(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3600275号

(P3600275)

(45)発行日　平成16年12月15日(2004.12.15)　(24)登録日　平成16年9月24日(2004.9.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C07C 17/20	C07C	17/20	
B01J 27/128	B01J	27/128	X
C07C 19/08	C07C	19/08	
// C07B 61/00	C07B	61/00	300

請求項の数 6　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平6-208181
(22)出願日　平成6年8月10日(1994.8.10)
(65)公開番号　特開平7-76534
(43)公開日　平成7年3月20日(1995.3.20)
審査請求日　平成13年5月11日(2001.5.11)
(31)優先権主張番号　MI93A001828
(32)優先日　平成5年8月13日(1993.8.13)
(33)優先権主張国　イタリア(IT)

(73)特許権者　591004320
アウシモント、ソチエタ、ペル、アツィオーニ
イタリー国ミラノ、ピアツェッタ、マウリリオ、ボッシ、３
(74)代理人　100067817
弁理士　倉内　基弘
(74)代理人　100085774
弁理士　風間　弘志
(72)発明者　パオロ・クッツァトー
イタリア国トレビゾ、ビコロ・サン・ペライオ・ビ、１
(72)発明者　アントニオ・マシエロ
イタリア国パドバ、スタンゲラ、ビア・コンチェット・マルケシ２９／４

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ペンタフルオルエタンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

触媒の存在下で１，１，１－トリフルオルジクロルエタン（ＨＣＦＣ－１２３）とＨＦとを３１０℃～３８０℃の範囲の温度において反応させて成る、ペンタフルオルエタン（ＨＦＣ－１２５）の製造方法であって、前記触媒が前もって形成させたAlF_3上にCr_2O_3を担持させて成り、但しニッケル及びクロムの酸化物、ハロゲン化物及び／又はオキシハロゲン化物から成るニッケル及びクロム含有混合触媒を除くものである、前記方法。

【請求項２】

供給されるＨＦとＨＣＦＣ－１２３との間のモル比が１／１～１０／１の範囲である、請求項１記載の方法。

【請求項３】

反応成分と触媒との接触時間が１～２０秒の範囲である、請求項１又は２記載の方法。

【請求項４】

触媒がCr_2O_3を必須成分として成り、触媒中に存在するCr_2O_3の量が、触媒の総重量に対するＣｒの量として計算して１～１５重量％の範囲である、請求項１～３のいずれかに記載の方法。

【請求項５】

触媒が

（ａ）AlF_3を可溶性Ｃｒ(III)塩の水溶液中に浸漬し、

（ｂ）乾燥させ、

（ｃ）触媒を、随意に蒸気の存在下で、２００～６００℃において空気又は窒素によって活性化させる
方法によって製造されたものである、請求項１～４のいずれかに記載の方法。
【請求項６】
流動床反応器中で操作を実施する、請求項１～５のいずれかに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
この発明は、ペンタフルオルエタン（ＨＦＣ－１２５）の製造方法に関する。より詳細には、この発明は、１，１，１－トリフルオルジクロルエタン（ＨＣＦＣ－１２３）のＨＦによる接触弗素化によるＨＦＣ－１２５の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ＨＦＣ－１２５は塩素を含有しないので大気のオゾンを破壊する恐れがなく、従って、慣用のクロルフルオルカーボン（ＣＦＣ）（これは、周知のように、モントリオール議定書によって規定されたことに従って数年以内に生産及び使用の両方について厳しい制限を受けることになる）の優れた代替品となることが知られている。従って、産業的規模でのＨＦＣ－１２５の製造方法を提供することが望まれていることは明らかである。
【０００３】
クロム、ニッケル、コバルト、マンガン等の遷移金属の酸化物を基材とする触媒の存在下でテトラクロルエチレンをＨＦによって弗素化する方法は、当技術分野において周知である（例えば米国特許第３２５８５００号、同第３７５５４７７号及び同第４７６６２６０号を参照されたい）。かかる方法は、様々に弗素化された飽和生成物、特に１，１，１－トリフルオルジクロルエタン（ＨＣＦＣ－１２３）、１，１，１，２－テトラフルオルクロルエタン（ＨＣＦＣ－１２４）及びＨＦＣ－１２５の混合物の達成をもたらす。これらの方法に共通する不都合な点は、ＨＦＣ－１２５を満足できる収率で製造するのに必要な反応条件についての得られる選択性が乏しいということ、さらに、ＣＦＣ－１１３（$CCl_2F-CClF_2$）及びＣＦＣ－１１４（$CClF_2-CClF_2$）のような不均化副生成物の回収不能画分の生成が著しいということである。また、クロルオレフィン系副生成物、特にＣＦＣ－１１１２（ＣＦＣｌ＝ＣＦＣｌ）及びＣＦＣ－１１１２ａ（$CF_2=CCl_2$）も生成し、これらは、周知のように、毒性及び化学的安定性の問題点を引き起こし、従って逐次除去しなければならない。選択性を高めるために条件を最適化する（例えば反応温度を下げることによって）ことを試みると、産業的規模についての適用のためには許容できない程度にＨＦＣ－１２５の生産性が低減する。さらに、かかる方法は、最大で７０～９０時間の反応の後に触媒活性が急速に減衰するという大きな不都合を有し、この活性は、既知の技術に従って触媒を再生した後にさえも、初期の値に回復することができない。従って、これらは、産業的規模での連続生産には適さない方法である。
【０００４】
ヨーロッパ特許公開第３４９２９８号に記載された方法｛この方法においては、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｒｈ及びＣｏから選択される酸化状態が０より大きい金属をＡｌ及びＦから本質的に形成された化合物上にAlF_3　含有率９０重量％以上に相当する比で担持させて成る触媒の存在下で、２５０～４５０℃において、式$C_2HX_{5-n}F_n$（ここで、Ｘは Ｃｌ又はＢｒであり、ｎは０～３である）のペンタハロエタンをＨＦによって弗素化することによってＨＣＦＣ－１２３及び（又は）ＨＣＦＣ－１２４が製造される｝についても、触媒活性の減衰という同じ問題点が本出願人によって見出された。かかる触媒は、
（ａ）金属塩の水溶液中にAl_2O_3　を浸漬し、
（ｂ）１００℃において１８時間乾燥させ、次いで痕跡水分を除去するために４００℃においてN_2　で処理し、

