

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-507121

(P2017-507121A)

(43) 公表日 平成29年3月16日 (2017.3.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 17/20 (2006.01)	C O 7 C 17/20	4 H 0 0 6
C07C 17/358 (2006.01)	C O 7 C 17/358	4 H 0 3 9
C07C 17/25 (2006.01)	C O 7 C 17/25	
C07C 21/18 (2006.01)	C O 7 C 21/18	
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-549084 (P2016-549084)
 (86) (22) 出願日 平成27年1月28日 (2015.1.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年9月8日 (2016.9.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/013202
 (87) 国際公開番号 W02015/116629
 (87) 国際公開日 平成27年8月6日 (2015.8.6)
 (31) 優先権主張番号 14/167, 150
 (32) 優先日 平成26年1月29日 (2014.1.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500307340
 アークマ・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国19406ペンシルベニア
 州キング・オブ・プロシア、ファースト・
 アベニュー900
 900 First Avenue, Ki
 ng of Prussia, Penns
 ylvania 19406 U. S. A
 .
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 マハー・ワイ・エルシェイク
 アメリカ合衆国19087ペンシルベニア
 州ウェイン、エヌ・ウェイン・アベニュー
 784

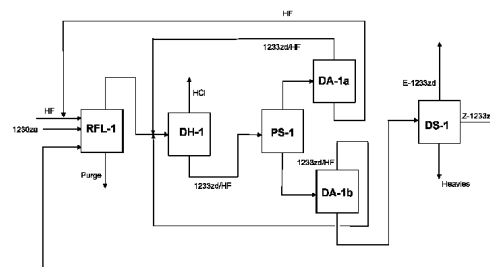
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロクロロフルオロオレフィンを製造するための方法

(57) 【要約】

本発明の開示は、1230zaおよび240faをフッ素化して、1233zdのcis/trans混合物とし、trans-異性体を分離し、次いでそのフッ素化ステップの中で、cis1233zdをtrans-1233zdへと異性体させることによる、trans-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン (trans-1233zd) を製造するためのプロセスを提供する。そのフッ素化ステップは、気相または液相で実施される。その異性化は、担持型または非担持型の高表面積不均一系Cr触媒を用い、気相で実施される。

Figure 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 1, 3, 3 - テトラクロロプロペン (1 2 3 0 z a) および / または 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン (2 4 0 f a) から t r a n s - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (E - 1 2 3 3 z d) を製造するためのプロセスであって:

1, 1, 3, 3 - テトラクロロプロペン (1 2 3 0 z a) および / または 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン (2 4 0 f a) をフッ素化して、c i s 1 2 3 3 z d (Z - 1 2 3 3 z d) および t r a n s - 1 2 3 3 z d (E - 1 2 3 3 z d) を含む混合物とするステップ; それに続く、

前記 t r a n s - 1 2 3 3 z d (E - 1 2 3 3 z d) から前記 c i s - 1 2 3 3 z d (Z - 1 2 3 3 z d) を分離するステップ; それに続く、 10

前記 c i s - 1 2 3 3 z d (Z - 1 2 3 3 z d) を前記フッ素化ステップにリサイクルして、そこで前記 c i s - 1 2 3 3 z d (Z - 1 2 3 3 z d) を異性化させて、t r a n s - 1 2 3 3 z d (E - 1 2 3 3 z d) を形成させるステップ、を含む、プロセス。

【請求項 2】

前記異性化プロセスが、気相中または液相中で実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記異性化が、可溶性ルイス酸触媒およびブレンステッド酸触媒からなる群から選択される均一系触媒を用いて、液相中で実施される、請求項 2 に記載の方法。 20

【請求項 4】

前記可溶性ルイス酸触媒が、S b^V; T i^{IV}; S n^{IV}; M o^V; N b^V; T a^V; 酸化物担持触媒; フッ素化アルミナ; フッ素化クロミア; フッ素化済み活性炭; グラファイトカーボン; S i C; S b⁵から選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記酸化物担持触媒が、A l₂O₃およびT i O₂からなる群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ブレンステッド酸触媒が、トリフリック酸、メタンスルホン酸、硫酸、およびスルホン酸からなる群から選択される、請求項 3 に記載の方法。 30

【請求項 7】

前記異性化が、担持型または非担持型の高表面積不均一系C r触媒を用い、気相で実施される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 8】

