

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5389446号
(P5389446)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014. 1. 15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013. 10. 18)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 17/266 (2006. 01) C O 7 C 17/266
C O 7 C 21/18 (2006. 01) C O 7 C 21/18
C O 7 C 17/269 (2006. 01) C O 7 C 17/269
C O 7 B 61/00 (2006. 01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-540086 (P2008-540086)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成18年11月3日 (2006. 11. 3)		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2009-514955 (P2009-514955A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州079
(43) 公表日	平成21年4月9日 (2009. 4. 9)		62-2245, モーリスタウン, コロン
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/042935		ビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245
(87) 国際公開番号	W02007/056127	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開日	平成19年5月18日 (2007. 5. 18)		弁理士 小野 新次郎
審査請求日	平成21年10月29日 (2009. 10. 29)	(74) 代理人	100089705
(31) 優先権主張番号	60/733, 379		弁理士 社本 一夫
(32) 優先日	平成17年11月3日 (2005. 11. 3)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

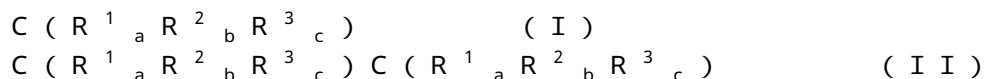
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化有機化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンの調製方法であって、式 (I) の化合物と式 (II) の化合物を接触させることを含んでなる調製方法：



式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 はそれぞれ独立に H または フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群より選択されたハロゲンである、ただし、式 (I) の化合物は少なくとも 3 つのハロゲン置換基を有し、かつこれらの 3 つのハロゲン置換基は少なくとも 1 つのフッ素を含み； a 、 b および c はそれぞれ独立に 0、1、2 または 3 であり、式 (I) において $(a + b + c) = 4$ であり、式 (II) のそれぞれの炭素において $(a + b + c) = 3$ であり、該接触工程は 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを製造するために金属ベース触媒の存在下で行われ、該金属は Ni、La、Pd、Ba、Ca 及び Mg からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属である。

【請求項 2】

式 (I) において、 R^1 が F、 a が 3、 R^2 が Cl かつ b が 1 である、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

式 (II) の化合物が CH_3CF_2Cl を含んでなる、請求項 2 の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

(1) 発明の分野

本発明は、フッ素化有機化合物の新規な調製方法に関し、特にフッ素化オレフィンの製造方法に関する。

【0002】

(2) 関連技術の説明

ヒドロフルオロカーボン(HFC)、特にテトラフルオロプロペン類(2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペン(HFO-1234yf)および1,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペン(HFO-1234ze)を含む)などのヒドロフルオロアルケンは、冷媒、消火剤、伝熱媒体、推進剤、起泡剤、発泡剤、気体誘電体、滅菌剤担体、重合媒体、粒子除去用流体、担体用流体、バフ磨き用研磨剤、置換乾燥剤および電力サイクル作動流体として有効であることが開示されている。地球のオゾン層を破壊する可能性のあるクロロフルオロカーボン(CFCs)やヒドロクロロフルオロカーボン(HCFCs)とは異なり、HFCは塩素を含まないため、オゾン層を脅かすことはない。

10

【0003】

ヒドロフルオロアルカンの調製方法についてはいくつか知られている。例えば、米国特許第4,900,874号(イハラらによる)には、水素ガスをフッ素化アルコール類と接触させて、フッ素含有オレフィンを製造する方法が記載されている。この方法は比較的高収率のプロセスであるように思えるが、商業的規模で製造するためには、高温で水素ガスを取り扱うために安全性に関する懸念を生じさせる。さらに、現場での水素プラントの建設などにより水素ガスの製造コストは、多くの場合非常に高くなる。

20

【0004】

米国特許第2,931,840号(Marquis)には、塩化メチルとテトラフルオロエチレンまたはクロロジフルオロメタンの熱分解によって、フッ素含有オレフィンを製造する方法が記載されている。この方法は比較的低収率のプロセスであり、このプロセスでは有機発物質は、かなり多量のカーボンブラックなど、かなりの割合で望ましくないおよび/または比較的重要でない副生成物に転化する。このカーボンブラックは不要だけでなく、このプロセスで用いる触媒を失活させる傾向がある。

30

【0005】

トリフルオロアセチルアセトンと四フッ化硫黄からHFO-1234yfを調製することについては記載がある。BanksらのJournal of Fluorine Chemistry, Vol.82, Iss.2, p.171-174(1997)を参照されたい。また、米国特許第5,162,594号(Krespan)には、液相中でテトラフルオロエチレンを別のフッ素化エチレンと反応させてポリフルオロオレフィン生成物を製造する方法が開示されている。

