

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6544927号
(P6544927)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 17/25 (2006.01) C O 7 C 17/25
C O 7 C 21/18 (2006.01) C O 7 C 21/18

請求項の数 20 (全 15 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-555284 (P2014-555284) | (73) 特許権者 | 505005522 |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年1月11日 (2013.1.11) | | アルケマ フランス |
| (65) 公表番号 | 特表2015-511230 (P2015-511230A) | | フランス国 コロンブ、92700 リュ |
| (43) 公表日 | 平成27年4月16日 (2015.4.16) | | 、デスティエンヌ、ドルブ、420 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/FR2013/050064 | (74) 代理人 | 110002077 |
| (87) 国際公開番号 | W02013/114015 | | 園田・小林特許業務法人 |
| (87) 国際公開日 | 平成25年8月8日 (2013.8.8) | (72) 発明者 | ドゥールーベール、 ドミニク |
| 審査請求日 | 平成27年11月20日 (2015.11.20) | | フランス国 エフ-69390 シャルリ |
| 審判番号 | 不服2018-1519 (P2018-1519/J1) | | 、 シュマン デュ モンテリエ 284 |
| 審判請求日 | 平成30年2月5日 (2018.2.5) | | エフ |
| (31) 優先権主張番号 | 1251021 | (72) 発明者 | コリエ、 ベルトラン |
| (32) 優先日 | 平成24年2月3日 (2012.2.3) | | フランス国 エフ-69230 サン-ジ |
| (33) 優先権主張国 | フランス (FR) | | ュニーラヴァル、 リュ フレール プノ |
| | | | ワ 32 |

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】

2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンの製造方法であって、

- ハロプロパン及び/又はハロプロペンを、フッ化水素を用いて、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンに反応的にフッ素化し；
- 前記反応から得られる気体流を回収し；
- 前記反応から得られる前記気体流を冷却及び部分的に凝縮して - 50 から 80 の温度及び真空から 8 バール (a b s) の圧力とし、部分的に凝縮された流れを得；
- 前記部分的に凝縮された流れを気体留分と液体留分に分離し；
- 前記気体留分を圧縮して、圧縮された気体留分を得；
- 前記液体留分を圧縮して、圧縮された液体留分を得；
- 前記圧縮された気体留分と前記圧縮された液体留分を蒸留して、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン流、塩酸流、及び未反応フッ化水素流を得る

ことを含む、方法。

【請求項 2】

前記未反応のフッ化水素流は、前記フッ素化反応からの中間体である有機化合物、及び/又は二次反応から得られる有機化合物を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記未反応のフッ化水素流が前記フッ素化反応にリサイクルされる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記フッ素化反応が気体相触媒的フッ素化反応である、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記フッ素化反応が、前記圧縮された気体留分及び前記圧縮された液体留分の前記蒸留の圧力より低い圧力で実施される、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記フッ素化反応が、0.1～10 パール (abs) の圧力で実施され、及び/又は、前記蒸留が、5～40 パール (abs) の圧力で実施される、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記気体留分は、質量割合で、前記部分的に凝縮された流れの 25%～60% を占め、前記液体留分は、質量割合で、前記部分的に凝縮された流れの 40%～75% を占める、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記蒸留工程は、

- 前記圧縮された気体留分と前記圧縮された液体留分の第一蒸留；
- 前記第一蒸留の塔底での前記未反応のフッ化水素流の回収；
- 前記第一蒸留の塔頂での中間体流の回収；
- 前記中間体流の第二蒸留；
- 前記第二蒸留の塔頂での前記塩酸流の回収；及び
- 前記第二蒸留の塔底での前記 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン流の回収

20

を含む、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記蒸留工程が、

- 前記圧縮された気体留分と前記圧縮された液体留分の第一蒸留；
- 前記第一蒸留の塔頂での前記塩酸流の回収；
- 前記第一蒸留の塔底での中間体流の回収；
- 前記中間体流の第二蒸留；
- 前記第二蒸留の塔頂での前記 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン流の回収；

30

及び

- 前記第二蒸留の塔底での前記未反応フッ化水素流の回収

を含む、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記圧縮された気体留分と前記圧縮された液体留分が、蒸留塔の異なる部位に導入される、請求項 1 から 9 の何れか一項に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン流が、洗浄、抽出、デカンテーション及び蒸留から選択される一又は複数の更なる精製工程を受ける、請求項 1 から 10 の何れか一項に記載の方法。

40

【請求項 12】

前記ハロプロパン及び/又はハロプロペンが、クロロプロパン及び/又はクロロプロペンである、請求項 1 から 11 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 13】

2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを製造するためのプラントにおいて、

- ハロプロパン及び/又はハロプロペンと、フッ化水素とが供給される少なくとも一のフッ素化反応器 (6)；

- 前記フッ素化反応器 (6) の出口に接続された反応気体用ライン (7)；

- 前記反応気体用ライン (7) によって供給される反応気体を冷却及び部分的に凝縮して - 50 から 80 の温度及び真空から 8 パール (abs) の圧力にするための冷却及び

