

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4331273号
(P4331273)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 17/395 (2006.01) C O 7 C 17/395
C O 7 C 19/08 (2006.01) C O 7 C 19/08

請求項の数 10 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-146667	(73) 特許権者	590005494
(22) 出願日	平成9年6月4日(1997.6.4)		アトフィナ・エス・アー
(65) 公開番号	特開平10-59879		フランス国、92800・ピュトー、クール・ミシユレー、4・エ・8、ラ・デファンス・10
(43) 公開日	平成10年3月3日(1998.3.3)	(74) 代理人	100062007
審査請求日	平成16年4月1日(2004.4.1)		弁理士 川口 義雄
(31) 優先権主張番号	96 06992	(74) 代理人	100080403
(32) 優先日	平成8年6月6日(1996.6.6)		弁理士 中村 至
(33) 優先権主張国	フランス(FR)	(74) 代理人	100094776
			弁理士 船山 武
		(72) 発明者	ジャン-マルク・サージュ
			フランス国、69600・ウラン、リュ・ドウ・ラ・コミューン・ドウ・パリ・14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 飽和ヒドロフルオロカーボンの精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種のオレフィン不純物を含有するヒドロフルオロカーボン(HFC)の精製方法であって、不純なHFCを触媒、紫外線照射もしくは活性炭の不在下に、純粋酸素またはオゾン以外の気体で希釈された形態の酸素と接触させる工程を含むことを特徴とするヒドロフルオロカーボン(HFC)の精製方法。

【請求項2】

オレフィン不純物がC₂オレフィンである請求項1に記載の方法。

【請求項3】

酸素/オレフィンのモル比が1~1000である請求項1または2に記載の方法。

10

【請求項4】

処理を-40~+200の範囲の温度にて行う請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

処理を10~10,000kPaの圧力にて行う請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

液相にて行う請求項1~5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

酸素を空気として導入する請求項1~6のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 8】

2 ~ 5 個の弗素原子を有するフルオロエタンの精製に対する請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法の使用。

【請求項 9】

ヒドロフルオロカーボン中に存在するクロロトリフルオロエチレンを除去するための請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法の使用。

【請求項 10】

ペンタフルオロエタン中に存在するクロロトリフルオロエチレンを除去するための請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法の使用。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化炭化水素の分野に関し、特に商品名 H F C として公知のヒドロフルオロカーボンの精製に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ペンタフルオロエタン (R - 1 2 5) および 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロエタン (R - 1 3 4 a) のようなヒドロフルオロカーボンは、現在ではジクロルジフルオロメタン (R - 1 2) のようなオゾン層の破壊に関与すると疑われている C F C (クロルフルオロカーボン) に代替すべく開発されつつある。

20

【0003】

たとえば弗化水素酸により C₂ 化合物を弗素化してヒドロフルオロカーボンを製造する方法は適する触媒および操作条件を必要とする上に、通常最終生成物の精製を考慮する必要がある。その理由は、従来の方法によれば高い収率および選択率が得られるが、H F C 化合物の合成に際し使用される工程および触媒により、たとえば適する溶剤を用いる蒸留または選択的溶解のような慣用手段により分離もしくは除去困難である複数の不純物が生ずるからである。さらに、たとえ少量で存在する場合にも、これら不純物の幾つかはその毒性のため除去せねばならない。これら不純物のうち、オレフィン系誘導体、殊に 2 個の炭素原子と種々の率の水素、弗素および / または塩素原子とを有するオレフィン系誘導体を特に挙げることができる。

30

【0004】

オレフィン不純物を除去しうるか低減させうる各種の方法が従来技術に記載されている。たとえば R - 1 3 4 a に含有されているオレフィン、すなわち 2 - クロル - 1 , 1 - ジフルオロエチレン (R - 1 1 2 2) は、活性炭上に通過させて (E P 特許第 3 8 9 3 3 4 号) またはテトラヒドロフラン中にて金属水素化物で処理して (E P 特許第 5 0 8 6 3 1 号) 除去することができる。

