

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6624126号
(P6624126)

(45) 発行日 令和1年12月25日 (2019. 12. 25)

(24) 登録日 令和1年12月6日 (2019. 12. 6)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 17/25 (2006. 01)	C O 7 C 17/25
C O 7 C 21/18 (2006. 01)	C O 7 C 21/18
C O 7 C 17/383 (2006. 01)	C O 7 C 17/383
B O 1 J 23/26 (2006. 01)	B O 1 J 23/26 Z
B O 1 J 37/26 (2006. 01)	B O 1 J 37/26

請求項の数 11 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-47353 (P2017-47353)	(73) 特許権者	000002853
(22) 出願日	平成29年3月13日 (2017. 3. 13)		ダイキン工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2015-110774 (P2015-110774) の分割		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
原出願日	平成27年5月29日 (2015. 5. 29)	(74) 代理人	110000796
(65) 公開番号	特開2017-132784 (P2017-132784A)		特許業務法人三枝国際特許事務所
(43) 公開日	平成29年8月3日 (2017. 8. 3)	(72) 発明者	茶木 勇博
審査請求日	平成30年3月26日 (2018. 3. 26)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内
		(72) 発明者	大久保 瞬
			大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内
		(72) 発明者	加留部 大輔
			大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素オレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒の存在下、ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素が行われる第1反応工程によって含フッ素オレフィンを製造する方法において、

前記ハイドロフルオロカーボンは、 $\text{HFC}-245\text{eb}$ であり、

前記触媒は、化学式 CrO_m ($1.5 < m < 3$) で表される酸化クロムを含み、

前記脱フッ化水素の反応温度は、 200 以上、 300 以下であり、

前記第1反応工程の後、該第1反応工程が行われる反応器から排出する全生成物の流量 S (mol/min) に対して、前記全生成物に含まれるE体及びZ体の $\text{HFO}-1234\text{ze}$ の流量と $\text{HFC}-245\text{fa}$ の流量との合計 S_1 (mol/min) の割合が5%以下である、含フッ素オレフィンの製造方法。

【請求項 2】

前記触媒は、化学式 CrO_m ($2 < m < 3$) で表される酸化クロムである、請求項1に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

【請求項 3】

前記触媒は、化学式 CrO_m ($2.05 < m < 2.3$) で表される酸化クロムである、上記請求項1に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

【請求項 4】

前記第1反応工程の後、該第1反応工程が行われる反応器からの流出物の一部又は全部を少なくとも第1留分と第2留分とに分離する分離工程を行い、

前記第 1 留分は、H F C - 2 4 5 e b 濃度が前記分離工程の前よりも増大しており、前記第 2 留分は、H F C - 2 4 5 e b 濃度が前記分離工程の前よりも低下しており、

前記分離工程の後、前記第 1 留分の少なくとも一部の脱フッ化水素を行う、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 反応工程の後、該第 1 反応工程が行われる反応器からの流出物の一部又は全部を少なくとも第 3 留分と第 4 留分とに分離する分離工程を行い、

前記第 3 留分は、H F C - 2 4 5 c b 濃度が前記分離工程の前よりも増大しており、前記第 4 留分は、H F C - 2 4 5 c b 濃度が前記分離工程の前よりも低下しており、

前記分離工程の後、前記第 3 留分の少なくとも一部の脱フッ化水素を行う、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

10

【請求項 6】

前記第 1 留分の少なくとも一部は、前記第 1 反応工程にリサイクルされて脱フッ化水素が行われる請求項 4 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

【請求項 7】

前記第 3 留分の少なくとも一部は、前記第 1 反応工程にリサイクルされて脱フッ化水素が行われる請求項 5 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

【請求項 8】

前記ハイドロフルオロカーボンは、酸素ガスを同伴させて前記第 1 反応工程に供する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

20

【請求項 9】

酸素ガスの流量 (m o l / m i n) が、前記ハイドロフルオロカーボンの流量 (m o l / m i n) に対して 0 . 1 % 以上 1 0 % 以下である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 0】

前記酸化クロムは、第 5 族金属をさらに含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

【請求項 1 1】

前記酸化クロムに含まれる第 5 族金属の原子数の割合は、前記酸化クロムに含まれる全金属原子数に対して 0 . 1 % 以上 5 0 % 以下である、請求項 1 0 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、含フッ素オレフィンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

一般式：CF₃(CX₂)_nCF=CH₂、一般式：CF₃(CX₂)_nCH=CHF等（いずれも X はハロゲンである）で表されるフルオロオレフィンは、各種機能性材料、溶媒、冷媒、発泡剤等の用途、並びに機能性重合体の製造用のモノマー又はその原料等として有用な化合物である。特に、上記したフルオロオレフィンの中でも一般式CF₃CF=CH₂で表される 2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン（以下、本明細書において「H F O - 1 2 3 4 y f」と略記する）は、地球温暖化係数の低い冷媒化合物として有望視されている。

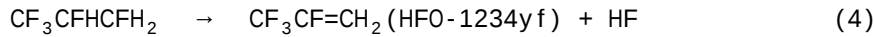
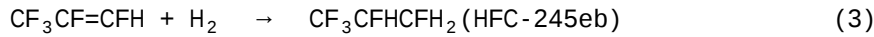
40

【0 0 0 3】

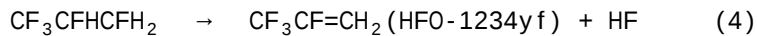
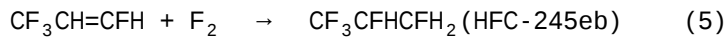
上記 H F O - 1 2 3 4 y f は、ハロプロパン又はハロプロペンを原料として、これをフッ化水素（H F）によりフッ素化する方法又は水素化と脱ハロゲン化水素を適宜組み合わせる方法によって製造されることが知られている。例えば、特許文献 1 にも示されているように、1 , 1 , 1 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロペン（H F O - 1 2 1 6）を原料とする場合には、以下の反応工程を経て H F O - 1 2 3 4 y f が製造される。



50



また、下記反応式(5)のようにH F O - 1 2 4 3 z fをフッ素化してH F C - 2 4 5 e bを得た後、上記の反応式(4)の反応を行い、H F O - 1 2 3 4 y fを得る反応工程も知られている。