50

部分的凝縮手段（８）；

- 前記冷却及び部分的凝縮手段（８）の出口に接続された、部分的に凝縮された流れを移送するためのライン（９）；

- 前記部分的に凝縮された流れを移送するためのライン（９）に接続される分離容器（１０）；

- 前記分離容器（１０）の出口に接続された、気体留分を抜き出すためのライン（１１、１３）と液体留分を抜き出すためのライン（１８）；

- 前記気体留分を抜き出すためのライン（１１、１３）に接続されるコンプレッサー（１４）；

- 前記コンプレッサー（１４）の出口に接続された、圧縮された気体留分を供給するためのライン（１５、１７）； 10

- 前記液体留分を抜き出すためのライン（１８）に接続されるポンプ（１９）；

- 前記ポンプ（１９）の出口に接続された、圧縮された液体留分を供給するためのライン（２０）；

- 前記圧縮された気体留分を供給するためのライン（１５、１７）と前記圧縮された液体留分を供給するためのライン（２０）に接続される蒸留手段（２１、２３）；

- 前記蒸留手段（２１、２３）の出口に接続された、２，３，３，３-テトラフルオロプロペンを抜き出すためのライン（２５、２８）、塩酸を抜き出すためのライン（２４、２６）及び未反応のフッ化水素を抜き出すためのライン（１、２９）

を備えるプラント。 20

【請求項１４】

前記未反応のフッ化水素を抜き出すためのライン（１、２９）が前記フッ素化反応器（６）に接続される、請求項１３に記載のプラント。

【請求項１５】

前記気体留分を抜き出すためのライン（１１、１３）上に加熱手段（１２）を含む、請求項１３又は１４に記載のプラント。

【請求項１６】

前記蒸留手段（２１、２３）が、第一蒸留塔（２１）と第二蒸留塔（２３）を含み、前記圧縮された気体留分を供給するためのライン（１５、１７）と前記圧縮された液体留分を供給するためのライン（２０）が前記第一蒸留塔（２１）に接続される、請求項１３から１５の何れか一項に記載のプラント。 30

【請求項１７】

- 前記未反応フッ化水素を抜き出すためのライン（１）が、前記第一蒸留塔（２１）の塔底に接続され；

- 中間体流を抜き出すためのライン（２２）が、前記第一蒸留塔（２１）の塔頂に接続され、前記第二蒸留塔（２３）に接続され；

- 前記塩酸を抜き出すためのライン（２４）が、前記第二蒸留塔（２３）の塔頂に接続され；かつ

- 前記２，３，３，３-テトラフルオロプロペンを抜き出すためのライン（２５）が、前記第二蒸留塔（２３）の塔底に接続されている 40

請求項１６に記載のプラント。

【請求項１８】

- 前記塩酸を抜き出すためのライン（２６）が、前記第一蒸留塔（２１）の塔頂に接続され；

- 中間体流を抜き出すためのライン（２７）が、前記第一蒸留塔（２１）の塔底に接続され、前記第二蒸留塔（２３）に接続され；

- 前記２，３，３，３-テトラフルオロプロペンを抜き出すためのライン（２８）が、前記第二蒸留塔（２３）の塔頂に接続され；かつ

- 前記未反応フッ化水素を抜き出すためのライン（２９）が、前記第二蒸留塔（２３）の塔底に接続されている 50

請求項 16 に記載のプラント。

【請求項 19】

前記圧縮された気体留分を供給するためのライン（15、17）と前記圧縮された液体留分を供給するためのライン（20）が、第一蒸留塔の異なる部位で前記第一蒸留塔（21）に接続される、請求項 13 から 18 の何れか一項に記載のプラント。

【請求項 20】

前記 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンを抜き出すためのライン（25、28）が、洗浄、抽出、デカンテーション及び蒸留手段から選択される更なる精製手段に接続される、請求項 13 から 19 の何れか一項に記載のプラント。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタクロロプロパン（HCC - 240db）から及び/又は 1, 1, 2, 2, 3 - ペンタクロロプロパン（HCC - 240aa）から 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン（HFO - 1234yf）を製造する方法と、該製造方法の実施に好適なプラントにも関する。

【背景技術】

【0002】

オゾン層の保護に関するモントリオール議定書はクロロフルオロカーボン（CFC）の使用の放棄に導いた。従って、ハイドロフルオロカーボン（HFC）などのオゾン層にと 20
って害の少ない化合物がクロロフルオロカーボンに取って代わった。しかしながら、これらの化合物は、温室効果の比較的大きな要因である。従って、低GWP（地球温暖化可能性）と低ODP（オゾン破壊可能性）とを組み合わせた有効な化合物に対する必要性がある。ハイドロフルオロオレフィン（HFO）は、その低ODP値と低GWP値のために、望ましい選択肢とされている。

【0003】

化合物 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン（HFO - 1234yf）は、特にこの点で興味深いものである。

【0004】

多くの文献は、ペンタクロロプロパンからフッ素化オレフィンを製造する方法に関する 30
。

【0005】

例えば、文献US2009/0240090は、酸素の非存在下で 2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフロロプロパン（HCF O - 1233xf）を得るための 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタクロロプロパン（HCC - 240db）の反応を記載している。得られる HCF O - 1233xf は 2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン（HCF C - 24bb）に変換される。

【0006】

文献WO2009/015317は、1, 1, 2, 3 - テトラクロロプロパン（HCO - 1230xa）、HCC - 240db 又は 2, 3, 3, 3 - テトラクロロプロパン（HCO - 1230xf）などの塩素化化合物とフッ化水素（HF）との気相中での反応を記載している。この方法は HCF O - 1233xf を得るのに用いることができる。 40