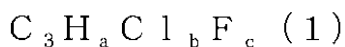
【0006】

米国特許第5,545,777号には、フッ素化C3炭化水素を調製するための触媒作用による水素還元反応が開示されている。この特許には、式(1)の化合物を触媒作用による水素還元によって式(2)の化合物に転化する反応が記載されている。

40

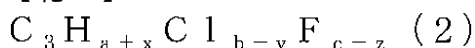
【0007】

【化1】



【0008】

【化2】



【0009】

式中、a、b、c、x、yおよびzは以下の条件を満たす整数である：

50

$a = 0$ 、 $b = 1$ 、 $c = 2$ 、 $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 0$ 、 $a + b + c = 8$ 、 $x = y + z$ 、 $b - y = 0$ 、かつ $c - z = 2$ 。この特許で開示された反応は、 $a + b + c = 8$ かつ $x = y + z$ である反応生成物を必要とするので、上記の通り、多くの重要な用途において使用するのが望ましいことが分かっている C3 オレフィン、この開示された反応生成物には含まれない。

【0010】

先の教示にもかかわらず、本米国出願人らは特定のヒドロフルオロカーボン、特に HFO-1234yf を含むフッ素化プロペン類などのハロゲン化オレフィンを効率良く調製する方法が今なお必要であることを正しく理解するに至った。

【0011】

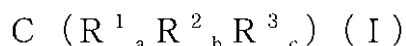
10

発明の要旨

本米国出願人らは、ヒドロフルオロプロペンなどのフッ素化有機化合物の製造方法、好ましくは式 (I) の化合物と式 (II) の化合物とを接触させることを含む方法を開発した。

【0012】

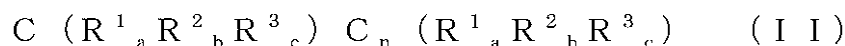
【化3】



【0013】

【化4】

20



【0014】

式中、 R^1_a 、 R^2_b 、および R^3_c はそれぞれ独立に H または フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群より選択されたハロゲンである、ただし、式 I の化合物は少なくとも 3 つのハロゲン置換基を有し、かつこれらの少なくとも 3 つのハロゲン置換基は少なくとも 1 つのフッ素を含み； a 、 b および c はそれぞれ独立に 0、1、2 または 3 で、 $(a + b + c) = 2$ または 3 であり； n は 0 または 1 である。

【0015】

好ましい態様では、本発明の方法は、少なくとも 1 つのポリフッ化 C2 - C6 オレフィン、より好ましくはポリフッ化プロペン、さらに好ましくは少なくとも 1 つのテトラフルオロプロペンを効果的に製造する条件下において、このような接触工程を実施する。

30

【0016】

好ましい態様において、本発明の好ましい接触工程は、少なくとも 1 つの式 (I) の化合物と少なくとも 1 つの式 (II) の化合物を、効果的に転化する条件下で反応系に導入することを含んでなる触媒反応を含む（式 (II) の該化合物の転化率は好ましくは少なくとも約 50%、より好ましくは少なくとも約 70%、さらに好ましくは少なくとも約 90% である）。該転化工程において、ポリフッ化 C2 - C6 オレフィン、より好ましくはポリフッ化プロペン、さらに好ましくはテトラフルオロプロペンへの選択率が、少なくとも約 20%、より好ましくは少なくとも約 40%、さらにより好ましくは少なくとも約 70% である反応生成物を製造することも一般的には好ましい。非常に好ましい態様では、該転化工程において、HFO-1234yf への選択率が少なくとも約 20%、より好ましくは少なくとも約 40%、さらにより好ましくは少なくとも約 70% である反応生成物が製造される。

40

【0017】

特定の好ましい態様では、該転化工程は、気相、液相、またはこれらの組合せの条件下において、好ましくは触媒存在下で起こる気相反応を伴い、式 (I) と式 (II) の化合物を反応させることを含む。

【好適な態様の詳細説明】

【0018】

50

本発明の好ましい形態における１つの有益な側面は、所望のフルオロオレフィン、好ましくはＣ３フルオロオレフィンを、比較的高転化率かつ高選択率の反応を用いて製造することである。また、本方法の好ましい態様では、比較的収率の高い反応が行われるため、比較的長い触媒寿命を得ることができる。

【００１９】

さらに、特定の好ましい態様における本方法では、比較的魅力的な出発物質から所望のフルオロオレフィンを製造することができる。メタンとその誘導体、エタンとその誘導体、およびＣＦＣｓは、これらの製品の多くが比較的取り扱いが簡単であり、および／または一般的に商業的な量で容易に入手可能であり、および／または他の容易に入手可能な原料から簡単に製造できるので、特定の態様において有利な出発物質となりうる。