前記触媒が、C o、N i、Z n、およびM nからなる群から選択される助触媒をさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒドロクロロフルオロオレフィンを製造するための方法に関する。 40

【背景技術】

【0002】

オゾン層の保護のためのモントリオール議定書 (M o n t r e a l P r o t o c o l) は、クロロフルオロカーボン (C F C) 使用の段階的廃止を義務づけている。オゾン層に対してより「優しい」物質、たとえばヒドロフルオロカーボン (H F C) たとえば、1 3 4 a が、クロロフルオロカーボンの代替物となった。クロロフルオロカーボンの化合物は、温室効果ガスであって、地球温暖化の原因となることが証明されており、気候変動に関する京都議定書 (K y o t o P r o t o c o l o n C l i m a t e C h a n g e) によって規制を受ける可能性があることとなった。環境的に受容可能な、すなわちオゾン破壊係数 (O D P) が無視可能なほど低く、かつ地球温暖化係数 (G W P) が受容 50

可能な程度に低い代替え物質が必要とされている。本発明は、低ODPかつ低GWPの熱硬化性および熱可塑性プラスチックフォームのための発泡剤、溶媒、たとえばヒートポンプにおける伝熱流体、および冷媒たとえばチラーのための低圧力冷媒として有用なヒドロクロロフルオロオレフィンである、trans-1233zd (E-1233zd、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン (trifluoropropene)) を製造するための方法について記述する。

【0003】

米国特許出願公開第2008/0051610号明細書および米国特許出願公開第2008/0103342号明細書には、cis-1234zeをtrans-1234zeに触媒的異性化するステップを含む方法が開示されている。米国特許第7,420,094号明細書には、Cr系触媒を用いた、1234zeから1234yfへの異性化が開示されている。米国特許出願公開第2008/0051611号明細書には、蒸留を用いた、cis-1234zeおよびtrans-1234zeを含む混合物からtrans-1234zeの回収が開示されている。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、ヒドロクロロフルオロオレフィンである、trans-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン (E-1233zd) を製造するための方法に関する。その方法には、cis-1233zd (Z-1233zd) からtrans-1233zd (E-1233zd) への異性化ステップが含まれる。

20

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1】本発明に従った、液相方法の模式図である。

【図2】本発明に従った、気相方法の模式図である。

【図3】本発明に従った、1233zdのリサイクルを含む液相プロセスの模式図である。

【図4】本発明に従った、1233zdのリサイクルを含む気相プロセスの模式図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0006】

本発明は、ヒドロクロロフルオロオレフィンである、trans-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン (E-1233zd) を製造するための方法を提供する。その方法の第一ステップには、1,1,3,3-テトラクロロプロペン (tetrachloropropene) (1230za、 $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}_2$) および/または1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン (pentaachloropropane) (240fa) をフッ素化して、cis-1233zd (Z-1233zd) とtrans-1233zd (E-1233zd) との混合物とすることが含まれる。その方法の第二ステップには、その第一ステップにおいて形成された混合物を分離して、その混合物からcis-1233zd (Z-1233zd) を単離することが含まれる。その方法の第三ステップには、cis-1233zd (Z-1233zd) を異性化させて、trans-1233zd (E-1233zd) とすることが含まれる。

40

【0007】

第一ステップにおいて使用される1230zaは、 CCl_4 と塩化ビニルモノマー (VCM、 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$) とを反応させて、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン (240fa) を形成させることによって得ることが可能であり、それを脱塩化水素反応させて1230zaを製造することが可能である。

【0008】

本発明は、1,1,3,3-テトラクロロプロペン (tetrachloropropene) (1230za、 $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}_2$) および/または1,1,1,

50

3, 3 - テトラクロロプロパン (240fa) から trans - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (E - 1233zd) を製造するための方法を目的としており、それには以下のステップが含まれる:

a) 1230za の気相もしくは液相フッ素化において、1, 1, 3, 3 - テトラクロロプロペン (tetrachloropropene) (1230za、 $\text{CCl}_2 = \text{CH} - \text{CHCl}_2$) および / または 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン (pentachloropropane) (240fa) をフッ素化させて、cis (Z) - および trans (E) - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (1233zd、 $\text{CF}_3 - \text{CH} = \text{CHCl}$) の混合物を得るステップと、それに続く、

b) cis (Z) - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (1233zd、 $\text{CF}_3 - \text{CH} = \text{CHCl}$) と、trans (E) - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (1233zd、 $\text{CF}_3 - \text{CH} = \text{CHCl}$) とを分離するステップと、それに続く、

c) 第二ステップからの cis - 1233zd (Z - 1233zd) を異性化させて、trans - 1233zd (E - 1233zd) を形成させるステップ。