【0007】

文献WO2005/108334は、HCC - 240db と HF との反応で 2 - クロロ - 1, 1, 1, 3 - テトラフルオロプロパン（HCF C - 244db）を得、ついで脱塩素水素化して 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン（HFO - 1234ze）を得ることを記載している。

【0008】

文献WO2010/123148は、触媒の非存在下で HCF O - 1233xf への HCC - 240db のフッ素化を記載している。 50

【 0 0 0 9 】

本出願人により出願された特許出願 P C T / I B 2 0 1 0 / 0 0 3 0 2 8 は、H F O - 1 2 3 4 y f への H C C - 2 4 0 d b 又は 1 , 1 , 2 , 2 , 3 - ペンタクロロプロパン (H C C - 2 4 0 a a) の触媒的気相フッ素化を記載している。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、このプロセスの内容では、反応工程から得られる化合物、すなわち所望の H F O - 1 2 3 4 y f 生成物、反応の間に形成される他のフッ素化合物、反応の間にまた形成される塩酸 (H C l) 、未反応物 (特に H F) 、分解生成物、又は不活性化化合物を分離することが必要である。

【 0 0 1 1 】

10

これを行うために、H F O - 1 2 3 4 y f の流れ、H C l の流れ及び反応にリサイクルすることを意図した流れを作る蒸留塔設備を使用することが可能である。しかし、H C l 及び H F O - 1 2 3 4 y f の沸点は比較的低い (大気圧で H C l については - 8 5 、大気圧で H F O - 1 2 3 4 y f については - 2 9 . 1) 。従って、蒸留塔の塔頂で気体を凝縮するために高い運転圧力を必要とし、そのために蒸留塔の塔頂に必要な温度は低すぎないことであり、従って、その結果、工程は標準的な冷却装置の使用に適合できる。

【 0 0 1 2 】

典型的には、蒸留分離に必要な運転圧力は、5 バールより大きく、又は 7 バールよりも更に大きい。従って、反応器はより高い圧力でさえも運転されなければならない。このことは、所定の構成においては、反応器中で比較的低い圧力で運転することが望ましい限りにおいて、問題点を提起する。

20

【 0 0 1 3 】

フッ素化反応を低い圧力で実施する場合、反応から得られる気体を蒸留前に圧縮しなければならない。しかしながら、このことは、フッ素化反応に用いられる実質的に過剰な H F に起因する過度のコンプレッサーサイズを意味する。従って、このことは、使用するのが非常に複雑な技術を提示する。

【 0 0 1 4 】

それ故に、フッ素化反応を適度な圧力で実施することができる H F O - 1 2 3 4 y f の製造方法を開発する真の必要性がある。

【 発明の概要 】

30

【 0 0 1 5 】

本発明は、第一に、2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンの製造方法であって、

- ハロプロパン及び / 又はハロプロペンを、フッ化水素を用いて、2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンに反応的にフッ素化し；
- 反応から得られる気体流を回収し；
- 反応から得られる気体流を冷却し、部分的に凝縮して、部分的に凝縮された流れを得；
- 部分的に凝縮された流れを気体留分と液体留分に分離し；
- 気体留分を圧縮して、圧縮された気体留分を得；
- 液体留分を圧縮して、圧縮された液体留分を得；
- 圧縮された気体留分と圧縮された液体留分を蒸留して、2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン流、塩酸流、及び未反応フッ化水素流を得る

ことを含む、製造方法に関する。

40

【 0 0 1 6 】

一実施態様では、未反応のフッ化水素流は、更に、フッ素化反応からの中間体である有機化合物、及び / 又は二次反応から得られる有機化合物を含む。

【 0 0 1 7 】

一実施態様では、未反応のフッ化水素流はフッ素化反応にリサイクルされる。

【 0 0 1 8 】

一実施態様では、フッ素化反応は気体相触媒的フッ素化反応である。

50

【 0 0 1 9 】

一実施態様では、フッ素化反応は、圧縮された気体留分及び圧縮された液体留分の蒸留の圧力より低い圧力で実施される。

【 0 0 2 0 】

一実施態様では、フッ素化反応は、0.1～10バール（a b s）、好ましくは0.3～8バール（a b s）の圧力で実施され、及び／又は、蒸留は5～40バール（a b s）、より好ましくは7～25バール（a b s）の圧力で実施される。

【 0 0 2 1 】

一実施態様では、気体留分は、質量割合で、部分的に凝縮された流れの25%～60%を占め、液体留分は、質量割合で、部分的に凝縮された流れの40%～75%を占める。

10

【 0 0 2 2 】

一実施態様では、蒸留工程は、

- 圧縮された気体留分と圧縮された液体留分の第一蒸留；
- 第一蒸留の終わりでの未反応のフッ化水素流の回収；
- 第一蒸留の終わりでの中間体流の回収；
- 中間体流の第二蒸留；
- 第二蒸留の終わりでの塩酸流の回収；及び
- 第二蒸留の終わりでの2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン流の回収

を含む。

【 0 0 2 3 】

20

代替の実施態様では、蒸留工程は、

- 圧縮された気体留分と圧縮された液体留分の第一蒸留；
- 第一蒸留の終わりでの塩酸流の回収；
- 第一蒸留の終わりでの中間体流の回収；
- 中間体流の第二蒸留；
- 第二蒸留の終わりでの2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン流の回収；及び
- 第二蒸留の終わりでの未反応フッ化水素流の回収

