

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5639474号

(P5639474)

(45) 発行日 平成26年12月10日(2014.12.10)

(24) 登録日 平成26年10月31日(2014.10.31)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 17/354 (2006.01) C O 7 C 17/354
C O 7 C 19/08 (2006.01) C O 7 C 19/08
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 3 (全 10 頁)

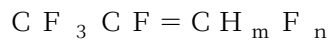
(21) 出願番号	特願2010-534195 (P2010-534195)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成20年11月14日(2008.11.14)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2011-503200 (P2011-503200A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245
(43) 公表日	平成23年1月27日(2011.1.27)	(74) 代理人	100140109
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/083479		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開番号	W02009/064939	(74) 代理人	100075270
(87) 国際公開日	平成21年5月22日(2009.5.22)		弁理士 小林 泰
審査請求日	平成23年11月7日(2011.11.7)	(74) 代理人	100101373
(31) 優先権主張番号	61/003, 449		弁理士 竹内 茂雄
(32) 優先日	平成19年11月16日(2007.11.16)	(74) 代理人	100118902
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山本 修
(31) 優先権主張番号	12/264, 735		
(32) 優先日	平成20年11月4日(2008.11.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接触水素化による1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンおよび1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンを製造するための接触水素化方法であって、水素を下記の式によって表される化合物：



(式中、mは0であり；nは2であり；そして、m+n=2である)と接触させることを含み、水素化触媒が、C o、C u、R uおよびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法であって、該接触が $C F_3 C F = C H_m F_n$ 化合物が気相にあるときに行われる方法。

【請求項3】

請求項1に記載の方法であって、該接触が $C F_3 C F = C H_m F_n$ 化合物が液相にあるときに行われる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(相互参照される出願)

本出願は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、2007年11月16日に
出願された、米国仮特許出願第61/003, 449号についての優先権の利益を主張す

10

20

る。

【0002】

本開示は、接触水素化 (catalytic hydrogenation) による、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンおよび1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンの製造に関する。

【背景技術】

【0003】

1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (236ea) および1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパン (245eb) は、冷媒、発泡剤および溶剤として使用されている、CFC類 (クロロフルオロカーボン) およびHCFC類 (ハイドロクロロフルオロカーボン) の代替物として、またはハイドロフルオロオレフィンを製造するための供給物質として有用である。

10

【0004】

236eaおよび245ebは、それぞれ、ヘキサフルオロプロペン (HFP) および1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye) の水素化によってそれぞれ合成することができる。HFPから236eaへの水素化について、触媒としてはPd/Al₂O₃ (非特許文献1: Invest. Akand. Nauk s. s. s. r., Otdel. Kim. Nauk. 1960年、1 412-18.)、Pd/C (特許文献1: 特開平8-165256号公報および特許文献2: 特開平8-169851号公報) およびPd/BaSO₄ (特許文献1: 特開平8-165256号公報) が報告されている。HFの非存在下での促進パラジウム触媒の使用は、米国特許第5, 679, 875号明細書 (特許文献3) で報告されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】 特開平8-165256号公報

【特許文献2】 特開平8-169851号公報

【特許文献3】 米国特許第5, 679, 875号明細書

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】 Invest. Akand. Nauk s. s. s. r., Otdel. Kim. Nauk. 1960年、1 412-18

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

優れた性能、長寿命および低コストを提供する他の水素化触媒を開発することが望ましいであろう。

【課題を解決するための手段】

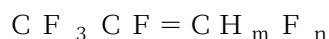
【0008】

本開示によれば、以下の式によって表されるハイドロフルオロカーボン化合物を製造するための方法が提供される：



(式中、mは0、1または2であり；nは0、1または2であり；そして、m+n=2である)。

この方法は、水素を以下の式によって表される前駆体化合物と接触させる、すなわち反応させる工程を有する：



(式中、mは0、1または2であり；nは0、1または2であり；そして、m+n=2である)。

この接触は、固体触媒の存在下および不活性ガスの存在下または非存在下で行う。触媒

40

50

は、Fe、Co、Ni、Cu、Cr、Ru、Rh、Ag、Re、Os、Ir、Pt、Au、Snおよびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される。1234yfから254ebへの水素化について、他の上記の金属に加えて、Pdも触媒として使用することができる。これらの金属は、好ましくは、活性炭などの担体上に担持されている。

