



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 31 043 T2** 2006.12.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 067 106 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 31 043.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP99/00537**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 902 854.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/048849**
(86) PCT-Anmeldetag: **05.02.1999**
(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **30.09.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.01.2001**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.04.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.12.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 19/08** (2006.01)
C07C 17/087 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
7362698 **23.03.1998** **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Daikin Industries, Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:
YAMAMOTO, Yodogawa Works, Akinori, Settsu-shi, Osaka 566-0044, JP; SHIBATA, Yodogawa Works, Noriaki, Settsu-shi, Osaka 566-0044, JP; NAKADA, Yodogawa Works, Tatsuo, Settsu-shi, Osaka 566-0044, JP; SHIBANUMA, Yodogawa Works, Takashi, Settsu-shi, Osaka 566-0044, JP

(74) Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,1,1,3,3-PENTAFLUORPROPAN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (nachstehend gelegentlich bezeichnet als HFC-245fa), welches als HFC-Blähmittel bzw. -Treibmittel, als Kühlmittel und als Treibmittel (jetting agent), welches die Ozonschicht nicht zerstört, von industrieller Bedeutung ist.

STAND DER TECHNIK

[0002] Die Etablierung eines Herstellungsverfahrens für HFC-245fa wurde aufgrund dessen ausgezeichneter Leistung, wie oben beschrieben, dringend erwartet.

[0003] Als synthetische Verfahren zur Herstellung von HFC-245fa durch Fluorierung in der Gasphase ist die Fluorierung von 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan (nachstehend gelegentlich als 240fa bezeichnet), die Fluorierung von 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropan (nachstehend gelegentlich als 1233zd bezeichnet) und ähnliches (Bezug genommen wird auf das JP-Patent 09-183740, A1, 1997) bereits bekannt.

[0004] Die EP-A-0 919 529, welche gemäß Artikel 54(3) und (4) EPÜ nur für die Beurteilung der Neuheit relevant ist, betrifft die Herstellung von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan aus 1,1,1-Trifluor-3-chlor-2-propen, worin 1,1,1-Trifluor-3-chlor-2-propen zuerst in 1,1,1,3-Tetrafluor-2-propen umgewandelt wird, gefolgt von der Umsetzung des 1,1,1,3-Tetrafluor-2-propens in 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan.

[0005] Die EP-A-0 877 009 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, umfassend ein erstes Verfahren, in welchem 1,1,1-Trifluor-3-chlor-2-propen hauptsächlich durch Umsetzung von 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan und Fluorwasserstoff in der Gasphase erhalten wird, sowie ein zweites Verfahren, in welchem 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan durch Umsetzung von Fluorwasserstoff und dem in dem ersten Verfahren erhaltenen Gas, von dem Chlorwasserstoff entfernt wurde, in der Gasphase erhalten wird.

ZIEL DER ERFINDUNG

[0006] Die vorliegenden Erfinder haben diese Herstellungsverfahren für HFC-245fa untersucht und die Anwesenheit einer Komponente gefunden, welche durch Destillation schwer von HFC-245fa abzutrennen ist. Die Verbindung, welche schwer abzutrennen ist, wurde sorgfältig isoliert, gefolgt von deren Identifizierung durch NMR. Als ein Ergebnis wurde die Verbindung als (E)-1233zd identifiziert, und der Siedepunkt von (E)-1233zd betrug 20,8°C (beobachteter Wert). Aufgrund des Unterschieds in dem Siedepunkt zwischen (E)-1233zd und HFC-245fa von 5,3°C, was sehr gering ist, war es naheliegend, dass eine große Destillationsssäule für die destillative Trennung erforderlich ist, was in dem Beginn einer Studie zur Lösung dieses Problems resultierte.

[0007] Obwohl der Siedepunkt von (Z)-1233zd, welches das andere geometrische Isomer von 1233zd darstellt, nicht unterhalb 30°C liegt, ist eine Trennung dennoch schwierig, weil es eine azeotrope Mischung mit HF bildet. Die Siedepunkte sind nachstehend angegeben.

Siedepunkt (beobachteter Wert)

245fa	15,5°C
(E)-1233zd	20,8°C
(Z)-1233zd	nicht unterhalb 30°C

[0008] Es existiert ein destillatives Trennverfahren nach der Umsetzung von 1233zd, welches in HFC-245fa enthalten ist, zu Verbindungen mit einem höheren Siedepunkt durch Chlorbehandlung (PCT/US97/05656). Jedoch ist dieses Verfahren nicht bevorzugt, weil das entfernte 1233zd verloren geht. Ferner ist ein Teil des HFC-245fa ebenso chloriert und geht verloren.

