



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C07C 17/00, 19/08, C07B 61/00 B01J 23/48, 23/60, 23/62 B01J 23/64, 23/89, 27/13</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 93/09080</p> <p>(43) 国際公開日 1993年5月13日(13.05.1993)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01398 (22) 国際出願日 1992年10月29日(29. 10. 92)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平3/284555 1991年10月30日(30. 10. 91) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES LTD.)(JP/JP) 〒530 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 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者;および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 関 英司(SEKI, Eiji)(JP/JP) 小山 哲(KOYAMA, Satoshi)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青山 保, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 ツイン21 MIDタワー内 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許), LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.</p>		<p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING 1,1-DICHLORO-2,2,2-TRIFLUOROETHANE</p> <p>(54) 発明の名称 1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタンの製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process for producing 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane in a high yield by reducing 1,1,1-trichloro-2,2,2-trifluoroethane with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst prepared by adding at least one metal selected from the group consisting of silver, copper, gold, tellurium, zinc, chromium, molybdenum and thallium to platinum.</p>		

(57) 要約

1. 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンを、銀、銅、金、テルル、亜鉛、クロム、モリブデン及びタリウムから成る群から選ばれる少なくとも一種の金属を白金に添加してなる水素化触媒の存在下、水素により還元することを特徴とする1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンの製造方法。

1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンを高収率で得ることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MW	マラウイ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NL	オランダ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BE	ベルギー	GN	ギニア	NZ	ニュージーランド
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BJ	ベナン	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CA	カナダ	JP	日本	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CH	スイス	KZ	カザフスタン	SN	セネガル
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TD	チャード
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
CZ	チェコ共和国	MC	モナコ	UA	ウクライナ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	US	米国
DK	デンマーク	ML	マリ	VN	ヴェトナム
FI	フィンランド	MN	モンゴル		
ES	スペイン	MR	モーリタニア		

明細書

1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンの製造方法

産業上の利用分野

本発明は、冷媒、発泡剤、溶剤、トリフルオロ酢酸の原料、およびH C F C 1 2 4(1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタン)、H F C 1 2 5(ペンタフルオロエタン)などの原料として有用な化合物である1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン(H C F C 1 2 3)の製造方法に関する。

従来の技術

1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンを還元して1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンを製造する方法としては、プロトン溶媒中で亜鉛を還元剤として製造する方法(特開昭58-222038)、アルコール存在下酢酸カリウムで還元する方法(チェコスロバキア特許135722号公報)、Naアマルガムで還元する方法(ヨーロッパ特許164954号公報)等が知られている。しかし、いずれの還元方法も反応のコントロールが難しく、かつコストが高い等の欠点を有している。また、水素化触媒の存在下水素により還元する方法(特開平1-149739、特開平1-319440、特開平1-319441)も知られているが、収率が低く、いずれの還元方法も工業的には好ましい方法ではなかった。

発明の要約

本発明の目的は、上記のような問題点が生じない接触還元による1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンの製造方法を提供することにある。

すなわち、本発明の要旨は、1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-ト

リフルオロエタンを、銀、銅、金、テルル、亜鉛、クロム、モリブデン及びタリウムから成る群から選ばれる少なくとも一種の金属を白金に添加してなる水素化触媒の存在下、水素により還元することを特徴とする1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンの製造方法に存する。

発明者は、1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンの還元方法、特に接触還元においては塩素原子の還元が進みすぎて収率を低下させる原因となるので、塩素原子1個のみを選択率よく還元する方法について鋭意検討した結果、ある種の白金合金触媒の存在下、水素化反応を行えば、選択率よく高収率で目的化合物が得られることを見だし、完成されたものである。

発明の詳細な説明

本発明では白金触媒に他の金属を添加することが重要である。

一般的に合金触媒においては、合金組成に応じてその成分元素の特性が出現するといわれており、添加金属の量は白金に対して0.01~500重量%、特に0.1~300重量%が白金の特性を活かす意味で好適である。

