

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4547256号
(P4547256)

(45) 発行日 平成22年9月22日(2010.9.22)

(24) 登録日 平成22年7月9日(2010.7.9)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 17/37 (2006.01)

C07C 17/37

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 21/18

C07B 61/00 (2006.01)

C07B 61/00 300

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-517777 (P2004-517777)
 (86) (22) 出願日 平成15年6月25日 (2003.6.25)
 (65) 公表番号 特表2005-535639 (P2005-535639A)
 (43) 公表日 平成17年11月24日 (2005.11.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/019913
 (87) 國際公開番号 WO2004/002929
 (87) 國際公開日 平成16年1月8日 (2004.1.8)
 審査請求日 平成18年5月24日 (2006.5.24)
 (31) 優先権主張番号 60/391,915
 (32) 優先日 平成14年6月26日 (2002.6.26)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ヘキサフルオロプロピレンの合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テトラフルオロエチレンをヘキサフルオロプロピレンに熱分解する方法であって、機械的に支持された(a)ニッケルまたは(b)8重量%までのクロムを含有するニッケル合金でライニングを施された反応ゾーンにおいて、少なくとも700の温度で前記熱分解を行う工程を含み、前記反応ゾーンのライニングにより前記反応ゾーンを画定する表面が形成されることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、テトラフルオロエチレンからのヘキサフルオロプロピレンの合成に関する。 10

【背景技術】

【0002】

ヘキサフルオロプロピレン(HFP)は、他のフルオロモノマーとの共重合に使用して、テトラフルオロエチレン(TFE)/HFPコポリマーなどFEPとして一般に知られているフルオロポリマーを形成する、周知のフルオロモノマーである。HFPを作製する主要な方法は、TFEの熱分解によるものである。この熱分解反応は、米国特許公報(特許文献1)に次のように開示されている。



米国特許公報（特許文献1）で開示されているように、熱分解反応は、反応試験管として記載される反応ゾーンに、温度750～900かつ特定の供給速度および減圧条件下TFEを供給することによって行われ、75%を超える収率が得られる。管型反応器は、反応生成物に実質的に不活性な合金鋼または他の耐高温材料により作製またはライニングを施されている。実施例では、直径3/8インチ(0.95cm)の小型ステンレス鋼反応試験管を使用している。さらに以前の開示（非特許文献1）では、TFEの熱分解は、内径2.5cmのニッケル試験管を使用して行われ、長さ12インチ(30.5cm)に沿って、温度435～750に加熱される（非特許文献2）。米国特許公報（特許文献2）では、温度700～900でTFE熱分解反応を行うことが開示されているが、TFEより高沸点のペルフルオロオレフィンと共に反応試験管に供給している。反応試験管は、ループ（螺旋コイル）状に配置した直径1/2インチ、長さ15フィートのステンレス鋼管である。これらの特許に引き続いて、米国特許公報（特許文献3）では、任意にオクタフルオロシクロブタンの存在下で反応ゾーンに過熱蒸気を添加することによって、大気圧以外は同一の熱分解反応を行うことが開示されている。この特許では、ステンレス鋼は反応生成物に十分不活性ではないことを認識し、長さ22.5mmの溶融シリカの管型反応器を使用している。残念なことに、溶融シリカは、典型的に長さは50フィート(15.24m)を超え、公称内径は3/4インチ(1.9cm)である工業規模の管型反応器を作製するのに適していない。そうした反応器は、外径1.05インチ(2.67cm)および内径0.824インチ（スケジュール番号40）または0.742インチ（スケジュール番号80）（それぞれ内径2.09cmおよび1.88cmに相当）の管である。こうした溶融シリカ反応器は研究実験には適しているが、特に反応器によって占有されるプラントのスペースを最小にするためにコイリングを所望する場合、脆弱すぎて長い工業用反応器の建設材料としては使用できない。10