[0009] Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur ökonomischen Herstellung von HFC-245fa sowie unter Vermeidung des Erfordernisses der Trennung von HFC-245fa und 1233zd.

GEGENSTAND DER ERFINDUNG

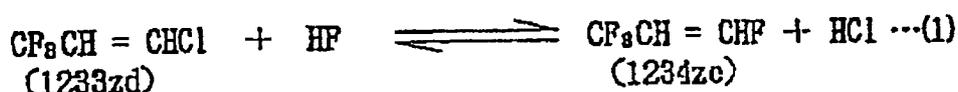
[0010] Dem entsprechend betrifft die vorliegende Erfindung ein Herstellungsverfahren (nachstehend als das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren bezeichnet) für 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa), umfassend: das erste Reaktionsverfahren, welches hauptsächlich 1,3,3,3-Tetrafluorpropan ergibt (nachstehend ge-

legentlich als 1234ze bezeichnet) durch Umsetzung von 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen (1233zd) mit Fluorwasserstoff in der Gasphase; sowie ein erstes und ein zweites Abtrennungsverfahren, wie es im Anspruch 1 angegeben ist, und ein anschließendes zweites Reaktionsverfahren, welches 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa) durch Umsetzen des abgetrennten 1,3,3,3-Tetrafluorpropens (1234ze) mit Fluorwasserstoff in der Gasphase ergibt.

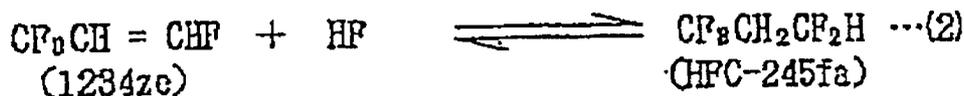
[0011] Gemäß dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren kann auf diese Weise die Trennung von HFC-245fa und 1233zd vermieden werden, welche schwierig voneinander zu trennen sind, wodurch ein jeglicher Verlust des Produkts, welcher mit der Chlorierungsbehandlung für die konventionelle unvermeidbare Trennung in Verbindung steht, vermieden wird.

[0012] Die vorliegenden Erfinder haben Verfahren zur Trennung von HFC-245fa untersucht, um die oben genannten konventionellen Probleme zu lösen, und fanden heraus, dass ein durch die folgenden Schemata (1) und (2) dargestelltes Gleichgewicht zwischen HFC-245fa, 1234ze und 1233zd in der Gasphasenreaktion existiert.

Erstes Verfahren:



Zweites Verfahren:



[0013] Bei der Synthese des Zielprodukts HFC-245fa gibt das durch die genannten zwei Schemata dargestellte Gleichgewicht an, dass ebenso 1233zd, welches schwer abzutrennen ist, unvermeidlich vorliegt, wenn Chlorwasserstoff (HCl in dem Schema) vorliegt.

[0014] Um dieses Problem zu lösen wurde gemäß dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren das optimierte Verfahren der vorliegenden Erfindung durch Einsatz des oben genannten zweiten Verfahrens als ein Reaktionsverfahren ohne Chlorwasserstoff sowie ohne Verbindungen, welche Chlorwasserstoff unter den Reaktionsbedingungen bilden, in dem letzten Fluorierungsverfahren zur Herstellung von HFC-245fa vervollständigt. Insbesondere wird in dem letzten zweiten Verfahren nach der Reinigung, so dass kein Chlorwasserstoff in dem Reaktionsmaterial mehr vorhanden ist, 1234ze als eine Zusammensetzung ohne Chlorwasserstoff und jeglichen Molekülen, welche in dem Molekül kein Chloratom enthalten, zugeführt, was zu einem Verfahren führt, welches kein 1233zd bildet. Zusätzlich werden HFC-245fa und 1234ze leicht getrennt, weil der Siedepunkt von 1234ze -16°C beträgt.

[0015] Gemäß dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren wurde 1234ze als das Material für das letzte Reaktionsverfahren angewendet, während bei Verwendung des alternativen Materials 1,1,3,3-Tetrafluorpropan ein Herstellungsverfahren für HFC-245fa, welches kein 1233zd als Nebenprodukt bildet, in ähnlicher Weise entworfen werden kann.

[0016] Ein jedes Reaktionsverfahren wird im folgenden speziell erklärt.

[0017] Zuerst kann 1233zd, das zu dem ersten Verfahren zugeführte Ausgangsmaterial, durch Gasphasenfluorierung von 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan (240fa) erhalten werden. 1233zd kann entweder als alleiniges Produkt oder als eine azeotrope Zusammensetzung mit Fluorwasserstoff erhalten werden.

[0018] Diese Reaktion kann unter Verwendung entweder eines Festbetts oder eines Fließbetts durchgeführt werden.

