

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4968497号
(P4968497)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 17/20 (2006.01)

C O 7 C 17/20

B O 1 J 27/12 (2006.01)

B O 1 J 27/12 Z

C O 7 C 19/12 (2006.01)

C O 7 C 19/12

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 13 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-523427 (P2002-523427)	(73) 特許権者	510127697
(86) (22) 出願日	平成13年9月3日 (2001.9.3)		メキシケム、アマンコ、ホールディング、
(65) 公表番号	特表2004-507515 (P2004-507515A)		ソシエタッド、アノニマ、デ、カピタル、
(43) 公表日	平成16年3月11日 (2004.3.11)		バリアブレ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2001/003945		MEXICHEM AMANCO HOL
(87) 国際公開番号	W02002/018304		DING S. A. DE C. V.
(87) 国際公開日	平成14年3月7日 (2002.3.7)		メキシコ国セ. ペ. 54060、エスタド
審査請求日	平成20年8月19日 (2008.8.19)		、デ、メヒコ、トラルネパントラ、ビペロ
(31) 優先権主張番号	0021618.4		ス、デル、リオ、フラクシオナミエント、
(32) 優先日	平成12年9月2日 (2000.9.2)	(74) 代理人	100117787
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 勝沼 宏仁
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハイドロフルオロエタンの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $CClXYCFHZ$ (式中、X及びYは、各々、独立して、塩素又は弗素であり、Zは、塩素、弗素又は水素である) のハイドロクロロフルオロエタンを、液相で、弗化水素及び弗素化触媒と接触させ、ついで、得られた生成物からハイドロフルオロエタンを回収することを特徴とするハイドロフルオロエタンの製造方法。

【請求項 2】

弗素化触媒は、 $SbCl_{5-x}F_x$ 、 $(WCl_{5-x}F_x)_2$ 、 $TaCl_{5-x}F_x$ 、 $MoCl_{5-x}F_x$ 及び $NbCl_{5-x}F_x$ (式中、xは0より大きく、5以下であるか又は5に等しい)、 $TiCl_{4-x}F_x$ 及び $SnCl_{4-x}F_x$ (式中、xは0より大きく、4以下であるか又は4に等しい) 及びこれらの混合物から選ばれた触媒である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

弗素化触媒は、式 $TaCl_{5-x}F_x$ (式中、xは0より大きく、5以下であるか又は5に等しい) の化合物の少なくとも1種からなる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

弗素化触媒は五弗化タンタルである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

弗素化触媒は、式 $TaCl_{5-x}F_x$ (式中、xは0より大きく、4以下であるか又は4に等しい) の化合物の少なくとも1種からなる、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

弗素化触媒は、式 $\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x$ （式中、 x は 0 より大きく、5 以下であるか又は 5 に等しい）の化合物の少なくとも 1 種からなる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 7】

ハイドロフルオロエタンは、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンである、請求項 1～6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

ハイドロクロロフルオロエタンは、1, 1-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエタン又は 1-クロロ-1, 1, 2-トリフルオロエタンである、請求項 1～7 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 9】

1, 1-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエタンは、二塩化ビニリデンと元素状弗素との反応により得られたものである、請求項 1～8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

ハイドロフルオロエタンはペンタフルオロエタンである、請求項 1～6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

ハイドロクロロフルオロエタンは、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2-ジフルオロエタン又は 1, 1-ジクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンである、請求項 10 に記載の方法。

20

【請求項 12】

バッチ方式で実施される、請求項 1～11 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 13】

連続的に実施される、請求項 1～11 のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はハイドロフルオロアルカン、特に、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)及びペンタフルオロエタン(R-125)の製造方法に関する。

【0002】

1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)は、クロロフルオロカーボンが使用される多数の用途において、クロロフルオロカーボンの代替物として或いはクロロフルオロカーボンの代替物の成分として使用されている。

30

【0003】

1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)のごときハイドロフルオロアルカンを製造するための種々の方法が知られている。かかる方法として、対応する塩素含有出発物質を、液相又は気相中で、通常、弗素化触媒の存在下、弗化水素と反応させることにより、上記塩素含有出発物質を弗素化する方法が知られている。

【0004】

GB-A-1589924号明細書には、それ自体、GB-A-1307224号明細書に記載されるごときトリクロロエチレンの弗素化により得られる1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタン(R-133a)の気相弗素化により、R-134aを製造することが記載されている。