【００２０】

特定の好ましい態様では、接触工程には１つ以上の式（Ⅰ）の化合物および１つ以上の式（Ⅱ）の化合物の（好ましくは反応器内に導入されることによる）接触が含まれる（式（Ⅱ）：式（Ⅰ）のモル比は、約０．５：１～約１０：１、さらに好ましくは約１：１～約３：１である）。式（Ⅰ）の化合物がＣＦ_３Ｃｌを含み、かつ式（Ⅱ）の化合物がＣＨ_３ＣＦ_２Ｃｌを含む好ましい態様では、反応器へ供給されるＣＨ_３ＣＦ_２Ｃｌ：ＣＦ_３Ｃｌのモル比は、約１：１～約４：１、さらに好ましくは約１．５：１～約２．５：１である。多くの好ましい態様では、接触工程は単一容器内で行われ、この工程は一段階反応であると考えられている。本米国出願人らは、多くの態様において意外にも反応器への仕込み物の中に空気、または他の酸素含有原料が存在することが非常に好ましいということを見出した。必ずしもいかなる特定の運転理論にも束縛されることなく、このような態様において好結果が得られると考えられる、というのも空気またはその主成分が存在しない場合は、有害な炭素が触媒表面に付着するからである。いかなる特定の運転理論にも束縛または制限されることなく、特定の態様においては、反応はＣＦ_３ＣＦ_２ＣＨ_３（ＨＦＣ－２４５ｃｂ）の形成を経て進行すると考えられる（ＨＦＣ－２４５ｃｂは、本発明の好ましい反応条件下で即座にまたは瞬間的にＨＦＯ－１２３４ｙｆに脱フッ化水素される）。理論を制限しないこのもう一つの側面は、本発明のこの態様のメカニズムでは、反応はクロロジフルオロエタン（ＨＣＦＣ－１４２ｂ）およびクロロトリフルオロメタン（ＣＦＣ－１３）などの類似化合物におけるＣ－Ｃｌ結合のヘテロリシス開裂によって開始されると理解され、信じられているということである。

【００２１】

別の態様、特に式（Ⅰ）の化合物がメタンまたはそのハロゲン化誘導体（塩化メチルなど）の１つであり、かつ式（Ⅱ）の化合物がクロロフルオロヒドロカーボン（ＨＣＦＣ）またはクロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）、好ましくはＣ１およびＣ２のＨＣＦＣｓおよび／またはＣＦＣである態様では、接触工程に式（Ⅰ）と式（Ⅱ）の化合物の酸化カップリングを含むことが好ましい。反応生成物としては、高収率かつ高選択率でテトラフルオロプロペン、さらに好ましくはＨＦＯ－１２３４ｙｆを含んでいることが好ましい。上記の特定の態様と同様に、特定の状況において、触媒寿命およびその有効性を高めるために、反応器への供給流中に空気またはその主成分を含むことが望ましくかつ非常に好ましい。

【００２２】

この反応工程は気相、またはある態様ではできる限り液相／気相の組み合わせで行われることが一般的に好ましく、さらに、この反応はバッチ式、連続式、またはこれらの組み合わせで行うことができると考えられる。

【００２３】

従って、本明細書に含まれる全ての教示の観点から、好ましい接触工程は多種多様のプロセスパラメーターおよびプロセス条件を用いて行うことができると考えられる。しかしながら、特定の態様における接触工程では、望ましくは、炭素担持触媒または非担持触媒、好ましくは金属ベース触媒、さらに好ましくはニッケルベース触媒（ニッケルメッシュなど）および／または炭素担持パラジウム触媒のようなパラジウムベース触媒の存在下に

おける気相反応を含む反応工程を有することが好ましい。現時点では必ずしも好ましいとは言えないが、各触媒を炭素や他の適当な担体上に含有した、アンチモンベース触媒 (SbF_3 、 SbF_5 、および部分的にフッ素化された SbCl_3 または SbCl_5 など)、アルミニウムベース触媒 (AlCl_3 など)、鉄ベース触媒 (FeCl_3 など) などの他の触媒も本発明に従って使用することができると考えられる。他の多くの触媒が、特定の態様の要求に応じて使用することができ、そしてここに挙げた任意の2種以上の触媒はもちろんのこと、本明細書に挙げていない他の触媒も組み合わせて使用できるであろうと予想される。

