

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成25年11月28日 (2013.11.28)

【公表番号】特表2013-507241 (P2013-507241A)

【公表日】平成25年3月4日 (2013.3.4)

【年通号数】公開・登録公報2013-011

【出願番号】特願2012-533366 (P2012-533366)

【国際特許分類】

B 0 1 J 19/24 (2006.01)

C 0 7 C 21/02 (2006.01)

C 0 7 C 17/269 (2006.01)

B 0 1 F 3/02 (2006.01)

B 0 1 F 5/00 (2006.01)

【 F I 】

B 0 1 J 19/24 Z

C 0 7 C 21/02

C 0 7 C 17/269

B 0 1 F 3/02

B 0 1 F 5/00 D

【手続補正書】

【提出日】平成25年10月4日 (2013.10.4)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 1 】

本発明は、塩素化及び / 又はフッ素化されたプロペン及びより高級なアルケンを製造するために、断熱作業を行うことができ、そして連続気相フリーラジカル反応を実施するのに適した栓流反応器に関する。このような栓流反応器を組み込んだプロセスも提供される。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 7 】

本発明の 1 つの態様において、塩素化及び / 又はフッ素化されたプロペン及びより高級なアルケンを製造するための連続気相フリーラジカルプロセスで使用するのに適した断熱栓流反応器が提供される。当該反応器は、反応器内に入る前、又は反応器から出る際の逆混合及び / 又は再循環の低減、又は、発生し得る任意の逆混合時の副生成物形成の低減を促進する設計を含む。いくつかの態様の場合、反応器はさらに、所望の転化率における副生成物の生成を最小化する設計を含んでもよい。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 0 9 】

本発明の反応器はこれらが利用される連続プロセスに時間及びコストの節減を提供することが予想されるので、この反応器を利用するプロセスが提供されるだけでなく、これにより生産された生成物を用いて、これらの利点を前方に、すなわち下流のプロセス、又は末端利用者に届けることもできる。それ故、本明細書に提供されるのは、塩素化及び／又はフッ素化されたプロペン又はより高級なアルケンを使用するプロセスであり、いくつかの態様では、下流生産物を調製する本発明の反応器において生成された塩素化プロペンであることができ、いくつかの態様では 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロブ - 1 - エン (H F O - 1 2 3 4 y f) 又は 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロブ - 1 - エン (H F O - 1 2 3 4 z e) であることができる。

## 【 手 続 補 正 4 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 6

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 0 1 6 】

本発明は、塩素化及び／又はフッ素化されたプロペン及びより高級なアルケンを製造するための連続気相フリーラジカルプロセスで使用するのに適した断熱栓流反応器を提供する。有利なことに、反応器は、反応器を詰まらされるおそれのある反応成分の分解生成物を含む副生成物の生成を最小化する設計を含む。そうすることで、反応器内部で行われる反応の転化率パーセントを所望の範囲内に維持することができる。例えばいくつかの態様では、所望の選択率が見られるように、転化率の増大が 5 % 未満、又は約 2 % 未満、又は約 1 % 未満になるようにすることができる。別の言い方をすれば、少なくとも約 5 %、又は少なくとも 10 %、又は少なくとも約 15 %、又は少なくとも約 20 % の限定試薬転化率では、所望の生成物への選択率は、約 70 %、又は約 75 %、又は約 80 %、又は約 85 % 以上もの高さであることが可能である。このようなものとして、本発明の管状栓流反応器は、転化率パーセントの増大が典型的には反応副生成物の生成増大を示し、ひいては選択率パーセントの低下を示すおそれのあるような反応を実施するのに特に適している。

## 【 手 続 補 正 5 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 8

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 0 1 8 】

このような反応の一例としては、塩素化及び／又はフッ素化されたプロペン及びより高級なアルケンを製造する反応が挙げられる。好ましいアルケンは、炭素原子数約 3 ~ 約 6 のものを含む。模範的な反応は、式： $\text{CH}_{2-c-g}\text{Cl}_c\text{F}_g = \text{CH}_{1-d-h}\text{Cl}_d\text{F}_h - \text{CH}_{3-e-f}\text{Cl}_e\text{F}_f$  (式中、c は 0 ~ 2 であり、d は 0 ~ 1 であり、e は 0 ~ 3 であり、f は 0 ~ 3 であり、そして g は 0 ~ 2 であるが、 $c + g = 2$ 、 $d + h = 1$ 、そして  $e + f = 3$  である) に従った塩素化及び／又はフッ素化プロペンを提供するために、式： $\text{CH}_{4-a-b}\text{Cl}_a\text{F}_b$  (式中、a 及び b はそれぞれ独立して 0 ~ 3 であり、そして  $4 - a - b$  は 0 より大きい) を有するクロロメタン、フルオロメタン、又はクロロフルオロメタンを含むメタン類；及びクロロエチレン又はクロロフルオロエチレンの反応を含む。特に模範的な反応は、1, 1, 2, 3 - テトラクロロプロペンを提供するための塩化メチルとペルクロロエチレンとの反応、1, 1, 2 - クロロ - 3 - フルオロ - プロペンを提供するためのフッ化メチルとペルクロロエチレンとの反応、及び 1, 1, 2, 3 - テトラフルオロプロペンを提供するためのフッ化メチルとトリフルオロクロロエチレンとの反応を含む。しかし、これらは一例に過ぎず、本明細書中に記載された概念を限定するものとして解釈されるべきではない。

