

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4549340号
(P4549340)

(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16日(2010.7.16)

(51) Int.Cl.		F I	
C07C	19/10	(2006.01)	C07C 19/10
C07C	21/18	(2006.01)	C07C 21/18
C07C	17/20	(2006.01)	C07C 17/20
C07C	17/25	(2006.01)	C07C 17/25
C07C	17/383	(2006.01)	C07C 17/383

請求項の数 20 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2006-514322 (P2006-514322)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成16年5月6日(2004.5.6)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2006-525374 (P2006-525374A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州079
(43) 公表日	平成18年11月9日(2006.11.9)		62-2245, モーリスタウン, コロン
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/014282		ビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245
(87) 国際公開番号	W02004/099109	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成16年11月18日(2004.11.18)		弁理士 社本 一夫
審査請求日	平成19年2月14日(2007.2.14)	(74) 代理人	100076691
(31) 優先権主張番号	10/430,078		弁理士 増井 忠武
(32) 優先日	平成15年5月6日(2003.5.6)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン及び1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンの共沸類組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンと、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンとを含む共沸又は共沸類組成物。

【請求項2】

0を超え50までの重量百分率の1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンと、50から100未満の重量百分率の1-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンとを含む共沸又は共沸類組成物。

【請求項3】

1から50重量百分率の1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンと、50から99重量百分率の1-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンとを含む、請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

1から4重量百分率の1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンと、96から99重量百分率の1-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンとを含む、請求項2に記載の組成物。

【請求項5】

3.5重量百分率の1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンと、96.5重量百分率の1-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンとを含む、請求項2に記載の組成物。

10

20

【請求項 6】

前記組成物は、14 psia から 215 psia の圧力で、41 から 160 の沸点を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記組成物は、15 psia から 80 psia の圧力で、41 から 100 の沸点を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記組成物は、78 psia の圧力で 96.5 の沸点を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記組成物は、3.5% の 1、2 - ジクロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンを含んでいる、請求項 8 に記載の組成物。

10

【請求項 10】

前記組成物は、大気圧で 41 の沸点を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

1、2 - ジクロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンと 1 - クロロ - 1、3、3、3 - テトラフルオロプロパンの共沸又は共沸類組成物を形成するためのプロセスにおいて、

(a) フッ化水素を 1、1、1、3、3 - ペンタクロロプロパンと反応させ、中間組成物を生成する段階と、

(b) 1、2 - ジクロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンと 1 - クロロ - 1、3、3、3 - テトラフルオロプロパンの共沸又は共沸類組成物を、前記中間組成物から分離させる段階と、から成るプロセス。

20

【請求項 12】

(a) フッ化水素を 1、1、1、3、3 - ペンタクロロプロパンと反応させ、1、1、1、3、3 - ペンタフルオロプロパンと、フッ化水素と、塩酸と、1、2 - ジクロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンと、1 - クロロ - 1、3、3、3 - テトラフルオロプロパンとを含む中間組成物を生成する段階と、

(b) 1、1、1、3、3 - ペンタフルオロプロパン、フッ化水素及び塩酸を、前記中間生成物から分離させ、1、2 - ジクロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンと 1 - クロロ - 1、3、3、3 - テトラフルオロプロパンの共沸又は共沸類組成物を形成する段階と、を含んでいる、請求項 11 に記載のプロセス。

30

【請求項 13】

(a) フッ化水素を 1、1、1、3、3 - ペンタクロロプロパンと反応させ、1、1、1、3、3 - ペンタフルオロプロパンと、フッ化水素と、塩酸と、1、2 - ジクロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンと、1 - クロロ - 1、3、3、3 - テトラフルオロプロパンとを含む中間組成物を生成する段階と、

(b) 前記中間生成物から、フッ化水素、塩酸、及び、前記 1、1、1、3、3 - ペンタフルオロプロパンの少なくとも一部を取り除き、残存物が残る段階と、

(c) 前記残存物を蒸留して、残っている 1、1、1、3、3 - ペンタフルオロプロパンを取り除き、1 - クロロ - 1、3、3、3 - テトラフルオロプロパンと 1、2 - ジクロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンとの共沸又は共沸類組成物を残す段階と、を含んでいる、請求項 11 に記載のプロセス。

40

【請求項 14】

前記生成された共沸又は共沸類組成物は、1 重量パーセントから 4 重量パーセントの 1、2 - ジクロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンと、96 重量パーセントから 99 重量パーセントの 1 - クロロ - 1、3、3、3 - テトラフルオロプロパンを含んでいる、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記蒸留は、1 psia から 250 psia の圧力で実施される、請求項 13 に記載のプロセス。