[0019] Darüber hinaus sind die Fluorierungskatalysatoren nicht begrenzt; ein jeder von ihnen kann verwendet werden, solange er zur Fluorierung von 240fa zu 1233zd in der Lage ist. Beispielsweise umfassen sie: Fluorchromoxid, erhältlich durch thermische Fluorierung des Hydrats von Chrom(III)hydroxid oder Chrom(III)trifluorid mit Fluorwasserstoff; Aluminiumfluorid oder fluoriertes Aluminiumoxid, hergestellt durch Fluorierung von

Aluminiumoxid mit Fluorwasserstoff; einen getragenen Katalysator, in dem fluoriertes Aluminiumoxid oder Aktivkohle mindestens ein Element, ausgewählt aus Cr, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn und Pb, trägt.

[0020] Darüber hinaus können für die Reaktionsbedingungen, einschließlich der Reaktionstemperatur, des Reaktionsdrucks und des Molverhältnisses des Ausgangsmaterials zu Chlorwasserstoff, optimierte Werte für einen jeden Katalysator unter Berücksichtigung der Katalysatorlebensdauer, der Produktionseffizienz und der Selektivität von 1233zd angewendet werden.

[0021] Ebenso kann in den Fluorierungsverfahren für 240fa durch Gasphasenverfahren irgendein beliebiges Verfahren eingesetzt werden. Wie nachstehend in einer Ausführungsform gezeigt ist, wird dieses Fluorierungsverfahren beispielsweise durch das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren unter Verwendung von 240fa als das Material durchgeführt. Obwohl es ebenso 1,3-Dichlor-3,3-difluorpropen als ein Produkt sowie 1233zd bildet, kann in diesem Fall die erstere Verbindung nach der Abtrennung in 1233zd durch Recyclieren bzw. Zurückführen zu dem Reaktor, gefolgt durch Refluorierung, umgewandelt werden, was zu keinem Verlust führt.

[0022] Anschließend stellt das obige erste Verfahren ein Reaktionsverfahren zur Herstellung von 1234ze durch Fluorierung von 1233zd als Ausgangsmaterial dar, das danach in das oben genannte zweite Verfahren überführt wird. 1233zd, welches das Ausgangsmaterial für dieses Reaktionsverfahren darstellt, kann entweder durch Gasphasenfluorierung von 240fa, wie oben beschrieben, oder durch irgendein anderes Verfahren hergestellt werden. 1234zd kann entweder als ein einzelnes Produkt oder als eine azeotrope Zusammensetzung mit Fluorwasserstoff erhalten werden. Die austretenden Zusammensetzungen dieses Fluorierungsreaktionsverfahrens enthalten HFC-245fa sowie 1233zd des Ausgangsmaterials und das Zielprodukt 1234ze. Diese werden gemäß den oben genannten Gleichgewichtsschemata (1) und (2) unvermeidbar gebildet. HFC-245fa ist das endgültige Zielobjekt in dem vorliegenden Verfahren; jedoch geht eine Reinigung nach Entnahme von HFC-245fa aus dem Reaktionsverfahren einher mit den oben erwähnten Schwierigkeiten, da ein Trennen von HFC-245fa und 1233zd, wie oben beschrieben wurde, schwierig ist. In dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren, bei dem diese Trennung weggelassen wird, kann die HFC-245fa und unumgesetztes 1233zd enthaltende Mischung zu dem Einlass des ersten Verfahrens geführt werden, um recycelt zu werden. 1234ze wird nämlich von den Rohprodukten, welche in dem ersten Verfahren erhalten werden, abgetrennt, und 1233zd sowie HFC-245fa werden voneinander unabgetrennt zu dem ersten Verfahren überführt, um recycelt zu werden. Folglich ist ein Trennen von in dem ersten Verfahren gebildetem HFC-245fa und 1233zd nicht erforderlich. Recyceltes HFC-245fa wird in 1234ze gemäß dem Gleichgewichtsschema (2) umgewandelt, was zu keinem Verlust in dem Verfahren führt.

[0023] Darüber hinaus kann das Destillationsverfahren, welches die aus den ersten Verfahren austretenden Zusammensetzungen reinigt, nur 1234ze als eine Komponente mit einem niedrigeren Siedepunkt unter allen gebildeten organischen Materialien aufnehmen, und die anderen organischen Materialien, 1233zd und HFC-245fa können als Komponenten mit höheren Siedepunkten ohne Trennung in den Einlass des ersten Verfahrens überführt werden, um recycelt zu werden. Der Vorteil des vorliegenden Verfahrens liegt darin, dass es die Trennung unter Verwendung einer kleineren Destillationssäule im Vergleich zu der zur Trennung von 1233zd und HFC-245fa verwendeten ermöglicht. Diese Reaktion kann unter Verwendung entweder eines Festbetts oder eines Fließbetts durchgeführt werden.