を含む。

【 0 0 2 4 】

一実施態様では、圧縮された気体留分及び圧縮された液体留分は、蒸留塔の異なる部位に導入される。

30

【 0 0 2 5 】

一実施態様では、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン流は、好ましくは洗浄、抽出、デカンテーション及び蒸留から選択される一又は複数の更なる精製工程を受ける。

【 0 0 2 6 】

一実施態様では、ハロプロパン及び／又はハロプロペンは、クロロプロパン及び／又はクロロプロペン、好ましくは、1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタクロロプロパン、1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペン、2, 3, 3, 3-テトラクロロプロペン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-クロロプロペン及び1, 1, 1-トリフルオロ-2, 3-ジクロロプロパン及びそれらの混合物から選択される。

40

【 0 0 2 7 】

本発明は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを製造するためのプラントであって、

- ハロプロパン及び／又はハロプロペンと、フッ化水素とが供給される少なくとも一のフッ素化反応器；
- フッ素化反応器の出口に接続された反応気体用ライン；
- 反応気体用ラインにより供給される、冷却及び部分的凝縮手段；
- 冷却及び部分的凝縮手段の出口に接続された、部分的に凝縮された流れを移送するためのライン；
- 部分的に凝縮された流れを移送するためのラインにより供給される分離容器（タンク）

50

ク、フラスコ)；

- 分離容器の出口に接続された、気体留分を抜き出すためのライン及び液体留分を抜き出すためのライン；

- 気体留分を抜き出すためのラインにより供給されるコンプレッサー；

- コンプレッサーの出口に接続された、圧縮された気体留分を供給するためのライン；

- 液体留分を抜き出すためのラインにより供給されるポンプ；

- ポンプの出口に接続された、圧縮された液体留分を供給するためのライン；

- 圧縮された気体留分を供給するためのラインと圧縮された液体留分を供給するためのラインとにより供給される蒸留手段；

- 蒸留手段の出口に接続された、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを抜き出すためのライン、塩酸を抜き出すためのライン、及び未反応のフッ化水素を抜き出すためのライン

を具備するプラントに更に関する。

【0028】

一実施態様では、未反応のフッ化水素を抜き出すためのラインがフッ素化反応器に供給する。

【0029】

一実施態様では、プラントは、気体留分を抜き出すためのライン上に加熱手段を備える。

【0030】

一実施態様では、蒸留手段は、第一蒸留塔と第二蒸留塔、第一蒸留塔に供給する、圧縮された気体留分を供給するためのライン及び圧縮された液体留分を供給するためのラインを含む。

【0031】

一実施態様では、

- 未反応フッ化水素を抜き出すためのラインは、第一蒸留塔の塔底に接続されている；

- 中間体流を抜き出すためのラインは、第一蒸留塔の塔頂に接続され、第二蒸留塔に供給する；

- 塩酸を抜き出すためのラインは、第二蒸留塔の塔頂に接続されている；そして

- 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを抜き出すためのラインは、第二蒸留塔の塔底に接続されている。

【0032】

代替の実施態様では、

- 塩酸を抜き出すためのラインは、第一蒸留塔の塔頂に接続されている；

- 中間体流を抜き出すためのラインは、第一蒸留塔の塔底に接続され、第二蒸留塔に供給する；

- 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを抜き出すためのラインは、第二蒸留塔の塔頂に接続されている；そして

- 未反応フッ化水素を抜き出すためのラインは、第二蒸留塔の塔底に接続されている。

【0033】

一実施態様では、圧縮された気体留分を供給するためのライン及び圧縮された液体留分を供給するためのラインは、第一蒸留塔の異なった段階で第一蒸留塔に供給する。

【0034】

一実施態様では、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを抜き出すためのラインは、好ましくは洗浄、抽出、デカンテーション及び蒸留手段から選択される、更なる精製手段に供給する。

【0035】

10

20

30

40

50

本発明は、従来技術の欠点を克服することを可能にする。本発明は、より詳細には、フッ素化反応を、適度な圧力で、簡単かつ経済的に実施でき、特に、過剰な気体流量を圧縮できるコンプレッサーを使用する必要性がない、H F O - 1 2 3 4 y f の製造方法を提供する。

【 0 0 3 6 】

このことは、反応工程から得られる気体の冷却及び部分的凝縮の提供と、それに続く、これらの生成物の液体留分と気体留分への分離によって達成される。このような方法では、反応から得られる気体（気体留分）の一部のみがコンプレッサーで圧縮されねばならず、他方、液体留分（凝縮気体）は、コンプレッサーよりも実施が簡単なポンプによって取り出すことができる。

10

【 0 0 3 7 】

更には、気体留分は有利に低レベルのH Fを含んでおり、H Fは液体留分中に主に位置している。このことにより、コンプレッサーが大量のH Fと接触するように要求されないため、コンプレッサーの設計、特に材料の選択の面で簡素化される。

【 0 0 3 8 】

従って、本発明は、フッ素化反応を可能にし、フッ素化反応から得られる生成物の分離を最適な独立した圧力で実施することを可能にする。

【 0 0 3 9 】

特に有利な一実施態様では、本発明は、分離塔の異なる段階での液体留分及び気体留分の注入を提供し、これにより、分離塔の設計を理論プレート数及び実施すべき還流比の面で最適化することができる。従って、凝縮器に関連した冷却装置の大きさのみならず、塔の大きさ及び凝縮器と塔のリボイラーに必要な加熱電力を最小化することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 0 】

