

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3843125号
(P3843125)

(45) 発行日 平成18年11月8日(2006.11.8)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int. Cl.		F I	
CO7C	19/08	(2006.01)	CO7C 19/08
BO1J	23/26	(2006.01)	BO1J 23/26 X
CO7C	17/21	(2006.01)	CO7C 17/21
CO7B	61/00	(2006.01)	CO7B 61/00 300

請求項の数 6 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-507839	(73) 特許権者	イネオス フラウアー ホールディングス リミテッド
(86) (22) 出願日	平成7年8月8日(1995.8.8)		イギリス国 ハンプシャー エスオー14 3ビービー, サウスハンプトン, クイーンズ ゲート, ファースト フロアー オフィ スイズ
(65) 公表番号	特表平10-505341	(74) 代理人	弁理士 吉武 賢次
(43) 公表日	平成10年5月26日(1998.5.26)	(74) 代理人	弁理士 中村 行孝
(86) 国際出願番号	PCT/GB1995/001872	(74) 代理人	弁理士 紺野 昭男
(87) 国際公開番号	W01996/006062		
(87) 国際公開日	平成8年2月29日(1996.2.29)		
審査請求日	平成14年7月31日(2002.7.31)		
(31) 優先権主張番号	9417116.2		
(32) 優先日	平成6年8月24日(1994.8.24)		
(33) 優先権主張国	英国(GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペンタフルオロエタンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジクロロトリフルオロエタン及びクロロテトラフルオロエタンをフッ素化反応器に再循環させながらフッ素化反応器中でフッ素化触媒の存在下に気相中でパークロロエチレンをフッ化水素と反応させることによりペンタフルオロエタンを製造する方法において、テトラフルオロエタンもまたフッ素化反応器に再循環させることを特徴とし、テトラフルオロエタンが前記反応器中で生じた塩化水素と反応してクロロトリフルオロエタンを形成する、ペンタフルオロエタンの製造方法。

【請求項2】

テトラフルオロエタンはペンタフルオロエタン生成物流から分離し且つクロロテトラフルオロエタンと一緒に再循環させる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

生成物流からテトラフルオロエタン及びクロロテトラフルオロエタンの分離は単一の蒸留塔で行なう、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

蒸留塔は1.6～20バールの圧力で操作する、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

蒸留塔は0～70の温度で操作する、請求項3に記載の方法。

【請求項6】

フッ素化触媒はクロミア基質の触媒である、請求項1～5の何れか一項に記載の方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

本発明はペンタフルオロエタン〔HFC 125〕の製造方法に関し、特にクロミアの如きフッ素化触媒の存在下に気相中でパークロロエチレンをフッ化水素と反応させることによりペンタフルオロエタンを製造することからなる方法に関する。

パークロロエチレン又はジクロロ - 1, 1, 1 - トリフルオロエタン〔HCFC 123〕のフッ化水素化によって冷媒組成物として又は冷媒組成物の1成分として用いるためのペンタフルオロエタンを製造することが提案されている。パークロロエチレンの高い転化率が達成され、本法のペンタフルオロエタンへの選択率は満足なものである。然しながら、多数の中間体及び副生物が普通調製され、生成物流はジクロロテトラフルオロエタン〔CFC 114/114a〕、ジクロロトリフルオロエタン〔HCFC 123/123a〕、クロロテトラフルオロエタン〔HCFC 124/124a〕、クロロトリフルオロエタン〔HCFC 133/133a〕、テトラフルオロエタン〔HFC 134/134a〕及びクロロペンタフルオロエタン〔CFC 115〕の1種又はそれ以上の異性体並びに未反応のフッ化水素及び副生物の塩化水素を含有することが多い。HCFC 123およびHCFC 124の如き中間体生成物は蒸留によって生成物流から容易に分離されしかも更なるフッ素化のためフッ化水素化反応器に再循環させ得る。HCFC 133a及びHFC 134aはまた蒸留によってペンタフルオロエタン生成物流から容易に分離されるが、これらをフッ化水素化反応器に再循環させることによってはこれらはペンタフルオロエタンにはフッ素化できず、こうして一般には処理系から除去されるものである。