[0024] Darüber hinaus sind die Fluorierungskatalysatoren nicht begrenzt; ein jeder von ihnen kann verwendet werden, solange er die Fähigkeit zur Fluorierung von 1233zd zu 1234ze aufweist. Beispielsweise umfassen sie: Fluorchromoxid, erhalten durch thermische Fluorierung des Hydrats von Chrom(III)hydroxid oder Chrom(III)trifluorid mit Fluorwasserstoff; Aluminiumfluorid oder fluoriertes Aluminiumoxid, hergestellt durch Fluorierung von Aluminiumoxid mit Fluorwasserstoff; einen getragenen Katalysator, in dem fluoriertes Aluminiumoxid oder Aktivkohle mindestens ein Element, ausgewählt aus Cr, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn und Pb, trägt.

[0025] Darüber hinaus können optimierte Werte für die Reaktionsbedingungen bei Verwendung eines jeden Katalysators, einschließlich der Reaktionstemperatur, des Reaktionsdrucks und des Molverhältnisses des Materials zu Fluorwasserstoff, unter Berücksichtigung der Lebensdauer des Katalysators, der Produktionseffizienz und der Selektivität von 1234ze angewendet werden.

[0026] In den Fluorierungsverfahren von 1233zd durch Gasphasenmethoden können beliebige Verfahren eingesetzt werden. Wie nachstehend in einer Ausführungsform gezeigt wird, wird dieses Verfahren beispielsweise durchgeführt durch die in Beispiel 2 unter Verwendung von 1233zd als Material beschriebene Reaktion. In diesem Fall kann eine Mischung von 1233zd und HFC-245fa ohne weitere Behandlung in den Reaktor zum Recyclen nach der Abtrennung des Zielprodukts 1234ze durch Destillation geführt werden, obwohl drei Verbin-

dungen 1234ze, 1233zd und HFC-245fa als Produkt erhalten werden. In diesem Verfahren ist es kritisch, 1234ze als eine Komponente, die kein Chlorwasserstoff enthält, herzustellen, während in Beispiel 2 Chlorwasserstoff durch Waschen mit Wasser entfernt wird. Folglich ist die Abwesenheit jeglichen Chlorwasserstoffs in dem 1234ze, welches in das zweite Verfahren eingeleitet wird, eine klare Voraussetzung, um kein 1233zd zu bilden, welches schwierig von HFC-245fa abzutrennen ist. Dieses ist eine der Eigenschaften des vorliegenden Verfahrens.

[0027] Für das Verfahren zur Entfernung von Chlorwasserstoff in dem 1234ze kann ein beliebiges Verfahren zur Entfernung von Chlorwasserstoff in organischen Materialien angewendet werden. Typische Verfahren umfassen die Destillation, das Waschen, die Membrantrennung und die Extraktionsdestillation, und diese können zur Entfernung von Chlorwasserstoff kombiniert werden.

[0028] Darüber hinaus umfasst das obengenannte zweite Verfahren ein Reaktionsverfahren, in dem das fertige Ziel-HFC-245fa durch Fluorierung von 1234ze als Ausgangsmaterial synthetisiert wird. Es ist kein Problem, dass 1234ze als Material als eine azeotrope Zusammensetzung mit Fluorwasserstoff zugeführt wird.

[0029] Die aus diesem Reaktor für die Fluorierung austretenden organischen Zusammensetzungen enthalten 1234ze und das letztendliche Zielprodukt HFC-245fa. Diese Verbindungen können durch Destillation leicht getrennt werden, und unumgesetztes 1234ze wird vorzugsweise in den Einlass des zweiten Verfahrens zum Recyclen zugeführt. Diese Reaktion kann unter Verwendung von entweder einem Festbett oder einem Fließbett durchgeführt werden.

[0030] Darüber hinaus sind die Fluorierungskatalysatoren nicht begrenzt; ein jeder von ihnen kann eingesetzt werden, solange er die Fähigkeit zur Fluorierung von 1234ze zu HFC-245fa aufweist. Beispielsweise umfassen sie: Fluorchromoxid, erhältlich durch Fluorierung eines thermisch behandelten Hydrats von Chrom(III)hydroxid oder Chrom(III)trifluorid mit Fluorwasserstoff; Aluminiumfluorid oder fluoriertes Aluminiumoxid, hergestellt durch Fluorierung von Aluminiumoxid mit Fluorwasserstoff; einen getragenen Katalysator, in dem fluoriertes Aluminiumoxid oder Aktivkohle mindestens ein Element, ausgewählt aus Cr, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn und Pb, trägt.