（ｃ）N_2 で希釈したＨＦによって４５０℃において弗素化して、９０重量％より高いAlF_3 の量に相当する弗素含有率を得る
ことによって製造される。
好ましい金属はＮｉ、Ｍｎ及びＣｏである。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
上記のヨーロッパ特許公開第３４９２９８号に報告されていることによれば、ＨＣＦＣ－１２３とＨＦとの反応は良好な収率でのＨＣＦＣ－１２４の生成を導くが、ＨＦＣ－１２５は最終混合物中に少量存在するだけであり、４００℃の反応温度においては多くとも７．５重量％、３５０℃において操作した場合にはたった０．５重量％のＨＦＣ－１２５が得られるのみである。これらは、産業的規模でのＨＦＣ－１２５の生産のためには全く満足できない収率である。これらのデータから、充分に高いＨＦＣ－１２５の収率を得るためには４００℃より高い温度において操作する必要があるということは明らかである。しかしながら、前述のように、このような高い温度での操作はかなりの量の副生成物の生成を伴うことが避けられないであろう。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、驚くべきことに、前もって形成されたAlF_3 （即ち、金属触媒を添加する前に調製されたAlF_3 ）上にCr_2O_3 を担持させることによって形成された触媒を用いて３１０～３８０℃の範囲の温度においてＨＣＦＣ－１２３のＨＦによる弗素化を実施することによって、ＨＦＣ－１２５が高収率（６０～７０％まで及びそれ以上）、高転化率（８０％以上）且つ高選択性、即ち非常に少量（多くとも５モル％）の副生成物生成で得られるということをここに見出した。特に、クロルオレフィン系副生成物の存在量は僅かであり、一般的には０．０５モル％より低い。さらに、この触媒は、有機物質装填量が多い場合にさえ長期間高活性を維持し、そして、例えば高温（３５０～５００℃）の空気によって、容易に再生することができる。
【０００７】
従って、本発明の主題は、前もって形成させたAlF_3 上にCr_2O_3 を担持させて成る触媒の存在下で１，１，１－トリフルオルジクロルエタン（ＨＣＦＣ－１２３）とＨＦとを３１０℃～３８０℃、好ましくは３２０～３５０℃の範囲の温度において反応させて成る、ペンタフルオルエタン（ＨＦＣ－１２５）の製造方法にある。
【０００８】
本発明の方法において用いられる触媒は、次の方法：
（ａ）AlF_3 を可溶性Ｃｒ（ＩＩＩ） 塩（例えば$CrCl_3 \cdot 6H_2O$）の水溶液中に浸漬し、
（ｂ）乾燥、例えば１００～１２０℃に空気加熱することによって乾燥させ、
（ｃ）触媒を、随意に蒸気の存在下で、２００～６００℃、好ましくは３５０～５００℃において空気又は窒素によって活性化させる
に従って製造することができる。
【０００９】
Cr_2O_3 の量は一般的に、触媒の総重量に対するＣｒの量として計算して１～１５重量％の範囲である。
【００１０】
担体AlF_3 は、一般的に粒径２０～２００μｍの粉末、又はペレットの形であってよい。一般的には、２５～３０m^2 ／ｇ程度の高い表面積を有する担体が好ましい。
【００１１】
本発明の方法は、固定床反応器又は好ましくは流動床反応器中で実施することができる。
【００１２】
ＨＦＣ－１２５は、既知の技術に従う分別蒸留によって反応器からの流出混合物から容易に回収することができる。