50

【請求項 16】

前記蒸留は、15 p s i a から 150 p s i a の圧力で実施される、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記蒸留は、20 p s i a から 80 p s i a の圧力で実施される、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記蒸留は、30 から 160 の温度で実施される、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 19】

前記蒸留は、35 から 120 の温度で実施される、請求項 13 に記載のプロセス。

10

【請求項 20】

前記蒸留は、41 から 97 の温度で実施される、請求項 13 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1 - クロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン及び 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンの共沸及び共沸類組成物に関しており、具体的には、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンの製造における中間生成物として、そして冷媒、発泡剤及び溶剤として有用な共沸及び共沸類組成物に関する。

【背景技術】

20

【0002】

従来から、トリクロロフルオロメタンやジクロロジフルオロメタンの様なクロロフルオロカーボン (CFC) は、冷媒、発泡剤及び気体殺菌剤の希釈剤として使われてきた。しかしながら、これらの材料は、オゾン層の損耗の一因となるので望ましくない。従って、これらの材料に代わる、成層圏にとって安全なものが望まれている。

【0003】

近年、完全にハロゲン化したクロロフルオロカーボンが、地球のオゾン層に有害であることに世界が関心を寄せている。その結果、世界中が、塩素置換基を殆ど、又は全く含んでいないフッ素置換炭化水素を使用するよう努めている。従って、HFC、即ち炭素、水素及びフッ素だけを含む化合物の製造は、溶剤、発泡剤、冷媒、洗浄剤、エアゾール噴射剤、伝熱媒体、誘電体、消火剤組成物及びパワーサイクル作動流体として使用するのに、環境的に望ましい製品を提供するための関心事になっている。この点で、オゾン層を損耗させる恐れのない 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (HFC - 245fa)、水素フルオロカーボン (HFC) は、冷蔵システム内のジクロロジフルオロメタンのようなクロロフルオロカーボン、及び発泡剤としてのトリクロロフルオロメタンの代替物と考えられている。フッ化水素を様々な水素クロロカーボン化合物と反応させることによって HFC を生成することは、当該技術では既知である。例えば、HFC - 245fa は当該技術では周知であり、米国特許第 5, 496, 866 号、及び第 5, 574, 192 号に記載されており、両特許を参考文献としてここに援用する。

30

【0004】

40

HFC - 245fa の製造における重要な中間生成物は、部分的に置換された中間生成物 1 - クロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン (HCFC - 244fa) である。この中間生成物の精製は、1 - クロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンと 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (HCFC - 1223xd) の共沸及び共沸類混合物が存在すると複雑になることが分かっている。これは、これら 2 つの化合物の正規の沸点が比較的違っている (HCFC - 244fa は約 43 で沸騰し、一方、HCFC - 1223xd は約 53 で沸騰する) にも関わらずである。この組成物は、一旦形成された後で、抽出法又は反応法によって組成成分に分けることができる。

【特許文献 1】米国特許第 5, 496, 866 号

【特許文献 2】米国特許第 5, 574, 192 号

50

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、1-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロパンと、1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンを含む共沸及び共沸類組成物を提供する。

【0006】

本発明は、更に、1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン(HCFC-1223xd)と1-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロパン(HCFC-244fa)の共沸及び共沸類組成物を形成するためのプロセスを提供しており、そのプロセスは、

(a)フッ化水素を1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン(HCC-240fa)と反応させて、中間組成物を作る段階と、

(b)その後、1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン(HCFC-1223xd)と1-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロパン(HCFC-244fa)の共沸及び共沸類組成物を中間組成物から分離させる段階と、から成る。

【0007】

HCFC-245faを調製する方法では、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン(HCC-240fa)が、フッ化水素(HF)によってフッ素化される。この反応の中間反応生成物は、HCFC-245fa、未反応HF、塩酸、1-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロパン(HCFC-244fa)、及び1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン(HCFC-1223xd)と、他の中間生成物及び副産物である。HCFC-245faを含む副産物を除去することによって、HCFC-244faとHCFC-1223xdの共沸及び共沸類組成物が形成される。この共沸及び共沸類組成物は、その構成成分に分離するのに使用できる。更に、共沸及び共沸類組成物は、フッ素化反応器に送って、再生利用することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