[0031] Darüber hinaus können optimierte Werte für die Reaktionsbedingungen bei Verwendung eines jeden Katalysators, einschließlich der Reaktionstemperatur, des Reaktionsdrucks und des Molverhältnisses des Materials zu Fluorwasserstoff, unter Berücksichtigung der Lebensdauer des Katalysators, der Produktionseffizienz und der Selektivität von HFC-245fa, angewendet werden.

[0032] In den Fluorierungsverfahren von 1234ze durch Gasphasenverfahren kann ebenso ein optionales Verfahren eingesetzt werden. Wie nachstehend in der Ausführungsform gezeigt wird, wird das zweite Verfahren durch die in Beispiel 3 beschriebene Reaktion unter Verwendung von beispielsweise 1234ze als Material durchgeführt. In diesem Fall umfassen die Produkte nur 1234ze und HFC-245fa, welche durch Destillation leicht getrennt werden können.

[0033] [Fig. 1](#) zeigt ein Beispiel einer Anlage, welche zur Durchführung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens verwendet werden kann.

[0034] In dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren wird 240fa eines Materials durch eine Additionsreaktion von Kohlenstofftetrachlorid mit Vinylchlorid (siehe Journal of Molecular Catalysis, Vol. 77, 51, 1992 und Journal of the Society of Industrial Chemistry, Vol. 72, Nr. 7, 156, 1969) leicht erhalten. Verfahren zur Synthese von 1233zd unter Verwendung von 240fa als Material sind in dem JP-Patent 09-183740, A1, 1997, dem JP-Patent 09-194404, A1, 1997 und dem US-Patent Nr. 5,710,352 beschrieben. Darüber hinaus ist das bekannte Verfahren unter Verwendung von Tetrachlorpropan als Material in der WO 97-08117 beschrieben.

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT DER ERFINDUNG

[0035] Gemäß dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren ist das letzte zweite Verfahren, welches HFC-245fa bildet, industriell wichtig: 1234ze, welches kein Chloratom in dem Molekül enthält, wird als Material verwendet; die Reinigung wird derartig durchgeführt, dass Chlorwasserstoff nicht in dem Reaktionsmaterial enthalten ist, gefolgt von dem Zuführen; und das Verfahren wird derartig kontrolliert bzw. reguliert, dass 1233zd gebildet wird. Daher kann die Trennung von HFC-245fa und 1233zd, welche schwer voneinander zu trennen sind, vermieden werden, was zu keinem Verlust der Materialien im Bezug bzw. im Vergleich zu der Chlorierungsbehandlung für die konventionelle unvermeidbare Trennung führt. Darüber hinaus wird HFC-245fa von 1234ze leicht abgetrennt. Hierin ist das als Ausgangsmaterial in dem ersten Verfahren verwendete 1233zd als

ein Intermediat für Medizin- und Landwirtschaftschemikalien nützlich, wenn eine Trifluorpropyl-Gruppe eingeführt wird.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0036] Die Figur zeigt ein schematisches Flussdiagramm für ein Beispiel der Anlage, in welcher das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren durchgeführt werden kann.

BEISPIEL

[0037] Die Beispiele der vorliegenden Erfindung sind nachstehend angegeben.

Beispiel 1

Herstellung von 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen:

[0038] Ein Katalysator für die Fluorierung wurde durch thermische Behandlung von Chromhydroxid, ausgefällt aus Chromnitrat-Lösung unter Verwendung von wässrigem Ammoniak, erhalten. Der Katalysator wurde durch unabhängiges Durchleiten von Fluorwasserstoff vor der Umsetzung fluoriert.

[0039] Es wurden 20 g des oben hergestellten Katalysators in ein Reaktionsrohr vom Hastelloy-C-Typ, 20 mm Innendurchmesser und 700 mm in der Länge, gegeben, und die Temperatur wurde auf 350°C in einem Stickstoffstrom erhöht. Anschließend wurde der Stickstoff gestoppt, und 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan (240fa) und Fluorwasserstoff wurden jeweils mit 40 cm³/Min. und 200 cm³/Min. zugeführt.

[0040] Nach dem Waschen des hergestellten Gases mit Wasser, gefolgt von Trocknen, wurde die Gaszusammensetzung durch Gaschromatographie analysiert, wobei ein gemischtes Gas mit dem folgenden Zusammensetzungsverhältnis erhalten wurde:

1,3,3,3-Tetrafluorpropen (1234ze)	0,3%
1,3-Dichlor-3,3-difluorpropan	1,6%
1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen (1233zd)	98,1%

[0041] 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen wurde durch deren Reinigung erhalten.