上記のように、いずれの反応工程にあってもH F C - 2 4 5 e bの脱フッ化水素反応により、H F O - 1 2 3 4 y fが製造される。このような脱フッ化水素反応については従来から種々検討されており（例えば、特許文献2～4等を参照）、触媒の種類、反応温度あるいは接触時間等を適宜調節して、効率よくH F O - 1 2 3 4 y f等の含フッ素オレフィン

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2012-77086号公報

【特許文献2】特表2009-542651号公報

【特許文献3】特表2011-515457号公報

【特許文献4】特表2009-513719号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、245ebのようなハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応をするには、触媒量がある程度多く必要であり、その上、反応温度も比較的高温にする必要もある。このため、従来法では、目的物のみならず、その異性体である $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (H F O - 1 2 3 4 z e)が多く副生しやすいという問題があり、さらに、反応に使用する触媒寿命が低下するという課題もあった。触媒寿命の低下する問題に関しては、酸素を同伴させることによって解消させることも考えられるが、この場合、原料や目的物の燃焼が促進されるので、収率が低下するという問題があった。

【0006】

30

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応によって含フッ素オレフィンを製造するプロセスにおいて、高い選択率で目的物の含フッ素オレフィンを製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応によって含フッ素オレフィンを製造する反応において、触媒として CrO_m ($1.5 < m < 3$)を用いることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

40

即ち、本発明は、下記の含フッ素オレフィンの製造方法に関する。

項1.

触媒の存在下、ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素が行われる第1反応工程を経て含フッ素オレフィンを製造する方法において、

前記ハイドロフルオロカーボンは、一般式(1) $\text{R}^f\text{CFYCHZ}_2$ (一般式(1)中、 R^f は炭素数1～3の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基、Y及びZはそれぞれ独立にH又はFであるが、ZがすべてHである場合、YはFである)で表される化合物であり、

前記触媒は、化学式 CrO_m ($1.5 < m < 3$)で表される酸化クロムを含む、含フッ素オレフィンの製造方法。

項2.

50

前記触媒は、化学式 CrO_m (ここで、 $2.0 < m < 3$) で表される酸化クロムである、上記項 1 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 3 .

前記触媒は、化学式 CrO_m (ここで、 $2.05 < m < 2.3$) で表される酸化クロムである、上記項 1 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 4 .

一般式 (1) において、 R^f が CF_3 である、上記項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 5 .

前記ハイドロフルオロカーボンが $\text{HFC} - 236\text{ea}$ 、 $\text{HFC} - 245\text{eb}$ 及び $\text{HFC} - 245\text{cb}$ の群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、上記項 4 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

10

項 6 .

前記ハイドロフルオロカーボンが $\text{HFC} - 245\text{eb}$ である、上記項 5 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 7 .

前記ハイドロフルオロカーボンが $\text{HFC} - 245\text{eb}$ であり、

前記第 1 反応工程の後、該第 1 反応工程が行われる反応器から排出する全生成物の流量 $S (\text{mol} / \text{min})$ に対して、前記全生成物に含まれる E 体及び Z 体の $\text{HFO} - 1234\text{ze}$ の流量と $\text{HFC} - 245\text{fa}$ の流量との合計 $S1 (\text{mol} / \text{min})$ の割合が 20 % 以下である、上記項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

20

項 8 .

前記流量 $S (\text{mol} / \text{min})$ に対して、前記合計 $S1 (\text{mol} / \text{min})$ が 10 % 以下である、上記項 7 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 9 .

前記流量 $S (\text{mol} / \text{min})$ に対して、前記合計 $S1 (\text{mol} / \text{min})$ が 5 % 以下である、上記項 7 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 10 .

前記第 1 反応工程の脱フッ化水素が 50 ~ 400 で行われる、上記項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

30

項 11 .

前記第 1 反応工程の脱フッ化水素が 100 ~ 400 で行われる、上記項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 12 .

前記第 1 反応工程の脱フッ化水素が 230 ~ 400 で行われる、上記項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 13 .

前記第 1 反応工程の後、該第 1 反応工程が行われる反応器からの流出物の一部又は全部を少なくとも第 1 留分と第 2 留分とに分離する分離工程を行い、

前記第 1 留分は、 $\text{HFC} - 245\text{eb}$ 濃度が前記分離工程の前よりも増大しており、前記第 2 留分は、 $\text{HFC} - 245\text{eb}$ 濃度が前記分離工程の前よりも低下しており、

40

前記分離工程の後、前記第 1 留分の少なくとも一部の脱フッ化水素を行う、上記項 5 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 14 .

前記第 1 反応工程の後、該第 1 反応工程が行われる反応器からの流出物の一部又は全部を少なくとも第 3 留分と第 4 留分とに分離する分離工程を行い、

前記第 3 留分は、 $\text{HFC} - 245\text{cb}$ 濃度が前記分離工程の前よりも増大しており、前記第 4 留分は、 $\text{HFC} - 245\text{cb}$ 濃度が前記分離工程の前よりも低下しており、

前記分離工程の後、前記第 3 留分の少なくとも一部の脱フッ化水素を行う、上記項 5 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

50

項 1 5 .

前記第 1 留分の少なくとも一部は、前記第 1 反応工程にリサイクルされて脱フッ化水素が行われる上記項 1 3 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 1 6 .

前記第 3 留分の少なくとも一部は、前記第 1 反応工程にリサイクルされて脱フッ化水素が行われる上記項 1 4 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 1 7 .

前記ハイドロフルオロカーボンは、酸素ガスを同伴させて前記第 1 反応工程に供する、上記項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 1 8 .

酸素ガスの流量 (mol / min) が、前記ハイドロフルオロカーボンの流量 (mol / min) に対して 0 . 1 % 以上 1 0 % 以下である、上記項 1 7 に記載の方法。

項 1 9 .

前記酸化クロムは、第 5 族金属をさらに含む、上記項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項 2 0 .