40

【0005】

トリクロロエチレンと弗化水素とを反応させてR-133aを製造する方法とR-133aと弗化水素とを反応させてR-134aを製造する方法とを組み合わせ、トリクロロエチレンからR-134aを製造する種々の方法が提案されている。

【0006】

WO 90/08755号明細書には、トリクロロエチレンをR-134aに転化させる方法であって、2つの反応工程を単一の反応帯域で行い、R-133aを含有する生成物流の一部を再循環させる方法が記載されている。

【0007】

50

EP-A-0449614号明細書には、

(a) トリクロロエチレンと弗化水素の混合物と弗素化触媒とを、第1反応帯域で、大気圧より高い圧力下、約200℃～約400℃の温度で接触させて、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタンと塩化水素及び未反応出発原料を含有する生成物を形成させる工程；

(b) 工程(a)の生成物を、弗化水素と共に、約280℃～約450℃の温度であるが、工程(a)の温度より高い温度で、弗素化触媒を含有する第2反応帯域に通送して、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン及び塩化水素を含有する生成物を形成させる工程；

(c) 工程(b)の生成物を処理して、1,1,1,2-テトラフルオロエタンと塩化水素を、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタンと未反応弗化水素から分離する工程；

及び

(d) 工程(c)で得られた1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタンを、トリクロロエチレン及び弗化水素と共に第1反応帯域(工程(a))に供給する工程；

からなる、R-134aの製造方法が記載されている。

【0008】

EP-A-0449617号明細書には、

(a) 1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタンと弗化水素の混合物と弗素化触媒とを、第1反応帯域で、約280℃～約450℃の温度で接触させて、1,1,1,2-テトラフルオロエタンと塩化水素及び未反応出発原料を含有する生成物を形成させる工程；

(b) 工程(a)の生成物を、トリクロロエチレンと共に、約200℃～約400℃の温度であるが、工程(a)の温度より低い温度で、弗素化触媒を含有する第2反応帯域に通送して、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、塩化水素及び未反応トリクロロエチレン及び弗化水素を含有する生成物を形成させる工程；

(c) 工程(b)の生成物を処理して、1,1,1,2-テトラフルオロエタンと塩化水素を、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタン、未反応トリクロロエチレン及び弗化水素から分離する工程；及び

(d) 工程(c)で得られた1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタンを弗化水素と共に第1反応帯域(工程(a))に供給する工程；

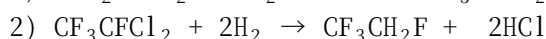
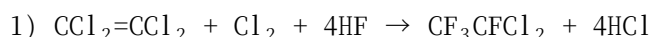
からなる、R-134aの製造方法が記載されている。

【0009】

しかしながら、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタン及び/又はトリクロロエチレンの弗化水素処理(hydrofluorination)に基づく1,1,1,2-テトラフルオロエタンの製造方法では、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタンの1,1,1,2-テトラフルオロエタンへの転化が平衡によって制限され、典型的な操作条件下では、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタンの1,1,1,2-テトラフルオロエタンへの最大転化率が比較的、低いという問題に遭遇する。このプロセスは原料物質を反復して循環させることを必要とする。従って、このプロセスはエネルギー消費に関して、効率が不良である。

【0010】

1,1,1,2-テトラフルオロエタンを製造するための商業的に使用される他の方法は、下記の工程からなる：



これらの反応の各々は十分に完了する。この方法は、トリクロロエチレンからR-134aを製造する方法に比べて、エネルギー消費に関して、通常、より効率的である。しかしながら、この方法は同時生成物として多量の塩化水素を生成するという不利益を有する。更に、この方法は多量の原料物質の使用を必要とする。

【0011】

1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)のごときハイドロフルオロアルカンを製造する他の方法が提案されている。例えば、GB-A-2271989号明細書には

$\text{CH}_2=\text{CF}_2$ と六弗化ウラン(UF_6)とを、高温(約80℃～約400℃)で、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ：六弗化ウランの

10

20

30

40

50

モル比を1:1~1.2:1として反応させることにより1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)を製造する方法が記載されている。

【0012】

WO 96/13476号明細書には、ハイドロクロロフルオロエタンを弗化水素及びクロミア触媒のごとき弗素化触媒と接触させることからなる、ハイドロフルオロアルカンを製造するための気相法が記載されている。

