応生成物である。したがって、ハロゲン化有機化合物は、ハロゲンと予め混合され、脱ハロゲン化水素反応生成物を生成するのに十分な温度で金属含有触媒と接触される。さらに別の実施例では、脱ハロゲン化水素反応生成物には、 $CF_3C_2H_4F$ が含まれる。この実施例の反応は、以下に示す通りである。すなわち、



【0132】

わずかのモルのに過剰な H_2 を望ましくは用いることが可能であるが、これは必要なものではない。 H_2 ：ハロゲン化有機化合物のモル比は、約0.2：1から約10：1の範囲、最も好ましくは約1.2：1である。

【0133】

さて図6を参照すると、脱ハロゲン化水素処理は、アルミナや他の適切な担体等の耐熱性酸化物の担体上の、パラジウム等の適切な触媒を含む固定床反応炉42内で行われる。この場合の反応炉は、約30 から約275 の温度、好ましくは約185 で処理される。代わりに、活性炭素等の固体担体上の塩化鉄($FeCl_3$)の触媒を用いることも可能である。この場合の反応炉は、約200 から約600 、好ましくは約450 から約500 の温度で処理される。

【0134】

反応炉42内の圧力は、約1.2 Paから約15 Paの範囲内、好ましくは約7.9 Paであろう。反応は0.9 ~ 7.9 Paの範囲内の圧力において大部分は無反応であるが、反応の選択性は、低圧力のほうがわずかに有利である。反応炉42内での残留時間は、約10秒から約90秒、好ましくは約15秒から約60秒の範囲内であろう。

【0135】

脱ハロゲン化水素触媒が用いられれば、PtやPd等のほとんどの活性触媒が良い選択となる。なぜならば、所望の生成物に加えて、それらはいかなる二重結合の存在を越えた水素の添加処理や、塩素に対する水素の置換処理をもたらすからである。利用され得る触媒には、反応炉に満たされるように、Cu, Ni, Cr, Ru, Rh又はこれらの組み合わせ等の共通の水素化触媒が含まれる。触媒が担持されているか否かは重要ではない。しかしながら、100 より高い温度までの水素化温度で、ハロカーボン、HF及び酸素に反応しない、フッ化金属、炭素及びチタニウム等の担体が用いられても良い。

【0136】

さて図7を参照すると、貴金属の高いコストが触媒の寿命に対する関心を導いた。初期実験は、触媒が5日以内に活性度が減った状態で幾分もろいことを明らかにした。幸いにも、反応ストリームに少量の水を添加することで触媒の寿命が延びたことが発見された。水の添加は、触媒が活性度の明確な損失無しに15日を上回って機能することを可能にする。化学反応は、水の存在する量が最小0.8%以上では特に影響はない。この方法の増強法は、種々の触媒で都合良く試験を受けるであろうことが分かった。ある特定の実施例では、 H_2 及びハロゲン化有機化合物に水が添加され、触媒に接触された。追加的な水は、ハロゲン化有機化合物の約0.04から約12重量パーセント、好ましくはハロゲン化有機化合物の約0.8重量パーセントである。好適実施例のこれまでの説明は、非限定的な例によりさらに明らかにされるであろう。

【0137】

例 17 : ステップ I V (C₃ C l F₇ H F C - 2 2 7 e a) :

電気ヒータで加熱された、12.7 mm の内径で 0.6 m の長さのステンレス合金パイプが、以下の表 14、15 及び図 7 で説明されるような物質を化合するために用いられた。そして原料有機ガスは、酸化物を除去するために水で洗浄され、ガスはガスクロマトグラフィにより分析された。表 14 は、種々の温度における種々の触媒を有するこの選択的な脱ハロゲン化水素の結果を明らかにする。表 15 は、本発明により触媒の寿命が延びたことを明らかにする。