【0003】

米国特許公報（特許文献4）では、共供給物としてCO₂を使用するTFEからHFPへの熱分解が開示され、管型反応器はインコネル（Inconel）（登録商標）600合金（少量のケイ素および場合により鉄を含むニッケル・クロム（少なくとも13重量%）合金）で作製されている。インコネル（Inconel）（登録商標）600合金は、825以下の温度で使用する場合熱分解反応条件下において比較的不活性であるので、TFE熱分解反応での管型反応器の建設材料の選択肢となった。不活性であることに加えて、作製された合金管は、両端突合せで溶接することができ、またコイルにして工業規模の反応器を形成できるほど延性である。20

【0004】

825より高い温度、例えば830でインコネル（Inconel）（登録商標）600合金反応器を使用すると、修理のために反応器を停止しなければならなくなる前に、熱分解反応を行うことができる時間を非常に短縮することがわかった。より高い使用（熱分解）温度では、反応器壁に亀裂が現われ、反応器壁の厚み全体に広がる。これらの亀裂形成は、反応器の使用中に起こり、時には反応器にかかるストレスを急増させる使用上の偶発的出来事と同時に起こることもあり、それらは反応器への反応物質供給の急激な変化、温度の急激な変化、および/または反応器の移動による機械的な攪乱とともに発生する。この反応器壁での1つまたは複数の亀裂の形成により、反応生成物は、HFPおよび未反応TFEの分離回収のため、ならびに毒性のあるペルフルオロイソブチレン、(CF₃)₂C=CF₂(PFIGB)など好ましくない反応生成物の処理のための反応器出口端部からではなく、反応器の側面から逃散することができる。825以下の温度での反応器の操作により、反応器の停止から次の停止までのHFP生産時間を長くすることができるが、生産性の低下という不利な点がもたらされる。すなわち、反応器により生産されるHFP量が減少する。40

【0005】

【特許文献1】米国特許第2,758,138号明細書

【特許文献2】米国特許第2,970,176号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献3】米国特許第3,446,858号明細書

【特許文献4】米国特許第3,873,630号明細書

【特許文献5】米国特許第2,394,581号明細書

【特許文献6】米国再発行特許第23,425号明細書

【特許文献7】米国特許第6,013,890号明細書

【非特許文献1】ダブリュー・ティー・ミラー・ジュニア(W.T.Miller,Jr.)著「Preparation and Technology of Fluorine and Organic Fluorine Compounds」、National Nuclear Energy Series、VII-I、32章(567-685頁)

10

【非特許文献2】ダブリュー・ティー・ミラー・ジュニア(W.T.Miller,Jr.)著「Preparation and Technology of Fluorine and Organic Fluorine Compounds」、National Nuclear Energy Series、VII-I、32章(592頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、第一に、問題（インコネル（Inconel）（登録商標）600合金の管型反応器壁に形成される亀裂）の明らかでない原因、および問題への解決策の発見に関する。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

HClまたはHFなどの酸、あるいは腐食性フッ素(F₂)ガスは、反応器壁の亀裂形成の原因として疑われるかもしれないが、これらの腐食性材料は熱分解反応条件下で、反応器には存在しない。もし、反応器への供給物が、水素ガスとしてまたは熱分解される供給化合物の成分として水素を含むということであれば、反応で酸が形成されよう。例えば、供給物がクロロジフルオロメタン、CF₂HCl (FC-22)からなるかまたはそれを含むなら、1モルのCF₂HClが反応生成物に転換されるごとに1モルのHClが形成されることになる。HFPを形成する熱分解反応でのTFE供給物は、水素を含まない。上記のTFE-HFP反応シーケンスに示されているように、TFEの熱分解によりTFE供給物をCF₂に分解し、このCF₂をTFEに添加してHFPおよび少量の副生成物PFIGを形成する。すなわち、反応ではH-酸またはF₂を形成しない。

30

【0008】

インコネル（Inconel）（登録商標）600合金反応器の亀裂の調査により、壁の破損は、延性合金の場合には予想されない脆性破損であるように見えることが明らかになった。破損領域の壁厚は、元の壁厚とほぼ同一であった。