具体的には、約5モルから約50モルのフッ化水素を、望ましくは約6モルから約30モルのHFを、最も望ましくは約7モルから約20モルのHFを、約1モルの1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン(HCC-240fa)と反応させる。反応は、約30から約200の温度で、望ましくは約50から約180の温度で、最も望ましくは約70から約170の温度で、且つ、約15psiaから約465psiaの圧力で、望ましくは約25psiaから約265psiaの圧力で、最も望ましくは約30psiaから約215psiaの圧力で行われる。

【0009】

その結果、中間組成物には、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)、未反応のフッ化水素と塩酸(HCL)、1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン(HCFC-1223xd)、及び1-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロパン(HCFC-244fa)が含まれることになる。残留するフッ化水素、塩酸、及び前記1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンの少なくとも一部と他の副産物は、蒸留のような精製法によって中間組成物から除去され、残存物が残る。次に、残存物は蒸留され、残りの1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンが除去され、HCFC-244faとHCFC-1223xdの共沸及び共沸類組成物が残る。蒸留段階は、約1psiaから約250psiaの圧力で、望ましくは約15psiaから約150psiaの圧力で、最も望ましくは約20psiaから約80psiaの圧力で実施される。蒸留段階は、約30から約160の温度で、望ましくは約35から約120の温度で、最も望ましくは約41から約97の温度で実施される。

【0010】

流体の熱力学的状態は、その圧力、温度、液体の組成及び蒸気の組成によって定義される。真の共沸類組成物では、所与の温度及び圧力の範囲では、液体組成物と蒸気相は基本

10

20

30

40

50

的に等しい。具体的には、これは、相が変化する間に成分が分離されることはないことを意味している。本発明では、共沸類組成物とは、一定の沸騰特性と、沸騰又は蒸発では成分が分留されることはないという傾向において、真の共沸組成物のように挙動する組成物を指す。沸騰又は蒸発の間に、液体組成物は、あるとしても僅かに変化するだけである。このことは、蒸発又は凝縮の間に液体及び蒸気組成物が実質的に変化する非共沸類組成物とは対照的である。候補の混合物が、本発明の意味において共沸類であるか否かを判定する1つの方法は、混合物がその別々の成分に分離することを期待できる条件の下で、そのサンプルを蒸留することである。混合物が非共沸及び非共沸類であれば、混合物は分留され、即ち、先ず沸点が最も低い成分が蒸留抽出され、順に各種成分に分けられる。混合物が共沸類であれば、混合物の全成分を含んでいて、一定に沸騰し、即ち単一の物質の様に挙動する、或る有限量の最初の蒸留留分が得られる。共沸類組成物の別の特徴は、共沸類である同一の成分を様々な割合で含む、組成の或る範囲があるということである。ここで使用している共沸類という用語には、そのような全ての組成物が含まれている。例えば、圧力が異なると、所与の共沸組成物は、組成物の沸点が変わるように、少なくとも僅か変わることが良く知られている。従って、2つの成分の共沸組成物は、独特の関係を呈するが、温度及び/又は圧力によって変わる各種組成物次第である。当該技術では周知のように、共沸組成物の沸点は、圧力によって変わる。

【0011】

ここで言う共沸組成物は、周囲の混合組成物の沸点に比較して最高又は最低の沸点を示す液体混合物である。共沸又は共沸類組成物は、2つ又はそれ以上の異なる成分の混合物であり、所与の圧力の下で液体形態にあるときは、その成分の沸騰温度より高いか又は低い実質的に一定の温度で沸騰し、沸騰している液体組成物と基本的に同じ蒸気組成物を提供する。本発明では、共沸類組成物は、共沸組成物と、共沸組成物と同様に挙動する組成物、即ち、一定の沸騰特性を有するか、又は、沸騰又は蒸発によって分留されることのない傾向を有する組成物とを含むと定義している。従って、沸騰又は蒸発の間に形成される蒸気の組成は、元の液体組成物と同じか、又は実質的に同じである。従って、沸騰又は蒸発の間に、液体組成物は、変わるにしても、最小又は無視できる程度にしか変化しない。これは、沸騰又は蒸発の間に、液体組成物が相当程度まで変化する非共沸類組成物とは対照的である。従って、共沸又は共沸類組成物の基本的な特徴は、所与の圧力では液体組成物の沸点が一定であり、沸騰している組成物の上方の蒸気の組成は、基本的に沸騰している液体組成物の組成であり、即ち、液体組成物の成分の分留は基本的に起こらないということである。共沸又は共沸類液体組成物を異なる圧力で沸騰させると、共沸類組成物の各成分の沸点と重量百分率は変わる。従って、共沸又は共沸類組成物は、その成分同士の間