【発明を実施するための形態】

【0009】

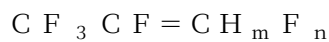
本開示の方法は、以下の式によって表されるハイドロフルオロカーボン化合物を製造するために接触水素化 (catalytic hydrogenation) を用いる：



(式中、mは0、1または2であり；nは0、1または2であり；そして、 $m+n=2$ である)。

【0010】

この方法は、水素を以下の式によって表される前駆体化合物と接触させる、すなわち反応させる工程を有する：



(式中、mは0、1または2であり；nは0、1または2であり；そして、 $m+n=2$ である)。

かかる接触は、金属触媒の存在下および不活性ガスの存在下または非存在下で行う。

【0011】

この方法は、以下の反応を含むことができる：

(1) $CF_3CF=CF_2$ (HFP) + $H_2 \rightarrow CF_3CHF-CHF_2$ (236ea)
(式中、m=0、n=2である)

(2) $CF_3CF=CFH$ (1225ye) + $H_2 \rightarrow CF_3CHF-CFH_2$ (245eb) (式中、m=1、n=1である)

(3) $CF_3CF=CH_2$ (1234yf) + $H_2 \rightarrow CF_3CHF-CH_3$ (254eb) (式中、m=2、n=0である)

【0012】

以下の触媒を水素化反応に使用することができる：Fe、Co、Ni、Cu、Cr、Ru、Rh、Ag、Re、Os、Ir、Pt、Au、Snおよびそれらの任意の組み合わせ。2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1234yf) から254ebへの水素化について、他の上記の金属に加えて、Pdも触媒として使用することができる。

【0013】

望ましい場合、触媒の反応性および安定性を調整するために助触媒／触媒修飾剤 (a catalyst promoter/modifier) を使用することができる。触媒において他の金属と共に使用する場合、CrまたはSnは、助触媒／修飾剤 (a promoter/modifier) として機能することができる。

【0014】

触媒は、担持されていても担持されていなくてもよい。非担持触媒の例には、ラネーニッケル (Raney Ni) およびCu-Crが含まれる。触媒支持体の例には、C (炭素) および炭素質材料、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 CeO_2 、 La_2O_3 、金属フッ化物 (例えば、 MgF_2 、 AlF_3 、 LaF_3)、および $BaSO_4$ が含まれる。好ましい炭素質材料は、活性炭である。好ましい支持体は、活性炭および Al_2O_3 である。担持触媒について、支持体は、支持体上の金属の総重量に基づいて約0.01から約50重量%、好ましくは約0.1から約25重量%、最も好ましくは約1から約10重量%に及ぶ。

【0015】

触媒は、担持されていても担持されていなくても、約100℃から約750℃、好ましくは約200℃から約600℃、より好ましくは約350℃から約500℃の温度で、窒素、ヘリウムおよび／またはアルゴンなどの不活性ガス中で好ましくはか焼 (焼成) する。多くの触媒について、か焼後および反応前に、触媒を水素、または窒素、ヘリウムおよ

10

20

30

40

50

び／もしくはアルゴンもしくはそれらの組み合わせなどの不活性ガスで処理／活性化する。処理は、0℃から約600℃、好ましくは約200℃から約500℃、より好ましくは約200℃から約400℃の温度で行う。

【0016】

水素化反応は、気相または液相で行うことができる。C₃F₃CF=CH_mF_n化合物は、条件（すなわち、温度および圧力）によって気体または液体状態であってよい。

【0017】

この方法は、連続式または回分式で、反応器中で行うことができる。反応器は、連続固定床反応器（通常の反応器またはトリクルベッド反応器）、移動床反応器、回分反応器またはCSTR（continuous stirred tank reactor；連続攪拌槽反応器）とすることができる。反応温度のより良い制御を得るために、供給原料を任意選択で、不活性ガス（例えば、N₂、Ar、He）で希釈するか、または生成物流の少なくとも一部または一部分を再循環させることによって希釈することができる。再循環される生成物流は、236eaもしくは245ebもしくは254ebなどの生成物、または未反応の反応物質（C₃F₃CF=CH_mF_nおよび／または水素）を含有し得る。供給原料は、発熱水素化反応中に発生する熱を効果的に制御するために、標的生成物で希釈することもできる。供給原料の希釈剤を使用する場合、供給原料対希釈剤の体積比は、0.01から100、好ましくは0.05から20であり、より好ましくは0.25から4である。あるいは、固定床反応器を使用する場合、触媒を、担持していない支持体または金属充填剤によって任意選択で希釈することができる。

