(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6152476号
(P6152476)

(45)発行日　平成29年6月21日(2017.6.21)　(24)登録日　平成29年6月2日(2017.6.2)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 17/383	(2006.01)	C07C	17/383	
C07C 17/35	(2006.01)	C07C	17/35	
C07C 21/18	(2006.01)	C07C	21/18	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 3　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2016-530945(P2016-530945)
(86)(22)出願日　平成26年11月28日(2014.11.28)
(65)公表番号　特表2016-540750(P2016-540750A)
(43)公表日　平成28年12月28日(2016.12.28)
(86)国際出願番号　PCT/CN2014/001059
(87)国際公開番号　WO2016/019485
(87)国際公開日　平成28年2月11日(2016.2.11)
審査請求日　平成28年5月13日(2016.5.13)
(31)優先権主張番号　201410388875.3
(32)優先日　平成26年8月8日(2014.8.8)
(33)優先権主張国　中国(CN)

(73)特許権者　516137993
浙江衢化▲弗▼化学有限公司
ＺＨＥＪＩＡＮＧ　ＱＵＨＵＡ　ＦＬＵＯＲ－ＣＨＥＭＩＳＴＲＹ　ＣＯ　ＬＴＤ
中華人民共和国　３２４００４，浙江省，衢州市，巨化集団公司内
(74)代理人　110000291
特許業務法人コスモス特許事務所
(72)発明者　雷　俊
中華人民共和国，浙江省，寧波市，江東区，楊木▲楔▼路１８８弄２９号５０１室
(72)発明者　楊　波
中華人民共和国，浙江省，衢州市，柯城区，荷花一路嘉荷花苑１幢１単元６０１室

最終頁に続く

(54)【発明の名称】２，３，３，３－テトラフルオロプロペンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

(a)フッ化水素及び1,1,2,3-テトラクロロプロペンを加熱し気化させた後、第一反応器を供給して、前記フッ化水素と前記1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比を5～60:1、反応温度を 200～500 °C、空間速度を200～2000 h^{-1}とする条件で、且つA型触媒の存在下で反応させ、2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペンを含有する混合物を得る工程；

(b)前記2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペンを含有する混合物を予熱した後、第二反応器を供給して、前記第二反応器の反応温度が前記第一反応器より30～180 °C高く、混合物の予熱後の温度が前記第一反応器の反応温度より高く、前記第二反応器の反応温度より低いという条件で、且つB型触媒の存在下で反応させ，2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを含有する混合物を得る工程；

(c)前記2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを含有する混合物を第一精留塔に供給し精留して、塔釜成分及びHC1である塔頂留分を得た後、前記HC1を別途に精製処理し塩酸を得る工程；

(d)前記第一精留塔の前記塔釜成分を第二精留塔に供給し精留して、前記塔釜成分及びHFである塔頂留分を得た後、前記HFを前記第一反応器に循環する工程；及び

(e)前記第二精留塔の前記塔釜成分を第三精留塔に供給し精留して、前記塔釜成分及び前記塔頂留分を得た後、前記塔釜成分を前記第一反応器に循環して、前記塔頂留分を収集し生成物である前記2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを得る工程

を含有すること、

工程(a)において、前記A型触媒が、質量パーセントで酸化クロム82～99%、酸化アルミニウム0.5～16%、及び水ガラス0.1～2.5%という組成とするものであること、
工程(b)において、前記B型触媒が、質量パーセントで酸化クロム93.8～99.8%、及び酸化インジウム又は酸化ガリウム0.2～ 6.2%という組成とするものであること、
を特徴とする、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法。

【請求項２】

工程(a)において、前記フッ化水素と前記1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比を10～40:1、反応温度を230～450°C、空間速度を500～1000h^{-1}とすることを特徴とする請求項1に記載の2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法。

【請求項３】

工程(b)において、前記第二反応器の反応温度が前記第一反応器より50～150°C高いことを特徴とする請求項1に記載の2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法に関し、特に1,1,2,3-テトラクロロプロペン（TCP）を原料として二段階気相で2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを合成する方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

ハイドロフルオロオレフィン（hydrofluoroolefin、HFO）は、例えば2,3,3,3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）が冷媒、消火剤、推進剤、発泡剤、起泡剤、担体流体、グレージング研磨剤、動力循環作動流体として用いられるが、現在、冷媒分野に応用されることがより有望な用途である。クロロフルオロカーボン（CFC）及びハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）は、いずれも地球のオゾン層を破壊し、ハイドロフルオロカーボン（HFC）を有する製品は、GWP値がより高い。これに対して、HFOは、塩素を含まず、ODP値がゼロ、GWP値が4であり、オゾン層を破壊しないため、自動車エアコン冷媒に求められるより厳しい需要を満足させることができる。従って、HFO-1234yfは、新世代の自動車エアコン冷媒の最も好ましい代替品と考えられ、現在、西欧で自動車メーカーに受け入れられ、2011年から徐々に利用されるようになっている。

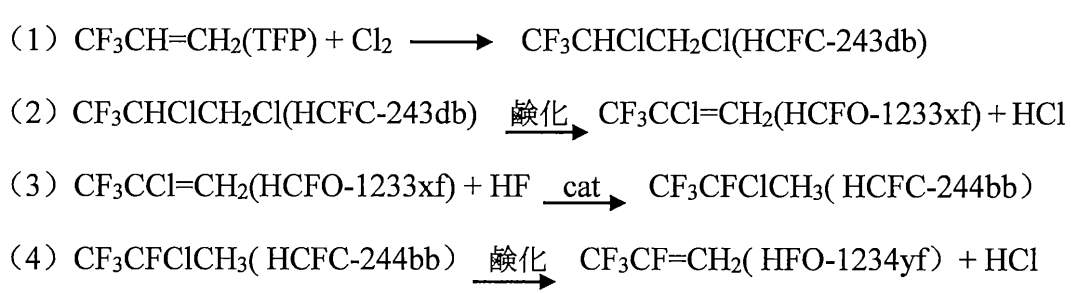
【０００３】

HFO-1234yfの製造方法は、主にトリフルオロプロペン方法、ヘキサフルオロプロペン方法及びテトラフルオロプロペン方法という三つの合成経路を含み，主な化学反応式が以下の通りである。