合金の各種担体への担持濃度としては、0.05~5重量%と幅広い濃度が採用可能であるが、通常0.5~2重量%が推奨される。

本発明において合金触媒の担体としては、例えば、活性炭、アルミナ、ジルコニア、チタニア等が好適である。

また担体の粒径は、ほとんど反応に影響を及ぼさないが、好ましくは、0.1~100 μ mが好適である。

1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンの還元反応において、水素と原料の割合は大幅に変動させ得る。しかしながら、通常化学量論量の水素を使用してハロゲン原子を除去する。出発物質の全モル

に対して、化学量論量よりかなり多い量、例えば4モルまたはそれ以上の水素を使用してもよい。反応圧力については常圧または常圧以上の圧力が使用し得る。

反応温度は0～450℃、好ましくは50～300℃とし、液相または気相で反応を行うことが適当である。

接触時間は、反応を気相で行う場合には通常0.1～300秒、特に1～30秒である。

実施例

以下に本発明の実施例を示す。

実施例1

活性炭に0.5重量%濃度で担持された白金触媒に、活性炭に対して0.1重量%の濃度になるCuCl₂の水溶液を加え、さらに0.2mlのホルマリンを滴下して50℃で5時間熟成させた後に、減圧下で水を留去し、100℃で、昼夜乾燥した。

この触媒18ccを、内径2cm、長さ40cmのSUS316製反応管に充填し、窒素ガスを流しながら電気炉により加熱した。所定の温度に達した後、窒素ガスの流入を止め、予め気化した1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタンを22cc/分、水素を44cc/分の割合で導入した。反応温度は110℃とした。生成ガスを水洗し、塩化カルシウムで乾燥後、ガスクロマトグラフィにより分析を行った。結果を表1に示す。

実施例2

実施例1と同様の調製法で、活性炭に0.5重量%濃度で担持させた白金触媒に、AgNO₃を用いて0.1重量%濃度で銀を担持した合金触媒を調製し、実施例1と同様の方法で反応を行った。結果を表1に示す。

実施例3

実施例 1 と同様の調製法で、活性炭に 0.5 重量%濃度で担持させた白金触媒に、 TeCl_2 と塩酸を用いて 0.1 重量%濃度でテルルを担持した白金触媒を調製し、実施例 1 と同様の方法で反応を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 1 と同様の調製法で、活性炭に 0.5 重量%で担持させた白金触媒に、 AuCl_3 を用いて 0.1 重量%濃度で金を担持した合金触媒を調製し、実施例 1 と同様の方法で反応を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 5

実施例 1 と同様の調製法で、活性炭に 0.5 重量%濃度で担持させた白金触媒に、 ZnCl_2 を用いて 2 重量%濃度で亜鉛を担持した合金触媒を調製し、この合金触媒 16.5 cc を内径 2 cm、長さ 40 cm の SUS 316 製反応管に充填し、窒素ガスを流しながら電気炉により加熱した。所定の温度に達した後、窒素ガスの流入を止め、予め気化した 1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンを 12 cc/分、水素を 44 cc/分の割合で導入した。反応温度は 110°C とした。生成ガスを水洗し、塩化カルシウムで乾燥後、ガスクロマトグラフィにより分析を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 6

実施例 1 と同様の調製法で、活性炭に 0.5 重量%濃度で担持させた白金触媒に、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いて 2 重量%濃度でクロムを担持した合金触媒を調製し、この合金触媒 16 cc を内径 2 cm、長さ 40 cm の SUS 316 製反応管に充填し、窒素ガスを流しながら電気炉により加熱した。所定の温度に達した後、窒素ガスの流入を止め予め気化した 1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンを 32.8 cc/分、水素を

65. 8 cc/分の割合で導入した。反応温度は130℃とした。生成ガスを水洗し、塩化カルシウムで乾燥後、ガスクロマトグラフィにより分析を行った。結果を表1に示す。

実施例7

実施例1と同様の調製法で、活性炭に0.5重量%濃度で担持させた白金触媒に、 $TiCl_3$ を用いて2重量%濃度でタリウムを担持した合金触媒を調製し、この合金触媒13ccを内径2cm、長さ40cmのSUS316製反応管に充填し、窒素ガスを流しながら電気炉により加熱した。所定の温度に達した後、窒素ガスの流入を止め、気化させた1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタンを18.4cc/分、水素を36.7cc/分の割合で導入した。反応温度は130℃とした。生成ガスを水洗し、塩化カルシウムで乾燥後、ガスクロマトグラフィにより分析を行った。結果を表1に示す。