【0009】

反応器壁の破損部位の横断面の顕微鏡写真(31倍)により、崩壊している合金の粒間微細構造、すなわち、連続固体塊の様相を呈する合金粒子ではなく、合金粒子間に小亀裂の形で不連続が存在していることが明らかになった。簡単に言えば、微細構造の粒子境界には割れ目が見られた。これらの割れ目は合金粒子間の小(微細)亀裂の様相を呈し、互いに連結して壁の厚み全体に広がり、亀裂によって壁の破損をもたらした。また、顕微鏡写真により、亀裂から離れた壁領域では見られなかった空隙が合金微細構造に存在していることが明らかになった。反応器壁中の微細亀裂および空隙の存在は、反応器の外面または外面付近よりも内面および内面付近で多かった。

40

【0010】

反応器壁の破損部位の走査型電子顕微鏡写真(400倍)により、合金粒子間の亀裂に白色微細析出物が存在していることが明らかになった。これらの白色析出物のX線(EDXA)解析により、白色析出物は、合金粒子のクロム含量に比較してクロムが豊富に含ま

50

れれていることが明らかになった。

【0011】

本発明の一部として、熱分解反応に H - 酸 (H F) も F₂ も存在していないという事実にもかかわらずフッ化クロムが反応器壁の厚み内に形成されており、クロムはインコネル (Inconel) (登録商標) 600 合金のクロム含量に由来するものであり、フッ素は、熱分解温度で反応物質および反応生成物の炭素 - フッ素結合が熱的に安定であるものの、何らかの形で熱分解反応に由来するものであることが発見された。このフッ化クロムは、合金の微細構造内の粒間腐食、すなわち、上記の微細亀裂の形成に由来するものである。さらに、このフッ化クロムは CrF₂ と CrF₃ を含むことが発見された。フッ化クロムは、CrF₂ あるいは CrF₃ のいずれにしても高融点を有し、それぞれ約 900 10

および約 1400 であり、一般的に熱分解温度より高い。しかし、これらのクロム化合物の組み合わせにより、831 ± 5 の低融点共融混合物が形成される。したがって、インコネル (Inconel) (登録商標) 600 合金反応器では、もし熱分解温度をこの共融混合物の温度に到達させれば、溶融フッ化クロム (CrF₂ / CrF₃) が形成される。この溶融物質の形成により、反応器壁厚み内の粒間腐食 (微細亀裂) が促進され、それによって構造が弱体化し、十分なストレスをかけたとき最終的に破損する。また、この粒間腐食により、壁厚み内の空隙が形成され、さらに反応器壁を弱体化する。

【0012】

本発明は、機械的に支持された (a) ニッケルまたは (b) 8 重量 %までのクロムを含有するニッケル合金でライニングを施された反応ゾーンで、TFE を HFP に熱分解する方法により、反応器腐食の問題を解決する。「機械的に支持された」とは、Ni または Ni 合金が、インコネル (Inconel) (登録商標) 600 合金などの耐熱材料で作製した管型反応器にライニングを施されている形をとっているという意味である。ライニングには有意な量の Cr は存在せず、こうしたライニングにより、熱分解反応からライニングを支持する耐熱性バックアップ材料を保護し、したがってバックアップ材料 (ライニング用の機械的支持) が不活性であるという要件は重要ではないので、Ni ライニングがより熱分解反応に不活性であるため好ましい。それにもかかわらず、ニッケル合金 (b) は、少なくとも 13 重量 %のクロムを含有するインコネル (Inconel) (登録商標) 600 合金の 10 倍不活性である。これらのライニング建設材料は、熱分解反応の高温で十分な強度を有していないので、ライニング (a) と (b) の機械的支持は必要である。この強度の欠如は、短期の使用時間だけ使用される小型の直管型研究用反応器では許容できるかもしれないが、大型の反応器、特にスペース削減のため直管から螺旋ループに形成され、長期の使用期間さまざまな回数で熱的機械的衝撃のストレスにかけられる大型反応器では許容されない。ライニング (a) またはライニング (b) の管それ自体で、結着性を失う (亀裂を形成) ことなく、直管から螺旋ループに形成することができれば、こうしたライニング材料を単独で、結着性を失うことなく熱分解反応に使用することはできない。本発明の方法により、反応器壁に亀裂を形成することなく、熱分解反応を 825 より高温で長期間行うことができ、したがって使用時間単位当たりの HFP 生産量の増加、かつ反応器停止による生産の喪失の回避という観点から HFP の生産を向上させることができる。 30 40