【 0 1 3 8 】

【 表 1 4 】

異なる金属及び触媒担体を用いたHFC-227eaへのC ₃ ClF ₇ の水素化							
	金属 触媒の 充填	担体	添加	接触 時間 (s)	H ₂ / C ₃ ClF ₇	温度 (C)	% 結果 - HFC-227ea
							転換率 選択性
異なる担体の充填	5% Pd	活性炭素		16.6	1.5	150	5.8 67.5
						180	16.4 69.5
	1% Pd	活性炭素		19.1	2	150	12.2 83.6
						180	47.9 89.8
						200	78.8 91.2
						225	96.8 87.6
						250	99.8 87.0
	1% Pd	活性炭素		36.7	1.8	150	26.7 83.5
						180	67.3 90.2
						200	72.0 90.0
						225	92.8 87.1
	0.5% Pd	活性炭素		15.4	1	150	3.1 74.4
						180	5.8 66.9
						200	9.6 75.8
	0.5% Pd	活性炭素		20.3	2.1	250	45.8 90.2
						275	68.7 88.2
						300	85.5 86.1
						325	95.5 80.0
	2.0% Cu/ 0.6% Pd	活性炭素		18.6	2	150	13.4 86.4
						180	50.8 89.3
						200	74.8 87.9
						225	87.6 83.7
	2.0% Cu/ 0.6% Pd	活性炭素		37	1.8	180	42.7 87.8
						200	67.5 85.4
						225	83.4 85.9
						250	98.3 83.4
	2.0% Cu/ 0.6% Pd	活性炭素		10.2	2.4	150	7.1 46.8
						180	15.3 67.5
						200	28.2 76.9
						225	54.0 78.5
						250	80.0 77.9
異なる金属	0.5% Ru	アルミナ		22.4	1.3	150	2.5 22.4
						180	4.0 32.5
						200	5.0 39.4
	0.5% Rh	アルミナ		23.6	1.5	150	12.9 67.1
						180	26.0 77.5
						200	26.6 83.6
添加物	0.5% Pd	アルミナ	4.4% H ₂ O	21.9	1.4	180	63.1 98.1
			1.8% H ₂ O				73.8 97.2
			無				59.5 96.9
	0.5% Pd	アルミナ	無	21	1.4	180	96.6 95.7

【0139】

表14で明らかなように、本発明の選択性は最適な温度パラメータよりも低く実行したときとほぼ同じである。これは、選択された異性体の選択的な生成を考慮している。

【0140】

表15及び図7は、水の種々の添加量における本発明の触媒の寿命の延長の有効性を明らかにする。表15に表わされるすべての転換は、C₃ClF₇に対するH₂のモル比が0

． 9 ～ 1 ． 5 ： 1 で、 A 1 触 媒 上 の 0 ． 5 % の P d の 上 に 2 0 ～ 3 0 秒 の 接 触 時 間 で、 1 8 0 で 行 わ れ た。

【 0 1 4 1 】

【 表 1 5 】

触媒の寿命の延長

450 ppm H ₂ O	実行時間 (日)	% 転換率 C ₃ ClF ₇	% 選択性 HFC-227ea
	0.1	94.90	97.31
	0.2	93.87	97.31
	0.3	84.70	97.13
	0.96	80.90	97.92
	1.03	79.94	99.35
	1.05	79.98	96.91
450ppm H ₂ O	実行時間 (日)	% 転換率 C ₃ ClF ₇	% 選択性 HFC-227ea
	0.1	93.67	95.61
	0.7	96.63	96.00
	0.8	95.53	95.79
	1.1	90.69	97.30
	1.7	78.82	97.15
	2.1	81.26	97.72
	3.0	49.15	95.84
	4.1	44.07	78.73
0.29% H ₂ O	実行時間 (日)	% 転換率 C ₃ ClF ₇	% 選択性 HFC-227ea
	0.1	95.81	96.09
	0.3	98.40	95.54
	1.2	98.36	96.40
	1.3	98.40	96.44
	1.3	98.31	96.26
	1.3	96.58	96.13
	4.1	96.53	96.30
	4.2	95.88	95.76
	4.3	95.87	95.89
	4.3	95.77	95.74
	5.0	96.48	95.78
	5.1	94.84	95.79
	5.2	92.59	95.36
	5.3	91.89	97.39