【0013】

WO 92/00262号明細書には、トリクロロエチレン($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$)のごとき非弗素化ハロオレフィン、溶融アルカリ金属酸フルオライドを使用して1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)のごとき弗素化飽和化合物に転化する方法が記載されている。しかしながら、この方法を使用した場合、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)の収率は、通常、極めて低い。

【0014】

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (R-133a)の $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基の塩素原子をFで置換することにより1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)のごときハイドロフルオロアルカンを製造する種々の方法が試みられ、報告されている；例えば、WO 91/13048号明細書の従来技術の説明参照。しかしながら、例えば $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (R-133a)の $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基の塩素原子は、特に、HFとのハロゲン交換による弗素化に対して高度に抵抗性であることが知られている。 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (R-133a)をMF(Mは19~55の原子番号を有するアルカリ金属の少なくとも1種である)と反応させて1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)を製造する方法はWO 91/13048号明細書に記載されている。この方法においては、アルカリ金属弗化物から本質的になる固体組成物とガス状 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (R-133a)とを、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (R-133a)と1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)の両者がガス状である温度で接触させる。

【0015】

本発明の目的は、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)のごときハイドロフルオロアルカンを製造する方法であって、従来の方法に伴う多数の問題を排除する方法を提供することである。

【0016】

“ハイドロフルオロアルカン”という用語は、炭素、水素及び弗素だけを含有するアルカンを意味する。

【0017】

本発明によれば、特に、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (R-133a)の使用を必要としない1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)の製造経路を提供することにより、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (R-133a)の1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)への転化に伴う問題が排除される。

【0018】

本発明によれば、更に、ハイドロフルオロアルカンを製造するための、エネルギー効率のより良好な方法が提供される；このことは、液相法を提供することによって達成される。

【0019】

本発明が追求しようとしている他の問題は、同時生成物、特にHClの生成の減少及び生成物に対する出発物質の転換率の向上である。

【0020】

従って、本発明によれば、ハイドロクロロフルオロエタンを弗化水素及び弗素化触媒と接触させ、ついで、得られた生成物からハイドロフルオロアルカンを回収することの特徴とする、ハイドロフルオロアルカン、特に、1,1,1,2-テトラフルオロエタンの製造方法が提供される。

【0021】

ハイドロクロロフルオロエタンは、典型的には、式 CClXYCFHZ (式中、X及びYは、各々、独立して、塩素又は弗素であり、Zは、塩素、弗素又は水素、好ましくは塩素又は水素である)で表される。例えば、ハイドロクロロフルオロエタンは、式 CClXYCFH_2 で表され得る。

10

20

30

40

50

【0022】

本発明の特定の態様においては、本発明の方法は1,1,1,2-テトラフルオロエタンの製造方法であり、ハイドロクロロフルオロエタンは式 $\text{CCl}_2\text{XCFH}_2$ 、例えば、 $\text{CCl}_2\text{FCFH}_2$ で表される。

【0023】

本発明の特定の態様においては、本発明の方法は、ペンタフルオロエタンの製造方法であり、ハイドロクロロフルオロエタンは、例えば、 $\text{CCl}_2\text{FCClFH}$ である。

【0024】

本発明によれば、特に、1,1-ジクロロ-1,2-ジフルオロエタン $\text{CH}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ (R-132c) を弗化水素で弗化水素処理することにより、1,1-ジクロロ-1,2-ジフルオロエタンから1,1,1,2-テ

10

【0025】

1,1,1,2-テトラフルオロエタンを製造する本発明のプロセスからの反応生成物は、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタンを出発物質として使用した場合より、1,1,1,2-テトラフルオロエタンをより大きなモル比で含有していることが認められた。

【0026】

出発物質は CCl_3CFH_2 、 $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCFH}_2$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{H}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CFH}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCClFH}$ 、 CCl_3CClFH 及び $\text{CClF}_2\text{CClFH}$ である。1,1,1,2-テトラフルオロエタンを製造するためには、 $\text{CCl}_2\text{FCFH}_2$ 又は $\text{CClF}_2\text{CFH}_2$ を使用することが好ましい。ペンタフルオロエタンを製造するためには、 $\text{CCl}_2\text{FCClFH}$ 又は $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{H}$ を使用することが好ましい。