【００１３】
ＨＦとＨＣＦＣ－１２３とのモル比はそれほど重要なパラメーターではなく、一般的には１／１～１０／１の範囲であり、１．５／１～５／１の範囲にするのが好ましい。接触時間は、反応条件にある時の反応成分の流量と休止状態にある時の触媒床の容量との間の比として測定して、一般的に１～２０秒の範囲であり、１．５～１０秒の範囲であるのが好ましい。圧力はそれほど重大なパラメーターではなく、１気圧付近又はそれ以上の圧力が一般的に採用される。
【００１４】
【実施例】
以下の実施例は単に例示のためのものであり、本発明の範囲を何ら限定するものではない。
【００１５】
例１
触媒の調製
１１８ｇの$CrCl_3 \cdot 6H_2O$を蒸留水中に総容量が約１０５ミリリットルになるまで溶解させることによって調製した溶液中にAlF_3粉末（粒径２０～２００μｍの粒子）２４０ｇを浸漬した。この浸漬は、撹拌しながらAlF_3中に溶液を滴下することによって実施し、この滴下は、溶液を３つの均等部分に分けて行なった。それぞれの部分の滴下が終わった時に、触媒をオーブン中で１１０℃において１．５時間部分的に乾燥させた。こうして得られた触媒を次いで、内径５ｃｍ、高さ８０ｃｍを有するインコネル（Ｉｎｃｏｎｅｌ）（登録商標名）６００型管状反応器｛これは、底部から入り込むガスを均等に分配し且つ休止触媒床を支持するためのインコネル焼結多孔質セパレーターを底部に備える｝中に装填した。この反応器の中央部にシースが配置され、ここに、温度測定のための熱電対が設置される。こうして装填された反応器を１００Ｎリットル／時間の窒素流中で４００℃まで加熱し、この温度に１０時間保持した。
【００１６】
ＨＣＦＣ－１２３の弗素化
こうして調整された触媒４４０ｇ（３３０ミリリットル）を前記のインコネル管状反応器中に入れた。圧力を大気圧より僅かに高い値に保ち且つ温度を３５０℃に保ち、ＨＣＦＣ－１２３を０．４９モル／時間の流量で、そして無水ＨＦを１．９５モル／時間の流量で供給して、ＨＦ／ＨＣＦＣ－１２３の比４及び接触時間９．５秒を達成した。反応を１２０時間実施し、触媒活性の減衰は何ら観察されなかった。反応器からの気体流出物を水中で洗浄して酸性物質を吸着させ、乾燥させ、濃縮し、気液クロマトグラフィーによって分析した。その結果を第１表に報告する。ＨＣＦＣ－１２３の転化率は８４％であり、ＨＦＣ－１２５／ＨＣＦＣ－１２４の選択性は９４％だった。副生成物は、２個の炭素原子を有するクロルフルオルカーボンから成っていた。第１表に、副生成物中に存在するＣＦＣ－１１１２／ＣＦＣ－１１１２ａの比もまた示す。
【００１７】
例２
前記と同じ態様に従って例１を繰り返した。反応条件及び反応器から流出した混合物組成を第１表に報告する。反応開始時及び反応終了時にＨＣＦＣ－１２３中に存在するＨＣＦＣ－１２３ａ（１，１，２－トリフルオル－１，２－ジクロルエタン）の比もまた示す（この比はＨＣＦＣ－１２３及びＨＣＦＣ－１２３ａの合計量に対するものである）。このＨＣＦＣ－１２３ａは、分解して腐蝕性が高い生成物であるＨＣｌを生成する傾向があるので、特に望ましくない副生成物である。本発明の方法は混合物中に存在するＨＣＦＣ－１２３ａの量を有効に低減することができるということがわかる。
【００１８】
【表１】

第１表

例	反応成分（モル／時間）		HF／HCFC-123	温　度	接触時間	流出混合物の組成（モル％）			
	ＨＦ	HCFC-123	のモル比	(℃)	(秒)	HFC-125	HCFC-124	HCFC-123	その他
1	１．９５	０．４９	４	３５０	９．５	６１．４	１７．９	１５．７	５．０
2	３．０	０．６ (4.4%)**	５	３２０	５	２３．６	３１．３	４３．４ (<1%)**	１．７ (0.05%)*

＊　ＣＦＣ－１１１２／ＣＦＣ－１１１２ａ

＊＊　ＨＣＦＣ－１２３ａ

フロントページの続き

(72)発明者　フランチェスコ・リナルディ
イタリア国パドバ、ビア・アンペール２４

審査官　吉良　優子

(56)参考文献　特開平０６－２４７８８３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07C 17/20
B01J 27/128
C07C 19/08
C07B 61/00　300