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

特許第5784594号
(P5784594)

(45)発行日　平成27年9月24日(2015.9.24)　(24)登録日　平成27年7月31日(2015.7.31)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 17/354	(2006.01)	C07C	17/354	
C07C 19/08	(2006.01)	C07C	19/08	
B01J 23/44	(2006.01)	B01J	23/44	X
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 13　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願2012-514511 (P2012-514511)
(86)(22)出願日　平成22年5月5日(2010.5.5)
(65)公表番号　特表2012-529480 (P2012-529480A)
(43)公表日　平成24年11月22日(2012.11.22)
(86)国際出願番号　PCT/FR2010/050859
(87)国際公開番号　WO2010/142877
(87)国際公開日　平成22年12月16日(2010.12.16)
審査請求日　平成25年5月7日(2013.5.7)
(31)優先権主張番号　0953941
(32)優先日　平成21年6月12日(2009.6.12)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

前置審査

(73)特許権者　505005522
アルケマ　フランス
フランス国エフ９２７００コロンブ、リュ・デスティエンヌ・ドルブ、４２０
(74)代理人　100092277
弁理士　越場　隆
(72)発明者　デヴィク,　ミシェル
フランス国　６９１１０　サント　フォワ　レ　リヨン　リュ　ジョルジュ　クレモンソ　２２
(72)発明者　ドゥセ,　ニコラ
フランス国　６９００７　リヨン　リュ　ガリバルディ　３７３

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ヘキサフルオロプロパンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記（ｉ）～（iii）：
（ｉ）ヘキサフルオロプロペンを、水素化触媒の存在下で、５０～２００℃の温度で、超化学量論量で、水素と気相で反応させ、
（ii）1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンと、未反応水素と、場合によっては含まれる未反応ヘキサフルオロプロペン、1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパンおよび1,1,1,2-テトラ-フルオロプロパンとを含む、反応器からのガス排出物の一部を再循環し、
（iii）反応器からのガス状排出物の残りの部分から、必要に応じて精製段階を実施して、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンを回収する、
1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンの製造方法において、
（ii）で再循環するガス状排出物の部分を反応器出口からの全流出物の少なくとも９０容量％にすることを特徴とする1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンの製造方法。
【請求項２】
（ｉ）の段階の温度を８０～１２０℃にする請求項１に記載の方法。
【請求項３】
再循環するガス状排出物の部分が、反応器出口からの全流出物の９４～９８容量％である請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
反応器出口のガス状排出物が、２～９９容量％の1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン

と、０．２～９８容量％の水素と、０～１０容量％のヘキサフルオロプロペンと、０～１容量％の1,1,1,2-テトラフルオロプロパンと、０～５容量％の1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパンとを含む請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項５】

触媒が担持されていてもよいパラジウムを含む請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項６】

担体がアルミナをベースにする担体である請求項５に記載の方法。

【請求項７】

水素／ヘキサフルオロプロペンのモル比を１～５０にする請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。

【請求項８】

水素／ヘキサフルオロプロペンのモル比を２～１５にする請求項７に記載の方法。

【請求項９】

接触時間を０．１～２０秒にする請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１０】

接触時間を０．５～５秒にする請求項９に記載の方法。

【請求項１１】

水素化反応を０．５～２０バールの絶対圧力で行う請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１２】

水素化反応を１～５バールの絶対圧力で行う請求項１１に記載の方法。

【請求項１３】

水素化反応を連続的に行う請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明の対象は、ヘキサフルオロプロペンの水素化による1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンの製造方法にある。

【背景技術】

【０００２】

非特許文献１（Knunyants達，ソビエト連邦科学アカデミーのジャーナル、化学部，"フルオロオレフィン反応"，レポート 13，「ペルフルオロオレフィンの触媒水素化」、1960）には、ヘキサフルオロプロペン（ＨＦＰ）を、アルミナに担持されたパラジウムをベースにした触媒上で、温度を２０℃から５０℃に変へ、この値を維持することで略定量的に水素化する方法が記載されている。

【０００３】

1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンは1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペンの製造で使用される。