【図 1】本発明の第一の実施態様によるプラントを概略的に表わす。

【図 2】本発明の第二の実施態様によるプラントを概略的に表わす。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 1 】

本発明が、限定されずに、以下の明細書において詳細に記載される。

【 0 0 4 2 】

30

フッ素化反応

第一の実施態様では、図 1 を参照して、本発明によるプラントは、一般的に、フッ素化反応器 6 を含む。直列に配置された二基又はそれ以上の反応器を利用することも可能である。このフッ素化反応器には、ハイドロハロカーボン供給ライン 4 によってハロプロパン及び / 又はハロプロペンが、そして H F 供給ライン 2 によって H F が供給される。

【 0 0 4 3 】

ハロプロパン又はハロプロペンについては、いずれのクロロフルオロプロパン及び / 又はクロロフルオロプロペンを、あるいは、好ましい実施態様では、いずれのクロロプロパン及び / 又はクロロプロペンを特に使用することが可能である。

【 0 0 4 4 】

40

例えば、それぞれ X が独立して F 又は C l を表わす、式： $C X_3 C H C l C H_2 X$ 又は式： $C H X_2 C C l X C H_2 X$ のハロプロパン、式： $C X_3 C C l = C H_2$ 又は式： $C X_2 = C C l C H_2 X$ のハロプロペンが適切であり得る。

【 0 0 4 5 】

好ましいハロプロパン及びハロプロペンは、H C C - 2 4 0 d b、H C C - 2 4 0 a a、H C O - 1 2 3 0 x a 及び H C O - 1 2 3 0 x f、あるいは他の H C F O - 1 2 3 3 x f 及び H C F C - 2 4 3 d b (2 , 3 - ジクロロ - 1 , 1 , 1 - トリフルオロプロパン) である。これらの化合物の混合物もまた可能である。

【 0 0 4 6 】

明細書の残りの部分は、他のハロプロパン及び / 又はハロプロペンも類似的に利用でき

50

るとの理解の上で、H C C - 2 4 0 d bに関連して記載される。

【 0 0 4 7 】

H C C - 2 4 0 d bは、フッ素化反応器 6 中での H F との反応により、H F O - 1 2 3 4 y f に変換される。反応から得られる流れ内の H F O - 1 2 3 4 y f の量は、好ましくは少なくとも 0 . 5 モル%、特に少なくとも 1 モル%、そして、より好ましくは少なくとも 2 モル%、又は少なくとも 3 モル%である。

【 0 0 4 8 】

H C l に加えて、他の化合物、例えば、H C C - 2 4 0 d b から出発する反応の場合には、H C F O - 1 2 3 3 x f 及び H F C - 2 4 5 c b (1 , 1 , 1 , 2 , 2 - ペンタフルオロプロパン) が、反応中に形成される。

【 0 0 4 9 】

フッ素化反応器 6 は、触媒を含む触媒反応器である。

【 0 0 5 0 】

触媒は、例えば、遷移金属酸化物又はそのような金属の誘導体又はハロゲン化物又はオキシハロゲン化物を含む金属をベースとする。触媒の例としては、F e C l ₃、オキシフッ化クロム、クロム酸化物（任意にフッ素化処理されたもの）、クロムフッ化物、及びこれらの混合物が挙げられる。他の可能な触媒は、アンチモン及びアルミニウム（A l F ₃、A l ₂ O ₃、アルミニウムオキシフッ化物、フッ化アルミニウム）をベースとする、カーボン担持触媒である。一般的に言えば、使用され得る触媒は、クロムオキシフッ化物、フッ化アルミニウム及びオキシフッ化物であり、そして、クロム、ニッケル、亜鉛、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、ゲルマニウム、錫、鉛、マグネシウムなどの金属を含む担持又は非担持触媒である。文献 W O 2 0 0 7 / 0 7 9 4 3 1 の 7 頁 1 ~ 5 行及び 2 8 ~ 3 2 行、E P 0 9 3 9 0 7 1 のパラグラフ [0 0 2 2]、W O 2 0 0 8 / 0 5 4 7 8 1 の 9 頁 2 2 行 ~ 1 0 頁 3 4 行、及び W O 2 0 0 8 / 0 4 0 9 6 9 の請求項 1 をまた参照することができ、これらの全ては出典明示により本明細書に援用される。

【 0 0 5 1 】

使用前に、典型的には空気、酸素又は塩素及び / 又は H F で、適切な条件下で触媒は活性化に付される。

【 0 0 5 2 】

好ましい一実施態様では、クロム及びニッケルの両方を含む混合触媒が使用される。C r : N i のモル比は、金属元素換算で、一般的には、例えば 0 . 5 ~ 5、例えば 0 . 7 ~ 2、例えばおよそ 1 である。触媒は、質量で、0 . 5 % ~ 2 0 % のクロムと 0 . 5 % ~ 2 0 % のニッケル、好ましくは 2 % ~ 1 0 % のそれぞれの金属を含んでもよい。

【 0 0 5 3 】

金属は、金属の形態又は誘導体の形態、特に酸化物、ハロゲン化物、又はオキシハロゲン化物で存在することができる。これらの誘導体、特にハロゲン化物とオキシハロゲン化物は、触媒金属の活性化により得られる。金属の活性化は必要ではないが、好ましい。