[0042] 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen, welches wie oben beschrieben erhalten wurde, wurde bei 20 cm³/Min. zusammen mit Fluorwasserstoff bei 200 cm³/Min. in ein ähnliches Reaktionsrohr, wie es oben beschrieben wurde, geleitet. Die Temperatur wurde auf 370°C gebracht. Nach dem Waschen des hergestellten Gases mit Wasser, gefolgt von Trocknen, wurde die Zusammensetzung des Gases durch Gaschromatographie analysiert, wobei ein gemischtes Gas mit dem folgenden Zusammensetzungsverhältnis erhalten wurde:

1, 3, 3, 3-Tetrafluorpropen	45,6%
1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa)	2,7%
1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen	51,6%

[0043] Das gebildete Gas wurde unter Erhalt von 1,3,3,3-Tetrafluorpropen rektifiziert.

[0044] 1,3,3,3-Tetrafluorpropen, welches wie oben beschrieben erhalten wurde, wurde mit 20 cm³/Min. zusammen mit Fluorwasserstoff bei 200 cm³/Min. in ein ähnliches Reaktionsrohr, wie es oben beschrieben wurde, geleitet. Die Temperatur wurde auf 250°C gebracht.

[0045] Nach dem Waschen des gebildeten Gases mit Wasser, gefolgt von Trocknen, wurde die Zusammensetzung des Gases durch Gaschromatographie analysiert, wobei ein gemischtes Gas mit dem folgenden Zusammensetzungsverhältnis erhalten wurde:

1,3,3,3-Tetrafluorpropen	33,7%
1,1,1,3,3-Pentafluorpropan	66,3%

[0046] Somit wurde 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan gebildet, welches kein 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen enthielt, das schwer abzutrennen ist.

Beispiel 2

[0047] Das in einem ähnlichen Verfahren wie in Beispiel 1 erhaltene 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen wurde mit 20 cm³/Min. zusammen mit Fluorwasserstoff mit 300 cm³/Min. in ein ähnliches Reaktionsrohr, wie es in Beispiel 1 beschrieben wurde, geleitet. Die Temperatur wurde auf 350°C gebracht.

[0048] Nach dem Waschen des gebildeten Gases mit Wasser, gefolgt von Trocknen, wurde die Zusammensetzung des Gases durch Gaschromatographie analysiert, wobei ein gemischtes Gas mit dem folgenden Zusammensetzungsverhältnis erhalten wurde:

1,3,3,3-Tetrafluorpropen	47,1%
1,1,1,3,3-Pentafluorpropan	7,0%
1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen	45,9%

[0049] Dieses gebildete Gas wurde unter Erhalt von 1,3,3,3-Tetrafluorpropen rektifiziert.

[0050] Das wie oben beschrieben erhaltene 1,3,3,3-Tetrafluorpropen wurde mit 20 cm³/Min. zusammen mit Fluorwasserstoff mit 200 cm³/Min. in ein ähnliches Reaktionsrohr, wie es bereits oben beschrieben wurde, geleitet. Die Temperatur wurde auf 230°C gebracht.

[0051] Nach dem Waschen des gebildeten Gases mit Wasser, gefolgt von Trocknen, wurde die Zusammensetzung des Gases durch Gaschromatographie analysiert, wobei ein gemischtes Gas mit dem folgenden Zusammensetzungsverhältnis erhalten wurde:

1,3,3,3-Tetrafluorpropen	19,7%
1,1,1, 3, 3-Pentafluorpropan	80,3%

[0052] Somit wurde 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan gebildet, welches kein 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen enthielt, das schwer abzutrennen ist, auch wenn die Reaktionstemperatur geändert wurde.

Beispiel 3

[0053] Durch ein ähnliches Verfahren wie in Beispiel 1 erhaltenes 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen wurde mit 10 cm³/Min. zusammen mit Fluorwasserstoff mit 150 cm³/Min. in ein ähnliches Reaktionsrohr, wie es in Beispiel 1 beschrieben wurde, geleitet, in das fluoriertes Aluminiumoxid geladen wurde. Die Temperatur wurde auf 350°C gebracht.

[0054] Nach dem Waschen des gebildeten Gases mit Wasser, gefolgt von Trocknen, wurde die Zusammensetzung des Gases durch Gaschromatographie analysiert, wobei ein gemischtes Gas mit dem folgenden Zusammensetzungsverhältnis erhalten wurde:

1,3,3,3-Tetrafluorpropen	47,3%
1,1,1,3,3-Pentafluorpropan	6,0%
1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen	46,7%

[0055] Das gebildete Gas wurde unter Erhalt von 1,3,3,3-Tetrafluorpropen rektifiziert.