【０００４】

1.トリフルオロプロペン方法

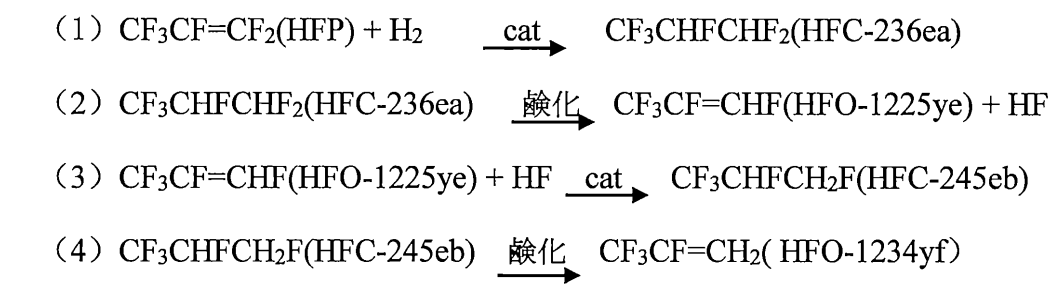
【化１】



【０００５】

2.ヘキサフルオロプロペン方法

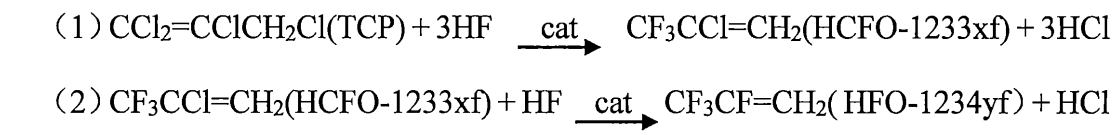
【化２】



【０００６】

3.テトラクロロプロペン方法

【化３】



【０００７】

トリフルオロプロペン方法は、４つのステップでHFO-1234yfを合成するため、合成経路が長く、また、塩素化反応を行うための設備に対する要求が高く、二つの鹸化工程による残液がより多く、フッ素化反応器に対する腐食がひどく、触媒寿命が短く、全体の収率が低く、コストが高い。

【０００８】

ヘキサフルオロプロペン方法は、４つのステップでHFO-1234yfを合成するため、合成経路が長く、また、水素化反応の触媒が高価であり、触媒が失活しやすく、工業的規模で実施されるため高温水素による危険性が高く、鹸化による残液がより多く、コストが高い。

【０００９】

テトラクロロプロペン方法は、２つのステップでHFO-1234yfを合成するため，反応経路が短く、また、第一歩反応における触媒転化率が高く、寿命が長く、プロセスによる三廃（排ガス、排水、固体廃棄物）が少ない。ただし、第二歩反応において、反応温度が高く、触媒の転化率が低く、エネルギー消費が高い。

【００１０】

上述の三つの方法を比較すれば明らかなように、1,1,2,3-テトラクロロプロペン（HCC-1230xa）を原料としてフッ素化した後、塩化水素などを脱離させて、目的物HFO-1234yfを製造するテトラクロロプロペン方法は、工業的に有望な合成経路である。

【００１１】

1,1,2,3-テトラクロロプロペン及びフッ化水素を原料として、HFO-1234yfを合成する反応メカニズムは、以下のとおりである。第一歩反応において1,1,2,3-テトラクロロプロペンとフッ化水素を反応させ、2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペン（HCFO-1232xf）を生成し、第二歩反応において、HCFO-1232xfを引き続きフッ素化し、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（HCFO-1233xf）、2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパン（HCFC-244bb）、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン(HFC-245cb)及びHFO-1234yfを含有する混合物を得て、HCFC-244bb及びHFC-245cbを液相鹸化反応させ、脱塩素化水素及び脱フッ化水素化した後HFO-1234yfを得る。触媒は苛性アルカリ溶液である。HFC-245cbも気相触媒反応により脱フッ化水素化し、HFO-1234yfを得る。第一歩反応において、1,1,2,3-テトラクロロプロペンの転化率がより高く、99%以上に達成することができ、かつ、適当な条件下でHCFO-1232xfの選択性が90%以上に達することができる。第二歩反応で発生した中間反応がより多く、平衡共沸系を形成し、異なる触媒体系により異なる産物を生成する。

【００１２】

例えば、中国特許公開CN101597209A（公開日：2009年12月9日、発明名称：2,3,3,3-テ

トラフルオロプロペンを製造するための一体化方法）には、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを提供するための一体化方法が提供されている。上述した方法は、1,1,2,3-テトラクロロプロペンと第一フッ素化剤を反応させ、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233xf)及び第一塩素含有副生成物を含む第一中間組成物を生成する工程、第一塩素含有副生成物を含む第一中間組成物と第二フッ素化剤とを反応させ、2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパン（HCFC-244bb）及び第二塩素含有副生成物を含む第二中間組成物を生成する工程、HCFC-244bbの少なくとも一部を触媒し脱塩化水素化して、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを生成する工程と、を含む。上述の合成経路では、三つのステップで2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを合成し、液相反応器の中でHCFO-1233xfをHCFC-244bbに転化し、触媒としてハロゲン化アンチモンを使用する。反応器としてTFE或いはPFAを内張りしたものを採用するため、反応器内部での腐食がひどく、隆起を発生するため、設備の選択が困難となる。さらに、第三歩の鹸化反応において、三廃（排ガス、排水、固体廃棄物）がより多く、収率が低い。