【 0 0 5 4 】

担体は、好ましくは、アルミニウム、例えば、アルミナ、活性アルミナ又はアルミニウム誘導体から製造される。これらの誘導体は、ハロゲン化アルミニウム及びアルミニウムオキシハロゲン化物を含み、その例は、文献 U S 4 , 9 0 2 , 8 3 8 に記載されたそれら、又は活性化により得られるそれらである。

【 0 0 5 5 】

触媒は、活性化に付されたあるいは付されていない担体上に、活性化又は非活性化形態のクロム及びニッケルを含んでもよい。

【 0 0 5 6 】

文献 W O 2 0 0 9 / 1 1 8 6 2 8、特に 4 頁 3 0 行 ~ 7 頁 1 6 行の触媒の記載を参照することができ、これを出典明示によって本明細書に援用される。

【 0 0 5 7 】

他の特に好ましい実施態様によれば、触媒はまた、好ましくは担持されていない高比表

10

20

30

40

50

面積のクロムであり得る。触媒は、コバルト、亜鉛、マンガン、マグネシウム及びニッケル塩などの一つ又はそれ以上の助触媒を少量含んでいてもよい。一つの好ましい助触媒はニッケルである。他の好ましい助触媒は亜鉛である。他の好ましい助触媒はマグネシウムである。高比表面積を有するクロム系触媒についての説明は、WO 2009/158321の4及び6頁に記載されている。

【0058】

本発明による方法は、好ましくは、連続的に実施され、このことは工業的な観点から非常に有利である。

【0059】

一般的に言えば、有機化合物（炭化水素及びハロゲン誘導体）に対して使用されるHFのモル比は、4:1~100:1、好ましくは5:1~50:1である。フッ素化反応のための超化学量論的比の使用は、例えばWO 2008/054781及びWO 2008/040969に教示されている。

【0060】

反応は、0.1~10バール（abs）の圧力、好ましくは0.3~8バール（abs）の圧力で実施することができる。

【0061】

反応は、100~500、好ましくは200~450の温度で実施することができる。反応床の温度は本質的には不均一であるか、あるいは流れに沿って変化し、上昇又は減少し得る。

【0062】

接触時間（入口での反応物及び他の化合物の総流量で割った触媒の体積は、反応圧力及び温度に従って調整される）は、典型的には1~100秒、好ましくは5~50秒である。

【0063】

触媒の寿命を延ばすために、酸化化合物、特に酸素又は塩素、好ましくは酸素の供給を提供することも可能である。図示される例では、酸素供給ライン5により酸素がフッ素化反応器6に供給される。

【0064】

有機化合物に対する酸素のモル比は、好ましくは0.005~2、より好ましくは0.01~1.5である。酸素は、実質的に純粋な形態で又は他に空気の形態で、又は代替的に窒素/酸素混合物の形態で導入することができる。

【0065】

重合禁止剤はまた、典型的には50~1000ppmの濃度で、より好ましくは100~500ppmの濃度で、触媒の寿命を延ばすために使用することができる。重合禁止剤は、p-メトキシフェノール、t-アミルフェノール、リモネン、d,l-リモネン、キノン、ハイドロキノン、エポキシド、アミン、及びそれらの混合物から特に選択することができる。p-メトキシフェノール及びt-アミルフェノールが優先される。重合禁止剤の同時供給（図面には示されていない）により、クロロオレフィンの重合を制御することができ、それによって、特に、出典明示によって本明細書に援用される文献US 5,714,651に記載された触媒の寿命を延ばすことができる。

【0066】

フッ素化反応から得られる流れの処理

反応から得られる流れは、フッ素化反応器6の出口に接続された反応気体のためのライン7に回収される。この流れは、反応気体のためのライン7によって供給される冷却及び部分的凝縮手段8（交換器やエコノマイザーなど）によって、冷却されそして部分的に凝縮される。

【0067】

冷却及び部分的凝縮後の流れの温度は、-50~100、好ましくは-40~80である。選択される温度は、使用される圧力（真空から約8バール（abs））に依存す

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 6 8 】

部分的に凝縮された流れを移送するためのライン 9 は、冷却及び部分的凝縮手段 8 の出口に接続されている。このラインは、その冷却及びその部分的凝縮後に、反応から得られる流れを移送する。

【 0 0 6 9 】

部分的に凝縮された流れを移送するためのライン 9 は分離容器 10 に供給され、部分的に凝縮された流れが気体留分と液体留分に分離される。分離容器 10 は、好ましくはエネルギーの入力なしに物理的に液体から気体を分離することができる水平又は垂直リザーバーである。

10

【 0 0 7 0 】

液体留分は分離容器 10 の底部で回収され、液体留分を抜き出すためのライン 18 によって収集される。

【 0 0 7 1 】

気体留分は分離容器 10 の最上部で回収され、気体留分を抜き出すためのライン 11、13 によって収集される。

【 0 0 7 2 】

気体留分は、質量割合で、好ましくは流れの 25% ~ 60% を占め、そして液体留分は、好ましくは流れの 40% ~ 75% を占める。

【 0 0 7 3 】

加熱手段 12 が、気体留分を再加熱するために、そしてその後の圧縮中のいずれの凝縮を防ぐように、気体留分を引き抜くためにライン 11、13 上に設けられる。

20

【 0 0 7 4 】

気体留分を抜き出すためのライン 11、13 は、コンプレッサー 14 に供給する。コンプレッサーは、316 L ステンレス鋼、ハステロイ（登録商標）又はインコネル（登録商標）などの耐食性材料から製造される。