	6.2	89.60	97.32
	6.3	91.18	97.44
	6.3	90.91	98.14
	7.0	85.48	97.10
	7.1	83.84	97.22
	7.3	79.20	97.20
	7.3	77.89	97.13
	8.0	69.32	97.10
	8.2	71.62	97.04
	8.3	76.70	97.17
	8.3	80.16	97.50
	11.0	60.41	96.61
	11.0	58.41	96.41
	11.2	56.68	96.36
	11.9	57.05	96.40
	12.1	55.97	96.35
	12.3	55.96	96.33
	12.9	54.04	96.22
	12.9	54.30	96.22
0.8% H ₂ O	実行時間 (日)	% 転換率 C ₃ ClF ₇	% 選択性 HFC-227ea
	0.0	90.10	94.47
	0.7	93.60	95.35
	0.8	94.19	95.81
	1.0	92.39	95.65
	1.9	99.60	96.96
	2.0	96.71	96.59
	4.7	99.73	96.00
	4.8	98.96	97.89
	5.0	97.93	96.00
	5.0	98.16	96.10
	5.8	98.27	96.08
	6.0	97.96	95.95
	6.9	96.76	95.64
	7.8	90.03	94.96
	8.7	96.52	95.42
	9.0	94.70	95.20
	11.7	97.19	97.90
	12.0	93.80	97.45
	12.8	91.60	97.51
	13.0	91.49	97.48
	14.0	96.78	96.04
	15.0	95.11	95.83
	15.1	94.57	94.96

【 0 1 4 2 】

本発明による脱ハロゲン化水素反応における水を用いて増加した触媒の寿命を明らかにするために、触媒、H₂及びC₃ClF₇が、上記の表17で明らかにされたような水の添加を伴って上述のように調製された。水を添加すると転換や選択性への影響無しに触媒の寿命を著しく延ばすことは、特に図7からも疑いもなく明らかである。

【 0 1 4 3 】

ステップI, II及びIIIと同様に、ステップIVにおける望ましくない異性体の制御

及び減少処理は、選択的な反応により達成可能である。例 18 は、ステップ I ~ IV が順番どおりに用いられたときのすべての工程全体での異性体の制御を明らかにする。勿論、本発明のステップの組み合わせには、以下の組み合わせが含まれる。即ち、I, II, III (本質的に異性体の純粋な CFC - 217ba の生成) ; 及び I, II, IV (本質的に異性体の純粋な HFC - 227ea の生成) ; 及び I, III (本質的に異性体の純粋な CFC - 216aa の生成)。種々の原料からのデータは、90% の転換において例えば、異性体の含量の減少が効果的であったことをすべて示した。

【0144】

例 18 : ステップ I ~ IV :

前の例で説明したタイプの反応炉が直列に設置され、前に説明したように用意された。具体的な反応条件は、以下の表 16 に示される。

【0145】

【表 16】

ステップ I ～ I V における異性体の選択性

CFC-216aaの形成の制御 ステップ I 及び II										結果 (%)		使用できる フッ素化合物の 選択性		
反応条件		ステップ I の 反応炉の温度 (C)		HF/C ₃ F ₈ プロパン		接触 時間 (s)		追加される 追加的なHF (モル)		接触 時間 (s)		CFC-216aa	CFC-216ba	
酸化クロム触媒		200		5/8.1/1		15.3		450		4.85		54.3	13	
A		200		5.22/8.78/1		10.9		450		8.9		56.8	N/D*	
B														
異性体の減少 ステップ III : 転換の作用として														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率		CFC-216aa		CFC-217ba		CFC-217ca
A		450		4.2		1.34		38		66.17		16.12		0.023
B		480		3.7		1.34		48		55.07		30.47		0.13
C		550		6		1.34		90		11.73		79.15		0.47
ステップ IV : 転換の作用として すべてこの条件で実行 : 0.5% Pd/Al, 接触時間 21 sec, H ₂ /CFC-217ba 1.4:1														
反応条件		結果 (%)												
酸化クロム触媒		反応炉の温度 (C)		HF/ CFC-216aa		開始 % CFC-216ba		転換率						

b a は、ステップ I I の後に生成される。

【 0 1 4 7 】

本発明の別の態様によれば、H F C - 2 2 7 e a と H F C - 2 2 7 c a の異性体の混合物の分離方法が提供される。この混合物は、異なる原料からも生じ得るが、混合物が上述のように脱ハロゲン化水素反応から生ずることを意図している。本発明の一実施例によれば、これらの異性体の混合物は、クロロフルオロカーボンと化合される。好ましくは、クロロフルオロカーボンは $C_3C_1F_7$ である。H F C - 2 2 7 の異性体及びクロロフルオロカーボンからなるこの溶液は、H F C - 2 2 7 e a が純粋な異性体として効果的に蒸留し得るような条件下で処理される多段蒸留塔に供給される。当業者に周知な蒸留処理は、液体を気体に転換しそして気体を液化する分離処理である。後者は留出物と呼ばれ、蒸発される液化物質は充填物又は留出物である。したがって、蒸留処理は、蒸発又は気化及び液化の組み合わせである。