【0009】

その方法の第一ステップ、すなわち 1230za および / または 240fa を気相フッ素化させて 1233zd とするか、または 1230za を液相フッ素化させて 1233zd とするステップは、当業者公知の各種のプロセスとすることができる。たとえば、1230za の無触媒液相フッ素化は、米国特許第 5, 877, 359 号明細書に開示されており; 1230za の触媒気相フッ素化は米国特許第 5, 811, 603 号明細書に開示されており; 米国特許第 6, 166, 274 号明細書には、触媒たとえばトリフルオロ酢酸またはトリフリック酸の存在下における、1230za の 1233zd へのフッ素化が開示されている。フッ素化触媒たとえば、 TiCl_4 、 TiF_4 、 SnCl_4 、 SnF_4 、 SbF_5 、 SbCl_5 、 SbF_xCl_y ($x + y = 5$)、またはイオン性液体などが、米国特許第 6, 881, 698 号明細書に記載されている。Sb タイプの触媒を使用する場合には、低レベルの Cl_2 をフィードして、Sb 化学種を活性な形態に維持するのが好ましい。

【0010】

その方法の第二ステップには、第一ステップにおいて形成された cis - 1233zd と trans - 1233zd とを、適切な分離手段たとえば、蒸留、液相分離、または抽出分離を用いて、分離することが含まれる。第一ステップにおいて形成された cis - 1233zd および trans - 1233zd には、HF および HCl が含まれている可能性がある。最初に、第一蒸留塔において、HCl を除去するのが好ましい。その後で、液相分離と共沸蒸留とを組み合わせ使用して、HF を除去することができる。cis - 1233zd と trans - 1233zd との間に沸点差があるので、典型的には大気圧での通常の蒸留によって、それらを分離することが可能である。

【0011】

その方法の第三ステップには、第二ステップからの cis - 1233zd を異性化して trans - 1233zd とすることが含まれる。その異性化ステップは、気相中または液相中で、それぞれ不均一系触媒または均一系触媒を使用して実施することができる。

【0012】

異性化ステップは、不均一系触媒存在下の気相プロセスによって達成することができる。適切な不均一系触媒は、担持型または非担持型の高表面積 Cr (III) 触媒であって、これには任意選択により、低レベルの、コバルト、ニッケル、亜鉛またはマンガンから選択される 1 種または複数の助触媒が含まれていてもよい。担持触媒の場合には、その触媒担体は、高温高压方法に耐えられる、当業者公知の物質から選択することができる。たとえば、フッ素化アルミナ、HF 処理した活性炭またはカーボングラファイトが適切な触媒担体である。好適な触媒は、使用前に、任意選択により 50 psi を超える圧力で、HF を用いて活性化させた高表面積の非担持酸化クロム触媒である。助触媒を存在させる場

10

20

30

40

50

合、そのレベルは、触媒の 1 ~ 10 重量%、好ましくは 1 ~ 5 重量%の範囲で変化させることができる。助触媒は、当業者公知の方法、たとえば水性溶媒または有機溶媒から吸着させ、次いで溶媒を蒸発させることによって、触媒に添加することができる。

【0013】

適切な不均一系触媒は、以下のものから選択することもできる： Sb^{V} 、 Ti^{IV} 、 Sn^{IV} 、 Mo^{VI} 、 Nb^{V} 、および Ta^{V} から選択されるルイス酸担持触媒。担体そのものは、フッ素化アルミナ；フッ素化クロミア；HF 活性化させたカーボンまたはグラファイトカーボンなどの群から選択する。担持されたハロゲン化アンチモンたとえば SbF_5 は、米国特許第 6,528,691 号明細書に記載があり、好ましい触媒である。その他の固体触媒たとえば、Nafion（登録商標）型ポリマー、酸性モレキュラーシーブ、およびゼオライトを使用することもできる。

10

【0014】

気相プロセスの場合には、その温度を 20 ~ 500 の間、好ましくは 100 ~ 400 の間で変化させることができる。接触時間は、0.5 ~ 100 秒の間で変化させることができる。触媒寿命を長引かせるために、低レベルの酸化剤たとえば、酸素、または酸素含有ガスたとえば空気、または塩素ガスを、0.01 ~ 0.1 容量パーセントの間の量で使用することもできる。