【００１３】

また、中国特許公開CN102686543A（公開日：2012年9月19日、発明名称：1230xa から1234yfへの気相フッ素化）は、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）の製造方法に関する。該製造方法は、(1)フッ素化触媒の存在下で、1,1,2,3-テトラクロロプロペン（1230xa）とフッ化水素とを気相で接触させる工程、（2）反応混合物を分離して2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（HCFO-1233xf）及び1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン(HFC-245cb)を得た後、HCFO-1233xf及びHFC-245cbを反応器に供給して、HFO-1234yfを生成する工程とを含む。上記の製造方法では、HFC-245cbを部分的に生成するので、反応過程においてHFO-1234yfとのバランス問題が存在し、さらに、HCFO-1233xf及びHFC-245cbが一つの触媒体系で同時にHFO-1234yfに転化されず、二つの反応によりHFO-1234yfへの転化を達成する必要がある。

【００１４】

また、中国特許公開CN103534228A（公開日2014年4月22日、発明名称：2,3,3,3-テトラフルオロ-2-プロペンの製造方法）では、1,1,2,3-テトラクロロプロペンを原料として、三つのステップでHFO-1234yfを合成する。即ち、(1)1,1,2,3-テトラクロロプロペンを気相で水素フッ素化しHCFO-1233xfを生成する工程、(2)HCFO-1233xfを液相でフッ素化しHCFC-244bbを合成する工程、(3)液相または気相の条件下でHCFC-244bbを脱フッ化水素化しHFO-1234yfを得る工程とを含む。上記の製造方法は、合成経路が長く、第二歩及び第三歩の液相反応における設備腐食がひどく、触媒寿命が短く、有機物の苛性アルカリ洗浄による三廃が多く、かつHFO-1234yfの全体の収率が低い。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１５】

本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、プロセスが簡素化され、反応条件が温和で、収率が高く、生成物の選択性が良く、且つ三廃が少ない2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１６】

上述の技術問題を解決するために、本発明は、下記工程を含む2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法を採用する。

(a)フッ化水素及び1,1,2,3-テトラクロロプロペンを加熱し気化させた後、第一反応器を供給して、フッ化水素と1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比を5～60:1、反応温度を200～500°C、空間速度を200～2000h^{-1}とする条件で、且つA型触媒の存在下で反応させ、2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペンを含有する混合物を得る工程；

(b)2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペンを含有する混合物を予熱した後、第二反応器を供給して、第二反応器の反応温度が第一反応器より30～180°C高く、混合物の予熱後の温度が第一反応器の反応温度より高く、第二反応器の反応温度より低いという条件で、且

つB型触媒の存在下で反応させ，2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを含有する混合物を得る工程；

(c)2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを含有する混合物を第一精留塔に供給し精留して、塔釜成分及びHC1である塔頂留分を得た後、HC1を別途に精製処理し塩酸を得る工程；

(d)第一精留塔の塔釜成分を第二精留塔に供給し精留して、塔釜成分及びHFである塔頂留分を得た後、HFを第一反応器に循環する工程；及び

(e)第二精留塔の塔釜成分を第三精留塔に供給し精留して、塔釜成分及び塔頂留分を得た後、塔釜成分を第一反応器に循環して、塔頂留分を収集した産物である2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを得る工程。

【００１７】

本発明の実施形態では、工程(a)において、前述したフッ化水素と1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比を10～40:1、反応温度を230～450°C、空間速度を500～1000h^{-1}とすることが好ましい。

【００１８】

本発明の実施形態では、工程(a)において、前述したA型触媒が質量パーセントで酸化クロム82～99%、酸化アルミニウム0.5～16%、及び水ガラス0.1～2.5%からなることが好ましい。

【００１９】

本発明の実施形態では、工程(b)において、前述した第二反応器の反応温度が第一反応器より50～150°C高いことが好ましい。

【００２０】

本発明の実施形態では、工程(b)において、前述したB型触媒が質量パーセントで酸化クロム93.8～99.8%、及び酸化インジウム又は酸化ガリウム0.2～6.2%からなることが好ましい。

【００２１】

本発明では、第一反応器において1,1,2,3-テトラクロロプロペンとフッ化水素とを反応させて、反応によるHCFO-1232xf、HCFO-1233xf、少量のHCFC-244bb及びHFC-245cb、塩化水素、少量のHFO-1234yf、少量の未反応の1,1,2,3-テトラクロロプロペン、フッ化水素などを含有する混合物を得る。第一反応器で得られた混合物をそのまま第二反応器に供給し反応させ、第二反応器出口で得られた産物を第一精留塔に供給し塩化水素を分離除去し、その後、第一精留塔の塔釜で得られた成分を第二精留塔に供給し精留して、HFO-1234yf、HCFO-1232xf、少量のHFとHC1、少量のHCFC-244bbとHFC-245cbからなる塔釜成分、及びHFである塔頂留分を得て、HFを第一反応器に循環する。第二精留塔の塔釜成分を第三精留塔に供給し精留して、塔頂留分及び主に未反応のHCFO-1232xf、HCFO-1233xf、及び少量のHCFC-244bbとHFC-245cbを含有する塔釜成分を得る。得られた塔釜成分を第二反応器に循環し、塔頂留分を収集した最終的産物である2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを得る。