【 0 1 4 8 】

蒸留処理の通常の目的は、混合物の成分の精製又は分離である。これは、気体の成分がそこから得られた液体の混合物とは通常異なるために可能である。アルコールは、発酵処理において精製された水、燃料油及びアルデヒドからそれを分離するための生成物のために良く精製されてきている。ガソリン、灯油、燃料油及び潤滑油は蒸留により石油から生成される。海水から塩を除去するのにも重要な処理である。残念なことに、異性体の混合物は、蒸留により分離することは通常はできない。

【 0 1 4 9 】

この異性体分離方法の実施例には、H F C - 2 2 7 e a に対するクロロフルオロカーボンの比が約 0 . 1 から約 1 0、好ましくは約 1 から約 7 のものを使用することが含まれる。この混合物の蒸留によって、本質的に純粋な H F C - 2 2 7 e a が留出物として回収される。この方法を実行するのに必要な装置は、当業者には明らかであろう。工業的に知られる分別蒸留塔は、本発明の方法を行うのに容易に使用できるものであろう。

【 0 1 5 0 】

例 1 9 : H F C - 2 2 7 c a からの H F C - 2 2 7 e a の蒸留分離処理 :

H F C - 2 2 7 の異性体の分離処理を明らかにするために、標準的な蒸留装置が用いられ、以下の表 1 7 及び 1 8 に示されるパラメータにしたがって設定された。示されるように、表 1 7 はクロロフルオロカーボンが有る状態での蒸留処理を明らかにし、表 1 8 はクロロフルオロカーボンが無い状態での蒸留処理を明らかにする。

【 0 1 5 1 】

【 表 1 7 】

$C_3C_1F_7$ を用いた蒸留

塔条件						
	(°C)			除去量 (g/min)		
圧力 (psig)	上部	底部	供給量(g/min)	上部	底部	還流比
61.8	29.4	36	2.93	2.21	0.45	25

分離結果ーガスクロマトグラフィ評価

	HFC-134a	FC-218	HFC-227ca	HCFC-124	HFC-227ea	HFC-236fa	不明	CFC-217ba	CFC-217ca
供給量	0.00258	0.00987	0.07504	0.01	83.33046	0.159881	0.11694	16.11326	0.14152
上部除去量	0.00295	0.00392	0.01548	nd	99.97741	nd	nd	0.00573	nd
底部除去量	nd	nd	0.12677	0.01923	57.10056	0.45827	0.30565	41.63464	0.35488

nd = 検出されず

HFC-227ea/HFC-227ca の比	供給量	1110
	上部	6458
	底部	450
異性体減少比 (上部/供給量)		5.8

【 0 1 5 2 】

【表 18】

C₃CLF₇無しでの蒸留

塔条件						
	(°C)			(g/min)		
圧力 (psig)	上部	底部	供給量 (g/min)	上部	底部	還流比
45.5	21.8	22.4	3.591	3.461	0.45	23

分離結果ーガスクロマトグラフィ評価

	HFC-134a	FC-218	HFC-227ca	HCFC-124	HFC-227ea	HFC-236fa	不明	CFC-217ba	CFC-217ca
供給量	0.00296	0.0687	0.0271	nd	99.95139	nd	nd	0.00928	nd
上部除去量	0.00328	0.00671	0.01195	nd	99.98003	nd	nd	nd	nd
底部除去量	nd	nd	0.07773	nd	99.86733	nd	nd	0.0549	nd