【0018】

前駆体化合物（ハイドロフルオロプロペンおよびフルオロプロペン）、すなわち、C₃F₃CF=CH_mF_n化合物には、C₃F₃CF=CF₂（HFP）、C₃F₃CF=CFH（1225ye）およびC₃F₃CF=CH₂（1234yf）が含まれる。生成物であるハイドロフルオロプロパンには、C₃F₃CHF-CHF₂（236ea）、C₃F₃CHF-CFH₂（245eb）およびC₃F₃CHF-CH₃（254eb）が含まれる。

【0019】

この反応は、転換をもたらすのに十分な温度および圧力ならびに接触時間で行う。反応温度は、約-30℃から約600℃、好ましくは約200℃から約400℃、より好ましくは約60℃から約200℃にわたってよい。反応圧力は、約0.01から約200atm、好ましくは約0.1から約50atmにわたってよい。水素対C₃F₃CF=CH_mF_n（HFPまたは1234yf）の供給モル比は、約0.1から約20、好ましくは約0.5から約10、より好ましくは約1から約5にわたってよい。C₃F₃CF=CH_mF_n化合物と触媒の接触時間は、約0.0001秒から約100時間、好ましくは約0.1秒から約30時間にわたってよい。連続気固相反応器において、接触時間は、より好ましくは約1秒から約10分である。回分液固相反応器において、接触時間は、より好ましくは約5時間から約30時間である。

【0020】

C₃F₃CF=CH_mF_n化合物の転換率は、好ましくは約20%から約100%、最も好ましくは約70%から約100%である。目的物であるハイドロフルオロカーボン、すなわち、236eaまたは245ebまたは254ebの選択性は、好ましくは約20%から100%、最も好ましくは約70%から100%である。

【0021】

以下は、本開示の実施例であり、限定的なものとして解釈すべきではない。

【実施例】

【0022】

炭素担持金属（金属／C）触媒の調製：

所定量の金属塩を、脱イオン水に溶解した（水の量は、支持体の細孔容積から計算した）。この塩が完全に溶解した後、所定量の活性炭（100℃から120℃で12時間、事前に乾燥したもの）をゆっくりと溶液中へ注ぎ、またはその逆に溶液を活性炭に注いだ。

得られたペーストを、連続的に攪拌して均一な含浸を達成し、次いで換気フード内に一晚置き、十分な含浸を可能にした。その後に、含浸させた試料を乾燥器内で100℃から120℃で12時間乾燥させ、窒素気流下で400℃から500℃で4時間か焼（焼成）した。Ni/C（ニッケル／活性炭）、Pd/C（パラジウム／活性炭）、Pt/C（白金／活性炭）、Ru/C（ルテニウム／活性炭）、Co/C（コバルト／活性炭）およびCu/C（銅／活性炭）を調製するために使用した金属塩は、それぞれNi(NO₃)₂、Pd(NO₃)₂、H₂PtCl₆、RuCl₃、Co(NO₃)₂およびCu(NO₃)₂であった。

【0023】

使用した活性炭支持体は、日本エンバイロケミカルズ株式会社製のペレット化したShirasagi C2X 4/6-2であり、これは、1000m²/g（1グラム当たりの平方メートル）を超える表面積および23Å（オングストローム）の平均細孔径を有する、高度に精製された活性炭支持体である。

【0024】

約25mlのか焼した触媒を1.905cm（3/4インチ）のモネル管反応器（monel tube reactor）内に導入した。反応器の温度を、反応器の中央においてサーモウエル（thermowell）に収容された5点熱電対束（熱電対間が10.16cm（4インチ）の間隔のもの）によって測定した。反応前に、以下の実施例で示す条件で触媒を最初に水素で還元した。還元後、反応器を所定の温度まで冷却し、次いで有機反応物質および水素を導入した。未反応の反応物質および生成物を、オンラインガスクロマトグラフィーによって分析した。