有機生成物流中の不純物は認め得る程のかなりの量で例えば10~20重量%までの量で存在してしまうが、該不純物はペンタフルオロエタンに関して低沸点化合物(即ち軽質分)から高沸点化合物(即ち重質分)までに亘っており、生成物流から不純物を除去することは一連の蒸留塔で順次行なう。即ち例えば、フッ素化反応器からの生成物流を第1の蒸留塔に供給でき、この蒸留塔からフッ化水素、ジクロロトリフルオロエタン〔HCFC 123/123a〕及び他の重質分を底部フラクションとして取出し、然るに生成物流の残部を頂部分ラクションとして取出す。この第1の蒸留塔からの底部フラクションをフッ素化反応器に再循環させ得る。

第1の蒸留塔からの頂部分ラクションは場合によっては水性洗浄及び乾燥後に、第2の蒸留塔に供給でき、この蒸留塔からペンタフルオロエタン〔HFC 125〕をクロロペンタフルオロエタン〔CFC 115〕と一緒に頂部分ラクションとして取出し、然るに、主としてクロロテトラフルオロエタン〔HCFC 124/124a〕、クロロトリフルオロエタン〔HCFC 133/133a〕、テトラフルオロエタン〔HFC 134/134a〕及びジクロロテトラフルオロエタン〔CFC 114/114a〕を含有してなる生成物流の残部は底部フラクションとして取出す。頂部分ラクションとして取出したペンタフルオロエタン(クロロペンタフルオロエタン含有)はペンタフルオロエタンの精製を行なうのに更に処理できる。第2の蒸留塔からの底部フラクションは第3の蒸留塔に供給でき、この蒸留塔からテトラフルオロエタン〔HFC 134/134a〕を頂部分ラクションとして取出し、処理系から除去し然るに生成物流の残部を底部フラクションとして取出し、第4の蒸留塔に通送し、この蒸留塔からクロロテトラフルオロエタン〔HCFC 124/124a〕を頂部分ラクションとして取出し然るにジクロロテトラフルオロエタン〔CFC 114/114a〕及びクロロトリフルオロエタン〔HCFC 133/133a〕を底部フラクションとして取出す。クロロテトラフルオロエタン〔HCFC 124/124a〕はペンタフルオロエタン〔HFC 125〕へのフッ素化のためフッ素化反応器に再循環できる。第4の蒸留塔からの底部フラクション中のCFC 114/114a及びHCFC 133/133aの量は通常低いのでこれらの成分の回収は経済的ではなく、該混合物は例えば熱的な酸化によって通常処分される。

前述した如く、水性洗浄は随意に行なうものである。この工程を排除した場合には、蒸留塔からの種々の頂部分ラクション及び底部フラクションは前記した諸成分に加えてフッ化水素を含有してしまい、種々の成分はフッ化水素との共沸物の形又は共沸物様組成物の形であり得る。

本発明によると、ジクロロトリフルオロエタン及びクロロテトラフルオロエタンをフッ素

10

20

30

40

50

化反応器に再循環させながらフッ素化反応器中でフッ素化触媒の存在下に気相中でパークロロエチレンをフッ化水素と反応させることによりペンタフルオロエタンを製造する方法において、テトラフルオロエタンもまたフッ素化反応器に再循環させる、ペンタフルオロエタンの製造方法が提供される。

フッ素化反応器中で、再循環したテトラフルオロエタン〔HFC 134/134a〕は反応器中で生じた塩化水素と反応してクロロトリフルオロエタン〔HCFCl 133a〕を形成する。前記した如く、HCFCl 133aは続いて処理工程から除去される（しかも通常は熱的な酸化によって処分される）。即ちフッ素化反応器にテトラフルオロエタン〔HFC 134/134a〕を再循環させると処理系からテトラフルオロエタンが除去される。1個の蒸留塔でクロロテトラフルオロエタンと共にテトラフルオロエタンを取出し且つ再循環するとフッ素化反応器からの生成物流を処理するのに必要とされる蒸留塔の個数を減少させ、特にテトラフルオロエタンを除去するのに目論んだ蒸留塔の必要性が回避される。