【０００４】

上記従来法のテストは実験室規模で実施されたもので、上記文献には触媒の寿命に関しては全く記載されていない。上記の水素化反応は発熱性が強いため工業的規模では問題が生じる。この高い発熱性は触媒寿命にとって好ましくない。また、反応流中に反応物以外の他の化合物が存在すると触媒は急速に活性を失う。

【０００５】

特許文献１（欧州特許第１　９１６　２３２号公報）には、高い変換率と高い選択率を得るためにオレフィン化合物を多段水素化する反応が提案されている。実施例１には４つの反応器で木炭に担持された触媒の存在下でヘキサフルオロプロペンを段階的に水素化する反応が記載されている。第１反応器の出口でのガス流の温度は６６℃、第２反応器の出口での温度は１０４℃（変換率が４０％の場合）、第３反応器の出口での温度は１７３℃、

第４反応器での出口での温度は１００℃である。第１浴の温度が５５℃の反応器と第２浴の温度が１１１℃の反応器との間で冷却段階を実施する。しかし、この特許文献１に記載の方法は設備投資額およびコストが高く、実施は容易でない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】欧州特許第１　９１６　２３２号公報

【非特許文献】

【０００７】

【非特許文献１】Knunyants達，ソビエト連邦科学アカデミーのジャーナル、化学部，"フルオロオレフィン反応"，レポート 13，「ペルフルオロオレフィンの触媒水素化」1960

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明方法を用いることで、優れた変換率と選択率を保持したまま、水素化反応の発熱性を制御でき、および／または、触媒の非活性化を遅らせすことができる。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明の方法は、下記（ｉ）～（iii）を特徴とする1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンの製造方法：

（ｉ）ヘキサフルオロプロペンを、水素化触媒の存在下で、５０～２００℃、好ましくは８０～１２０℃の温度で、超化学量論量で、水素と気相で反応させ、

（ii）1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンと、未反応水素と、場合によっては含まれる未反応ヘキサフルオロプロペン、1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパンおよび1,1,1,2-テトラ-フルオロプロパンとを含む、反応器からのガス排出物の一部を再循環し、

（iii）反応器からのガス状排出物の残りの部分から、必要に応じて精製段階を実施して、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンを回収する。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

反応器の入口温度は３０～１００℃、有利には４０～８０℃にするのが好ましい。

再循環ループと反応物とを含むガス流は反応器に導入する前に予備加熱できる。

本発明方法は水素／ＨＦＰモル比を１～５０、有利には２～１５にして行うのが好ましい。

【００１１】

標準温度と標準圧力下の触媒床の容量と全ガス流の容量による流量との比で定義される接触時間は０．１～２０秒、有利には０．５～５秒であるのが好ましい。

【００１２】

本発明の水素化反応は０．５～２０バールの絶対圧力、有利には１～５バールの絶対圧力で行うのが好ましい。

【００１３】

反応器出口のガス状排出物は２～９９容量％の1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンと、０．２～９８容量％の水素と、０～１０容量％の1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロペンと、０～５容量％の1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパンと、０～１容量％の1,1,1,2-テトラフルオロプロパンとを含むのが好ましい。

【００１４】

反応器出口のガス状排出物は５０～９８容量％の1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンと、２～５０容量％の水素と、０～０．１容量％の1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロペンと、０～１容量％の1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパンと、０～０．５容量％の1,1,1,2-テトラフルオロプロパンとを含むのが有利である。

【００１５】

本発明の方法では、断熱反応器を用いるのが好ましい。

【００１６】

反応器に再循環されるガス状排出物の部分は、反応器出口の全流出流の少なくとも９０容量％、有利には少なくとも９３容量％を占めるのが好ましい。反応器に再循環されるガス状排出物部分は反応器出口の全流出流の９４～９８容量％を占めるのが特に好ましい。

【００１７】

触媒としては特にVIII族から選択される金属またはレニウムをベースにしたものが挙げられる。触媒は例えば炭素、アルミナ、フッ化アルミニウム等で担持できるが、触媒を担持しなくてもよい、例えばラネーニッケルにすることができる。金属としてはプラチナまたはパラジウム、特にパラジウム、有利には炭素またはアルミナに担持されたものを使用できる。この金属と別の金属、例えば銀、銅、金、テルル、亜鉛、クロム、モリブデンおよびタリウムを組み合わせることもできる。