【００２２】

工程(a)において、1,1,2,3-テトラクロロプロペンがオレフィンである。反応温度が高すぎる場合、HCFO-1232xfが引き続きフッ素化された結果、大量のHCFO-1233xfを生成し、反応副生成物が多くなり、また、触媒の炭素析出速度が早くなる。その結果、触媒の失活が加速することになる。一方、反応温度が低すぎる場合、1,1,2,3-テトラクロロプロペンの転化率が低く、少量の未反応の1,1,2,3-テトラクロロプロペンが反応器中に引き続き循環し、エネルギー消費が増加する。従って、本発明では、工程(a)における反応温度が200～500°Cであり、好ましくは230～450°Cである。また、空間速度が低すぎる場合、反応物の反応器中での滞留時間が長くなりすぎ、HCFO-1233xf、HCFC-244bb及びHFC-245cbを生成することができるが、HCFO-1232xfの選択性が高くない。一方、空間速度が高すぎる場合、工業化過程で反応器にかける荷重がより低く、単位触媒の収率が低下する。従って、本発明では、空間速度を200～2000h^{-1}、好ましくは500～1000h^{-1}とする。また、1,1,2,3-テトラクロロプロペンとフッ化水素との反応が強い放熱反応であり、局部の熱すぎるホットスポットにより、触媒のコーク及び触媒の比表面積が減少し、触媒失活を招く。上述の

ことに鑑みて、工業化生産過程において、一般的に、フッ化水素と1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比を増加することで反応のホットスポットを制御し、大量過剰のフッ化水素により熱を抑える。ただし、フッ化水素とテトラクロロプロペンとのモル比が大きすぎると、エネルギー消費が増加する一方、該モル比が小さすぎると、反応によってHCFO-1233xfが生成される。よって、本発明では、フッ化水素と1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比を5～60:1、好ましくは10～40:1とする。

【００２３】

工程(b)において、第二反応器の反応温度が低すぎると、HCFO-1232xfのワンパス転化率が低く、HCFO-1233xf、HCFC-244bb及びHFC-245cbの含有量が増加し、反応によってHFO-1234yfを生成するのが難しい。一方、反応温度が高すぎると、触媒の活性が向上し、HFO-1234yfの含有量が増加するが、触媒の炭素析出がひどく、触媒寿命が短くなり、工業化生産に不利である。上述のことに鑑みて、触媒が異なる条件での、HCFO-1233xfとHCFC-244bbとHFC-245cbとHFO-1234yfとの間の最もよいバランス体系を探したところ、本発明では、第二反応器の反応温度が第一反応器より30～180°C高く、好ましくは50～150°C高いように設定する。

【００２４】

本発明の工程(a)で使用される触媒は、本分野においてよく知られる酸化クロムが活性成分である触媒を使用しても良い。該触媒は、以下のように製造される。原料である重クロム酸ジアンモニウムを一定の温度で熱分解して得られた酸化クロムを乾燥、ベークし粉末状の顆粒を得て、さらに、少量の酸化アルミニウム及び助剤を添加し打錠成形して、柱状の触媒前駆体を製造し、次いで、該触媒前駆体をフッ素化しフッ素化触媒を得る。熱分解法により製造した触媒は、比表面積が大きく、顆粒が均一で、再現性が高い。また、酸化アルミニウムを加えると触媒の表面酸性が向上し、目的物であるHCFO-1232xfの選択性を向上することができる。本発明の工程(a)において、前述した触媒は、質量パーセントで酸化クロム82～99%、酸化アルミニウム0.5～16%及び水ガラス0.1～2.5%からなる。

【００２５】

本発明の工程(b)で使用される触媒は、酸化クロムを主成分として、かつその他の補助金属成分を含有する。補助成分は、インジウム又はガリウムであることが好ましい。前述した触媒は以下のように製造される。原料である重クロム酸ジアンモニウムを一定の温度で熱分解して得られた酸化クロムを乾燥、ベークして、粉末状の顆粒を得る。インジウム或いはガリウムの塩を溶液にして、酸化クロム顆粒を含浸し、次いで、乾燥、ベーク、打錠成形して、柱状の触媒前駆体を得る。その後、該触媒前駆体をフッ素化してフッ素化触媒を得る。インジウム或いはガリウムの添加は、反応の推進力を増加し、触媒の活性を向上し、触媒表面への炭素析出を減少することができる。本発明の工程（b）における触媒は、質量パーセントで酸化クロム93.8～99.8%、及び酸化インジウム又は酸化ガリウム0.2～6.2% からなることが好ましい。

【００２６】

しばらく反応した後、触媒の活性が徐々に低下するが、再生方法により触媒の活性を回復させる。1,1,2,3-テトラクロロプロペンとフッ化水素とを反応させてHCFO-1232xfを得る場合、生成したオレフィンが触媒の表面に附着し、触媒中毒を招く「コーク」を一層形成するので、触媒の比表面積が速く減少し、熱力学の面においてF/Cl交換反応に不利である。また、HCFO-1232xf及びフッ化水素をより高い温度で反応させHFO-1234yfを生成する場合、少量のHCFO-1232xfの炭素析出により触媒の微細孔を塞ぎ、また高温により触媒のコークが加速した結果、触媒の構造変化による触媒失活を起す場合がある。触媒の再生方法では、反応温度より高いという条件で圧縮エアを導入し、一般的に温度を350～450°Cとする。温度が高い場合、炭素の燃焼を徹底的に行うが、触媒の機械強度が低下し、触媒の寿命が短くなる。触媒の主要成分が酸化クロムであり、高温で圧縮エアを導入し炭素の燃焼を行うと同時に、酸化クロムにおける少量のCr^{3+}をCr^{6+}に変化させる。Cr^{6+}は水に溶解し易く、流失するので、触媒におけるクロムの含有量が低下する。一般的に、水素で還元する方法によりCr^{6+}をCr^{3+}に転化させる。再生過程中の熱量は、圧縮エアの量により制