20

【0027】

典型的には、 $\text{CCl}_2\text{FCFH}_2$ (R-132c) が使用された場合には、 $\text{CClF}_2\text{CFH}_2$ (R-133b) が中間体として生成する。この中間体を更に弗素化して、 CF_3CFH_2 (R-134a) を生成させる。 $\text{CClF}_2\text{CFH}_2$ を介しての、 $\text{CCl}_2\text{FCFH}_2$ (R-132c) の CF_3CFH_2 (R-134a) への転化は、典型的には、単一反応容器中で生起する。しかしながら、 $\text{CCl}_2\text{FCFH}_2$ (R-132c) を部分的に弗素化して $\text{CClF}_2\text{CFH}_2$ (R-133b) を生成させ、これを単離しついで弗素化して CF_3CFH_2 (R-134a) を生成させることができる。

【0028】

本発明の方法は、典型的には、液相で、触媒の存在下、比較的低い温度、例えば、150℃以下の温度で行われる。本発明の方法はバッチ、半バッチ又は連続的方式で行い得る。

30

【0029】

反応時間は、使用される触媒、HFの濃度、圧力及び反応温度のごとき種々の要因によって変動する。バッチプロセスについては、適当な反応時間は1～24時間である。例えば、15～18時間、例えば、16又は17時間である。

【0030】

任意の適当な触媒を使用し得る。弗素化触媒の例としては、周期律表の4、5、6、8、9、10、13、15及び16族の元素のハロゲン化物、混合ハロゲン化物又はオキシハロゲン化物が挙げられる。適当な弗素化触媒は、反応生成物として、所望のハイドロフルオロアルカン

40

【0031】

適当な触媒としては、式 $\text{SbCl}_{5-x}\text{F}_x$ (式中、xは0より大きく、5以下であるか又は5に等しい) で表される五ハロゲン化アンチモンが挙げられる。xが0より大きく、4以下であるか又は4に等しいか又は3以下であるか又は3に等しい五ハロゲン化アンチモンを使用し得る。例えば、xは1～3 (例えば2) であり得る。xが3であるハロゲン化アンチモンを使用することが好ましい。xは必ずしも整数である必要はない。適当な五ハロゲン化アンチモンとしては、例えば、

SbF_5 、 SbF_4Cl 、 SbFCl_4 、 SbCl_3F_2 及び SbCl_2F_3 が挙げられる。2種又はそれ以上のハロゲン化物触媒の混合物、例えば、 SbCl_3F_2 と SbCl_4F の混合物を使用し得る。例えば、モル比で1:1の SbCl_3F_2 と SbCl_4F の混合物を使用した場合、この触媒は、 $\text{SbCl}_{3.5}\text{F}_{1.5}$ として表し得る

50

。勿論、異なるハロゲン化物触媒を1:1のモル比で存在させることは必須条件ではない。触媒混合物中の任意の2種のハロゲン化物の比は、典型的には、1:1000~1000:1であり得る。

他のアンチモン触媒として、 HSbF_6 を使用し得る。

【0032】

他の適当な触媒として、錫、タングステン、チタン、タンタル、モリブデン及びニオブのハロゲン化物、混合ハロゲン化物又はオキシハロゲン化物が挙げられる。

【0033】

適当な錫含有触媒としては、 $\text{SnCl}_{4-x}\text{F}_x$ (式中、 x は0より大きく、4以下であるか又は4に等しい)で表される触媒が挙げられる。 x は、例えば、1、2、3又は4であり得る。 x は必ずしも整数である必要はない。適当な錫含有触媒の例としては、四弗化錫(SnF_4)及び SnCl_3F 、 SnCl_2F_2 及び SnClF_3 のごとき混合ハロゲン化物が挙げられる。

10

【0034】

適当なタングステン含有触媒としては、式 $(\text{WCl}_{5-x}\text{F}_x)_2$ (式中、 x は0より大きく、5以下であるか又は5に等しい)で表される触媒が挙げられる。 x が0より大きく、4以下であるか又は4に等しいか又は3以下であるか又は3に等しいハロゲン化タングステンを使用し得る。例えば、 x は1~3 (例えば2)であり得る。 x は必ずしも整数である必要はない。適当なタングステン含有触媒の例としては、五弗化タングステン($(\text{WF}_5)_2$)、 $(\text{WF}_4\text{Cl})_2$ 、 $(\text{WFC}_4)_2$ 、 $(\text{WCl}_3\text{F}_2)_2$ 及び $(\text{WCl}_2\text{F}_3)_2$ が挙げられる。