[0056] 1,3,3,3-Tetrafluorpropen, welches wie oben beschrieben erhalten wurde, wurde mit 10 cm³/Min. zusammen mit Fluorwasserstoff mit 100 cm³/Min. in ein ähnliches Reaktionsrohr, wie es oben beschrieben wurde, geleitet. Die Temperatur wurde auf 230°C gebracht.

[0057] Nach dem Waschen des gebildeten Gases mit Wasser, gefolgt von Trocknen, wurde die Zusammensetzung des Gases durch Gaschromatographie analysiert, wobei ein gemischtes Gas mit dem folgenden Zusammensetzungsverhältnis erhalten wurde:

1,3,3,3-Tetrafluorpropen	18,8%
1,1,1,3,3-Pentafluorpropan	81,2%

[0058] Somit wurde 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, welches kein 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen enthielt, das schwer abzutrennen ist, gebildet, auch wenn fluoriertes Aluminiumoxid als Katalysator verwendet wurde.

Beispiel 4

[0059] Die Temperatur des ersten Reaktors wurde auf 370°C, wie in Beispiel 1 gezeigt, gebracht, und eine Edelstahldestillationssäule für die Dehydrochlorierung und eine Edelstahlrektifikationsanlage wurden an dem Auslass derartig installiert, dass sie die Rektifikation des gebildeten Gases erlaubten.

[0060] 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen wurde mit 20 cm³/Min. und Fluorwasserstoff mit 200 cm³/Min. in den ersten Reaktor eingeleitet. Die Produkte wurden in die Destillationssäule geführt und anschließend dehydrochloriert, und 1,3,3,3-Tetrafluorpropen und HF wurden von der obersten Stufe des Rektifikators entnommen. Von dem Boden des Rektifikators wurden unumgesetztes 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen, Fluorwasserstoff und 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan als hochsiedende Substanzen zu dem ersten Reaktor zum Recyceln zurückgeführt. Nach Stabilisierung der Destillationssäule wurde die Menge des eingeführten Fluorwasserstoffs zur Stabilisierung des Reaktionssystems reduziert.

[0061] Ein Teil des aus dem ersten Reaktor zu dieser Zeit austretenden Gases wurde entnommen, gefolgt von Waschen mit Wasser, und anschließend durch Gaschromatographie analysiert. Es zeigte sich, dass ein gemischtes Gas mit der folgenden Zusammensetzung erhalten wurde:

1,3,3,3-Tetrafluorpropen	48,3%
1,1,1,3,3-Pentafluorpropan	2,8%
1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen	48,9%

[0062] Nach der Entnahme des Gases von der obersten Stufe des Rektifikators, gefolgt von Waschen mit Wasser, wurde die Probe durch Gaschromatographie analysiert, was eine Reinheit von 1,3,3,3-Tetrafluorpropen von nicht weniger als 99,6% zeigte; zusätzlich enthielt das Gas kein 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen als Ausgangsmaterial.

[0063] Folglich wurde gezeigt, dass 1,3,3,3-Tetrafluorpropen mit guter Reinheit aus 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen erhalten wurde.

Beispiel 5

[0064] Die Temperatur des zweiten Reaktors wurde auf 230°C, wie in Beispiel 1 gezeigt, gebracht, und eine Edelstahlrektifikationsanlage wurde an dem Auslass derartig angebracht, dass eine Rektifikation des gebildeten Gases ermöglicht wurde.

[0065] 1,3,3,3-Tetrafluorpropen wurde mit 20 cm³/Min. und Fluorwasserstoff mit 200 cm³/Min. in den zweiten Reaktor eingeleitet. Die Produkte wurden in den Rektifikator geführt, 1,3,3,3-Tetrafluorpropen wurde als organisches Material von der obersten Stufe des Rektifikators entnommen und in den zweiten Reaktor zum Recyceln transferiert. Aus der Mitte des Rektifikators wurde 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, welches ein organisches Material darstellt, entnommen. Von dem Boden des Rektifikators wurde ein Überschuss an Fluorwasserstoff entnommen. Beide wurden zu dem zweiten Reaktor zum Recyceln transferiert. Nach Stabilisierung der Destillationssäule wurde die Menge an zugeführtem Fluorwasserstoff zur Stabilisierung des Reaktionssystems vermindert.