【0025】

実施例1：様々な金属触媒の反応性

試験したすべての触媒は、担持触媒であった。使用前に、Pt/CおよびRu/C触媒を、モネル充填剤で希釈し、200℃で2時間還元した。供給原料であるHFP（ヘキサフルオロプロペン）を導入する前に、Ni/C、Co/CおよびCu/C触媒を400℃で2時間還元した。8時間の反応後、0.5%Pt/C触媒（担持触媒の総重量に基づいて0.5重量パーセントの白金を有する触媒）は、44.5%のHFP転換率および76.0%の236ea選択性を示した一方、1%Ru/Cは、15.1%のHFP転換率および44.5%の236ea選択性を示した。10%Ni/Cについては、HFP転換率および236ea選択性がそれぞれ32.4%および92.7%であった。10%Co/Cは、10%Ni/Cほどの活性はなかった。10%Co/Cは、200℃で4.8%のHFP転換率および43.1%の236ea選択性を示した。10%Cu/Cは、200℃未満では活性がなかった。300℃で、10%Co/Cは、8.1%の転換率および94.9%の選択性を示したが、この触媒は、おそらく銅粒子の焼結のため、この温度で急速に非活性化した。表1に、HFPから236eaへの水素化のための、いくつかの触媒の反応性を記載する。

【0026】

【表 1】

表 1

(様々な金属触媒の活性及び HFP から 236ea への選択性)

触媒	触媒量	温度 (°C)	HFP 転換率 (%)	236ea 選択性 (%)
0.5% Pt/C	2g+10g モネル充填剤	100	44.5	76.0
1% Ru/C	2g+10g モネル充填剤	100	15.1	44.5
10% Ni/C	25ml	100	34.4	92.7
10% Co/C	25ml	100	1.3	93.1
		150	2.6	73.2
		200	4.8	43.1
10% Cu/C	25ml	200	0.2	97.2
		250	2.9	96.7
		300	8.1	94.9

* 反応条件 : HFP 供給速度 20g/h (グラム/時間) ;

H₂/HFP モル比=1.2

【0027】

実施例 2 : Ni / C 触媒の反応性に対するニッケル装填量の効果

様々な Ni 装填量での Ni / C 触媒の反応性を試験した。触媒活性は、2 重量% (重量パーセント) から 5 重量% まで、Ni 装填量の増加と共に増加したが、Ni 装填量が 10 重量% まで増加したとき減少した。236ea に対する触媒選択性は、すべて約 95% で、Ni 装填量と共に大きくは変化しなかった。5% Ni / C は、57.0% の HFP 転換率を示し、2% Ni / C および 10% Ni / C よりも活性が高かった。結果を表 2 に記載する。

【0028】

【表 2】

表 2

(Ni/C 触媒の活性、選択性及び生産性に対する Ni 装填量の効果)

触媒	HFP 転換率 (%)	236ea 選択性 (%)
2% Ni/C	38.1	95.1
5% Ni/C	57.0	94.1
10% Ni/C	30.4	96.5

* 反応条件 : 25ml の触媒 ; 100°C ; HFP 供給速度 20g/h ; H₂/HFP モル比=2 ;

400°C で還元した触媒 ; 8 時間反応させた。

【0029】

実施例 3 : Ni / C 触媒の反応性に対する還元温度の効果

表 3 は、様々な温度で還元した 5% Ni / C 触媒の反応性を示す。反応の初めに (0 から 5 時間)、より高温であらかじめ還元した触媒は、より高い活性を示した。しかしながら、触媒を、5 時間を越えて使用した後は、触媒活性に対する還元温度の効果は有意では

なかった。200℃で還元した触媒は、300℃および400℃で還元した触媒よりも低い236eaに対する選択性を示した。

【0030】

【表3】

表3

(5% Ni/C 触媒の活性、選択性及び生産性に対する触媒還元温度の効果)

還元温度 (°C)	HFP 転換率 (%)	236ea 選択性 (%)	236ea 生産性 [kg/h/m ³ (lb/h/ft ³)]
200	58.1	74.1	349 (21.8)
300	57.8	94.3	442 (27.6)
400	57.0	94.1	435 (27.2)

*反応条件：25ml の触媒；100℃；HFP 供給速度 20g/h；

H₂/HFP モル比=2；10 時間反応させた。

【0031】

実施例4：Ni/C 触媒の反応性に対するHFP 供給速度の効果

5%Ni/Cの反応性に対するHFP 供給速度の効果を調べた。HFP 供給速度が高いほど、接触時間は短い。HFP 供給速度が、5g/h（グラム/時間）から10g/hに、さらには20g/hにまで増加した場合、5%Ni/Cの活性は、それぞれ単調に96.7%から83.4%に、さらには57.0%にまで減少した。選択性の有意な変化は、HFP 供給速度の増加によっては観察されなかった。同様の傾向が、10%Ni/C 触媒について観察された。HFP 供給速度が低い（長い接触時間）と、水素化反応が促進された。結果を表4に記載する。