20

【0035】

適当なチタン含有触媒としては、式 $\text{TiCl}_{4-x}\text{F}_x$ (式中、 x は0より大きく、4以下であるか又は4に等しい)で表される触媒が挙げられる。 x は、例えば、1、2、3又は4であり得る。 x は必ずしも整数である必要はない。適当なチタン含有触媒の例としては四弗化チタン(TiF_4)及び TiCl_3F 、 TiCl_2F_2 及び TiClF_3 のごとき混合ハロゲン化物が挙げられる。

【0036】

適当なタンタル含有触媒としては、式 $\text{TaCl}_{5-x}\text{F}_x$ (式中、 x は0より大きく、5以下であるか又は5に等しい)で表される触媒が挙げられる。 x が0より大きく、4以下であるか又は4に等しいか又は3以下であるか又は3に等しいハロゲン化タンタルを使用し得る。例えば、 x は1~3 (例えば2)であり得る。 x は必ずしも整数である必要はない。適当なタンタル含有触媒の例としては、五弗化タンタル(TaF_5)、 TaF_4Cl 、 TaFC_4 、 TaCl_3F_2 及び TaCl_2F_3 が挙げられる。五弗化タンタルを使用することが特に好ましい。

30

【0037】

適当なモリブデン含有触媒としては、式 $\text{MoCl}_{5-x}\text{F}_x$ (式中、 x は0より大きく、5以下であるか又は5に等しい)で表される触媒が挙げられる。 x が0より大きく、4以下であるか又は4に等しいか又は3以下であるか又は3に等しいハロゲン化モリブデンを使用し得る。例えば、 x は1~3 (例えば2)であり得る。 x は必ずしも整数である必要はない。適当なモリブデン含有触媒の例としては、五弗化モリブデン(MoF_5)、 MoF_4Cl 、 MoFC_4 、 MoCl_3F_2 及び MoCl_2F_3 が挙げられる。

【0038】

適当なニオブ含有触媒としては、式 $\text{NbCl}_{5-x}\text{F}_x$ (式中、 x は0より大きく、5以下であるか又は5に等しい)で表される触媒が挙げられる。 x が0より大きく、4以下であるか又は4に等しいか又は3以下であるか又は3に等しいハロゲン化ニオブを使用し得る。例えば、 x は1~3 (例えば2)であり得る。 x は必ずしも整数である必要はない。適当なニオブ含有触媒の例としては、五弗化ニオブ(NbF_5)、 NbF_4Cl 、 NbFC_4 、 NbCl_3F_2 及び NbCl_2F_3 が挙げられる。

40

【0039】

上記した触媒の任意のものの混合物も使用し得る。例えば、アンチモン触媒と錫触媒の混合物又はアンチモン触媒とチタン触媒の混合物を使用し得る。上記した触媒の各々を単独で使用するか又は上記した任意の触媒の他のものの1種又はそれ以上と組合せて使用し得

50

る。

【0040】

本発明で使用される触媒は、典型的には、金属ハロゲン化物(例えば、 SbCl_5 、 SnCl_4 、 $(\text{WCl}_5)_2$ 、 TiCl_4 、 TaCl_5 、 MoCl_5 又は NbCl_5 又はこれらの混合物)を反応容器に装入しついで金属ハロゲン化物をHFで予備処理して少なくとも部分的に弗素化することにより調製される。金属塩化物を、それ自体、反応容器中で、その場で製造し得る。

【0041】

別法として、部分的に又は完全に弗素化した触媒又はその混合物を、直接、反応容器に装入しついでHFで予備処理することもできる。

【0042】

別法として、金属酸化物又は金属酸化物の混合物を、直接、反応容器に装入しついで弗化水素で予備処理することもできる。適当な金属酸化物としては、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 W_2O_5 、 Mb_2O_5 、 Sb_2O_5 、 TiO_2 及び SnO_2 が挙げられる。好ましい金属酸化物は Ta_2O_5 と Nb_2O_5 である。

【0043】

タンタル触媒又はアンチモン触媒を使用することが好ましい。場合により、アンチモン触媒を使用した場合には、塩素を反応容器に添加して、アンチモンを $+5$ の酸化状態に保持することができる。

【0044】

使用すべき触媒の選択は、反応条件及び弗素化生成物の生成速度を包含する多数の要因に基づいて行われるであろう。理論に拘束されるものではないが、五ハロゲン化触媒の弗素化の量は、弗素化生成物の生成速度により変動するように思われる。弗素化生成物の生成速度がより高いほど、より多く弗素化された触媒が必要である。