## 【 手 続 補 正 6 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

塩素化及び／又はフッ素化されたプロペン又はより高級なアルケンを製造するための本発明の改善された反応器は、少なくとも反応器内で発生する逆混合及び／又は再循環の量を最小化又は排除することによって、副生成物形成を最小化する。コンベンショナルな連続気相フリーラジカル・ハロゲン化反応において、逆混合及び／又は再循環は有害ではなく、望ましいことすらある。それというのも限定試薬が100%の転化率を得るからである。逆に、本発明の反応器内で行われるプロセスの場合、限定試薬の転化率は80%未満、又は40%未満、又は20%未満であることすらある。このような反応の転化率が大幅に増大することは典型的には望ましくない。それというのもこのことは、所望の最終生成物形成の増大ではなく、副生成物の形成の増大をもたらし得るからである。限定試薬の転化率がこのように低いときでも、そして副生成物が形成されやすい反応を実施するために使用されるときでも、本発明は、少なくとも約70%、又は約75%、又は約80%、又は約85%以上の、所望の生成物への選択率を提供することができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

少なくとも約5%、又は少なくとも10%、又は少なくとも約15%、又は少なくとも約20%の限定試薬転化率で、所望の生成物への選択率を約70%、又は約75%、又は約80%、又は約85%以上もの高さに維持する一方で、副生成物及び／又は分解生成物の生成を最小化しながら、本発明の反応器内でプロセスを実施することが可能になる。例えば、塩化メチルとペルククロロエチレンとから1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペンを生成する場合、限定試薬ペルククロロエチレンは、少なくとも5%で転化されると、90%の選択率で所望の生成物へ転化すると予想される。こうして、塩素化及び／又はフッ素化されたプロペン及びより高級なアルケンを生成するための連続プロセスにおいて本発明の反応器を使用すると、時間及びコストを著しく節減することができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

本発明の反応器によって提供される効率はさらに、反応器内で生成された塩素化及び／又はフッ素化されたプロペン及びより高級なアルケンをさらなる下流プロセスへ提供することによって、さらに活用することができる。例えば、記載された反応器を使用して生成された1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペンを、ヒドロフルオロオレフィン、例えば2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロブ-1-エン(HFO-1234yf)又は1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロブ-1-エン(HFO-1234ze)を含む下流生成物をさらに提供するように処理することができる。ヒドロフルオロオレフィン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロブ-1-エン(HFO-1234yf)又は1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロブ-1-エン(HFO-1234ze)の改善された製造方法もこうしてここに提供される。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 8 】

ヒドロフルオロオレフィンを提供するための塩素化及び / 又はフッ素化されたプロペン及びより高級なアルケンの転化は大まかに言えば、式： $C(X)_m C C l (Y)_n (C)(X)_m$ の化合物をフッ素化して、式： $C F_3 C F = C H Z$ の少なくとも1つの化合物にすることを伴う単独反応、又は2つ又は3つ以上の反応を含むことができる（式中、それぞれX、Y及びZは独立して、H、F、Cl、I又はBrであり、そしてそれぞれのmは独立して1、2又は3であり、そしてnは0又は1である）。より具体的な例は、1、1、2、3 - テトラクロロプロペンの原料を触媒気相反応においてフッ素化することによって、2 - クロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンのような化合物を形成する多工程プロセスを伴ってもよい。2 - クロロ - 2、3、3、3 - テトラフルオロプロパンを次いで触媒気相反応を介して脱塩化水素することによって、2、3、3、3 - テトラフルオロプロペンにする。

【手続補正 1 0】

【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】

塩素化及び / 又はフッ素化アルカンと塩素化及び / 又はフッ素化アルケンの反応から、塩素化及び / 又はフッ素化されたプロペン及びより高級なアルケンを製造するための連続気相フリーラジカルプロセスで使用するのに適した断熱栓流反応器であって、該反応器が、該反応器内に入る前、又は該反応器から出る際の逆混合及び / 又は再循環の低減を促進する設計を含み、該反応器の少なくとも一部が、少なくとも2100のレイノルズ数によって定義することができる、断熱栓流反応器。

【請求項 2】

該反応器内への進入前に発生し得る逆混合及び / 又は再循環時の副生成物の形成の低減を促進する設計が、低くても370の入口温度、又は少なくとも40 g r / h r / lの反応器生産力を提供するための入口温度を含む、請求項1に記載の反応器。

【請求項 3】

該反応器が、所望の転化率での副生成物生成を最小化する設計を含み、該反応器設計が、

- i) 該反応器への熱移動及び / 又は該反応器からの熱移動を最小化する設計；
- i i) 反応器流出物の温度を、副生成物の実質的な形成が生じない温度未満に低下させるのを促進する設計；及び / 又は
- i i i) 該反応器内で行われるプロセスの生産速度が、該反応器流出物の温度を制御することによって調節されるのを可能にする設計、のうちの1つ又は2つ以上を含む、請求項1に記載の反応器。

【請求項 4】

塩素化及び / もしくはフッ素化アルカン並びに / 又は塩素化及び / もしくはフッ素化アルケンを含む供給材料を、断熱栓流反応器に提供することを含み、該反応器管の少なくとも一部が、少なくとも2100のレイノルズ数によって定義することができる、式： $C H_{2-c-g} C l_c F_g = C H_{1-d-h} C l_d F_h - C H_{3-e-f} C l_e F_f$ （式中、cは0～2であり、dは0～1であり、eは0～3であり、fは0～3であり、そしてgは0～2であるが、c + g = 2、d + h = 1、そしてe + f = 3である）を有する、塩素化及び / 又はフッ素化プロペンを製造するプロセス。

【請求項 5】

該塩素化及び／又はフッ素化アルカンが、式： $\text{C H}_{4-a-b} \text{Cl}_a \text{F}_b$ （式中、 $a$ 及び $b$ はそれぞれ独立して0～3であり、そして $4 - a - b$ は0より大きい）を有するメタン類、クロロメタン、フルオロメタン、又はクロロフルオロメタンを含む、請求項4に記載のプロセス。