【 0 0 7 5 】

コンプレッサー 14 の出口では、圧力は、好ましくは 5 ~ 40 パール (a b s)、より好ましくは 7 ~ 25 パール (a b s) である。

【 0 0 7 6 】

圧縮された気体留分は、コンプレッサー 14 の出口に接続された、圧縮された気体留分を供給するためのライン 15、17 によって収集される。冷却手段 16 を、分離し精製する工程前に圧縮された気体留分を冷却しそして場合により部分的に凝縮する目的で、圧縮された気体留分を供給するためのライン 15、17 上に設けてもよい。

30

【 0 0 7 7 】

圧縮された気体留分は、好ましくは、このようにして - 10 ~ 50 の温度に冷却される。

【 0 0 7 8 】

液体留分を抜き出すためのライン 18 は、ポンプ 19 に開口している。このポンプ 19 は、液体留分が、圧縮された液体留分を供給するためのライン 20 により、分離及び精製手段に運ばれることを可能にする。

40

【 0 0 7 9 】

反応から得られる流れを分離し精製するための手段は、主として蒸留手段を含む。

【 0 0 8 0 】

蒸留手段は、好ましくは 5 ~ 40 パール (a b s)、より好ましくは 7 ~ 25 パール (a b s) の圧力で操作される。

【 0 0 8 1 】

図示した実施態様では、蒸留手段は、第一蒸留塔 21 及び第二蒸留塔 23 を含む。

【 0 0 8 2 】

各蒸留塔は、それ自体既知の方法で、底部リボイラー及び最上部での凝縮と還流のため

50

のシステムを備えている。

【 0 0 8 3 】

第一蒸留塔 2 1 は、反応から得られる流れによって供給される。圧縮された液体留分（圧縮された液体留分を供給するためのライン 2 0 によって供給される）及び圧縮された気体留分（圧縮された気体留分を供給するためのライン 1 5、1 7 によって供給される）は、好ましくは、異なるレベルで、特にそれぞれの組成に従って、第一蒸留塔 2 1 に供給する。

【 0 0 8 4 】

第一蒸留塔 2 1 の機能は、一方では H C l と H F O - 1 2 3 4 y f を分離することであり、他方では H F と有機化合物（塩素化及び / 又はフッ素化された）を分離することである。

10

【 0 0 8 5 】

従って、中間体流を抜き出すためのライン 2 2 が、第一蒸留塔 2 1 の塔頂に接続され、未反応のフッ化水素を抜き出すためのライン 1 が、第一蒸留塔 2 1 の塔底に接続されている。

【 0 0 8 6 】

中間体流を抜き出すためのライン 2 2 で搬送された中間体流は、主として H C l、H F O - 1 2 3 4 y f 及びまた軽化合物、すなわち窒素、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素及び他の酸素含有誘導体を含有する。中間体流はまた、フッ素化反応から得られ、その後、フッ素化反応器にリサイクルされ得る H F C - 2 4 5 c b、そして共沸混合物の存在に関連付けられる少量の H F もまた含有することができる。

20

【 0 0 8 7 】

未反応のフッ化水素を引き抜くためのライン 1 で搬送される「未反応のフッ化水素流」と本明細書で言う流れは、H F だけでなく、二次反応から得られる反応中間体又は有機化合物である H C F O - 1 2 3 3 x f 及び H F C - 2 4 5 c b などの他の塩素化及び / 又はフッ素化有機化合物も含む。

【 0 0 8 8 】

未反応のフッ化水素流は、フッ素化反応器 6 にリサイクルされる。加熱手段 3（交換器及びエコノマイザーなど）は、フッ素化反応器 6 への参入前に流れを再加熱して気化させるために、未反応のフッ化水素を引く抜くためのライン 1 上に設けられる。

30

【 0 0 8 9 】

ハイドロハロカーボンを供給するためのライン 4、H F を供給するためのライン 2 及び / 又は酸素を供給するためのライン 5 は、例えば、加熱手段 3 の上流及び / 又は下流で、未反応フッ化水素は引く抜くためのライン 1 に接続され、その結果、フッ素化反応器 6 に単一の導管により供給される。別の方法として、異なる位置でそれぞれのラインによってフッ素化反応器 6 に供給され得る。フッ素化反応器 6 の出口からその入口（又は入口の一つ）に直接リサイクルのためのラインに、加熱手段、冷却手段及び / 又は圧縮手段などの適切な手段を設けることも可能である。

【 0 0 9 0 】

エネルギー結合システムを、加熱手段 3 と冷却及び部分的凝縮手段 8 の間に設けることもでき、その結果、反応から得られる気体流の冷却及び部分的凝縮の過程で回収される熱エネルギーが、フッ素化反応器 6 の入口での流れの加熱及び気化のために再利用される。

40

【 0 0 9 1 】

中間体流は、一方では目的の H F O - 1 2 3 4 y f 生成物を、そして他方では軽化合物とともに H C l を回収するために、第二蒸留塔 2 3 での分離に付される。この目的のために、中間体流を抜き出すためのライン 2 2 により入口で第二蒸留塔 2 3 に供給される。第二蒸留塔 2 3 の出口で、塩酸を抜き出すためのライン 2 4 が塔頂に接続され、そして 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを抜き出すためのライン 2 5 が塔底に接続される。