【0013】

米国特許公報 (特許文献 5) では、ポリテトラフルオロエチレンの HFP (ヘキサフルオロシクロプロパンとして誤認され、後に米国特許公報 (特許文献 6) で正しく認識された) への熱分解に、長さ 18 インチのニッケル管型反応器の使用が開示されているが、ニッケル反応器は白金でライニングを施されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

反応ゾーンへの供給物は水素を含まない。すなわち、TFE 供給物と共に、水素も水素含有のいかなる化合物も反応ゾーンに供給しない。また、Ni ライニングは熱分解温度で酸化しやすいので反応ゾーンには酸素がない。 50

【0015】

反応ゾーンは、管型反応器のライニング(a)または(b)の内面によって画定される。通常、反応器を形成する管の横断面形状は円形(環状)であるが、楕円形など他の環状横断面の形態でもよい。反応ゾーンのサイズは少なくとも工業規模の管型反応器について上記した直径および長さとする。こうした管型反応器は、表面(内面)対容積比が少なくとも 5インチ^{-1} (2cm^{-1})である。より具体的には、反応ゾーンの容積、すなわち管型反応器の容積は一般的には少なくとも 0.04m^3 、より頻繁には少なくとも 0.2m^3 であり、管型反応器は非常に長いので、省スペースのため螺旋コイル状にすることができる。典型的に、こうしたコイルは、まっすぐな長さの管をコイル形状に曲げ、溶接材料としてNiまたは上記のNi合金(b)を使用しコイル形状物を両端突合せで溶接して螺旋を形成することによって形成し、溶接部分が熱分解反応による攻撃点になる可能性を減少させる。もちろん、螺旋管型反応器は、螺旋反応ゾーン(NiまたはNi合金でライニングを施された)を形成する。

【0016】

ライニング(a)または(b)のための機械的支持は、例えばライニングが形成される予備形成した外管、ライニングと同時に形成される外管、互いに実装し次いで互いに接着させる予備形成したライニングと外側支持管、または予備形成した管型ライニングの外面上に形成される管とができる。ライニング(a)または(b)の厚さは形成方法により異なるものである。外部から加えられた熱を管型反応器の壁厚を介してもっとも効率的に伝達するために、ライニングと支持管との緊密な接触が望まれる。例えば、ライニングは、従来の手段でめっきすることによって、機械支持管の内面に形成することができる。より厚みのあるNiライニングは、Niライニングと支持管との共押出により、形成することができる。ライニングと支持管との接触の緊密さが所望したものに達しなければ、すなわち、ライニングと支持管がコイリング操作で一緒に動かなければ、ライニングを支持管に両端で溶接することができる。この緊密な接触を達成するための別法は、爆発圧着および流体力学的膨張である。また、米国特許公報(特許文献7)に開示されているような、金属リボンをライニング管の外面に隣接して巻きつけるように支持金属の連続リボンをライニング管の外面に溶接することによって、支持管をライニング材料の予備形成した管の外面上に形成する溶接オーバーレイ法を使用することができる。隣接管の端部のライニングは、溶接材料としてライニング材料(a)または(b)を使用して緊密に溶接し、支持管は、支持管の建設材料と類似したあるいは同一の材料を使用して両端突合せで溶接する。ライニング厚は、腐食速度の推定値により確立され、支持材料の厚さは、反応器の設置、使用、修理中に反応器が受けると予測されるストレスに耐えるに必要な強度の推定値により確立される。一般的に、ライニング厚は、少なくとも 0.001インチ (0.0025cm)、好ましくは少なくとも 0.030インチ (0.076cm)、より好ましくは少なくとも 0.060インチ (0.152cm)であり、1インチ(2.54cm)以上でもよい。支持管は一般的に、少なくとも $1/16\text{インチ} \sim 1\text{インチ}$ ($0.16 \sim 2.53\text{cm}$)の厚みとなる。サーモウェル(反応器壁厚を介して反応器内部に連絡する熱電対用筐体)が強度不足のためライニング材料で作製されていなければ、熱分解反応に暴露されるサーモウェルの建設材料はまた、ライニング材料(a)または(b)でライニングを施すことができる。