御され、また、フッ素化反応器において再生を行っても良い。

【００２７】

上述の反応は、気相フッ素化反応に適用するいかなる反応器においても行われる。好ましくは、反応器の材質が、フッ化水素及び触媒に対し耐腐食作用を有する材料、例えばHastelloy、Inconelを使用する。気相過程の場合、反応器に気相フッ素化触媒を充填している。触媒は、反応器の形式により各種の適当な形状を採用することができるが、触媒を打錠成形することが好ましい。床層の高さ及び直径を合理的に選択することで、物質の反応器中での流向を決定することができる。本発明では、φ3×3の柱状を採用するので、反応器に充填する時の空隙率がより均一である。また、触媒顆粒のサイズにより、気体混合物の軸方向及び径方向での離散を起す可能性があり、さらにチャネリング現象を起こすこともあるため、気体混合物が近似的に均一的な速度断面で触媒床層を通れないおそれがある。本発明では、既に触媒顆粒のサイズを確定し、且つ適当な反応器の床層高さ及び直径を選択する。触媒顆粒の直径の合理的な値は、少なくとも反応管の直径より10倍小さく、触媒床の長さより100倍小さくすれば、押し出し流れ反応器に対する要求を満足することができる。

【００２８】

壁面効果及び床層過熱を解消するために、反応器の直径drと触媒顆粒の直径dgとの比を10より大きくする場合、壁面効果を解消することができる。熱効果が大きい反応については、上述の比が12より大きい場合、床層が放熱し難い。多くの実験から明らかなように、一般的に、反応管の横断面において触媒を6～12個並べることが求められる。また、触媒床層の高さを直径より2.5～3倍大きくするべきとされている。

【００２９】

第一反応器において、フッ化水素と1,1,2,3-テトラクロロプロペンとを反応させ、2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペンを含有する混合物を得て、第一反応器出口で得られた混合物を予熱器で予熱してから第二反応器に供給し反応させた後、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを含有する混合物を得る。具体的には、得られた混合物が、生成物としてHFO-1234yf、未反応のHCFO-1232xf、未反応のHF、HCl、少量のHCFC-244bb及びHFC-245cbを含有している。該混合物を後のシステムに導入した後、分離操作を行う。

【００３０】

（HClの分離）

第一精留塔により該混合物におけるHClを除去し、塔頂から分離した高純度のHClが、脱イオン水吸収により、各種濃度の塩酸を生成し、副生成物として販売される。残る混合物が第一精留塔の底部から出てきて、純化された第一中間体として第二精留塔に供給される。

【００３１】

（HFの分離及び生成物精留）

第二精留塔において塔頂から分離して得たHFは、第一反応器へ戻り、引き続き反応する。HFO-1234yf、HCFO-1232xf、少量のHF、HCl、少量のHCFC-244bb及びHFC-245cbを含む塔釜混合物を第三精留塔に供給し、塔頂から生成物であるHFO-1234yfを分離する。塔釜におけるHCFO-1232xf、少量のHCFC-244bb及びHFC-245cbが第一反応器に戻り、引き続き反応する。

【発明の効果】

【００３２】

従来の技術に比べて、本発明は、以下のようなメリットを有する。

1.プロセスが簡素化され、コストが低く、また、第一反応器における無水フッ化水素とTCPとのモル比を調節し、かつ反応温度、空間速度などパラメータを最適化することで、TCPの転化率を基本的に100%に達成させる。第一反応器から得られた生成物が、ほとんど未反応のTCPを分離する必要がないため、分離するための設備が省略される。よって、プロセスが簡素化され，エネルギー消費が低く，設備投資が小さいというメリットを有する。

2.環境に及ぼす影響が小さく、三廃（排ガス、排水、固体廃棄物）が少なく、気固相触

媒反応を採用し、液相方法経路と比べて三廃が少なく、反応条件が温和である。
3.収率が高く、選択性が良く、HFO-1234yfの収率が50.3%以上に達成でき、最高収率が61.3%に達成できる。
【図面の簡単な説明】
【００３３】
【図１】本発明のプロセスのフローチャートである。
【発明を実施するための形態】
【００３４】
図1で示されているように、本発明の製造方法は、新鮮なAHF及びTCPをライン15を介して気化器1に供し加熱気化させた後、ライン8を介してA型触媒を充填している第一反応器2に導入して反応させる。次いで、HCFO-1232xf、HCFO-1233xf、少量HFO-1234yf、HF、HC1を含有する混合物を、ライン9を介してB型触媒を充填している第二反応器3に導入し、第二反応器3出口でHFO-1234yf、HCFO-1232xf、HF、HC1、少量のHCFC-244bb及びHFC-245cbを含有する混合物を得る。次いで、得られた混合物を、ライン10を介して圧縮ポンプ4に供給し圧縮した後、第一精留塔5に供給し、ドライ式方法でHC1を分離する。第一精留塔5の塔頂から分離したHC1が、別の精製処理により塩酸となる。また、第一精留塔5塔釜における物質を、ライン11を介して第二精留塔6に供給し、第二精留塔6の塔頂から分離したHFを、ライン14を介して第一反応器2に循環させて戻し、第二精留塔6の塔釜における混合物を、ライン12を介して第三精留塔7に導入し、塔頂から生成物であるHFO-1234yfを分離して得る。また、塔釜における HCFO-1232xf、HCFO-1233xf、少量のHCFC-244bb及びHFC-245cbを、ライン13を介して第一反応器2に循環し、引き続き反応させる。
【００３５】
以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。
【００３６】
実施例1
第一反応器に質量パーセントで98%酸化クロム、1.5%酸化アルミニウム、及び0.5%水ガラスからなるA型触媒150ml、第二反応器に質量パーセントで99%酸化クロム、及び1%酸化インジウムからなるB型触媒150mlを充填している。なお、A型触媒がφ4×4の触媒前駆体に、B型触媒がφ3×3の触媒前駆体に打錠成形される。
常温から150°Cまで1°C/minの昇温速度で、150～300°Cまで0.5°C /minの昇温速度で、300～350°Cまで0.2°C/minの昇温速度で昇温するように第一反応器の温度を350°Cに昇温し、かつ窒素流量2.5L/hで窒素を通入し6時間乾燥する。乾燥完了後、温度を260°Cに低下し、体積パーセントで90%窒素及び10%無水フッ化水素を導入し、活性化処理を行う。第一回のフッ化水素導入であるので、反応器床層のホットポイントがより明らかであり、窒素の量により、380°Cを超えないように触媒床層のホットポイントを制御する。反応のホットポイントが穏やかになった後、350°Cに昇温し、かつ窒素導入が停止するまでに徐々に窒素の量を低下することで、活性化を行う。4時間ごとに、反応器出口で生成した水の量を分析する。水の量が1g/h未満である場合、A型触媒の活性化が完了する。活性化過程の全体は、約96時間がかかる。
A型触媒の活性化方式と同じように、B型触媒の活性化が行われる。
第一反応器の床層温度を250°Cに、第二反応器の床層温度を330°Cに調節した後、原料を投入し反応させる。HFと1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比20:1で1,1,2,3-テトラクロロプロペン及びフッ化水素を混合し気化器に供給する。空間速度が500h^{-1}である。第一反応器出口で得られたHCFO-1232xfを含有する反応混合物を315°Cに予熱した後、第二反応器を供給し、第二反応器出口で得られた生成物を第一、第二及び第三精留塔に供給し分離した後、生成物であるHFO-1234yfを得る。その純度が99.9%である。第一反応器及び第二反応器の出口で得られた混合物をアルカリ洗浄してからサンプリングして分析を行った結果、その有機物組成を下記の表に示す。
【００３７】