【 0 0 9 2 】

底部で回収される H F O - 1 2 3 4 y f の流れは、H F C - 2 4 5 c b 及びまた少量の

50

H F を含有し得る。

【 0 0 9 3 】

最上部で回収される H C l の流れは、一般的に軽化合物である O ₂、N ₂、C O ₂ 及び C O (及び / 又は他の酸素含有誘導体) も含有する。

【 0 0 9 4 】

H F O - 1 2 3 4 y f の流れを精製する更なる工程を、例えば洗浄、抽出、デカンテーション、蒸留又はこれらの操作の組み合わせに基づいて、必要に応じて、行うことができる。

【 0 0 9 5 】

H F 及び、これらの更なる工程の間に回収される H F O - 1 2 3 4 y f 以外の塩素化又はフッ素化有機化合物は、好ましくは、フッ素化反応器 6 (図示せず) にリサイクルされる。

10

【 0 0 9 6 】

反応から得られる流れの処理の第二実施態様が図 2 に示されている。この変形例によれば、第一蒸留塔 2 1 の機能は、一方では H C l を、及び他方では H F O - 1 2 3 4 y f、H F 及び有機化合物 (塩素化及び / 又はフッ素化された) を分離することである。

【 0 0 9 7 】

従って、中間体流を抜き出すためのライン 2 7 が第一蒸留塔 2 1 の塔底に接続され、そして塩酸を引き抜くためのライン 2 6 が第一蒸留塔 2 1 の塔頂に接続される。

【 0 0 9 8 】

20

最上部で回収される H C l の流れは、一般的に軽化合物である O ₂、N ₂、C O ₂ 及び C O (及び / 又は他の酸素含有誘導体) も含有する。

【 0 0 9 9 】

中間体流を抜き出すためのライン 2 7 に搬送された中間体流は、主として H F O - 1 2 3 4 y f、H F、及び H F C - 2 4 5 c b 又は H C F O - 1 2 3 3 x f などの他の塩素化及び / 又はフッ素化有機化合物を含有する。

【 0 1 0 0 】

中間体流は、一方では目的の H F O - 1 2 3 4 y f 生成物を、そして他方では他の塩素化及び / 又はフッ素化有機化合物を回収するために、第二蒸留塔 2 3 での分離に付される。この目的のために、中間体流を抜き出すためのライン 2 7 により入口で第二蒸留塔 2 3 に供給される。第二蒸留塔 2 3 の出口で、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンを抜き出すためのライン 2 8 が塔頂に接続され、そして未反応のフッ化水素を引く抜くためのライン 2 9 が塔底に接続される。

30

【 0 1 0 1 】

最上部で回収される H F O - 1 2 3 4 y f の流れは、H F C - 2 4 5 c b 及び少量の H F も含有し得る。

【 0 1 0 2 】

未反応のフッ化水素を引く抜くためのライン 2 9 に搬送された未反応のフッ化水素流は、H F のみならず、フッ素化反応の中間体である H C F O - 1 2 3 3 x f 及び H F C - 2 4 5 c b などの他の塩素化及び / 又はフッ素化有機化合物、又は二次反応から得られる有機化合物 (ちょうど第一の実施態様と同じように) もまた含有する。流れは、第一の実施態様と同様にフッ素化反応器 6 にリサイクルされる。

40

【 0 1 0 3 】

本発明の多くの可能な変形では、機器の単一のアイテムを、並列又は直列で作動する機器の複数のアイテム、例えば、いくつかのフッ素化反応器、及び / 又はいくつかの第一蒸留塔、及び / 又はいくつかの第二蒸留塔で置き換える可能性を挙げることができる。それに応じて、機器の様々なアイテムを接続するラインが適合される。

【 図 1 】

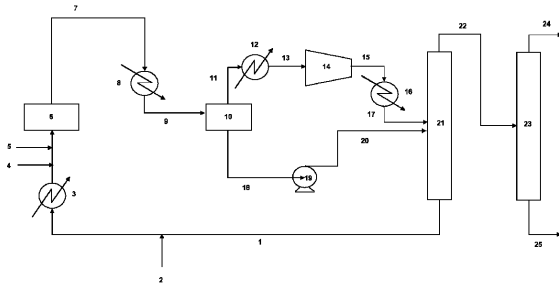


Fig. 1

【 図 2 】

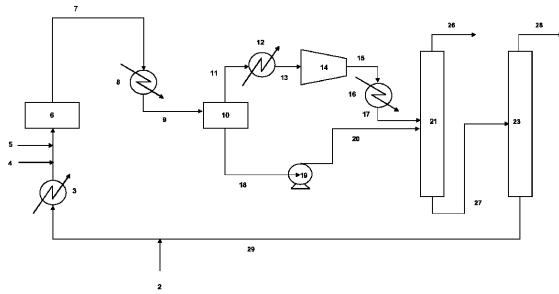


Fig. 2

フロントページの続き

(72)発明者 ベンドリンガー, ローラン
フランス国 エフ - 6 9 5 1 0 スシュー アン ジャレスト, アモー デ ピエール ブラン
シュ 1 8

合議体

審判長 瀬良 聡機

審判官 佐藤 健史

審判官 関 美祝

(56)参考文献 特表 2 0 0 9 - 5 3 8 8 8 7 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 1 6 0 4 9 7 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 1 6 0 4 9 9 (U S , A 1)
国際公開第 2 0 1 0 / 1 2 3 1 5 4 (W O , A 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C07C17/20, 17/25, 17/383, 19/08, 21/18