【0017】

Niライニング(a)は、本質的にNiからなるものであり、すなわち炉の使用条件下ライニングの寿命に感知できるほどの悪影響をもたらす不純物がない。Niライニングは、約0.1重量%超の他の元素を含有することがない。すなわちNiは合金ではない。炭素がNi中に存在する場合、炭素量は約0.02重量%以下にすべきであり、そうでない場合、炭素がNiライニングを非常に脆弱にするようになる。Niは一般にNi200、Ni201、およびNi270として入手可能であり、後者は最も純度が高い。Ni200は0.02重量%超のCを含有することもあり、炭素含量0.02重量%以下で得られることがある。したがって、Ni200は、約0.02重量%以下の炭素を含有する場合

10

20

30

40

50

使用可能である。しかし、経済性と性能に基づいて、Ni 201が好ましい。本明細書に開示された重量パーセントは、場合によってはライニング材料(a)または(b)の全量を基準としたものである。

【0018】

Ni合金ライニング(b)は、少なくとも60重量%のNiを含み、8重量%までのCrを含んでもよく、しかも温度825超で反応器が使用されるとき、少なくとも13重量%のCrを含有するインコネル(Incnel)(登録商標)合金に比べて格段の改善を提供する。したがって、Ni/26重量%Mo/8重量%Crの組成物を有するヘインズ(Haynes)(登録商標)合金242を使用することができる。Ni合金は、Niと共に使用して高温度での反応器使用を可能にする他の元素を含有することができる、すなわち合金のNi成分の耐腐食性を感知できるほどには損なわない。好ましくは、Feが合金中に存在する場合、6重量%以下のFeが存在する。典型的に、Ni合金は、1種または複数の他の金属を含むことになる。こうした他の金属の例は、Moであり、30重量%まで存在してもよい。有用なNi合金のもう1つの例は、61重量%Ni/28重量%Mo/1重量%Cr/5.5重量%Fe/2.5重量%Cuで、残りは少量のMnとSiであり、ハステロイ(Hastelloy)(登録商標)Bとして入手できる。10

【0019】

ステンレス鋼、ならびにインコネル(Incnel)(登録商標)600、601、および617などのインコネル(Incnel)(登録商標)合金など広範囲のライニング用支持材料を使用することができる。インコネル合金は典型的に13~25重量%のCrを含有する。合金600、601、および617は、それぞれ16、22、および23重量%のCrを含有する。ライニングを支持材料に接着する方法は、特定の支持管建設材料により異なるものである。ライニングを施された管のコイリングは従来の手段で行われる。支持材料は所望の熱分解温度に反応ゾーンを加熱するために適用された高温において耐酸化性であるべきである。支持材料はまた、加熱される方向に面しているライニング表面を酸素ひいては酸化崩壊から保護する。20

【0020】

管型反応器は、コイル状にした反応器の外面と筐体の内面との間を通過する熱風、または筐体内に配置された輻射熱源など管型反応器を加熱する手段を備えた筐体内に配置される。筐体と筐体内に収容された管型反応器との組み合わせは、熱分解炉とみなすことができる。30

【0021】

管型反応器の内壁、すなわち反応ゾーンを画定するライニング表面は通常、反応ゾーンを通過するガスの圧力低下を最小限にするために平滑とする。

【0022】

管型反応器へのTFEの供給ならびに反応器の出口端部から流出する反応生成物の処理には、再循環のため未反応TFEの炉への分離回収、HFPの分離回収、およびPFIGなどの望ましくない副生成物の廃棄などがあり、従来法で行われる。本発明の方法は、TFEを管型反応器の一端に連続的に供給し、未反応TFEおよび反応生成物を反応器の出口端部から連続的に取り出すことによって行われ、それによって反応器内の反応系では、反応ゾーンをこれらのガスが連続的に通過することが起こる。40