前記酸化クロムに含まれる第 5 族金属の原子数の割合は、前記酸化クロムに含まれる全金属原子数に対して 0 . 1 % 以上 5 0 % 以下である、上記項 1 9 に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明に係る含フッ素オレフィンの製造方法では、触媒として、化学式 CrO_m (化学式中、 m は、 $1.5 < m < 3$) で表される酸化クロムを使用して特定のハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応を行う。これにより、高い選択率で目的物を得ることができる。また、脱フッ化水素反応を低温で行ったとしても、高い選択率で目的物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】実施例 4 - 1 の製造フローを示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【 0 0 1 2 】

本実施形態の含フッ素オレフィンの製造方法では、触媒の存在下、ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素が行われる第 1 反応工程を経て含フッ素オレフィンを製造する。特に、本実施形態では、触媒が、化学式 CrO_m ($1.5 < m < 3$) で表される酸化クロムを含む。本実施形態の含フッ素オレフィンの製造方法では、上記触媒を使用することで、高い選択率で目的物を得ることができる。また、脱フッ化水素反応を低温で行ったとしても、高い選択率で目的物を得ることができる。

【 0 0 1 3 】

第 1 反応工程では、触媒の存在下、ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素が行われる。

【 0 0 1 4 】

上記ハイドロフルオロカーボンは、一般式 (1) $\text{R}^f\text{CFYCHZ}_2$ で表される化合物である。ここで、一般式 (1) 中、 R^f は炭素数 1 ~ 3 の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基であり、 Y 及び Z はそれぞれ独立に H 又は F であるが、 Z がすべて H である場合、 Y は F である。

【 0 0 1 5 】

R^f は炭素数 1 ~ 3 の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基であれば特に限定的ではないが、 CF_3 基 (トリフルオロメチル基) であることが好ましい。この場合、より

10

20

30

40

50

高い転化率及び選択率で含フッ素オレフィンを製造することができる。

【0016】

ハイドロフルオロカーボンは、一般式(1)で表される化合物1種のみで構成されていてもよいが、これに限定されず、2種以上の一般式(1)で表される化合物を含んで構成されていてもよい。

【0017】

ハイドロフルオロカーボンは、HFC-236ea、HFC-245eb及びHFC-245cbの群から選ばれる少なくとも1種を含んでいることが好ましい。この場合、より高い転化率及び選択率で含フッ素オレフィンを製造することができる。

【0018】

なお、HFC-236eaは、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン、HFC-245ebは、1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン、HFC-245cbは、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパンである。

【0019】

ハイドロフルオロカーボンとしては、市販品を使用することができるが、これに限らず、例えば、二重結合を有するハイドロフルオロカーボンの水素還元によって製造してもよい。例えば、ヘキサフルオロプロパンを水素還元すれば、HFC-236eaが得られ、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン(HFO-1225ye)を水素還元すれば、HFC-245ebが得られる。

【0020】

本実施形態の製造方法では、触媒としては、上述のように化学式 CrO_m ($1.5 < m < 3$)で表される酸化クロムを含む。

【0021】

上記した CrO_m で表される酸化クロムは、 m が $1.5 < m < 3$ の範囲内であり、酸化クロムにおけるクロムの価数は3を超えるものである。

【0022】

CrO_m で表される酸化クロムは、 m は $1.75 \leq m \leq 2.5$ であることが好ましく、 $2 \leq m \leq 2.4$ であることがより好ましく、 $2.05 \leq m \leq 2.3$ であることが特に好ましい。この場合、より高い選択率で含フッ素オレフィンを製造することができ、しかも、原料のハイドロフルオロカーボンの転化率も向上させることができる。なお、クロムの価数は、公知の方法によって測定することができる。

【0023】

酸化クロムの調製方法の一例を挙げると次の通りである。

【0024】

まず、クロム塩の水溶液とアンモニア水を混合して水酸化クロムの沈殿を得る。このクロム塩としては、硝酸クロム、塩化クロム、クロムみょうばん、硫酸クロム等が例示される。例えば、硝酸クロムの水溶液にアンモニア水を、硝酸クロム1当量に対して、約1当量以上滴下することによって、水酸化クロムの沈殿を得ることができる。

【0025】

この沈殿を濾過洗浄後、乾燥する。乾燥は、例えば、空气中、 $70 \sim 200$ 程度、特に 120 程度で、 $1 \sim 100$ 時間程度、特に 12 時間程度行えばよい。この段階の生成物を水酸化クロムの状態と呼ぶ。次いで、この生成物を解砕する。

【0026】

解砕して得た上記水酸化クロムの粉体を、打錠機によりペレット化する。ペレットは、例えば、直径 3.0 mm 程度、高さ 3.0 mm 程度とすればよい。

【0027】

成形されたペレットを不活性雰囲気中、例えば、窒素気流中で焼成して、非晶質の酸化クロムにすることが好ましい。

【0028】

上記のようにして、本実施形態の製造方法で使用する酸化クロムを調製することができ

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 2 9 】

酸化クロムには、第 5 族金属がさらに含まれていてもよい。この場合、より高い選択率で含フッ素オレフィンを製造することができ、しかも、原料のハイドロフルオロカーボンの転化率も向上させることができる。

【 0 0 3 0 】

第 5 族元素は、酸化クロムと同時に存在すればよく、第 5 族元素の存在状態は特に限定はない。例えば、酸化クロムの表面に第 5 族元素が偏在していてもよく、あるいは、第 5 族元素が酸化クロムに均一に混合されている状態であっても良い。これらの場合、第 5 族元素は、金属として存在してもよく、或いは、酸化物、オキシフッ化物等の状態で存在してもよいが、酸化物、オキシフッ化物の状態で存在していることが好ましい。また、第 5 族元素の一部又は全部はクロム金属と複合化されて複合酸化物を形成していてもよい。第 5 族元素を含む酸化クロムは、結晶状態又は非晶質状態のいずれでもよい。また、結晶状態の酸化物と非晶質状態の酸化物の混合物も使用できる。

10

【 0 0 3 1 】

第 5 族元素の具体例としては、バナジウム、ニオブ、タンタルなどを挙げることができ、入手の容易さや性能の点でバナジウム、ニオブなどが好ましく、特に、ニオブが好ましい。第 5 族元素は、一種のみ含まれていてもよく、二種以上が含まれていても良い。

【 0 0 3 2 】

第 5 族元素は 4 ~ 5 価の状態で存在することが好ましい。この場合、触媒作製用の原料としては、0 ~ 3 価の第 5 族元素を含む化合物を用いてもよく、触媒の製造工程において、第 5 族元素を酸化して 4 ~ 5 価とすることができる。