【００１８】

触媒は必要に応じて担持されたパラジウムを含むのが好ましい。

本発明の特に好ましい触媒はアルミナに担持されたパラジウムを含む触媒である。触媒中のパラジウムの量は０．０５～１０重量％、有利には０．１～５重量％であるのが好ましい。

触媒の比表面積は４m^2／ｇ以上であるのが好ましく、触媒担体として用いるアルミナはα多形相で提供されるのが有利である。

【００１９】

本発明者は、驚くべきことに、本発明の水素化条件下では1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンの反応性が極めて低いということを見出した。本発明方法を用いることでＨＦＰの変換率は９９％以上、実際には９９．５％以上、さらには９９．８％以上になり、HFC-236eaの選択率は９９％以上、実際には９９．５％以上、さらには９９．８％以上になる。さらに、これらの性能は経時的に安定である。

【実施例】

【００２０】

実施例１

４７９ｇの触媒を収容した内径が２．１ｃｍ、長さが１２０ｃｍ（すなわち３３０ｃｍ^3）の固定床の形をしたステンレス鋼製の管状反応器を用いた。触媒はα－アルミナに担持された０．２重量％のパラジウムを含む。

反応時間を通じて１．０５モル／時の水素と、０．７モル／時のヘキサフルオロプロペンとを連続注入し、再循環ループ中の流量は０．４８０Ｓm^3／時にした（再循環率は９５．３容量％）。圧力は２バールの絶対圧力である。反応器入口の水素／ＨＦＰモル比は１１．６、反応器入口の温度は３１℃、反応中に得られる最高温度は１２１℃である。接触時間は２．２８秒である。

得られたＨＦＰの変換率は１００％、HFC-236eaの選択率は９９．３９％、HFC-245ebの選択率は０．５３％、HFC-254ebの選択率は０．０７％である。１１８時間の運転中に非活性化は観察されなかった。

【００２１】

実施例２

実施例１と同様に運転したが、反応器の入口温度は８１℃、反応中に得られた最高温度は１５７．８℃であった。

得られたＨＦＰの変換率は１００％、HFC-236eaの選択率は９８．６％、HFC-245ebの選択率は１．２６％、HFC-254ebの選択率は０．１２％である。

【００２２】

実施例３

４７９ｇの触媒を入れた内径が２．１ｃｍで、長さが１２０ｃｍ（すなわち３３０ｃｍ^3）の固定床形をしたステンレス鋼製管状反応器を用いた。触媒はα－アルミナに担持した０．２重量％のパラジウムを含む。

反応時間を通じて０．８４モル／時の水素と、０．７モル／時のヘキサフルオロプロペンとを連続注入し、再循環ループ内の流量は０．４８０Ｓｍ^3／時にした（再循環率は９６．２容量）。圧力は２バールの絶対圧力である。反応器入口の水素／ＨＦＰモル比は６で、反応器入口の温度は４６．７℃で、反応中に得られる最高温度は１２１．４℃である。接触時間は２．３１秒である。

得られたＨＦＰの変換率は１００％、HFC-236eaの選択率は９９．３４％、HFC-245ebの選択率は０．６０％、HFC-254ebの選択率は０．０４％である。

【００２３】

実施例４

実施例３と同様に運転したが、１．４モル／時の水素を連続注入し、再循環ループの流量を９３．９％にした。反応器の入口の水素／ＨＦＰモル比は１７で、反応器の入口の温度は４５．８℃で、反応中に得られた最高温度は１３４．３℃である。

得られたＨＦＰの変換率は１００％、HFC-236eaの選択率は９９．５４％、HFC-245ebの選択率は０．３９％、HFC-254ebの選択率は０．０３％である。

フロントページの続き

(72)発明者　ヴェンドランジャ,　ロラン
フランス国　６９５１０　スシュ　アン　ジャレスト　アモ　デ　ピエール　ブランシュ　１８
(72)発明者　キャヴァリニ,　ジェラルディン
フランス国　６９３６０　サン－サンフォリアン　ドゾン　リュ　アンリ　モワサン　５

審査官　小出　直也

(56)参考文献　特開平０８－１６９８５１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／０６４９３９（WO，Ａ１）
特表２０１１－５０３２００（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｂ　６１／００
Ｃ０７Ｃ　１／００－４０９／４４