【0045】

有機出発物質と触媒の重量比は、典型的には、 $1:50 \sim 5:1$ 、好ましくは、 $1:10 \sim 1:1$ である。

【0046】

弗化水素と、使用される出発物質との相対的割合は、広い範囲で変動するが、通常、少なくとも化学量論量の弗化水素を使用することが好ましい。化学量論的に必要とされるモル比は特定の出発物質に基づいて変動する。過剰の弗化水素、典型的には、化学量論量の $1 \sim 50$ 倍、好ましくは、化学量論量の $1 \sim 20$ 倍の弗化水素を使用することが、通常、有利である。しかしながら、アンチモンのごときある種の金属については、このことにより高度に腐食性の酸錯体が形成されることがあり得る。従って、高度に腐食性の酸錯体を形成し得るアンチモンのごとき金属については、損失した弗化水素と置き換えるために追加の弗化水素を必要とする場合、例えば、弗化水素を反応生成物と共に反応容器から取出す場合には、弗化水素は、典型的には、化学量論的に必要とされる量より過剰な量だけ、添加される。

【0047】

別法として、過剰の有機出発物質を使用し得る。この場合、反応速度は弗化水素の添加速度によって制御する。

【0048】

反応容器の内容物は、この分野で標準的な任意の技術を使用して混合し得る。例えば、内容物を混合するのに攪拌機を使用し得る。別の観点から、反応剤(例えば弗化水素)の運動量(momentum)は、反応容器に添加されるとき、適当な混合を行わせるのに十分である。また、反応剤の少なくとも1種を蒸気として又は蒸気と液体の混合物として添加して混合を促進することができる。

【0049】

本発明の弗素化生成物は、典型的には、有機出発物質より揮発性である。弗素化生成物は、例えば、蒸気として反応容器から取出すことができる。副生物の塩化水素も蒸気として反応容器から取出すことができる。他の軽質不純物は、典型的には、弗素化生成物及び塩

10

20

30

40

50

化水素と一緒に反応容器から取出すことができる。場合により、重質不純物は定期的に又は連続的に反応容器から取出すことができる。例えば、触媒と重質不純物の混合物を定期的に又は連続的に反応容器から排出させることができる。触媒を重質不純物から分離し、触媒を後に使用するために保存するか又は反応容器に返還することができる。

【0050】

本発明の方法を実施する温度は、典型的には、150℃以下である。この温度は、好ましくは、50～120℃、より好ましくは、70～100℃である。適当な温度は、例えば、90～100℃である。容易に理解されるごとく、最も適当な温度は、反応が行われる圧力及び使用される触媒及び出発物質の種類のごとき多数の要因に基づいて変動するであろう。

【0051】

本発明の方法は、典型的には、 $0 \sim 60 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (0～60バール)、好ましくは、 $6 \times 10^5 \sim 50 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (6～50バール)の圧力で行われる。

【0052】

特に好ましい圧力は、 $40 \times 10^5 \sim 45 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (40～45バール)、例えば、 $44 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (44バール)である。適当な圧力の他の例としては、 $20 \times 10^5 \sim 30 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (20～30バール)が挙げられる。圧力は、少なくとも、反応混合物の蒸気圧に等しいであろう。容易に理解されるごとく、最も適当な圧力は、反応が行われる温度及び使用される触媒及び出発物質の種類のごとき多数の要因に基づいて変動するであろう。

【0053】

温度と圧力の適当な組合せとしては、40バール、90℃及び44バール、100℃が挙げられる。

【0054】

本発明で使用される弗化水素は、典型的には、実質的に無水である。本明細書においては、“実質的に無水”という用語は、水分含有量が約0.05%重量以下、好ましくは、約0.02%重量以下であることを意味する。水の存在により弗素化触媒が不活性化される傾向がある。水は金属ハロゲン化物を酸化して、不活性な酸化物にする。水の存在は、使用する触媒の量を増大させることにより、或いは、反応容器に塩素を添加することにより、ある程度、補償される。

【0055】

本発明の方法の生成物は、蒸留のごときこの分野で周知の標準的な技術により分離及び/又は精製し得る。この生成物を水で洗浄して過剰の弗化水素を除去し得る。

【0056】

場合により、非脱弗素化生成物を反応容器に再循環させ、そこで更に弗素化することができる。例えば、 CF_3CFH_2 (R-134a)を製造するための反応プロセスで生成される CCl_2CFH_2 を反応容器に再循環させ、そこで更に弗素化して CF_3CFH_2 (R-134a)を生成させることができる。