【0015】

異性化ステップは、均一系触媒の存在下での液相プロセスにおいても達成することが可能であるが、そのような触媒は、元素周期律表（IUPAC、1988）の第 3、4、5、13、14、および 15 族金属化合物（従来は、元素周期律表の IIIA、IVa、IVb、Va、Vb、および VIb と呼ばれていた族）の化合物およびそれらの混合物から選択するのが好ましい。それらの金属の化合物には、それらの金属の水酸化物、酸化物および有機もしくは無機の塩、さらにはそれらの混合物を含むものとする。好ましいのは、アルミニウム、チタン、タンタル、モリブデン、ホウ素、スズ、およびアンチモンの誘導体、たとえば、 AlCl_3 、 TiCl_4 、 TaCl_5 、 MoCl_6 、 BF_3 、 SnCl_4 、および SbCl_5 である。本発明による方法においては、それらの金属の好ましい誘導体は塩であって、それらは、好ましくはハロゲン化物、より好ましくは塩化物、フッ化物および塩化フッ化物たとえば、 AlF_3 、 TiF_4 、 TaF_5 、 MoF_6 、 SnF_4 、 SbF_5 、 SbF_xCl_y （ $x+y=5$ ）から選択される。その触媒は、異性化ステップで使用する前に、（HF または、フッ素を交換することが可能な各種の分子による）活性化処理にかけなければならない。アンチモンタイプの触媒の場合には、酸化剤として低レベルの塩素ガスを使用して、そのアンチモン触媒を 5 価の酸化状態に保たせることができる。上述のルイス酸触媒に加えて、アンチモン、チタン、ニオブ、およびタンタルから誘導されるイオン性液体もまた、液相フッ素化プロセスには好適である。そのような触媒の調製法についての記述が、米国特許第 6,881,698 号明細書に開示されている。

20

30

【0016】

液相プロセスのための均一系触媒は、ブレンステッドタイプの酸の群から選択することも可能であるが、そのようなものとしては、硫酸 H_2SO_4 、スルホン型の酸たとえば ClSO_3H もしくは FSO_3H 、またはトリフリック酸 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、またはメタンスルホン酸 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。液相プロセスの場合、その運転温度は約 20 ~ 200 の間、接触時間は約 0.5 ~ 50 時間の間で変化させることができる。

40

【0017】

異性化は、1233zd 主反応器の中で、気相、液相のいずれにおいても、実施することもできる。このことによって、分離された Z-1233zd を主反応器にリサイクルして戻すことが可能となり、別々の異性化反応器、RI-1 および RI-2 が不要でなくなる。図 3 および 4 を参照されたい。このリサイクルによって、Z-1233zd のレベルが平衡限界にまで達し、その後では、Z-1233zd が生成するのと同じ速度で RFL-1 または RFG-2 において異性化されるのであろうと考えられる。

50

【 0 0 1 8 】

本発明の方法には、それぞれのステップの間に、任意選択によりさらなる分離ステップを含めてもよい。それらの分離は、以下のようなことを目的としている：

- 1．必要に応じて、フローから各種の水素酸（ HF 、 HCl ）を全面的または部分的に除去するため、または
- 2．所望の反応生成物を単離して、それを次のステップにフィードするため、または
- 3．反応生成物を精製して、有機不純物または副生物を除去するため、または
- 4．反応生成物を乾燥（ H_2O 除去）させるため。

【 0 0 1 9 】

これらの追加のステップを達成するための手段は、当業者には公知であって、蒸留、抽出蒸留または吸着などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

10

【 0 0 2 0 】

図によって本発明の方法の実例を挙げるが、それらを、本発明による気相プロセスおよび液相プロセスのブロックフローダイアグラムで示す。それらの図の中のプロセスは、特定の目的を達成するために設計されたプロセスモジュールの形で表され、本発明の方法に従って配列されている。これらのモジュールには、以下のものが含まれている。