20

【 0 0 3 3 】

第 5 族元素の量は特に限定的ではない。ただし、選択率の低下を抑制するという観点から、酸化クロムに含まれる第 5 族金属の原子数の割合は、酸化クロムに含まれる全金属原子の全原子数に対して 0 . 1 % 以上 5 0 % 以下であることが好ましく、0 . 5 % 以上 1 5 % 以下であることがより好ましい。さらに、第 5 族元素がバナジウムであれば、酸化クロムに含まれるバナジウムの原子数の割合は、酸化クロムに含まれる全金属原子の全原子数に対して 0 . 1 % 以上 5 0 % 以下であることが好ましく、0 . 5 % 以上 1 5 % 以下であることがより好ましく、0 . 5 % 以上 3 % 以下であることが特に好ましい。

30

【 0 0 3 4 】

第 5 族金属が含まれる酸化クロムの製造方法は特に限定されない。例えば、第 5 族元素を含む酸化クロムを製造する方法としては、第 5 族元素を含む溶液に、酸化クロム又はその前駆体である水酸化クロムを添加して、第 5 族元素を含浸させた後、溶媒を除去し、残留物を焼成する方法（含浸法）；Cr に加えて第 5 族元素を含む溶液から Cr 及び第 5 族元素を水酸化物、アンモニウム塩、炭酸塩、炭酸水素塩等として沈殿させた後、沈殿物を洗浄、乾燥した後、焼成する方法（共沈法）；Cr 及び第 5 族元素を含む溶液を水熱合成反応に供することで溶液から Cr 及び第 5 族元素を沈殿させ、その後分離した沈殿物を焼成する方法（水熱合成法）；Cr 及び第 5 族元素を含む塩、Cr 及び第 5 族元素を含む酸化物等を、乳鉢などを用いて物理的に混合し、必要に応じて、この混合物を焼成する方法（混練法）等を例示できる。その他、昇華性を有する第 5 族元素を含む金属塩、例えば、塩化ニオブ、塩化バナジウム、塩化タンタル等と、酸化クロムとを乳鉢などを用いて物理的に混合した後、昇華性金属塩の昇華温度以上に加熱して、昇華した金属塩を酸化クロムに蒸着させ、必要に応じて、昇華性金属塩を分解し金属又は金属酸化物として酸化クロムに担持させる方法（化学蒸着法；CVD 法）などを例示できる（特開 2 0 1 5 - 5 0 9 0 9 6 号公報等を参照）。

40

【 0 0 3 5 】

また、触媒として使用する酸化クロムはフッ素化された、いわゆるフッ素化酸化クロムでもよい。このフッ素化の方法は公知の方法に従えばよい。

【 0 0 3 6 】

50

また、触媒は、アルミナ、フッ化アルミニウム、フッ化酸化アルミニウム、活性炭等の担体に担持して使用することもできる。

【0037】

触媒は、上記の酸化クロムを単独で使用してもよいし、あるいは、本発明の効果が阻害されない程度であれば、上記の酸化クロムと共に、他の触媒を併用してもよい。また、上記の第5族元素を含む酸化クロムにおいて、第5族金属以外の成分がさらに添加された触媒を使用してもよい。具体的に第5族金属以外の成分としては、例えば、インジウム、ガリウム、ニッケル、銅、亜鉛などの金属、該金属の酸化物、フッ化物、オキシフッ化物等が例示できる。その他、第5族金属以外の成分としては、カーボンなどの非金属も例示できる。

10

【0038】

第5族金属以外の他の成分が酸化クロムに共存する場合、クロムの含有量は酸化クロムに含まれる全原子数に対し30%以上とすることができ、好ましくは50%以上、より好ましくは90%以上である。

【0039】

次に、上記以外の第1反応工程の反条件を説明する。

【0040】

上記第1反応工程内でのハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応において、反応圧力は特に限定されず、減圧下、常圧下、もしくは加圧下で反応を進行させることが可能である。特に、常圧下での反応であれば、加圧下での反応に比べて平衡的に有利であり、減圧下での反応に比べて比較的大きな装置を要しないという利点がある。

20

【0041】

第1反応工程を行う反応器としては特に制限はなく、ハステロイ(HASTELLOY)、インコネル(INCONEL)、モネル(MONEL)等の材料によって構成される反応器を用いることができる。

【0042】

第1反応工程における脱フッ化水素の反応温度の上限は、エネルギーの浪費、選択率の低下及び触媒劣化を抑制するという観点から、常圧下の場合であれば、好ましくは400、より好ましくは380、さらに好ましくは350、特に好ましくは330、その中でも特に好ましくは300である。また、第1反応工程における脱フッ化水素の反応温度の下限は、生産性の面から転化率が許容できないほど低下するのを防止しやすいという観点から、常圧下の場合であれば、好ましくは50、より好ましくは100、さらに好ましくは200、特に好ましくは230、その中でも特に好ましくは270である。

30

【0043】

通常、ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応は、比較的高温にする必要があるが、本実施形態の製造方法では、上述の特定の触媒を使用して反応を行うものであり、触媒の活性が高いため、従来よりも低温で反応することが可能となる。そのため、低温で反応することにより、高温で反応したときに生じやすい副生成物をより少なくすることができ、触媒寿命の低下も抑制しやすいものである。

40

【0044】

第1反応工程における接触時間は特に限定的ではなく、例えば、0.1~300秒とすることができる。また、 W/F_0 ($g \cdot sec \cdot ml^{-1}$) の値も特に限定的ではなく、例えば、0.1~350とすることができる。なお、 F_0 ($N \cdot ml \cdot sec^{-1}$) は、原料を含むガスの反応器への供給量であり、 W (g) は反応器に充填した触媒の量である。

【0045】

第1反応工程において、ハイドロフルオロカーボンを反応器に供給する方法に制限はない。例えば、ハイドロフルオロカーボンは、酸素ガスを同伴させて第1反応工程に供することができる。この場合、酸素ガスの流量 (mol/min) は、ハイドロフルオロカーボンの流量 (mol/min) に対して、例えば、0.1%以上30%以下とすることが

50

でき、0.5%以上15%以下が好ましく、1%以上10%以下であることがより好ましい。これにより、触媒活性の低下が抑制されやすくなり、長期間継続して高い選択率で目的とする含フッ素オレフィンを得ることができる。