10

添附図面を参照して本発明を以下に例示するが、第1図及び第2図はテトラフルオロエタン〔HFC 134a〕をクロロテトラフルオロエタン〔HCFCl 124〕と一緒に分離し且つパークロロエチレンとフッ化水素との反応によってペンタフルオロエタンを製造するフッ素化反応器に再循環させる処理方法のフローシート図を表わす。処理方法同志の差異は第1図では中間体のジクロロトリフルオロエタン〔HCFCl 123〕を単一の蒸留塔で分離するのに対して第2図ではHCFCl 123を2個の蒸留塔で分離することである。

第1図を参照するに、パークロロエチレン及びフッ化水素を、フッ素化触媒（例えばクロミア又は亜鉛で活性促進したクロミア）収容フッ素化反応器2に原料流1として供給し、200~400 に加熱した。ペンタフルオロエタン及び中間体及び不純物を含有してなる得られた生成物流は、8~12バールの圧力及び20~40 の温度で操業する第1の蒸留塔4に管路3を介して供給する。HCFCl 123、フッ化水素及び他の比較的高沸点の化合物（重質分）を蒸留塔4の底部から管路5を介して拔出し、原料流1を介して供給したパークロロエチレン及びフッ化水素と一緒にフッ素化反応器2に再循環させる。

20

管路6を介して蒸留塔4の頂部から拔出した残りの生成物流は水で洗浄し、乾燥させ、コンプレッサー7で圧縮し、管路8を介して2.5~20バールの圧力及び-25~+45 の温度で操業する第2の蒸留塔9に供給する。ペンタフルオロエタン〔HFC 125〕はクロロペンタフルオロエタン〔CFCl 115〕と一緒にパイプ10を介して蒸留塔9の頭部から抜取り、残りの生成物流を管路11に介して蒸留塔9の底部から抜取り、第3の蒸留塔12に供給する。蒸留塔12は1.6~20バールの圧力及び0~70 の温度で操業し、テトラフルオロエタン〔HFC 134a〕をクロロテトラフルオロエタン〔HCFCl 124〕と一緒にパイプ13を介して頂部から抜取る。HFC 134a及びHCFCl 124はHCFCl 123、フッ化水素及びパークロロエチレンと一緒にフッ素化反応器2に再循環させる。

30

ジクロロテトラフルオロエタン〔CFCl 114/114a〕及びクロロトリフルオロエタン〔HCFCl 133a〕は蒸留塔12の底部から拔出し、パイプ14を介して例えば処分用の加熱酸化器に供給する。

第2図に示した処理法は、第1の蒸留塔4をジクロロトリフルオロエタン〔HCFCl 123〕の一部のみを分離するのに操業した以外は第1図に示した処理法と同様である。この場合には、処理法は第4の蒸留塔15を包含し、この蒸留塔からジクロロトリフルオロエタン〔HCFCl 123〕を底部フラクションとして管路16を介して抜取りしかもフッ素化反応器2に再循環させ、然るにジクロロテトラフルオロエタン〔CFCl 114/114a〕及びクロロトリフルオロエタン〔HCFCl 133a〕は頂部フラクションとして抜取りしかもパイプ17を介して例えば加熱酸化器に供給する。

40

第1図及び第2図に例示した処理法の各々において、テトラフルオロエタン〔HFC 134a〕はフッ素化反応器中でクロロトリフルオロエタン〔HCFCl 133a〕に転化され、HCFCl 133aは次後に処理系から除去されるので、HFC 134aはその分離を行なうのに専念した蒸留塔を設ける必要性なしにペンタフルオロエタン生成物流から除去される。