nd = 検出されず

HFC-227ea/HFC-227caの比	供給量	3688
	上部	8367
	底部	1285
異性体減少比 (上部/供給量)		2.3

【0153】

表17及び18に示されるように、クロロフルオロカーボンの添加は、HFC-227の異性体を蒸留により分離するための能力を非常に高める。

【0154】

本発明はまた、望ましくない異性体を選択的に除去することで異性体の混合物における全体の異性体純度を高める方法を提供する。一実施例によれば、この方法にはC-3塩化フッ化異性体の混合物を提供することが含まれる。本発明の他の実施例では、C-3塩化フッ化異性体は、CFC-216aa及びCFC-216baである。本発明のさらに別の実施例では、C-3塩化フッ化化合物の異性体は、CFC-217ba及びCFC-217caである。本発明により精製可能な他の異性体の混合物は、これらの当業者には明らかであろう。

【0155】

本発明によれば、塩化フッ化異性体は、塩化フッ化異性体の少なくとも1つの量を減らすのに十分な温度で、触媒の存在下において加熱される。異性体は、上述のステップI、II及びIIIの反応処理と同様に、触媒の存在下において加熱される。一実施例によれば、使用される触媒は、クロム含有触媒である。異性体の純度を高めるのに適切な温度は、約250 から約350 であることが分かった。より好ましい温度は、約280 である。非限定的な例として、本発明の実施例が明らかにされるであろう。

【0156】

例20：CFC-216baの選択的な除去：

本発明によれば、CFC-216aaとCFC-216baの混合物は、CFC-216baに対するCFC-216aaの相対的な比率が96：1であるものを有するように提供された。この混合物は、以下の表19に示される結果に沿った以下の種々の温度で、予備フッ化処理された（イングルハード（Englehard）により提供された）クロムゲル（Chrom-gel）（登録商標）の触媒の存在下において加熱された。

【0157】

【表19】

CFC-216baの異性体の選択的な除去

反応温度 (°C)	CFC-216aa:CFC-216ba の相対比
325	257:1
250	325.03:1
250	309.53:1

【0158】

表19から容易に分かるように、本発明による方法は、望ましくない異性体であるCFC-216baに対する好ましい異性体であるCFC-216aaの比率を効率的に倍増した。250で測定されたものの比率の差は、許容し得る分析エラーであると思われる。

【0159】

本発明のさらに別の実施例を明らかにするために、非限定的な例21が提供される。

【0160】

例21：CFC-217caの選択的な除去：

本発明によれば、CFC-217baとCFC-217caの混合物は、CFC-217caに対するCFC-217baの相対的な比率が81：1となるように提供された。この混合物は、以下の表20に示される結果に沿った以下の種々の温度で、予備フッ化処理されたクロムゲル（Chrom-gel）（登録商標）の触媒の存在下において加熱された。

【0161】

【表20】

CFC-217caの異性体の選択的な除去

反応温度 (°C)	CFC-217ba:CFC-217ca の相対比
250	252.79:1
280	548.11:1

【0162】

表20から容易に分かるように、本発明による方法は、望ましくない異性体であるCFC-217caに対する好ましい異性体であるCFC-217baの比率を効率的に少なくとも倍増させ、ある場合では比率は4倍以上となった。この方法で一旦精製されると、生じた異性体は、本発明のステップIVによる脱ハロゲン化水素処理のための優れた反応物となる。

【0163】

上述の選択的な除去方法と同様に、異性体の混合物内の特定の異性体の選択的なハロゲン化方法も提供される。異性体の選択的な反応は、異性体の純粋な生成物が望まれるときに重要な役割を果たす。本発明の一実施例によれば、C-3フッ化異性体の混合物が提供され、これらの異性体は、少なくとも1つの異性体がハロゲン化するのに十分な温度で触媒の存在下において Cl_2 と接触される。

【0164】

本発明の一実施例によれば、C-3フッ化異性体の混合物にはHFC-227eaとHFC-227caが含まれる。同様に他のハロゲン化水素化合物が本発明によって選択的にハロゲン化されても良いことを意図している。本発明による選択的なハロゲン化処理に適したハロゲン化水素化合物は、当業者であれば得られるであろう。

【0165】

本発明のさらに別の実施例によれば、触媒は活性炭素である。選択的なハロゲン化処理に用いられる触媒の特定のタイプや調製は、上記のステップI~IVで説明した触媒と一致している。