【0046】

また、ハイドロフルオロカーบอนを反応器に供給するにあたっては、窒素、ヘリウム、アルゴン等の原料や触媒に対して不活性なガスを共存させてもよい。ただし、原料に不活性ガスを混合させると、目的物と不活性ガスを精留又は抽出蒸留等によって分離回収する必要が生じる。この場合、不活性ガスである N_2 は非凝縮性のガスであるため、 N_2 と目的物を含む有機成分が同伴して回収されることになる。そのため、目的物の回収率が低下するおそれもある。このような観点から、ハイドロフルオロカーบอนを反応器に供給するに当たり、ハイドロフルオロカーบอน及び不活性ガスの全量に対する不活性ガスの含有量は、好ましくは50モル%未満、より好ましくは10モル%未満、特に好ましくは2モル%未満であり、最も好ましくは不活性ガスをハイドロフルオロカーบอนに共存させないことである。

10

【0047】

第1反応工程における脱フッ化水素反応は、例えば、原料を反応器の入口から連続的に供給させて反応器内で反応を行った後、生成物を反応器の出口から連続的に排出させる方式（いわゆる、連続反応方式）で反応させることができる。

【0048】

また、脱フッ化水素反応は、反応温度にもよるが気相状態及び液相状態のいずれの状態でも反応させてもよいが、高い選択率で目的とする含フッ素オレフィンを得るという観点からは気相状態で反応させることが好ましい。

20

【0049】

上記の第1反応工程を経ることで、目的とする含フッ素オレフィンが製造される。

【0050】

含フッ素オレフィンは、一般式(2) $R^fCF=CHZ$ （ここで、 R^f 及び Z は一般式(1)に同じである）で表される。

【0051】

具体的な含フッ素オレフィンとしては、原料である上記ハイドロフルオロカーบอนの種類にもよるが、例えば、ハイドロフルオロカーบอนとしてHFC-245eb又はHFC-245cbを使用すれば、得られる含フッ素オレフィンは、1,1,1,2-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)となる。また、ハイドロフルオロカーบอนとしてHFC-236eaを使用すれば、得られる含フッ素オレフィンは、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン(HFO-1225ye)となる。同様に、ハイドロフルオロカーบอนとして1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245ca)を使用すれば、得られる含フッ素オレフィンは1,1,2,3-ペンタフルオロプロペン(HFO-1234ye)となる。

30

【0052】

第1反応工程における脱フッ化水素反応の反応生成物は、例えば、反応器の出口から排出させることにより抜き出すことができる。

40

【0053】

本実施形態の製造方法では、脱フッ化水素反応後の原料であるハイドロフルオロカーบอนの転化率が高く、しかも、目的物である含フッ素オレフィンの選択率も高い。そのため、例えば、第1反応工程の後、該第1反応工程が行われる反応器から排出される全生成物の流量 S (mol/min)に対する、目的物の含フッ素オレフィンの含有割合が大きいものとなる。すなわち、全生成物の流量 S (mol/min)に対する副生成物の含有割合が小さいものとなる。以下、具体例を挙げて説明する。

【0054】

例えば、ハイドロフルオロカーบอนがHFC-245ebである場合、目的物である含フッ素オレフィンは、HFO-1234yfであるが、通常は副生成物として、E体の1

50

、3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン（以下、H F O - 1 2 3 4 z e と略記する）、Z 体の H F O - 1 2 3 4 z e 及び 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン（以下、H F C - 2 4 5 f a と略記する）が生成し、これらの他、H F C - 2 4 5 c b 及び C O₂ も副生することがある。特に、E 体及び Z 体の H F O - 1 2 3 4 z e 及び H F C - 2 4 5 f a は、目的生成物の性能を低下させるおそれがあるので、これらはできるだけ少ない方が好ましい。

【 0 0 5 5 】

この点、本実施形態の製造方法では、E 体及び Z 体の H F O - 1 2 3 4 z e 及び H F C - 2 4 5 f a の生成量は低減されている。詳述すると、第 1 反応工程の後、該第 1 反応工程が行われる反応器から排出する全生成物の流量 S (m o l / m i n) とし、前記全生成物に含まれる E 体及び Z 体の H F O - 1 2 3 4 z e の流量と H F C - 2 4 5 f a の流量との合計 S 1 (m o l / m i n) とした場合、流量 S (m o l / m i n) に対する合計 S 1 (m o l / m i n) の割合が 2 0 % 以下となり得る。すなわち、全生成物に含まれる副生成物の割合が低く、目的物である H F O - 1 2 3 4 y f の割合が高いものとなり得る。より好ましくは、全生成物の流量 S (m o l / m i n) に対して、前記合計 S 1 (m o l / m i n) が 1 0 % 以下、特に好ましくは 5 % 以下である。

10

【 0 0 5 6 】

上記のように、本実施形態の製造方法では目的物の選択率が高いため、純度よく目的物である含フッ素オレフィンを製造することができる。そのため、第 1 反応工程の後、反応器から排出させた流出物を精製せずにそのまま含フッ素オレフィンとして使用することも可能である。

20

【 0 0 5 7 】

また、上記のように得られた流出物は、精製することによって、より高純度で含フッ素オレフィンを得てもよい。この精製をすれば、未反応のハイドロフルオロカーボン及び副生成物等を含む留分を得ることができるので、この留分を再利用することが可能となる。要するに、本実施形態の製造方法では、第 1 反応工程の後、該第 1 反応工程が行われる反応器からの流出物の一部又は全部を少なくとも二以上の留分に分離する分離工程を行うことができる。以下、具体例を挙げて説明する。

【 0 0 5 8 】

例えば、ハイドロフルオロカーボンが H F C - 2 3 6 e a、H F C - 2 4 5 e b 及び H F C - 2 4 5 c b の群から選ばれる少なくとも 1 種である場合、第 1 反応工程の後、該第 1 反応工程が行われる反応器からの上記流出物には、目的生成物である H F O - 1 2 3 4 y f 及び上述した副生成物の他、H F C - 2 4 5 e b も含まれ得る。この H F C - 2 4 5 e b は、原料のハイドロフルオロカーボンが H F C - 2 4 5 e b を含めば未反応物であり、一方、原料が H F C - 2 4 5 e b でなく、H F C - 2 3 6 e a 又は H F C - 2 4 5 c b であれば、副生成物としての H F C - 2 4 5 e b である。

30

【 0 0 5 9 】

いずれの場合であっても、分離工程によって、第 1 反応工程が行われる反応器からの流出物の一部又は全部を第 1 留分と第 2 留分とに分離することができる。この分離させる手段としては特に限定的ではないが、例えば、沸点差を利用した蒸留操作によって分離することができる。このような分離工程を行うことで、例えば、H F C - 2 4 5 e b 濃度が前記分離工程の前よりも増大した留分（第 1 留分とする）及び H F C - 2 4 5 e b 濃度が前記分離工程の前よりも低下した留分（第 2 留分とする）として得ることができる。