【0032】

【表4】

表4

(5% Ni/C 触媒の活性、選択性及び生産性に対する HFP 供給速度の効果)

HFP 供給速度 (g/h)	HFP 転換率 (%)	236ea 選択性 (%)	236ea 生産性 [kg/h/m ³ (lb/h/ft ³)]
5	96.7	97.8	192 (12.0)
10	83.4	96.0	325 (20.3)
20	57.0	94.1	434 (27.1)

*反応条件：25ml の触媒；100℃；H₂/HFP モル比=2；

400℃で還元した触媒；10 時間反応させた。

【0033】

実施例5：Ni/C 触媒の反応性に対するH₂ 対HFPの原子比の効果

5%Ni/C 触媒の反応性に対するH₂ 対HFPのモル比の効果を調べた。H₂/HFP モル比の増加と共に、触媒活性は直線的に増加した。236ea に対する触媒選択性は、H₂/HFP 比によっては、ほとんど変化しなかった。10g/hのHFP 供給速度およびH₂/HFP=5で、HFPの転換率は97.5%であり、236ea に対する選択性は97.6%であり、236ea 生産性は約241lb/h/ft³（386kg/h/m³）であった。また、触媒は、高いH₂/HFPモル比で非常に安定であった。結果を表5に記載する。

【0034】

【表 5】

表 5

(5% Ni/C 触媒の活性、選択性及び生産性に対する H₂/HFP 原子比の効果)

H ₂ /HFP モル比	HFP 転換率 (%)	236ea 選択性 (%)	236ea 生産性 [kg/h/m ³ (lb/h/ft ³)]
1.2	79.0	98.2	314 (19.6)
2	83.4	95.9	325 (20.3)
5	97.5	97.6	386 (24.1)

10

*反応条件：25ml の触媒；100℃；HFP 供給速度 10g/h；
400℃で還元した触媒；10 時間反応させた。

【0035】

前述の実施例を考慮すると、Ni/Cなどのいくつかの金属触媒が、水素化反応に活性があり選択的であることは明白である。

【0036】

前述の記述は、本開示の単なる例示であることが理解されよう。種々の代替形態および変更形態を、本開示から逸脱することなく当業者は考案することができる。したがって、本開示は、添付の特許請求の範囲の範囲内にある、すべてのかかる代替形態、変更形態および相違を包含することを意図している。

20

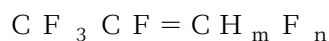
[本発明の態様]

1. 下記の式によって表されるハイドロフルオロカーボン：



(式中、mは0、1または2であり；nは0、1または2であり；そして、m+n=2である)を製造する方法であって、

Fe、Co、Ni、Cu、Cr、Ru、Rh、Ag、Re、Os、Ir、Pt、Au、Snおよびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される金属触媒の存在下で、水素を下記の式によって表される化合物：



30

(式中、mは0、1または2であり；nは0、1または2であり；そして、m+n=2である)と接触させることを含む、前記方法。

2. m=0かつn=2であり、ハイドロフルオロカーボンが1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンである、1に記載の方法。

3. m=1かつn=1であり、ハイドロフルオロカーボンが1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンである、1に記載の方法。

4. 触媒を、水素と接触させる前に、約100℃から約750℃でか焼する、1に記載の方法。

5. 反応温度が約-30℃から約500℃である、1に記載の方法。

6. 反応圧力が約0.01atmから約100atmであり、接触時間が約0.0001秒から約100時間である、1に記載の方法。

40

7. 水素対C F₃ C F = C H_m F_nのモル比が、約0.5から約20である、1に記載の方法。

8. 前記接触が、C F₃ C F = C H_m F_n化合物が気相にあるときに行われる、1に記載の方法。

9. 前記接触が、C F₃ C F = C H_m F_n化合物が液相にあるときに行われる、1に記載の方法。

10. 1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを製造する方法であって、Pd触媒の存在下で、水素を1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロペン(2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン)と接触させることを含む、前記方法。

50

フロントページの続き

(74)代理人 100098590

弁理士 中田 隆

(72)発明者 ヤン, シュウ

アメリカ合衆国カリフォルニア州94806, リッチモンド, タングルウッド・ドライブ 227

(72)発明者 トウン, シュー・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・ドライブ 16

審査官 斉藤 貴子

(56)参考文献 特表平08-510739 (JP, A)

特許第3158440 (JP, B2)

特開2008-162999 (JP, A)

米国特許出願公開第2007/0179324 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/00-17/42

C07C 19/08