【表１】

組成	HFO-1234yf	HCFO-1232xf	HCFO-1233xf	HCFC-244bb	HFC-245cb
第一反応器	0.5%	90.6%	8.5%	0.2%	0.2%
第二反応器	50.3%	24.6%	24.2%	0.4%	0.5%

【００３８】

実施例2

第一反応器に質量パーセントで99%酸化クロム、0.7%酸化アルミニウム、及び0.3%水ガラスからなるA型触媒150ml、第二反応器に質量パーセントで98%酸化クロム及び2%の酸化インジウムからなるB型触媒150mlを充填している。なお、A型触媒がφ4×4の触媒前駆体に、B型触媒がφ3×3の触媒前駆体に打錠成形される。A型触媒及びB型触媒の活性化方法は、実施例1と同じである。

第一反応器の床層温度を240°Cに、第二反応器の床層温度を350°Cに調節した後、原料を投入し反応させる。HFと1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比15:1で1,1,2,3-テトラクロロプロペン及びフッ化水素を混合し気化器に供給する。空間速度が500h^{-1}である。第一反応器出口で得られたHCFO-1232xfを含有する反応混合物を310°Cに予熱し第二反応器に供給して、第二反応器出口で得られた産物を第一、第二及び第三精留塔により分離して生成物であるHFO-1234yfを得る。その純度が99.9%である。第一反応器及び第二反応器の出口で得られた混合物をアルカリ洗浄してからサンプリングして分析を行った結果、その有機物組成を下記の表に示す。

【００３９】

【表２】

組成	HFO-1234yf	HCFO-1232xf	HCFO-1233xf	HCFC-244bb	HFC-245cb
第一反応器	0.2%	91.4%	8.1%	0.2%	0.1%
第二反応器	52.4%	22.8%	24.0%	0.6%	0.2%

【００４０】

実施例3

第一反応器に質量パーセントで96%酸化クロム、3.2%酸化アルミニウム、及び0.8%水ガラスからなるA型触媒150ml、第二反応器に質量パーセントで97%酸化クロム及び3%酸化インジウムからなるB型触媒150mlを充填している。なお、A型触媒が、φ4×4の触媒前駆体に、B型触媒が、φ3×3の触媒前駆体に打錠成形される。A型触媒及びB型触媒の活性化方法が、実施例1と同じである。

第一反応器の床層温度を260°Cに、第二反応器の床層温度を360°Cに調節した後、原料を投入し反応させる。HFと1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比25：1で1,1,2,3-テトラクロロプロペン及びフッ化水素を混合し気化器に供給する。空間速度が1000h^{-1}である。第一反応器出口で得られたHCFO-1232xfを含有する反応混合物を320°Cに予熱し第二反応器に供給して、第二反応器出口で得られた生成物を第一、第二及び第三精留塔により分離して生成物であるHFO-1234yfを得る。その純度が99.9%である。第一反応器及び第二反応器の出口で得られた混合物をアルカリ洗浄してからサンプリングして分析を行った結果、その有機物組成を下記の表に示す。

【００４１】

【表３】

組成	HFO-1234yf	HCFO-1232xf	HCFO-1233xf	HCFC-244bb	HFC-245cb
第一反応器	0.1%	89.5%	10.2%	0.1%	0.1%
第二反応器	56.5%	20.3%	23.1%	0.1%	0

【００４２】

実施例4

第一反応器に質量パーセントで90%酸化クロム、9%酸化アルミニウム、及び1%水ガラスからなるA型触媒150ml、第二反応器に質量パーセントで96.6%酸化クロム及び3.4%酸化インジウムからなるB型触媒150mlを充填している。なお、A型触媒は、φ4×4の触媒前駆体に、B型触媒は、φ3×3の触媒前駆体に打錠成形される。A型触媒及びB型触媒の活性化方法は、実施例1と同じである。

第一反応器の床層温度を280°Cに、第二反応器の床層温度を340°Cに調節した後、原料を投入し反応させる。HFと1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比25:1で1,1,2,3-テトラクロロプロペン及びフッ化水素を混合し気化器に供給する。空間速度が800h^{-1}である。第一反応器出口で得られたHCFO-1232xfを含有する反応混合物を330°Cに予熱し第二反応器に供給して、第二反応器出口で得られた生成物を第一、第二及び第三精留塔により分離して、生成物であるHFO-1234yfを得る。その純度が99.9%である。第一反応器及び第二反応器の出口で得られた混合物をアルカリ洗浄してからサンプリングして分析を行った結果、その有機物組成を下記の表に示す。