実施例8

実施例1と同様の調製法で、活性炭に0.5重量%濃度で担持させた白金触媒に、 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ を用いて2%濃度でモリブデンを担持した合金触媒を調製し、この合金触媒14.5ccを内径2cm、長さ40cmのSUS316製反応管に充填し、窒素ガスを流しながら電気炉により加熱した。所定の温度に達した後、窒素ガスの流入を止め、予め気化した1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタンを33.2cc/分、水素を66.3cc/分の割合で導入した。反応温度は200℃とした。生成ガスを水洗し、塩化カルシウムで乾燥後、ガスクロマトグラフィにより分析を行った。結果を表1に示す。

表1

実施例	113a 転化率 (%)	123 選択率 (%)
1	94	91
2	97	96
3	87	86
4	93	90
5	55	93
6	86	85
7	42	92
8	50	96

請求の範囲

- (1) 1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンを、銀、銅、金、テルル、亜鉛、クロム、モリブデン及びタリウムから成る群から選ばれる少なくとも一種の金属を白金に添加してなる水素化触媒の存在下、水素により還元することを特徴とする1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP92/01398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl ⁵ C07C17/00, 19/08, C07B61/00, B01J23/48, 23/60, 23/62, 23/64, 23/89, 27/13		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl ⁵ C07C17/00, 17/24, 19/08, C07B61/00, B01J23/00-23/89, 27/00-27/13		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 1-319441 (Asahi Glass Co., Ltd.), December 25, 1989 (25. 12. 89), Lines 6 to 9, lower left column, page 1 (Family: none)	1
Y	JP, A, 2-218626 (Asahi Glass Co., Ltd.), August 31, 1990 (31. 08. 90), Lines 2 to 12, lower right column, page 2, line 20, lower right column, page 3 to line 9, upper right column, page 4, lines 13 to 18, upper left column, page 5 & EP, A1, 347830	1
Y	JP, A, 2-218627 (Asahi Glass Co., Ltd.), August 31, 1990 (31. 08. 90), Line 17, lower left column to line 10, lower right column, page 2, lines 5 to 15, upper right column, page 5, lines 4 to 20, upper left column, page 6 & EP, A1, 347830	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
January 14, 1993 (14. 01. 93)		February 2, 1993 (02. 02. 93)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP92/01398

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PY	JP, A, 3-284638 (Central Glass Co., Ltd.), December 16, 1991 (16. 12. 91), lines 3 to 11, lower left column, lines 3 to 9, lower right column, page 2, lines 3 to 11, upper right column, lines 11 to 15, lower right column, page 3 (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ C07C17/00, 19/08, C07B61/00, B01J23/48, 23/60, 23/62, 23/64, 23/89, 27/13		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ C07C17/00, 17/24, 19/08, C07B61/00, B01J23/00-23/89, 27/00-27/13 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 1-319441 (旭硝子株式会社), 25. 12月, 1989 (25. 12. 89), 第1頁, 左下欄, 第6-9行 (ファミリーなし)	1
Y	JP, A, 2-218626 (旭硝子株式会社), 31. 8月, 1990 (31. 08. 90), 第2頁, 右下欄, 第2-12行, 第3頁, 右下欄, 第20行 -第4頁, 右上欄, 第9行, 第5頁, 左上欄, 第13-18行 &EP, A1, 347830	1
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
14. 01. 93	02.02.93	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 関 政 立 印	4 H 9 2 8 0 3 4 4 5
	電話番号 03-3581-1101 内線	

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 2-218627 (旭硝子株式会社), 31. 8月. 1990 (31. 08. 90), 第2頁, 左下欄, 第17行-右下欄, 第10行, 第5頁, 右上欄, 第5-15行, 第6頁, 左上欄, 第4-20行 & EP, A1, 347830	1
PY	JP, A, 3-284638 (セントラル硝子株式会社), 16. 12月. 1991 (16. 12. 91), 第2頁, 左下欄, 第3-11行, 右下欄, 第3-9行, 第3頁, 右上欄, 第3-11行, 右下欄, 第11-15行 (ファミリーなし)	1