【0166】

本発明の一態様は、十分な温度まで異性体混合物を加熱するための方法を提供する。一実施例によれば、温度は約200 から約350 である。より好ましい実施例によれば、温度は約300 である。

【0167】

本発明のさらに別の実施例によれば、異性体混合物に対する Cl_2 のモル比は、約0.16 : 1から約3 : 1、好ましくは約2.5である。

【0168】

非限定的な例22として、本発明の実施例がここで明らかにされるであろう。

【0169】

例22：HFC-227eaの選択的なハロゲン化処理：

本発明を明らかにするために用いられる、反応物の具体的な量やタイプ及び反応器の条件が以下の表21に示される。反応生成物は、CFC-217の異性体に対して測定された

。【 0 1 7 0 】
【 表 2 1 】

HFC-227eaの選択的な塩化処理

開始物質の組成割合 CFC-227ea 99.8678 CFC-227ca 0.0749					
活性炭素	反応条件			結果 (%)	
	反応炉の温度	(C)	接触時間 (s)	Cl ₂ /HFC-227 モル比	転換率
	250		13.3	2.01	24.49
	300		12.8	1.81	54.46
	325		11.9	1.48	48.15
	325		21.9	2.69	98.91
	350		13.2	1.97	65.51
	325		22.3	2.91	98.14
	200		38.5	0.16	3.23
	300		21.8	0.55	44.81
*n/d = 検出されず					
開始材料の組成割合： CFC-227ea 99.5013 CFC-227ca 0.1411					
活性炭素	反応条件			結果 (%)	
	反応炉の温度	(C)	接触時間 (s)	Cl ₂ /HFC-227 モル比	転換率
	300		16.3	0.174692697	18.3
	300		15.8	0.34	46.8
	300		14.8	0.328435145	55.6
	300		26.9	0.84	79.2
				選択性	96.8
				98.6	0.1255
				98.5	0.0899
				98.7	0.0829
					0.0341
					0.0113
					0.0414
					0.0531
					0.0093

【 0 1 7 1 】

表 2 1 で明らかなように、本発明は、望ましくない異性体の接触をよりさらに減らすのに

用いられることが可能である。さらに異性体の純粋な反応生成物が一旦減少すると、再生又はさらなる精製が可能であることが意図されている。

【図面の簡単な説明】

【0172】

【図1】図1は、本発明の一実施例の概略図である。

【図2】図2は、本発明の方法を行っている間に観測された恒温線のグラフ図である。

【図3】図3は、本発明による実施例のブロック図である。

【図4】図4は、本発明による実施例のブロック図である。

【図5】図5は、本発明による実施例のブロック図である。

【図6】図6は、本発明による実施例のブロック図である。

【図7】図7は、本発明による実施例によって観測された触媒の寿命を示すグラフ図である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/LU/2/30729
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C17/10 C07C17/20 C07C17/21		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 043 491 A (BRUHNKE DOUGLAS W ET AL) 27 August 1991 (1991-08-27) cited in the application column 8, line 48 -column 9, line 6; claim 1 column 3, line 20 -column 4, line 9	1,7-14, 22,23, 25,26
Y	---	2-6, 15-19
Y	US 5 068 472 A (BONIFAZ CRISTOBAL ET AL) 26 November 1991 (1991-11-26) column 5, line 52 -column 6, line 10	2-6, 15-18
Y	EP 0 539 989 A (HOECHST AG) 5 May 1993 (1993-05-05) the whole document --- -/--	2-6, 15-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 January 2003		Date of mailing of the international search report 08.05.03
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-9016		Authorized officer Seufert, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/JP2002/30729
C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 018 083 A (MANOGUE WILLIAM H ET AL) 25 January 2000 (2000-01-25) cited in the application the whole document ----	1-26
A	US 5 057 634 A (BONIFAZ CRISTOBAL ET AL) 15 October 1991 (1991-10-15) cited in the application the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International application No. T/US 62/30729
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)	
This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:	
3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)	
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:	
see additional sheet	
1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.	
2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.	
3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
4. <input checked="" type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
1-26	
Remark on Protest	
<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	
<input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.	