【００４３】

【表４】

組成	HFO-1234yf	HCFO-1232xf	HCFO-1233xf	HCFC-244bb	HFC-245cb
第一反応器	0.5%	90.3%	8.6%	0.4%	0.2%
第二反応器	51.8%	21.6%	26.0%	0.3%	0.3%

【００４４】

実施例5

第一反応器に質量パーセントで92.6%酸化クロム、5.3%酸化アルミニウム、及び2.1%水ガラスからなるA型触媒150ml、第二反応器に質量パーセントで97.8%酸化クロム及び2.2%酸化ガリウムからなるB型触媒150mlを充填している。なお、A型触媒が、φ4×4の触媒前駆体に、B型触媒がφ3×3の触媒前駆体に打錠成形される。A型触媒及びB型触媒の活性化方法は、実施例1と同じである。

第一反応器の床層温度を230°Cに、第二反応器の床層温度を380°Cに調節した後、原料を投入し反応させる。HFと1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比25:1で1,1,2,3-テトラクロロプロペン及びフッ化水素を混合してから気化器に供給する。空間速度が600h^{-1}である。第一反応器出口で得られたHCFO-1232xfを含有する反応混合物を340°Cに予熱し第二反応器に供給して、第二反応器出口で得られた生成物を第一、第二及び第三精留塔により分離して、生成物であるHFO-1234yfを得る。その純度が99.9%である。第一反応器及び第二反応器の出口で得られた混合物をアルカリ洗浄してからサンプリングして分析を行った結果、その有機物組成を下記の表に示す。

【００４５】

【表５】

組成	HFO-1234yf	HCFO-1232xf	HCFO-1233xf	HCFC-244bb	HFC-245cb
第一反応器	0.1%	93.2%	6.1%	0.4%	0.2%
第二反応器	55.5%	37.3%	6.7%	0.4%	0.1%

【００４６】

実施例6

第一反応器に質量パーセントで95.9%酸化クロム、2.8%酸化アルミニウム、及び1.3%水ガラスからなるA型触媒150ml、第二反応器に質量パーセントで98.5%酸化クロム及び1.5%酸化ガリウムからなるB型触媒150mlを充填している。なお、A型触媒が、φ4×4の触媒前駆体に、B型触媒がφ3×3の触媒前駆体に打錠成形される。A型触媒及びB 型触媒の活性化方法は、実施例1と同じである。

第一反応器の床層温度を250°Cに、第二反応器の床層温度を350°Cに調節した後、原料を投入し反応させる。HFと1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比25:1で1,1,2,3-テトラクロロプロペン及びフッ化水素を混合し気化器に供給する。空間速度が500h^{-1}である。第一反応器出口で得られたHCFO-1232xfを含有する反応混合物を340°Cに予熱し第二反応器に供給して、第二反応器出口で得られた生成物を第一、第二及び第三精留塔により分離して、生成物であるHFO-1234yfを得る。その純度が99.9%である。第一反応器及び第二反応器の出口で得られた混合物をアルカリ洗浄してからサンプリングして分析を行った結果、その有機物組成を下記の表に示す。

【００４７】

【表６】

組成	HFO-1234yf	HCFO-1232xf	HCFO-1233xf	HCFC-244bb	HFC-245cb
第一反応器	0.1%	93.2%	6.1%	0.4%	0.2%
第二反応器	53.2%	37.3%	8.8%	0.4%	0.3%

【００４８】

実施例7

第一反応器に質量パーセントで82.3%酸化クロム、15.8%酸化アルミニウム、及び1.9%水ガラスからなるA型触媒150ml、第二反応器に質量パーセントで93.8% 酸化クロム及び6.2%酸化ガリウムからなるB型触媒150mlを充填している。なお、A型触媒が、φ4×4の触媒前駆体に、B型触媒がφ3×3の触媒前駆体に打錠成形される。A型触媒及び B型触媒の活性化方法は、実施例1と同じである。

第一反応器の床層温度を300°Cに、第二反応器の床層温度を380°Cに調節した後、原料を投入し反応させる。HFと1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比40:1で1,1,2,3-テトラクロロプロペン及びフッ化水素を混合し気化器に供給する。空間速度が1000h^{-1}である。第一反応器出口で得られたHCFO-1232xfを含有する反応混合物を370°Cに予熱し第二反応器に供給して、第二反応器出口で得られた生成物を第一、第二及び第三精留塔により分離して、生成物であるHFO-1234yfを得る。その純度が99.9%である。第一反応器及び第二反応器出口で得られた混合物をアルカリ洗浄してからサンプリングして分析を行った結果、その有機物組成を下記の表に示す。

【００４９】

【表７】

組成	HFO-1234yf	HCFO-1232xf	HCFO-1233xf	HCFC-244bb	HFC~245cb
第一反応器	1.3%	75.6%	21.3%	1.0%	0.8%
第二反応器	54.2%	35.3%	8.6%	1.2%	0.7%

【００５０】

実施例8

第一反応器に質量パーセントで88.7%酸化クロム、10.3%酸化アルミニウム、及び1.0%水ガラスからなるA型触媒150ml、第二反応器に質量パーセントで99.8%酸化クロム及び0.2%酸化ガリウムからなるB型触媒150mlを充填している。なお、A型触媒が、φ4×4の触媒前駆体に、B型触媒が、φ3×3の触媒前駆体に打錠成形される。A型触媒及び B型触媒の活性化方法は、実施例1と同じである。

第一反応器の床層温度を320°Cに、第二反応器の床層温度を400°Cに調節した後、原料を投入し反応させる。HFと1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比30:1で1,1,2,3-テトラクロロプロペン及びフッ化水素を混合し気化器に供給する。空間速度が1500h^{-1}である。第一反応器出口で得られたHCFO-1232xfを含有する反応混合物を390°Cに予熱し第二反応器に供給して、第二反応器出口で得られた生成物を第一、第二及び第三精留塔により分離して、生成物であるHFO-1234yfを得る。その純度が99.9%である。第一反応器及び第二反応器の出口で得られた混合物をアルカリ洗浄してからサンプリングして分析を行った結果、その有機物組成を下記の表に示す。