【 0 0 2 1 】

RFL には、液相フッ素化反応器と、精留塔に接続された非攪拌の、ジャケット付き圧力槽を含む精留系が含まれる。その反応器は、精留塔のリボイラーとしての機能も果たしている。 HF および有機物（ $1230z a$ ）をその反応器に直接フィードする。 HF の有機物に対するモルフィード比率は、反応の化学量論と、精留塔の塔頂物および液相バージと共にその反応器から出る HF の量とによって決まってくる。混合は、反応器の内容物の沸騰作用によって与えられる。ほとんどの場合、その反応器からの流出物は、ガスとして反応器槽から出て、精留塔の塔底に入る。液相から少量のバージをすることで、反応の際に生成する可能性がある各種の非揮発分を除去することができる。精留塔には、上昇するガスと下降する液体との間で良好な物質移動が得られるように設計された、充填物またはトレイのいずれかが含まれている。塔の塔頂のコンデンサーは、冷却水（ cooling water ）、冷水（ chilled water ）またはある種のタイプの冷凍のいずれかによって冷却する。そのコンデンサーは、液体の流出物を塔に直接還流させて戻すパーシャルコンデンサーである。その蒸気流出物は、 HCl 、 HF および有機成分からなっている。

20

30

【 0 0 2 2 】

DH には、 HCl 蒸留系が含まれており、それによって蒸留塔の塔頂から純 HCl が除去される。この塔は、 $100\text{psig} \sim 300\text{psig}$ の間で運転することができる。より典型的には、 120psig を超える圧力で HCl を蒸留して、 HCl 塔の塔頂で通常の（ -40 ）冷凍が使用できるようにする。この塔の塔底物には、 HF および有機物と共に少量の残存 HCl が含まれる。 HF の有機成分に対する比率は典型的には、共沸組成に近い。

【 0 0 2 3 】

PS には、二つの液相を分離するための液相分離器が含まれるが、それらの液相の一つは主としてヒドロクロロフルオロカーボン（ HClFC ）からなり、もう一つは主として HF からなっている。 HF 相の方が通常密度が低いので、その相分離器の塔頂から抜き出され、 HClFC は塔底相として抜き出される。その HClFC 相の中には幾分かの HF が、そして HF 相の中には幾分かの HClFC が存在している。しかしながら、いずれの相の組成も、共沸組成からははるかに離れたものである。その相分離器の運転温度は、 $-40 \sim +20$ の間とすることができる。しかしながら、その温度が低い程、相分離がより良好となる。

40

【 0 0 2 4 】

DA には、共沸蒸留塔が含まれていて、塔頂から、 HF と、1種または複数の HClFC （ヒドロクロロフルオロカーボン）および HFC （ヒドロフルオロカーボン）からなる有

50

機物との共沸組成物を留出させる。それらの有機化合物は、飽和化合物、オレフィン系化合物のいずれであってもよい。その塔底組成物は、完全にHFであるかまたは完全に有機物であるかのいずれかであるが、それは、その塔フィード組成が、共沸混合物のHFリッチ側にあるか、あるいは有機物リッチ側にあるかによって決まる。その塔底物がHFであるならば、このストリームは通常、反応器にリサイクルして戻される。その塔底物ストリーム(b o t t o m s s t e a m)が有機物であるならば、それは、通常の蒸留系統に送られる。

【0025】

DSには、通常加圧下で実施される、直接蒸留(s t r a i g h t d i s t i l l a t i o n)が含まれる。

10

【0026】

RIには、気相異性化反応が含まれるが、これは典型的には、断熱の充填層反応器中で、400を超える温度で実施される。そのモジュールは、フィードペーパライザーと過熱器とからなっている。それには「エコノマイザー」を加えることも可能であり、それによって熱い流出物を熱交換器の片側にフィードし、もう片側に比較的冷たい反応器フィードガスをフィードする。流出ガスをさらに冷却してから、蒸留塔に入れる。異性化反応は、異性体の平衡分布に合わせて、転化率を変化させて実施することができる。流出物の異性体は、相互に極めて近い沸点を有している可能性がある。しかしながら、典型的にはそれらは、理想に近い挙動を示すので、通常の蒸留によって分離することができる。気相に代えて、均一系触媒液相反応としてこの反応を実施することも可能である。この構成においては、その反応器は連続攪拌槽として、その流出物を蒸気として抜き出して、触媒からの分離を起こさせるのがよい。