40

【 0 0 6 0 】

分離工程の後、上記第 1 留分の一部又は全部の脱フッ化水素反応を行えば、第 1 留分中の H F C - 2 4 5 e b が脱フッ化水素され、これにより H F O - 1 2 3 4 y f を得ることができる。従って、原料であるハイドロフルオロカーボン（H F C - 2 4 5 e b）を有効に利用することができ、H F O - 1 2 3 4 y f を効率的に製造することができる。

【 0 0 6 1 】

上記第 1 留分に含まれる H F C - 2 4 5 e b の脱フッ化水素をするにあたっては、上述

50

の第1反応工程内で行うようにしてもよい。すなわち、第1反応工程で得られた上記流出物を分離工程で第1留分と第2留分とに分離した後、得られた上記第1留分を再度、第1反応工程にリサイクルしてもよい。この場合、より効率的にHFO-1234yfを製造することができ、原料の転化率及び目的物の選択率をさらに高めることができる。

【0062】

もちろん、第1留分に含まれるHFC-245ebの脱フッ化水素は、第1反応工程とは別の反応工程（例えば、第2反応工程と称する）にて行ってもよい。この第2反応工程においても脱フッ化水素反応は第1反応工程と同様の条件で行うことができる。

【0063】

また、例えば、ハイドロフルオロカーボンがHFC-236ea、HFC-245eb及びHFC-245cbの群から選ばれる少なくとも1種である場合、第1反応工程の後、該第1反応工程が行われる反応器からの流出物には、目的生成物であるHFO-1234yfの他、未反応のHFC-245cbが含まれ得る。このHFC-245cbは、ハイドロフルオロカーボンがHFC-245cbを含めば未反応物であり、一方、原料がHFC-245cbでなく、HFC-236ea又はHFC-245ebであれば、副生成物としてのHFC-245cbである。

【0064】

この場合も上述と同様に分離工程をすれば、第1反応工程が行われる反応器からの流出物の一部又は全部を2種類の留分（それぞれ、第3留分と第4留分とする）に分離することができる。例えば、第3留分は、HFC-245cb濃度が前記分離工程の前よりも増大した留分であり、前記第4留分は、HFC-245cb濃度が前記分離工程の前よりも低下した留分である。

【0065】

そして、分離工程の後、上記第3留分の少なくとも一部の脱フッ化水素を行えば、第3留分中のHFC-245cbが脱フッ素化されてHFO-1234yfを得ることができる。これにより、原料であるハイドロフルオロカーボン（HFC-245cb）を有効に利用することができ、HFO-1234yfを効率的に製造することができる。

【0066】

上記第3留分に含まれるHFC-245cbの脱フッ化水素をするにあたっては、上述の第1反応工程内で行うようにしてもよい。すなわち、第1反応工程で得られた上記流出物を分離工程で第3留分と第4留分とに分離した後、得られた上記第3留分を再度、第1反応工程にリサイクルしてもよい。この場合、より効率的にHFO-1234yfを製造することができ、原料の転化率及び目的物の選択率をさらに高めることができる。

【0067】

また、上述の第1留分の場合と同様、第3留分に含まれるHFC-245cbの脱フッ化水素は、上記第2反応工程で行ってもよい。

【実施例】

【0068】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の態様に限定されるものではない。

【0069】

（実施例1）

ハイドロフルオロカーボンとしてHFC-245ebを使用して第1反応工程の脱フッ化水素反応を実施した。触媒は、化学式 $\text{CrO}_{2.09}$ で表される酸化クロムを用いた。また、触媒を反応に使用する前処理として、触媒を収容した反応器に窒素で希釈した無水フッ化水素を流通させ、反応器の温度を200～350に加熱させてフッ素化処理を行った。

【0070】

上記前処理した触媒を、脱フッ化水素反応を行う反応器に収容し、窒素気流中、電気炉により反応器を加熱した。反応器が所定の温度（本実施例では350）に達した後、H

10

20

30

40

50

F C - 2 4 5 e b を反応器に導入し、窒素の供給を停止させた。酸素ガスは反応器入口の H F C - 2 4 5 e b に対して 5 モル % となるよう適宜、反応器入口から導入した。反応の運転条件は、圧力を 0 . 0 M P a G (G はゲージ圧であることを示す)、反応温度を 3 5 0 、 W / F 0 を 1 0 g ・ s e c ・ m l ⁻¹ とした。

【 0 0 7 1 】

上記のように第 1 反応工程の脱フッ化水素反応を実施して、反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 1 に示している。

【 0 0 7 2 】

(比較例 1)

ハイドロフルオロカーボンとして H F C - 2 4 5 e b を使用して第 1 反応工程の脱フッ化水素反応を実施した。触媒は、フッ素化したアルミナ触媒を用いた。

【 0 0 7 3 】

上記触媒を、脱フッ化水素反応を行う反応器に収容し、窒素気流中、電気炉により反応器を加熱した。反応器が所定の温度 (本比較例では 3 5 0) に達した後、H F C - 2 4 5 e b を反応器に導入し、さらに窒素の供給を調整することで H F C - 2 4 5 e b の仕込みの濃度が 4 0 % になるようにした。酸素ガスは反応器入口の H F C - 2 4 5 e b に対して 5 モル % となるよう適宜、反応器入口から導入した。反応の運転条件は、圧力を 0 . 0 M P a G、反応温度を 3 5 0 、W / F 0 を 2 8 g ・ s e c ・ m l ⁻¹ とした。

【 0 0 7 4 】

上記のように第 1 反応工程の脱フッ化水素反応を実施して、反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 1 に示している。

【 0 0 7 5 】

(比較例 2)

ハイドロフルオロカーボンとして H F C - 2 4 5 e b を使用して第 1 反応工程の脱フッ化水素反応を実施した。触媒は、オキシフッ化クロム触媒を用いた。

【 0 0 7 6 】

上記触媒を、脱フッ化水素反応を行う反応器に収容し、窒素気流中、電気炉により反応器を加熱した。反応器が所定の温度 (本比較例では 4 2 0) に達した後、H F C - 2 4 5 e b を反応器に導入し、窒素の供給を停止させた。酸素ガスは反応器入口の H F C - 2 4 5 e b に対して 5 モル % となるよう適宜、反応器入口から導入した。反応の運転条件は、圧力を 0 . 0 M P a G、反応温度を 4 2 0 、W / F 0 を 1 6 4 g ・ s e c ・ m l ⁻¹ とした。