International Application No. PCT/US 02/30729

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-26

Method for the preparation of 2,2-dichlorohexafluoropropane (CFC-216aa)

2. Claims: 27-34

Process for extending the catalyst life of a hydrodehalogenation reaction

3. Claims: 35-38

Process for the purification of
1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC 227ea) from
1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropropane (HFC 227ca)

4. Claims: 39-43, 51-54

Process for purifying C-3 chlorofluorinated halogenation reaction products from hydrogen fluoride

Process for purifying C-3 chlorofluorinated halogenation reaction products from hydrogen fluoride and hydrogen chloride

5. Claims: 44-50

Process for purifying C-3 chlorofluorinated compounds having at least six fluorine atoms from chlorofluorinated compounds having less than six fluorine atoms

6. Claims: 55-60

Process for increasing the isomeric purity of a mixture containing at least two C-3 chlorofluorinated isomers

7. Claims: 61-67

Process for selectively halogenating isomers of an isomeric mixture

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 2/30729

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5043491 A	27-08-1991	CA 2032250 A1	20-06-1991
		DE 69010171 D1	28-07-1994
		DE 69010171 T2	05-01-1995
		EP 0434407 A1	26-06-1991
		JP 2613685 B2	28-05-1997
		JP 4117335 A	17-04-1992
US 5068472 A	26-11-1991	CA 2032278 A1	20-06-1991
		DE 69008326 D1	26-05-1994
		DE 69008326 T2	27-10-1994
		EP 0434408 A1	26-06-1991
		JP 2613684 B2	28-05-1997
		JP 4108746 A	09-04-1992
EP 0539989 A	05-05-1993	CA 2081813 A1	02-05-1993
		DE 59208629 D1	24-07-1997
		EP 0539989 A1	05-05-1993
		ES 2104790 T3	16-10-1997
		JP 3249202 B2	21-01-2002
		JP 5221894 A	31-08-1993
		SG 44743 A1	19-12-1997
US 6018083 A	25-01-2000	AU 3378099 A	25-10-1999
		EP 1068167 A1	17-01-2001
		JP 2002510662 T	09-04-2002
		WO 9951553 A1	14-10-1999
US 5057634 A	15-10-1991	CA 2032273 A1	20-06-1991
		CA 2298099 C	08-01-2002
		DE 69013313 D1	17-11-1994
		EP 0434409 A1	26-06-1991
		JP 2613683 B2	28-05-1997
		JP 4145033 A	19-05-1992

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 19/08	C 0 7 C 19/08	
C 0 7 C 19/10	C 0 7 C 19/10	
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 オウエンズ, スチーブ
アメリカ合衆国, テネシー州 3 7 8 9 0, ホワイト パイン, ディアー クリーク トレ
イル 3 2 7

(72)発明者 コーン, ミッチェル
アメリカ合衆国, インディアナ州 4 6 2 0 5, ウェスト ラファイエット, コートハウス
3 0 2 9, アpartment 2 B

(72)発明者 ブランドステイター, スチーブ, エム.
アメリカ合衆国, インディアナ州 4 6 2 0 5, インディアナポリス, エヌ. ワシントン
ブルヴァード 3 9 4 6

(72)発明者 ヘドリック, ヴィッキー, イー.
アメリカ合衆国, インディアナ州 4 7 9 2 3, ブルックストン, サウス 3 0 0 イー
9 2 6 2

(72)発明者 バグス, ジャネット, ケー.
アメリカ合衆国, インディアナ州 4 6 1 1 2, ブラウンズバーグ, エヌ 9 0 0 イー
6 9 2 2

(72)発明者 チェンピン チエン, ジョン
アメリカ合衆国, インディアナ州 4 7 9 0 6, ウェスト ラファイエット, ペパーミル
ドライブ 3 3 8 4, アpartment 1 ディー

(72)発明者 サカリアス, ジュリー
アメリカ合衆国, アーカンソー州 7 1 7 3 0, エル ドラド, ウェスト 7 ス ストリー
ト 9 0 8

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC13 AC21 AC30 AD11 AD17 AD30 BA14 BA25 BA28
BA29 BA30 BA37 BA55 BC10 BC31 BC34 BC50 BC51 BD60
BD70 BE01 BE10 BE20 BE53
4H039 CA19 CA50 CD10 CD20 CF10