20

【0027】

RF Gには、気相フッ素化反応器が含まれるが、これは断熱の充填層反応器であって、固体触媒の上に気相をフィードする。冷却は不要であるが、その理由は、その反応器が1パスあたりの転化率が低く、高いHFモルフィード比率を有しているからである。断熱の発熱は、典型的には100未満である。フィードのHFおよび有機物を、通常のペーパライザー中で蒸発させ、反応器温度にまで過熱する。通常のペーパライザーを用いて、1230z aおよび/または240f aを、純粋な成分として蒸発させたとしたときに可能であるよりも低い温度で蒸発させることが可能となり、それによって、熱劣化を最小限に抑えられる。このモジュールにも、「エコノマイザー」を加えることも可能であり、それによって熱い流出物を熱交換器の片側にフィードし、もう片側に比較的冷たい反応器フィードガスをフィードする。流出ガスをさらに冷却してから、蒸留塔に入れる。反応温度は、200～400の間である。その圧力は、通常の冷凍を用いてH C l副生物を蒸留することを可能とするに十分な高さであり、好ましくは100p s i g～200p s i gの間である。

30

【0028】

モジュールを見分けるために使用した小文字により、同一のプロセスの中に複数現れる、同じタイプのモジュールを区別している。

【0029】

図1は、液相フッ素化ステップを使用して1230z aをE-1233z dに転化させるための、本発明における方法のブロックフローダイアグラムである。この図には、上述の方法モジュールが組み込まれている。図1には、1230z aおよびHFを反応モジュールのR F L-1にフィードする方法が開示されている。典型的には、その反応は、触媒を使用せず、圧倒的にHFリッチな媒体の中で起こさせる。H C lおよび1233z d/HFは、R F L-1の精留塔の塔頂から排出される。R F L-1の蒸気流出物は、D H-1に入って、純粋な塔頂生成物としてH C lが除去される。D H-1の塔底物は主として、共沸組成に近い、1233z d(E異性体およびZ異性体の両方)およびHFからなっている。これを、モジュールP S-1にフィードして液相分離を行わせる。上側のHFリッチ相をモジュールD A-1aに送り、そこでHFを塔底ストリームとして分離して、反

40

50

応器へとリサイクルさせる。塔頂の 1 2 3 3 z d と H F との共沸混合物は、D H - 1 にリサイクルして戻し、この塔の中で、残存している H C 1 および軽質有機物をすべてストリッピングしてから、その共沸混合物を相分離へとリサイクルさせる。P S - 1 からの下側ストリームは、モジュール D A - 1 b に入り、H F を除去した有機ストリームを塔底ストリームとして取り出す。D A - 1 b からの塔頂物は、D A - 1 a 共沸混合物を D H - 1 にリサイクルさせたのと同じ理由で、D H - 1 にリサイクルさせる。D A - 1 b の塔底物は、方法モジュール D S - 1 に送り、そこで 1 2 3 3 z d からすべての重質物を分離する。D S - 1 からの塔頂物は E - 1 2 3 3 z d であり、これは所望の t r a n s - 異性体である。Z - 1 2 3 3 z d は沸点がより高く、回収して、方法モジュール R I - 1 へフィードする。異性化反応器からの流出物は、D S - 1 へとリサイクルさせるが、それが E 異性体と Z 異性体との分離に影響する。

10

【 0 0 3 0 】

別な方法として、図 3 に示したようにして、D S - 1 からの Z - 1 2 3 3 z d を、R F L - 1 に直接リサイクルさせることも可能であり、その場合、異性化が起きて、R F L - 1 中での Z - 1 2 3 3 z d の濃度を平衡レベルに制限することが可能となるであろう。

【 0 0 3 1 】

図 2 は、気相フッ素化ステップを使用して 1 2 3 0 z a または 2 4 0 f a を E - 1 2 3 3 z d に転化させるための、本発明における方法のブロックフローダイアグラムである。この図には、上述の方法モジュールが組み込まれている。図 2 においては、その方法は図 1 に類似しているが、ただし、液相フッ素化反応器 (R F L - 1) が、気相フッ素化反応器 (R F G - 1) および共沸蒸留塔 (D A - 2 a) に置き換えられている。