【 0 0 7 7 】

上記のように第 1 反応工程の脱フッ化水素反応を実施して、反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 1 に示している。

【 0 0 7 8 】

(比較例 3)

反応温度を 2 0 0 とした以外は比較例 1 と同様の方法で第 1 反応工程の脱フッ化水素反応を実施した。反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 1 に示している。

【 0 0 7 9 】

(比較例 4)

ハイドロフルオロカーボンとして H F C - 2 4 5 e b を使用して第 1 反応工程の脱フッ化水素反応を実施した。触媒は、活性炭に 4 . 6 重量 % の塩化鉄 (I I I) を担持させた触媒を用いた。

【 0 0 8 0 】

上記触媒を、脱フッ化水素反応を行う反応器に収容し、窒素気流中、電気炉により反応

10

20

30

40

50

器を加熱した。反応器が所定の温度（本比較例では250℃）に達した後、HFC-245ebを反応器に導入し、さらに窒素の供給を調整することでHFC-245ebの仕込みの濃度が50%になるようにした。酸素ガスは反応器入口のHFC-245ebに対して5モル%となるよう適宜、反応器入口から導入した。反応の運転条件は、圧力を0.0MPaG、反応温度を250℃、W/F0を85g・sec・ml⁻¹とした。

【0081】

上記のように第1反応工程の脱フッ化水素反応を実施して、反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表1に示している。

【0082】

【表1】

	触媒種	反応温度 (℃)	245eb 転化率 (%)	1234yf 選択率 (%)	245cb 選択率 (%)	1234ze (E/Z 体) 選択率 (%)	245fa 選択率 (%)	CO2 選択率 (%)	その他 選択率 (%)
実施例1	CrO _{2.09}	350	100	77.2	14.6	5.9	0.8	1.2	0.3
比較例1	フッ素化 アルミナ	350	40	72	—	28	—	—	—
比較例2	オキシフッ 化クロム	420	69	47	—	—	—	—	—
比較例3	フッ素化 アルミナ	200	0	0	—	—	—	—	—
比較例4	塩化鉄(III)	250	42	49	—	—	—	—	—

【0083】

なお、表1中、245ebは、1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン、1234yfは、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、245cbは、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン、1234zeは1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン、245faは、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを示す。表2～4においても同様である。

【0084】

表1には、使用した触媒の種類、反応温度及びガスクロマトグラフで検出された各成分の選択率（HFO-245ebについては転化率）を示している。

【0085】

実施例1では、CrO_m（m=2.09）で表される酸化クロムを触媒として使用して脱フッ化水素反応を行っているので、原料であるHFC-245ebの選択率が高く、目的物であるHFO-1234yfを高い選択率で製造できていることがわかる。一方、CrO_m（1.5<m<3）で表される酸化クロムを使用していない比較例ではいずれもHFC-245ebの転化率が低くなっていることがわかる。特に、比較例1では、HFO-1234yfに対する1234zeの生成も多かった。比較例2では、接触時間が実施例の3倍以上にすると共に反応温度を高くしたにもかかわらず、転化率は高くなく、HFO-1234yfの選択率も著しく低かった。また、この比較例2において、実施例1と同じ接触時間で実施をしたとしても、実施例に比べ転化率は著しく低くなると推察される。比較例3では、原料のHFC-245ebはまったく反応せず転化率は0%であった。比較例4では、原料転化率は42%にとどまり、HFO-1234yfの選択率は49%と実施例と比べ著しく低いものであった。接触時間が実施例より長いにもかかわらず転化率が低いことから、実施例1と同じ接触時間で実施をしたとしても、実施例に比べ転化率はさらに低くなるものと推察される。

【 0 0 8 6 】

次に、反応温度の影響を下記実施例により確認した。

【 0 0 8 7 】

(実施例 2 - 1)

ハイドロフルオロカーボンとして H F C - 2 4 5 e b を使用して第 1 反応工程の脱フッ化水素反応を実施した。触媒は、化学式 $C r O _ { 2 } . 0 . 9$ で表される酸化クロムを用いた。また、触媒を反応に使用する前処理として、触媒を収容した反応器に窒素で希釈した無水フッ化水素を流通させ、反応器の温度を 2 0 0 ~ 3 8 0 に加熱させてフッ素化処理を行った。

【 0 0 8 8 】

10

上記前処理した触媒を、脱フッ化水素反応を行う反応器に収容し、窒素気流中、電気炉により反応器を加熱した。反応器が所定の温度に達した後、H F C - 2 4 5 e b を反応器に導入し、窒素の供給を停止させた。酸素ガスは反応器入口の H F C - 2 4 5 e b に対して 5 モル % となるよう適宜、反応器入口から導入した。反応の運転条件は、圧力を 0 . 0 M P a G、反応温度を 2 0 0 、W / F 0 を $3 2 g \cdot s e c \cdot m l ^ { - 1}$ とした。

【 0 0 8 9 】

上記のように第 1 反応工程の脱フッ化水素反応を実施して、反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 2 に示している。

【 0 0 9 0 】

20

(実施例 2 - 2)

反応温度を 2 4 5 に変更したこと以外は実施例 2 - 1 と同様に脱フッ化水素反応を実施した。反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 2 に示している。

【 0 0 9 1 】

(実施例 2 - 3)

反応温度を 2 7 5 に変更したこと以外は実施例 2 - 1 と同様に脱フッ化水素反応を実施した。反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 2 に示している。

【 0 0 9 2 】

30

(実施例 2 - 4)

反応温度を 3 2 0 に変更したこと以外は実施例 2 - 1 と同様に脱フッ化水素反応を実施した。反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 2 に示している。

【 0 0 9 3 】

(実施例 2 - 5)

反応温度を 3 4 5 に変更したこと以外は実施例 2 - 1 と同様に脱フッ化水素反応を実施した。反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 2 に示している。

【 0 0 9 4 】

40

(実施例 2 - 6)

反応温度を 3 8 0 に変更したこと以外は実施例 2 - 1 と同様に脱フッ化水素反応を実施した。反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 2 に示している。