【0057】

本発明で使用される出発物質はこの分野で既知の適当な方法で製造し得る。商業的に入手される出発物質も使用し得る。

【0058】

例えば、GB-A-2271989号明細書には、エチレン又はハロゲン化エチレン化合物と六弗化ウランとを反応させることからなる、弗素化エタン系有機化合物の製造方法が記載されている。GB-A-2271989号明細書に記載の方法を使用して1,1-ジクロロ-1,2-ジフルオロエタン(R-132c)を製造し得る。この方法においては、二塩化ビニリデン、 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ を高温で六弗化ウランと反応させ、二塩化ビニリデンと六弗化ウランのモル比を、典型的には、1:1～1.2:1と変動させている。GB-A-2271989号明細書には $\text{CCl}_2\text{FCClFH}$ の製造も記載されている。Royal Society of Chemistryによって刊行された第16回弗素化学に関する国際シンポジウム(2000)会報(The Proceedings of 16th International Symposium on Fluorine Chemistry(2000))に掲載の“Production of Ozone-safe Substances by Fluorination of Organic Compounds with Use of Depleted Uranium Hexafluoride”には、六弗化ウランを使用

10

20

30

40

50

する $\text{CHClFCCl}_2\text{F}$ (R-122a)の製造も記載されている。

【0059】

1,1-ジクロロ-1,2-ジフルオロエタン(R-132c)は、J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 1639に記載されるごとく、無水弗化水素中で、酸化鉛(IV)を使用して、1,1-ジクロロエタン(二塩化ビニリデン)のオキシ弗素化(oxyfluorination)により合成し得る。反応はハステロイC製オートクレーブ中で行い得る。この反応により、かなりの量の同時生成物、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(R-141b)が生成する。得られた反応混合物を分別蒸留し、60重量%のR-141bと40重量%のR-132cとからなる留分を回収する。しかしながら、蒸留によりR-132cとR-141bを分離することは良好には行われない。

【0060】

1,1-ジクロロ-1,2-ジフルオロエタンの分離はWO 92/00262号明細書にも記載されている。1,1-ジクロロ-1,2-ジフルオロエタン、1,1,1-トリクロロフルオロエタン及び1-クロロ-1,1,2-トリフルオロエタンを製造するのに使用し得る他の方法は、WO 91/13048号明細書に記載の方法を包含している。

【0061】

1,1-ジクロロ-1,2-ジフルオロエタンは、米国法定発明登録番号 H1188に記載されるごとく、1,1-ジクロロエチレンを酸化鉛及び無水弗化水素と接触させる方法によって製造し得る。

【0062】

1,1-ジクロロ-1,2-ジフルオロエタン $\text{CH}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ (R-132c)をEP-A-396168号明細書に記載の方法を使用して調製することが好ましい；この明細書の記載は参照として本明細書に包含される。この方法は、

(a) (i) 二塩化ビニリデン、 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 、又はかかる化合物の混合物のごとき、弗素化のための部位を少なくとも1個有する基剤化合物と

(ii) 元素状塩素、単独又は不活性ガスとの混合物

とを、反応が実質的に完結するまでエダクター(eductor)中で反応させ；ついで、

(b) (i) 反応した基剤化合物、(ii) かかる化合物の混合物又は(iii) (i)又は(ii)のオリゴマー状誘導体を回収する工程からなる。

【0063】

この方法は弗素との反応から生じる熱を制御するための冷却帯域を有するループ状反応容器中で行うことが好ましい。反応温度は約 -80°C ～約 $+100^\circ\text{C}$ であることが好ましい。この方法は(a) (i)と(a) (ii)とから本質的になる反応混合物を使用して行い得る；別法として、この方法は(a) (i)、(a) (ii)及び(a) (iii)からなる反応混合物を使用して、液体媒体中で、媒体の凍結点付近から媒体の沸点付近の温度で行い得る。例えば、この方法は、二塩化ビニリデンと弗素からなる反応混合物を使用して、場合により液体媒体中で、液体媒体の凍結点付近から液体媒体の沸点付近の温度で行い得る。液体媒体を使用した場合、該液体媒体はパーハロゲン化有機液体からなるか、又は、水、弗化水素等から選ばれた無機液体又はこれらの混合物からなることが好ましい。適当な液体媒体としては、 CFCl_3 、 CF_2Cl_2 及び CCl_4 が挙げられる。