20

【 0 0 3 2 】

図 2 に概略を示した方法には、1 2 3 0 z a および / または 2 4 0 f a ならびに H F を反応モジュール R F G - 2 にフィードすることを含んでいる。その反応は、触媒を用い、気相中で起こさせる。その反応器からの流出物は、主として H C 1、1 2 3 3 z d、未反応の 1 2 3 0 z a、および過剰の H F からなっている。R F G - 2 反応器の流出物は、D A - 2 a に入って、塔底物として H F および未反応の F 1 2 3 0 z a を除去するが、それは反応器にリサイクルされる。主として H C 1、および H F と 1 2 3 3 z d (E 異性体および Z 異性体の両方) との共沸混合物からなっているその塔頂物を D H - 2 に送り、そこで H C 1 を純粋な塔頂生成物として除去する。D H - 2 の塔底物は主として、共沸組成に近い、1 2 3 3 z d (E 異性体および Z 異性体の両方) および H F からなっている。これを、モジュール P S - 2 にフィードして液相分離を行わせる。上側の H F リッチ相をモジュール D A - 2 b に送り、そこで H F を塔底ストリームとして分離して、反応器へとリサイクルさせる。塔頂の 1 2 3 3 z d と H F との共沸混合物は、D H - 2 にリサイクルして戻し、この塔の中で、残存している H C 1 および軽質有機物をすべてストリッピングしてから、その共沸混合物を相分離へとリサイクルさせる。P S - 2 からの下側ストリームは、モジュール D A - 2 c に入り、H F を除去した有機ストリームを塔底ストリームとして取り出す。D A - 2 c からの塔頂物は、D A - 2 b 共沸混合物を D H - 2 にリサイクルさせたのと同じ理由で、D H - 2 にリサイクルさせる。D A - 2 c の塔底物は、方法モジュール D S - 2 に送り、そこで 1 2 3 3 z d からすべての重質物を分離する。D S - 2 からの塔頂物は E - 1 2 3 3 z d であり、これは所望の t r a n s - 異性体である。Z - 1 2 3 3 z d は沸点がより高く、回収して、方法モジュール R I - 2 へフィードする。異性化反応器からの流出物は、D S - 2 へとリサイクルさせるが、それが E 異性体と Z 異性体との分離に影響する。

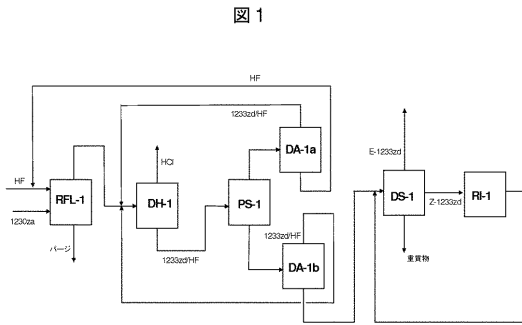
30

40

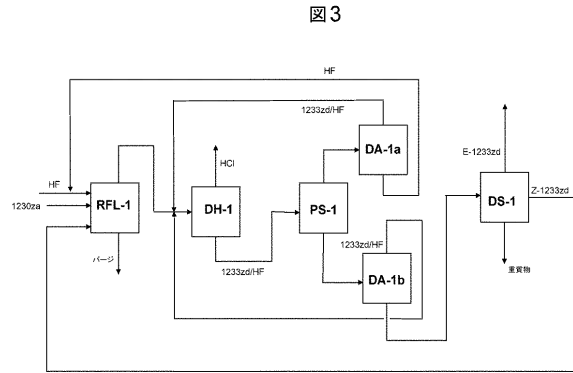
【 0 0 3 3 】

別な方法として、図 4 に示したようにして、Z - 1 2 3 3 z d を、R F G - 2 に直接リサイクルさせることも可能であり、その場合、異性化が起きて、R F G - 2 中での Z - 1 2 3 3 z d の濃度を平衡レベルに制限することが可能となるであろう。

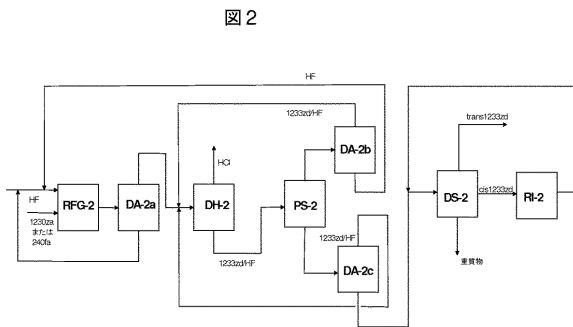
【図 1】



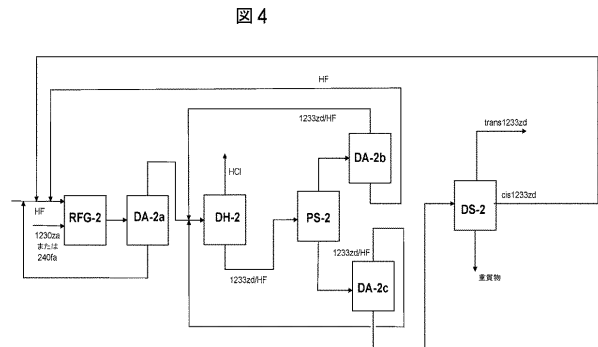
【図 3】



【図 2】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成28年9月28日(2016.9.28)