[0066] Ein Teil des aus dem zweiten Reaktor zu dieser Zeit austretenden Gases wurde entnommen, gefolgt von Waschen mit Wasser, und anschließend durch Gaschromatographie analysiert. Es zeigte sich, dass ein gemischtes Gas mit der folgenden Zusammensetzung erhalten wurde:

1,3,3,3-Tetrafluorpropen	17,2%
1,1,1,3,3-Pentafluorpropan	82,8%

[0067] Nach der Entnahme des Gases von der mittleren Stufe des Rektifikators, gefolgt von Waschen mit Wasser, wurde die Probe durch Gaschromatographie analysiert, was eine Reinheit von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan von nicht weniger als 99,8% zeigte; zusätzlich enthielt das Gas kein 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen, welches schwer abzutrennen ist.

[0068] Folglich zeigte sich, dass es möglich ist, 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan mit guter Reinheit aus 1,3,3,3-Tetrafluorpropen zu erhalten.

Vergleichsbeispiel 1

[0069] Die verwendete Ausstattung war ähnlich der des Beispiels 4, außer dass eine SUS-Destillationssäule für die Dehydrochlorierung nicht verwendet wurde. Die SUS-Rektifikationsanlage wurde derartig installiert, dass eine Rektifikation des gebildeten Gases ermöglicht wurde.

[0070] 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen wurde mit 20 cm³/Min. und Fluorwasserstoff mit 200 cm³/Min. in den ersten Reaktor eingeleitet. Die Produkte wurden in den Rektifikator geführt, und 1,3,3,3-Tetrafluorpropen und gebildeter Chlorwasserstoff wurden von der obersten Stufe des Rektifikators abgezogen. 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan aus der Mitte des Rektifikators und ein Überschuss an Fluorwasserstoff von dem Boden wurden zu dem Reaktor zum Recyceln transferiert. Nach Stabilisierung der Destillationssäule wurde die Menge an zugeführtem Fluorwasserstoff zur Stabilisierung des Reaktionssystems vermindert.

[0071] Eine Mischung dieses 1,3,3,3-Tetrafluorpropens und Chlorwasserstoffsäure sowie Fluorwasserstoff wurden mit 200 cm³/Min. zusammen in den zweiten Reaktor zur Reaktion geführt. Das aus dem zweiten Reaktor zu dieser Zeit austretende Gas wurde mit Wasser gewaschen und anschließend durch Gaschromatographie analysiert. Es zeigte sich, dass ein gemischtes Gas mit der folgenden Zusammensetzung erhalten wurde:

1,3,3,3-Tetrafluorpropen	15,9%
1,1,1,3,3-Pentafluorpropan	77,2%
1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen	6,9%

[0072] Folglich ist klar, dass 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen, welches schwer abzutrennen ist, beim Durchführen des letzten Verfahrens ohne Dehydrochlorierung gebildet wird.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan umfassend:
 - ein erstes Reaktionsverfahren, welches hauptsächlich 1,3,3,3-Tetrafluorpropen durch Umsetzung von 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen mit Fluorwasserstoff in der Gasphase ergibt;
 - ein erstes Trennungungsverfahren, worin Chlorwasserstoff von der in dem obengenannten ersten Reaktionsverfahren erhaltenen Reaktionsmischung abgetrennt wird;
 - ein zweites Trennungungsverfahren, worin 1,3,3,3-Tetrafluorpropen und 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen in der Reaktionsmischung, welche kein Chlorwasserstoff mehr enthält, voneinander abgetrennt werden;
 - und
 - ein anschließendes zweites Reaktionsverfahren, welches 1,1,1, 3,3-Pentafluorpropan durch Umsetzen des abgetrennten 1,3,3,3-Tetrafluorpropens mit Fluorwasserstoff in der Gasphase ergibt.
- Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 1, worin 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen und 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan ungetrennt voneinander in das erste Verfahren überführt werden, um recycelt zu werden.
- Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin unumgesetztes 1,3,3,3-Tetrafluorpropen zusammen mit unumgesetztem Fluorwasserstoff in dem zweiten Reaktionsverfahren abgetrennt werden, gefolgt von einem Überführen in das zweite Reaktionsverfahren, um recycelt zu werden.
- Verfahren zur Herstellung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin 1,3,3,3-Tetrafluorpropen, welches gemäß dem ersten Reaktionsverfahren erhalten wird, als eine azeotrope Zusammensetzung mit Fluorwasserstoff hergestellt wird und zu dem Material in dem zweiten Reaktionsverfahren überführt wird.
- Verfahren zur Herstellung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen, welches durch Umsetzen von 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan mit Fluorwasserstoff in der Gasphase erhalten wird, zu dem Material in dem ersten Reaktionsverfahren überführt wird.
- Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 5, worin 1-Chlor-3,3,3-trifluorpropen, welches als eine azeotrope Zusammensetzung mit Fluorwasserstoff hergestellt wird, zu dem Material in dem ersten Reaktionsverfahren überführt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