【0064】

別法として、二塩化ビニリデン($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$)から1,1-ジクロロ-1,2-ジフルオロエタン $\text{CH}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ (R-132c)を製造するための他の適当な方法を使用し得る。

【0065】

必要ならば、 $\text{CH}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ (R-132c)を、WO 91/06521号明細書に記載される方法のごときこの分野で既知の任意の方法で精製し得る。1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)の製造に使用する前に $\text{CH}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ (R-132c)を精製することが好ましい。

【0066】

好ましい態様においては、本発明によれば1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)を製造するための2工程法が提供される。第1工程では、二塩化ビニリデン(VdC、 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$)を弗素と反応させてR-132c($\text{CH}_2\text{FCCl}_2\text{F}$)を形成させついでR-132cを弗素化し

10

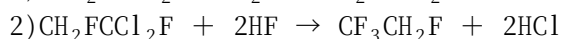
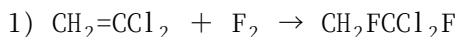
20

30

40

50

てR-134aを形成させる。これらの工程は下記の反応式で表される：



この方法の第2工程は接近させて、連続的に行い得る。例えば、第1工程の反応生成物を第2工程を行うための反応容器に直接、供給し得る。別法として、2つの工程を別個に行い得る。例えば、R-132c($\text{CH}_2\text{FCCl}_2\text{F}$)を調製し、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)の製造に必要なまで貯蔵し得る。換言すれば、R-132cを、これを1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)に転化する場所で製造する必要はない。本発明に従って1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)を製造するのに、商業的に入手されるR-132cを使用し得る。二塩化ビニリデンのR-132cへの転化とR-132cの1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)への転化の両者を単一の反応容器中で行い得る。

10

【0067】

本発明を以下の実施例により例示する。

【0068】

実施例

液相中で、五弗化タンタル触媒を使用する、1,1-ジクロロ-1,2-ジフルオロエタン(R-132c)からの1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)の製造

圧力計、攪拌機、熱電対ポケット、浸漬管及び換気系を備えた、25mlハステロイC加圧反応容器に、ドライボックス中の五弗化タンタル5gを装入した。容器を集成し、窒素を使用して、圧力のテストを25バールgまで行った。

20

【0069】

ついで、反応容器を大気圧まで減圧し、12gの弗化水素を装入した。ついで、攪拌機を始動させた。5gのR-132cを反応容器に添加し、加熱器を始動させた。容器を100℃に加熱し、この温度に1時間保持した。100℃で発生した圧力は44バールgであった。反応容器を90℃に冷却し、この温度で更に16時間保持した。90℃での圧力は40バールgであった。

【0070】

反応容器を0℃に冷却し(圧力 18バールg)、ヘッドスペースの内容物を冷却されたホワイトイボンベ(Whitey bomb)に移送した。全体で4gの物質が回収された。

【0071】

回収された蒸気の20mlを、5mlの水を含有する300mlガラスビュレットに添加した。ビュレット中に存在する有機留分の分析は慣用のガスクロマトグラフィー技術を使用して行った。ヘッドスペースの組成(面積計数に基づく)は下記の通りであった：

30

1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a) 81-83%

他の生成物(主として、R-133b及びその異性体+R-132c) 17-19%

フロントページの続き

- (74)代理人 100107342
弁理士 横田 修孝
- (74)代理人 100111730
弁理士 伊藤 武泰
- (74)代理人 100113365
弁理士 高村 雅晴
- (72)発明者 ギデイス, クリイブ, ロバート
イギリス国 チェシヤー シーダブリュ8 2エッチュー, ノースウィッチ, ダラメアー, ステーション ロード 45
- (72)発明者 スチュアート, ポール, ヘンドリー
イギリス国 チェシヤー シーエッチ66 2エッチワイ, エルスメアー ポート, グレート サットン, ケンウィック クロウズ 2

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 特表2001-503771 (JP, A)
特表2000-508320 (JP, A)
特開平09-323946 (JP, A)
特表平11-511173 (JP, A)
国際公開第01/040151 (WO, A1)
国際公開第01/036355 (WO, A1)
特表平08-511020 (JP, A)
特表平10-508016 (JP, A)
国際公開第98/021171 (WO, A1)
特表平03-505454 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C07C 17/20
B01J 27/12
C07B 61/00
C07C 19/12
CA/REGISTRY(STN)