【 0 0 9 5 】

【表 2】

	反応温度 (℃)	245cb 転化率 (%)	1234yf 選択率 (%)	245cb 選択率 (%)	1234ze (E/Z) 選択率 (%)	245fa 選択率 (%)	CO ₂ 選択率 (%)	その他 選択率 (%)
実施例 2-1	200	14.1	93.3	3.0	1.2	2.3	0.0	0.2
実施例 2-2	245	58.9	90.7	5.2	1.3	2.7	0.0	0.1
実施例 2-3	275	92.0	86.4	9.0	2.2	2.3	0.0	0.1
実施例 2-4	320	100	75.3	18.7	4.3	1.3	0.3	0.1
実施例 2-5	345	100	77.2	14.7	5.8	0.8	1.2	0.3
実施例 2-6	380	100	81.5	7.5	7.9	0.6	2.0	0.5

10

【0096】

(実施例 3-1)

ハイドロフルオロカーボンとして HFC-245eb を使用して第 1 反応工程の脱フッ化水素反応を実施した。触媒は、化学式 $\text{CrO}_{2.09}$ で表される酸化クロムを用いた。また、触媒を反応に使用する前処理として、触媒を収容した反応器に窒素で希釈した無水フッ化水素を流通させ、反応器の温度を最高 380 に加熱させてフッ素化処理を行った。

20

【0097】

上記前処理した触媒を、脱フッ化水素反応を行う反応器に収容し、窒素気流中、電気炉により反応器を加熱した。反応器が所定の温度に達した後、HFC-245eb を反応器に導入し、窒素の供給を停止させた。酸素ガスは反応器入口の HFC-245eb に対して 5 モル % となるよう適宜、反応器入口から導入した。反応の運転条件は、圧力を 0.0 MPaG、反応温度を 200、W/F0 を $5 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ とした。

【0098】

上記のように第 1 反応工程の脱フッ化水素反応を実施して、反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 3 に示している。

30

【0099】

(実施例 3-2)

反応温度を 250 に変更したこと以外は実施例 3-1 と同様に脱フッ化水素反応を実施した。反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 3 に示している。

【0100】

(実施例 3-3)

反応温度を 280 に変更したこと以外は実施例 3-1 と同様に脱フッ化水素反応を実施した。反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 3 に示している。

40

【0101】

(実施例 3-4)

反応温度を 300 に変更したこと以外は実施例 3-1 と同様に脱フッ化水素反応を実施した。反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。結果は後掲の表 3 に示している。

【0102】

(実施例 3-5)

反応温度を 320 に変更したこと以外は実施例 3-1 と同様に脱フッ化水素反応を実施した。反応器出口から抜き出された流出物の成分組成を、ガスクロマトグラフを用いて

50

分析した。結果は後掲の表 3 に示している。

【 0 1 0 3 】

【表 3】

	反応温度 (℃)	245eb 転化率 (%)	1234yf 選択率 (%)	245cb 選択率 (%)	1234ze (E/Z) 選択率 (%)	245fa 選択率 (%)	CO2 選択率 (%)	その他 選択率 (%)
実施例 3 - 1	200	6.8	95.1	1.7	1.8	1.4	0.0	0.0
実施例 3 - 2	250	37.3	93.2	3.0	1.9	1.9	0.0	0.0
実施例 3 - 3	280	68.6	90.8	4.8	2.8	1.7	0.0	0.0
実施例 3 - 4	300	85.4	89.5	5.4	3.8	1.2	0.1	0.0
実施例 3 - 5	320	90.8	89.6	4.8	4.5	1.0	0.1	0.0

10

【 0 1 0 4 】

表 3 からわかるように、幅広い温度領域において、高い選択率で目的物が製造されることがわかる。また、比較例 3 との対比から、実施例 2 - 1 及び 3 - 1 のような 200 という温度で反応を行っても、転化率及び選択率が向上していることがわかる。

【 0 1 0 5 】

20

(実施例 4 - 1)

図 1 に示すフロー図に従って、実施例 3 - 4 における脱フッ化水素反応の後、反応器出口から抜き出された流出物の分離工程を行い、回収された H F C - 2 4 5 e b のリサイクルを行った。具体的には、実施例 3 - 4 における脱フッ化水素反応の反応器出口から抜き出された流出物 F 3 を分離工程の装置へ供給し、分離処理を行った。この分離工程により、H F C - 2 4 5 e b 濃度が前記分離工程の前よりも増大した第 1 留分及び H F C - 2 4 5 e b 濃度が前記分離工程の前よりも低下した第 2 留分を得た。第 1 留分 F 4 は、脱フッ化水素反応にリサイクルさせ、第 1 留分中の H F C - 2 4 5 e b の脱フッ化水素反応を行った。また、目的の H F O - 1 2 3 4 y f (F 5) は、精留又は抽出蒸留等の分離工程に供することにより分離回収させた。

30

【 0 1 0 6 】

表 4 には、図 1 における F 1 ~ F 6 の各々成分のフローの流量を示している。

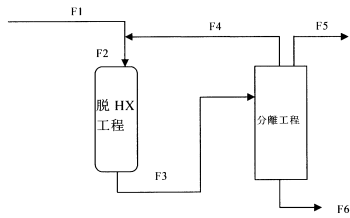
【 0 1 0 7 】

【表 4】

成分名	流量 (m o l / m i n)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
245eb	0.72	0.84	0.12	0.12	0	0
1234yf	0	0	0.64	0	1.14	0
245cb	0	0	0.04	0	0.04	0
1234ze(E/Z)	0	0	0.027	0	0.027	0
245fa	0	0	0.009	0	0.009	0
Others	0	0	0.004	0	0	0.004
HF	0	0	0.667	0	0	0.667
O ₂	0.042	0.042	0	0	0.042	0

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査官 佐久 敬

(56)参考文献 特表 2 0 1 2 - 5 0 0 1 8 2 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 2 8 8 7 8 (J P , A)
特表 2 0 1 1 - 5 2 0 0 1 6 (J P , A)
特表 2 0 1 3 - 5 1 9 6 2 8 (J P , A)
特表 2 0 1 0 - 5 0 8 2 9 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C 1 7 / 2 5
B 0 1 J 2 3 / 2 6
C 0 7 C 1 7 / 3 8 3
C 0 7 C 2 1 / 1 8
B 0 1 J 3 7 / 2 6
C 0 7 B 6 1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y / C A S R E A C T (S T N)