【0023】

本方法は、広範囲の温度、圧力、および接触時間条件で行われるが、炉の容積に基づいて選択して、望ましくない副生成物を過剰量生産することなくHFPをもっとも経済的に生産する。熱分解反応の温度は一般的に、少なくとも700、好ましくは少なくとも775であるが、900以下とする。900超では、フッ素は炭素との結合から分離して腐食性フッ素ガスを形成し、管型反応器を通過するガスの接触時間によりNiライニングを攻撃する可能性がある。典型的に、接触時間(反応器-反応ゾーン内の滞留時間)は、0.1~5秒とする。しかし、好ましくは、熱分解反応は、775~850、より好ましくは825~845の範囲内で、さらにより好ましくは830~84550

で行う。特に、後者の温度範囲では、前者に比較して、高温で使用することができるインコネル(Inc onel)(登録商標)600合金管型反応器の利点がもたらされ、それによって所望の生成物HFPの生産性を向上させ、しかも望ましくない副生成物PFI-Bの形成を十分に最小限にする。典型的に、反応器への供給ガスは、比較的低温で、周囲温度と同じくらい低いが、こうした供給ガスは管型反応器の長さを移動するとき加熱される。したがって、発熱性熱分解反応が起こると共に加熱により、反応は所望温度範囲内に至り、反応器の端部へと向かい、反応器の出口端部の近傍で最高温度に達する。反応器の長さは熱分解炉内で加熱されるが、熱分解反応温度は、反応器の出口端部にあるサーモウェル内に配置された熱電対によって適宜測定され、これが反応の実際の最高温度である。反応は、大気圧で適宜行うことができるが、0.5~1.5気圧などの大気圧以下およびそれを超える圧力でもよい。

【0024】

炉へのTFEの供給は、反応物質または管型炉中の反応で不活性である他の供給材料を伴うこともある。例えば、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスは、TFEと共に反応器に供給することができ、反応器に適用される熱を緩和または加える。共反応物質として、より沸点の高いペルフルオロオレフィン、またはオクタフルオロシクロブタンなどの式 $C_{n+3}F_2(n+3)$ の化合物など他のペルフルオロ炭素をTFEと共に反応器に供給してもよい。本発明の一実施形態では、TFEとオクタフルオロシクロブタンとの混合物の炉への供給比は、オクタフルオロシクロブタン0.1~2.0重量部/TFE重量部である。

10

【実施例】

【0025】

(A. 比較の基礎)

容積0.2m³のインコネル(Inc onel)600合金(76重量%Ni、15.5重量%Cr、8重量%Fe、残りはMn、Cu、およびSi)製螺旋コイルの管型反応器を、HFPへのTFEの熱分解反応での管型反応器として使用した。管型反応器を外部から加熱し、TFEからHFPへの発熱反応と共に、熱分解反応の最高温度を、管の出口端部にあるサーモウェル中の熱電対を介して、管の出口端部で実測し、それによって出口端部での管内面の温度を読み取る。反応器中のガスの滞留時間(未反応TFEの滞留時間と同一)は、約2.5秒であった。825で熱分解反応を1か月連続的に行った後、管の出口端部での腐食速度は1年当たり0.25インチ(0.64cm)であった。管の出口端部での熱分解温度を830にしてこの手順を繰り返すと、腐食速度は1年当たり0.95インチ(2.41cm)に上昇した。腐食速度で表される空隙の深さは、壁横断面の顕微鏡写真(31倍)の観察、および管の内面から広がる微細亀裂の深さを粒子境界に沿って測定することにより決定した。

20

【0026】

(B. 本発明)