本発明による処理法の全効果はペンタフルオロエタン生成物流から13¹シリーズの生成物

50

(HFC 134a 及び HCFC 133a) が除去されることであり、その技術はフッ素化反応器中で副生物の塩化水素との反応により HFC 134a が HCFC 133a に転化されることに依存するものである。フッ素化反応器中の競合反応は、HFC 134a を製造する HCFC 133a とフッ化水素との反応であるのでペンタフルオロエタン生成物流から 13^{*} シリーズの生成物を取り出す別の技術は処理系から HFC 134a を取り出し且つ HCFC 133a を再循環させるものである。然しながら、この別の技術は大容量の HCFC 133a を再循環させねばならないという欠点がある。HFC 134a を製造する HCFC 133a のフッ素化は平衡で制限され、しかも HFC 125 を生成する典型的な操業条件下で HCFC 133a の HFC 134a への転化はフッ素化反応器への 1 回の通送当たり約 5 % であるに過ぎず、しかも大容量の HCFC 133a を再循環させねばならない。実際に、13^{*} シリーズの生成物を取り出すこの別の技術は、HCFC 133a が主要な成分のうち 1 つであり再循環流の 1 / 3 又はそれ以上までを占めている再循環流を伴うと推定される。対照的に、本発明による技術はきわめて小容量の HFC 134a の再循環を伴う。再循環流の容量を最低にすることは本発明の方法により提供される別の利点である。

10

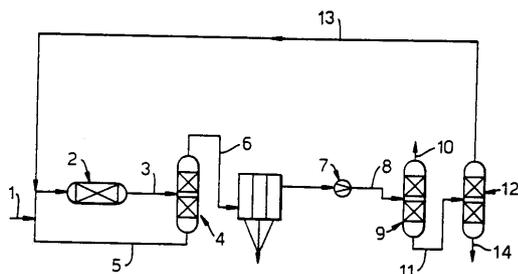
添附図面を参照しての本発明の前記の記載はペンタフルオロエタン生成物流を製造し且つ処理するのに用いたフッ素化反応器及び蒸留塔の操業条件について 1 つの手引を包含するが、これは単に 1 つの手引としてであることを理解すべきである。操業条件は当業者には周知である。フッ素化反応器中の触媒は典型的にはクロミア基質の触媒であり、これが好ましい触媒である。

本発明の方法の好ましい具体例において、テトラフルオロエタンを生成物流から取り出し、HCFC 124 と一緒に再循環させる。蒸留塔が、場合によってはフッ化水素と一緒に、HFC 134a と HCFC 124 との両方の取り出しを行なうのに最適な操業条件を決定することは簡単な事項である。1 つの手引として、典型的な操業条件は 2 ~ 8 パールの大気圧以上の圧力と 0 ~ 50 の温度とであるが、これらの条件下での操作は本発明の必須要件ではないことは理解されるであろう。

20

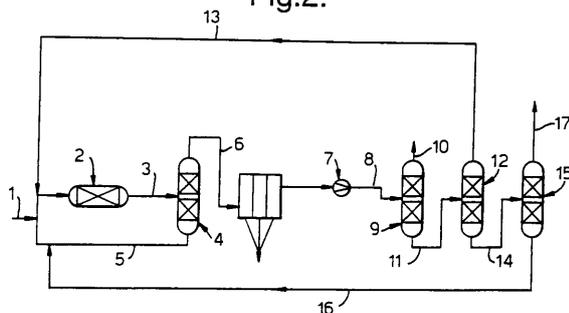
【図 1】

Fig.1.



【図 2】

Fig.2.



フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 横田 修孝

(74)代理人

弁理士 堅田 健史

(74)代理人

弁理士 伊藤 武泰

(74)代理人

弁理士 高村 雅晴

(74)代理人

弁理士 浅野 真理

(72)発明者 シールズ, チャールズ, ジョン

イギリス国 ウオリングトン ダブリュエイ4 2エイエル, ストックトン ヘルス, ビクトリア
ロード 49

(72)発明者 ユーイング, ポール, ニコラス

イギリス国 ウオリングトン ダブリュエイ4 2ユーテイ, ストックトン ヘルス, アレキサン
ドラ ロード 14

審査官 滝口 尚良

(56)参考文献 特開平07-324044(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 19/08

C07C 17/21