【手続補正 1】

【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】

1, 1, 3, 3 - テトラクロロプロペン (1230za) および / または 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン (240fa) から trans - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (E - 1233zd) を製造するためのプロセスであって:

1, 1, 3, 3 - テトラクロロプロペン (1230za) および / または 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン (240fa) をフッ素化して、cis 1233zd (Z - 1233zd) および trans - 1233zd (E - 1233zd) を含む混合物とするステップ; それに続く、

前記 trans - 1233zd (E - 1233zd) から前記 cis - 1233zd (Z - 1233zd) を分離するステップ

を含み; ここで、

前記 cis - 1233zd (Z - 1233zd) を前記フッ素化ステップにリサイクルして、そこで前記 cis - 1233zd (Z - 1233zd) を異性化させて、trans - 1233zd (E - 1233zd) を形成させることを含む、プロセス。

【請求項 2】

前記異性化プロセスが、気相中または液相中で実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記異性化が、可溶性ルイス酸触媒およびブレンステッド酸触媒からなる群から選択される均一系触媒を用いて、液相中で実施される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記可溶性ルイス酸触媒が、 Sb^{V} ； Ti^{IV} ； Sn^{IV} ； Mo^{VI} ； Nb^{V} ； Ta^{V} ；酸化物担持触媒；フッ素化アルミナ；フッ素化クロミア；フッ素化済み活性炭；グラファイトカーボン； SiC ； Sb^{V} から選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記酸化物担持触媒が、 Al_2O_3 および TiO_2 からなる群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ブレンステッド酸触媒が、トリフリック酸、メタンスルホン酸、硫酸、およびスルホン酸からなる群から選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 7】

前記異性化が、担持型または非担持型の高表面積不均一系 Cr 触媒を用い、気相で実施される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 8】

前記触媒が、 Co 、 Ni 、 Zn 、および Mn からなる群から選択される助触媒をさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2015/013202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C07C 17/358 (2015.01) CPC - C07C 17/20 (2015.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - C07C 17/20, 17/358, 21/04, 21/18 (2015.01) CPC - C07C 17/20, 17/358, 21/04, 21/18 (2015.01) (keyword delimited) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 570/151, 153, 156 (keyword delimited) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatBase, Google Patents, STN, Google Scholar Search terms used: cis, trans, 1233zd, 1230za, 240fa, pentachloro propane, fluorination, titania, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , oxide supported catalyst		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/0218370 A1 (ELSHEIKH et al) 08 September 2011 (08.09.2011) entire document	1-8
A	US 8,436,217 B2 (WANG et al) 07 May 2013 (07.05.2013) entire document	1-8
A	US 2014/0005447 A1 (CENTRAL GLASS COMPANY LIMITED) 02 January 2014 (02.01.2014) entire document	1-8
A	US 2012/0059199 A1 (POKROVSKI et al) 08 March 2012 (08.03.2012) entire document	1-8
X, P	US 2014/0228600 A1 (ARKEMA INC) 14 August 2014 (14.08.2014) entire document	1-8
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 April 2015		Date of mailing of the international search report 11 MAY 2015
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 フィリップ・ボネット

フランス国エフ 6 9 0 0 7 リヨン、リュ・ドクター・クレスタン 1 2

(72)発明者 ジョン・エイ・ウイズマー

アメリカ合衆国 1 8 9 7 7 ペンシルベニア州ワシントン・クロッシング、マウント・エア・ロード
6 9

(72)発明者 スリー・アール・セイシャドリ

アメリカ合衆国 1 8 9 6 6 ペンシルベニア州ホランド、パドック・ウェイ 4 6

F ターム(参考) 4H006 AA02 AB68 AB93 AC13 AC27 AC30 BA07 BA14 BA16 BA20

BA21 BA66 BA67 BC13 BC14 BD34 BE01 EA03

4H039 CA30 CA51 CD20 CG20 CJ10