上記Aの825での熱分解反応を、同一サイズではあるが0.015重量%の炭素を含有するNi200で厚さ0.32インチ(0.81cm)にライニングを施された厚さ1/8インチ(0.32cm)のインコネル(Inc onel)617(55重量%Ni、22重量%Cr、12.5重量%Co、および1.2重量%A1)で作製された螺旋コイルを使用して、繰り返した。インコネル(Inc onel)617機械的支持は、溶接オーバーレイ法によってNi201の予備形成された管の外面上に形成された。熱分解反応温度および滞留時間は同一であった。反応器の2か月連続使用後、反応器の出口端部のライニングの外観は反応開始時と同じであった。腐食を示す形跡は存在しなかった。反応器の出口端部の温度を835にして熱分解反応を繰り返したとき、腐食に違いは見られなかった(腐食はなかった)。より高い温度で反応器を使用する能力により、反応によるHFPの生産速度が約15%向上した。

30

【0027】

(C. 追加実施形態)

40

50

(1) Aの熱分解反応を830で再び繰り返したが、インコネル(Incnel)617コイルはヘインズ(Haynes)242合金(92重量%Ni/8重量%Cr)でライニングを施し、その結果、腐食速度は0.1インチ(0.25cm)/年で、インコネル(Incnel)617合金のみの反応試験管の使用に比較してかなり向上したものであった。ライニングを、ヘインズ(Haynes)242合金ライニングの代わりに28重量%Mnおよび1.5重量%Crを含有するNi合金で行うと、同様の向上が得られた。

【0028】

(2) 反応器への供給物としてオクタフルオロシクロブタン0.35重量部/TFE重量部を反応器に供給したこと以外を除いて、Bの熱分解反応を繰り返し、それから825

10

での4か月使用後、目視調査により判断したとき反応器のNiライニングの腐食を示す形跡はなかった。腐食がないことは、超音波厚さ測定により確認され、ライニングの厚さが変化していないことが明らかになった。ライニングの溶接は、色素吸収検査を行い、亀裂が存在するかどうか調べた。溶接部に亀裂がないことがわかった。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. テトラフルオロエチレンをヘキサフルオロプロピレンに熱分解する方法であって、機械的に支持された(a)ニッケルまたは(b)8重量%までのクロムを含有するニッケル合金でライニングを施された反応ゾーンにおいて、少なくとも700の温度で前記熱分解を行う工程を含み、前記反応ゾーンのライニングにより前記反応ゾーンを画定する表面が形成されることを特徴とする方法。

20

2. 前記熱分解を水素の不在下で行うことを特徴とする1.に記載の方法。

3. 前記熱分解を700~900の温度で行うことを特徴とする1.に記載の方法。

4. 前記温度が775~850であることを特徴とする3.に記載の方法。

5. 前記温度が825~845であることを特徴とする3.に記載の方法。

6. 前記反応ゾーンが螺旋形状であることを特徴とする1.に記載の方法。

7. 前記反応ゾーンの容積が少なくとも0.04m³であることを特徴とする1.に記載の方法。

8. 前記反応ゾーンのライニングがニッケルであることを特徴とする1.に記載の方法。

30

9. 前記温度が830~845であることを特徴とする1.に記載の方法。

10. 前記ニッケル(a)が0.02重量%以下の炭素を含有することを特徴とする1.に記載の方法。

11. 前記熱分解は、オクタフルオロシクロブタンと前記テトラフルオロエチレンと共に前記反応ゾーンに供給して行われることを特徴とする1.に記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 ジョン ジェイムズ バーンズ

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホケッシン ピアソンズ リッジ 41

(72)発明者 ケネス ポール ケルヒ

アメリカ合衆国 26181 ウエストヴァージニア州 ワシントン マクフェルソン マナー
ナンバー8

(72)発明者 トーマス ディー. サンドブルック

アメリカ合衆国 26150 ウエストヴァージニア州 ミネラル ウエルズ ウィンザー エス
ティツ 122

(72)発明者 デイビッド ジョン ヴァン ブラマー

アメリカ合衆国 45714 オハイオ州 ベルプレ ブレントウッド ドライブ 804

審査官 宮田 和彦

(56)参考文献 特開平1-275539(JP,A)

米国特許第3306940(US,A)

米国特許第2758138(US,A)

B ATKINSON, JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1957年, P2086-2094

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/37

C07C 21/18

CASREACT(STN)