【0005】

E P 特許第 3 5 7 3 2 8 号に、1 , 1 - ジクロル - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタン (R - 1 2 3) 中に不純物として存在するオレフィン類 C F₃ - C C l = C C l - C F₃、C F₃ - C C l = C H - C F₃、C C l₂ = C F₂ および C F₂ = C F C l を除去するため、R - 1 2 3 を塩基性過マンガン酸カリウム水溶液で処理することが記載されている。

40

【0006】

E P 特許第 3 7 0 6 8 8 号には、H F C もしくは H C F C (ヒドロクロルフルオロカーボン) 化合物中のオレフィン不純物の含有量を低減させるために、少なくとも 1 種の C u (I I)、C o (I I)、A g (I) もしくは M n (I I) の酸化物で構成された金属酸化物床に 2 0 ~ 3 0 0 の温度で通過させることが記載されている。

【0007】

U S 特許第 5 , 0 0 1 , 2 8 7 号は、不純な H F C 化合物をたとえば P d / C のような触媒上に水素の存在下で通過させることによりオレフィン不純物の接触水素化を推奨してい

50

る。

【0008】

EP特許第548,744号では、精製すべきHFCもしくはHCFC化合物を-80~-40程度の温度にて弗素により処理している。しかしながら、F₂二原子形態の弗素を使用することは、弗素の極めて高い反応性に関連した危険性のため工業的に極めて困難であり、従って弗素を極めて高度まで窒素で希釈しなければならない。

【0009】

さらにオレフィンの除去は光酸化によっても行うことができる。精製すべき生成物に酸素の存在下でUV照射するこの方法は、たとえば1,1-ジクロル-1-フルオロエタン(R-141b)の精製に関してFR特許第2,698,094号に記載されている。

10

【0010】

US特許第5,430,205号では、粗製R-134aと弗化水素酸と酸素もしくは空気とのガス混合物を弗素化触媒上に200~300の温度にて通過させることによりR-134aのオレフィン不純物を除去している。しかしながら、これら条件下ではR-134aおよびその先駆体のR-133a(1-クロル-2,2,2-トリフルオロエタン)が部分燃焼を受けて生産性が低下しうる。

【0011】

さらにHCFC中に含有するハロゲン化不純物を、これを気相にて活性炭上に酸素の存在下で80~300の温度にて通過させることにより除去することも知られている(JP06/080592号)。しかしながら多量の不純物が存在する場合、活性炭の再生を頻繁にせねばならない。

20

【0012】

JP05/000972号では、オゾンを用いてHCFCもしくはHFCを精製する。しかしながらオゾンは、周囲雰囲気中に比較的低含有量で存在していても人間の健康に諸問題をもたらしうる毒性ガスであるという欠点を示す。

【0013】

【発明が解決しようとする課題および課題を解決するための手段】

今回、HFC化合物中へ酸素(純粋または空気として)を導入すると実質的に全てのオレフィン不純物、特にC₂オレフィン、殊にクロルトリフルオロエチレンを除去できることを突き止めた。この除去は触媒も活性炭も存在させる必要がない。これは中庸な温度でかつ液相で行うことができ、工業上の観点から特に有利である。すなわち適量の酸素を単に添加するだけで、たとえばクロルトリフルオロエチレン(R-1113もしくはCTFE)のようなオレフィンをたとえばR-125のようなHFCから完全に除去することができる。

30

【0014】

したがって本発明の主題は、少なくとも1種のオレフィン不純物を含有するHFC化合物の精製方法であって、前記不純なHFCを触媒もしくは活性炭の不存在下に酸素と接触させることよりなる工程を含むことを特徴とするHFC化合物の精製方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】

精製すべきHFC化合物中のオレフィンの含有量は一般に10~10,000ppm(重量)、特にしばしば10~1000ppm(重量)である。特に2~5個の弗素原子を有するフルオロエタンの精製、好ましくはR-125の精製を目的とするが、本発明による酸素での処理は3個もしくはそれ以上の炭素原子を有するHFC化合物を精製するためにも適用することができる。

40

【0016】

精製すべきHFC化合物に添加される酸素の重量は10~10,000ppmに達しうるが、好ましくは500~5000ppmの範囲である。酸素の添加量は精製すべき生成物中のオレフィンの含有量および用いる温度と圧力との条件に依存することは明らかである。一般に、酸素/オレフィンのモル比が1~1000、好ましくは1~200、より好ま