【0012】

本発明は、共沸又は共沸類組成物を形成するのに有効な量のH C F C - 2 4 4 f aとH C F C - 1 2 2 3 x dを含む組成物を提供している。有効な量とは、他の成分と組み合わせると、共沸又は共沸類組成物を形成することになる各成分の量のことである。本発明の組成物は、H C F C - 2 4 4 f aとH C F C - 1 2 2 3 x dの組み合わせを含む二成分の共沸組成物であるのが望ましい。

【0013】

本発明の共沸又は共沸類組成物は、約0を超え約50以下の重量百分率の1、2 - ジクロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンと、約50から約100未満の重量百分率の1 - クロロ - 1、3、3、3 - テトラフルオロプロパンを有している。或る好適な実施形態では、組成物は、約1から約50重量百分率の1、2 - ジクロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンと、約50から約99重量百分率の1 - クロロ - 1、3、3、3 - テトラフルオロプロパンを有している。更に好適な実施形態では、組成物は、約1から約4重量百分率の1、2 - ジクロロ - 3、3、3 - トリフルオロプロペンと、約96から約99重量

10

20

30

40

50

百分率の1-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロパンを有している。最適な実施形態では、組成物は、約3.5重量百分率の1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンと、約96.5重量百分率の1-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロパンを有している。本発明の共沸又は共沸類組成物は、約14 psiaから約215 psiaの圧力で、約41 から約160 の沸点を有している。具体的には、そのような組成物は、約15 psiaから約80 psiaの圧力で、約41 から約100 の沸点を有している。最も好適な共沸又は共沸類組成物は、約78 psiaの圧力で約96.5 の沸点を有することが分かっている。大気圧での沸点は、約41 である。共沸又は共沸類組成物は、これらの温度及び圧力で、約3.5%の1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンを含んでいる。

10

【0014】

限定するわけではないが、以下の例は、本発明を分かり易くするためのものである。

例 1

HFC-245faを調製するのに、略400ポンドのアンチモニ五塩化物触媒を50ガロン反応器に装填した。反応器の温度を、約95 まで上げた。HCC-240faを約25 lbs/hrで、HFを約15 lbs/hrで、及びCl₂を2 lbs/hrで、連続して反応器に送り、Cl₂で触媒を活性化し続けた。反応器の圧力は約215 psiaに維持した。生成物ストリームには、HFC-245fa、HF、HCL、及び、1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFC-1223xd)と1-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロパン(HCFC-244fa)を含む少量の有機副産物が含まれていた。次に、未反応のHFとHCLを、大部分のHFC-245faと共に取り除き、副産物の混合物が残った。これらの副産物の蒸留を実施し、そこからは、主にHFC-245fa、HCFC-244fa及びHCFC-1223xdを含む軽留分を得た。この留分を更に蒸留して、再生使用可能な成分を回収した。HFC-245faを、蒸留装置内で約55 psiaで取り除いた。HCFC-244faの除去には、全体留分を通して、重量で約3.5%のHCFC-1223xdが共沸又は共沸類混合物として伴った。この留分の除去の後には、実質的に純粋なHCFC-1223xdの残余物が残った。

20

例 2

例1からのHCFC-244faが豊富な蒸留留分を、別の分留装置で、大気圧で再び分留した。その結果、全蒸留を通して、重量で約3.5%のHCFC-1223xdを含んでいる一定沸騰の留出物が得られた。これは、約41 の沸点で起きる。

30

【0015】

以上、本発明を、好適な実施形態に関連付けて具体的に示し説明してきたが、当業者には容易に理解頂けるように、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく様々な変更及び修正を加えることができる。特許請求の範囲は、開示されている実施形態、先に述べた代替形態、及び全ての等価物を含むものと解釈されたい。

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100107696

弁理士 西山 文俊

(72)発明者 ジョンソン, ロバート・シー

アメリカ合衆国ニューヨーク州14086, ランカスター, メイプル・アベニュー 15

(72)発明者 タン, スースン

アメリカ合衆国ニューヨーク州14068, ゲッツヴィル, ヴァッサール・ドライブ 16

(72)発明者 マーケル, ダニエル・シー

アメリカ合衆国ニューヨーク州14224, ウエスト・セネカ, グレンマー・ドライブ 64

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 国際公開第02/059067(WO, A1)

特開平09-323946(JP, A)

国際公開第02/059231(WO, A1)

国際公開第02/059068(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 19/10

C07C 21/18

C07C 17/383

C07C 17/20

C07C 17/25

CA/REGISTRY(STN)