【００５１】

【表８】

組成	HFO-1234yf	HCFO-1232xf	HCFO-1233xf	HCFC-244bb	HFC-245cb
第一反応器	1.2%	73.4%	24.5%	0.4%	0.5%
第二反応器	56.4%	32.8%	9.1%	1.3%	0.4%

【００５２】

実施例9

第一反応器に質量パーセントで91.8%酸化クロム、6.2%酸化アルミニウム、及び2.0%水ガラスからなるA型触媒150ml、第二反応器に質量パーセントで99.8%酸化クロム及び0.2%酸化ガリウムからなるB型触媒150mlを充填している。なお、A型触媒がφ4×4の触媒前駆体に、B型触媒がφ3×3の触媒前駆体に打錠成形される。A型触媒及びB 型触媒の活性化方法は、実施例1と同じである。

第一反応器の床層温度を280°Cに、第二反応器の床層温度を420°Cに調節した後、原料を投入し反応させる。HFと1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比10:1で1,1,2,3-テトラクロロプロペン及びフッ化水素を混合し気化器に供給する。空間速度が2000h^{-1}である。第一反応器出口で得られたHCFO-1232xfを含有する反応混合物を370°Cに予熱し第二反応器に供給して、第二反応器出口で得られた生成物を第一、第二及び第三精留塔により分離して、生成物であるHFO-1234yfを得る。その純度が99.9%である。第一反応器及び第二反応器の出口で得られた混合物をアルカリ洗浄してからサンプリングして分析を行った結果、その有機物組成を下記の表に示す。

【００５３】

【表９】

組成	HFO-1234yf	HCFO-1232xf	HCFO-1233xf	HCFC-244bb	HFC-245cb
第一反応器	0.1%	65.5%	33.6%	0.3%	0.5%
第二反応器	58.3%	19.8%	21.3%	0.5%	0.1%

【００５４】

実施例10

第一反応器に質量パーセントで91.8%酸化クロム、6.2%酸化アルミニウム、及び2.0%水ガラスからなるA型触媒150ml、第二反応器に質量パーセントで99.8%酸化クロム及び0.2%酸化ガリウムからなるB型触媒150mlを充填している。なお、A型触媒がφ4×4の触媒前駆体に、B型触媒がφ3×3の触媒前駆体に打錠成形される。A型触媒及びB 型触媒の活性化方法は、実施例1と同じである。

第一反応器の床層温度を450°Cに、第二反応器の床層温度を500°Cに調節した後、原料を投入し反応させる。HFと1,1,2,3-テトラクロロプロペンとのモル比60:1で1,1,2,3-テトラクロロプロペン及びフッ化水素を混合し気化器に供給する。空間速度が200h^{-1}である。第一反応器出口で得られたHCFO-1232xfを含有する反応混合物を480°Cに予熱し第二反応器に供給して、第二反応器出口で得られた生成物を第一、第二及び第三精留塔により分離して、生成物であるHFO-1234yfを得る。その純度が99.9%である。第一反応器及び第二反応器の出口で得られた混合物をアルカリ洗浄してからサンプリングして分析を行った結果、その有機物組成を下記の表に示す。

【００５５】

【表１０】

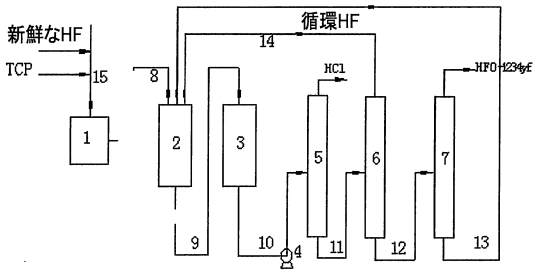
組成	HFO-1234yf	HCFO-1232xf	HCFO-1233xf	HCFC-244bb	HFC-245cb
第一反応器	12.5%	21.2%	65.4%	0.6%	0.3%
第二反応器	61.3%	10.3%	22.6%	3.5%	2.3%

【符号の説明】

【００５６】

1　気化器
2　第一反応器
3　第二反応器
4　圧縮ポンプ
5　第一精留塔
6　第二精留塔
7　第三精留塔
8～15　ライン

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　張　彦
中華人民共和国，浙江省，衢州市，柯城区，楽業景観小区Ｃ１５幢５単元５０１室
(72)発明者　▲超▼　陽
中華人民共和国，浙江省，衢州市，柯城区，荷花小区６２幢２単元２０１室
(72)発明者　周　華東
中華人民共和国，浙江省，衢州市，柯城区，昌苑村１９幢３単元５０１室
(72)発明者　周　強
中華人民共和国，浙江省，衢州市，柯城区，府東街５３２幢１単元１０２室
(72)発明者　蘇　剛
中華人民共和国，浙江省，衢州市，柯城区，巨化花径村８５幢１単元６０２室

審査官　水島　英一郎

(56)参考文献　国際公開第２０１２／０５７３６７（WO，Ａ１）
国際公開第２０１３／０５５８９４（WO，Ａ１）
国際公開第２０１４／０２５０６５（WO，Ａ１）
特開平０５－３３７３７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２７４７４５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１６７６３２（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１７１８０６（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２２７６７５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１３／１３０３８５（WO，Ａ１）
欧州特許出願公開第０２７５６８８３（ＥＰ，Ａ１）
国際公開第２０１３／０７４３２４（WO，Ａ１）
国際公開第２０１４／０９４５８７（WO，Ａ１）
特開２００２－３７００３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　１７／３５
Ｃ０７Ｃ　１７／２０
Ｃ０７Ｃ　２１／１８