50

しくは1～50の範囲となるような酸素の量を使用することが推奨される。

【0017】

酸素は精製すべきHFC化合物中に連続的または非連続的に純粋酸素として或いは他のガス(たとえば窒素)中に希釈して或いは空気として導入することができる。

【0018】

処理の持続時間は広範囲で変動させることができる(数分間～数日間)。この時間は除去すべきオレフィンの含有量、酸素の添加量および用いる温度と圧力との条件に依存するからである。操作は-40～+200、好ましくは10～150の範囲の温度、有利にはほぼ室温にて行うことができる。圧力は10～10,000kPaの範囲としうが、好ましくは500～5000kPaの範囲である。

10

【0019】

本発明による処理は液相または気相にて実施しうが、実用的観点から液相で処理を行うのが好適である。

【0020】

本発明による処理の後、オレフィン不純物が除去されたHFC化合物を他の精製工程にかけて、最初に存在する他の不純物および/または本発明による酸素での処理の際に生じた化合物、たとえばHF、HCl、CF₃COOH、COF₂、COFC₁もしくはCOCl₂残留物を除去しうことも明らかである。この他の工程は、たとえばアルカリ水溶液での洗浄または活性炭、特にアルカリ性活性炭への通過を含みうる。

20

【0021】

【実施例】

以下、非限定実施例により本発明をさらに説明する。ここでppmの数値は特記しない限り重量基準である。

【0022】

例1(比較)

450ppmのクロロトリフルオロエチレン(R-1113)と10,000ppmのクロロペンタフルオロエタン(R-115)と285ppmの1,1,1-トリフルオロエタン(R-143a)と100ppmの1-クロル-1,2,2,2-テトラフルオロエタン(R-124)とを含有するペンタフルオロエタン(R-125)2.0gを、液体窒素でトラップした空気の不存在下に、約8mLの容積を有するガラス管に導入した。減圧下かつ液体窒素の温度に維持したガラス管をその後密封し、次いで光を遮断した加熱装置に導入し、揺動によって攪拌した。温度を48時間にわたり80にした。

30

【0023】

この時間が終了した後、密封管を液体窒素の温度まで冷却し、予め減圧下に置き液体窒素の温度に維持された鋼材壇(容積:20mL)に接続した。ガラス管の頂部を次いで破壊し、このガラス管を室温まで緩和に再加熱して金属試験管に捕獲することによりガスを回収した。

【0024】

かくして、2gのガスが試験管に回収された。そのVPC分析はR-125の組成は実質的に未変化であることを示した。

40

【0025】

実施例2

同じR-125を用いるが、2gのR-125に2700ppmの酸素を添加して、すなわちガス状R-125に対し1容量%で添加することにより、例1におけると同様に行った。

【0026】

48時間にわたり反応させた後、回収されたR-125の分析はR-1113含有量が3ppm未満に低下し、R-115、R-143aおよびR-124の初期含有量は未変化であることを示した。

【0027】

50

実施例 3

13 ppmのR - 1113と20 ppmのR - 143aと675 ppmのR - 134aとを含有する不純なR - 125に0.5容量%の空気(すなわち270 ppmの酸素)を添加し、次いで不純なR - 125を亜鉛メッキの金属板で作成した容器に室温(10~20)および1200 kPaの絶対圧にて30日間にわたり貯蔵した。

【0028】

この時間が終了した後、生成物の分析はそのR - 1113含有量が1 ppm未満となり、R - 143aおよびR - 134aの含有量が実質的に未変化であることを示した。

【0029】

次いで生成物を活性炭上に通過させて、処理の際に生成された微量の酸度を除去することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 エリック・ラクロワ

フランス国、69480・アンブリュー・ダゼルグ、ル・プール(番地なし)

審査官 松澤 優子

(56)参考文献 特開平05-000972(JP,A)

特開平06-199712(JP,A)

特開平07-300436(JP,A)

特開平06-080592(JP,A)

特開平06-065118(JP,A)

特開平07-165631(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/395

C07C 19/08