【0024】

気相付加反応は、例えば、気体状の式 (I) および式 (II) の化合物を適当な反応容器または反応器に導入することにより行うことができる。容器としては、ハステロイ (Hastelloy)、インコネル (Inconel)、モネル (Monel) および / またはフッ素樹脂ライニングなどの耐腐食性の材料でできているものが好ましい。この容器は、触媒、例えば適当な触媒を充填した固定または流動触媒床を含み、反応混合物を所望の反応温度に加熱および / または冷却するための適当な手段が装備されているものが好ましい。

【0025】

使用する触媒や最も望ましい反応生成物などの関連要因に応じて、多種多様の反応温度および反応圧力を用いることができるが、少なくとも一部の反応工程は、好ましくは約1 ~ 約1500 psig、より好ましくは約1 ~ 約500 psig、さらにより好ましくは約1 ~ 約100 psig の圧力に維持された反応器で、約5 ~ 約1000、好ましくは約400 ~ 約800、より好ましくは約450 ~ 約700 の反応温度で実施されることが一般的には好ましい。

【0026】

好ましい態様では、式 (II) の化合物の転化率は、好ましくは少なくとも約15%、より好ましくは少なくとも約40%であり、テトラフルオロプロペン化合物への選択率は好ましくは少なくとも約1%、より好ましくは少なくとも約5%、さらにより好ましくは少なくとも約20%である。

【0027】

A. 接触工程 (式 (II) が $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ を含む場合)

本米国出願人らは、好適な $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ などの式 (II) の化合物と好適な CF_3Cl などの式 (I) の化合物を反応させて、好適な $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ($\text{HFO}-1234\text{yf}$) などの四フッ素化合物が合成できることを発見した。特定の好ましい態様では、接触工程は、ある流量の式 (I) の化合物 (約20 sccm の CF_3Cl など) と一緒に特定の流量の式 (II) の化合物 (約50 sccm の $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ など) を、ある流量の空気 (例えば、約20 sccm) と共に反応容器に導入するという型式の反応を有する。この反応容器には、比較的高い温度、例えば約400 ~ 約800 (特定の態様では、好ましくは約450) で作動する予熱器を装備することができ、本発明に従った適切な量とタイプの触媒が含まれている (この段落で述べたガス流量は、約675 における1インチ (約2.54 cm) のモネル製反応器中の約50 cc の触媒床に対するものである)。特定の態様では、反応器からの排出ガス混合物は、20%のKOH水溶液に通して、反応で形成されたHFをKFおよび H_2O に中和することができる。

【0028】

触媒調製

特定の好ましい触媒調製法を以下に説明し、この説明に従って調製した触媒を以下に示す実施例で使用した。

【0029】

触媒 A

約50 cc のニッケルメッシュを反応器に充填した後、20 sccm の水素を用いて約650 で約6時間還元する。この予備還元触媒は、本発明に従った特定の態様の反応で用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

触媒 B

約 5 0 c c のニッケルメッシュを、水素による前処理を行わずに触媒として用いた。

触媒 C

約 1 . 5 g m ~ 約 2 . 0 g m の N i (I I) ヘキサフルオロアセチルアセトネート水和物を、約 5 5 のメタノール (約 2 0 0 c c) に溶解した後、5 0 c c の乾燥活性炭 (1 / 8 インチ (約 0 . 3 2 c m) の円柱状) を前駆体溶液と徐々に混合した。メタノールを室温、真空下でゆっくりと蒸発させた後、オープンで真空下、約 1 0 0 で 1 0 時間乾燥した。

【 0 0 3 1 】

その後、乾燥物を 1 インチ (約 2 . 5 4 c m) のモネル製反応器に充填した後、2 0 s c c m の水素を用いて 5 5 0 で 6 時間、次いで 6 5 0 で 2 時間還元した。その後、この触媒を最終的に 2 0 s c c m の窒素流の中で、7 0 0 で約 3 0 分か焼した。

【 0 0 3 2 】

触媒 D

クエン酸錯化法を用いて、約 5 g m の L a ₂ N i O ₄ を調製した。化学量論量の硝酸ニッケルと硝酸ランタンを水溶液に溶解した。わずかに過剰のクエン酸を加えた後、約 7 0 で激しく攪拌することによってこの溶液を蒸発させ、粘性シロップを生成した。このシロップに約 5 0 m l のメタノールと約 5 0 c c の乾燥活性炭を加えた。その後、得られた物質をオープンで約 1 8 0 で約 1 時間乾燥させた後、5 0 0 で 2 時間、次いで約 9 0 0 で約 6 時間か焼した。この触媒を最終的に約 2 5 s c c m の水素を用いて約 7 5 0 で 8 時間還元した。

【 0 0 3 3 】

触媒 E

前駆体として P d / C を 3 g m の P d (I I) アセチルアセトネートを用いて調製した後、触媒 C の調製手順を用いた。

【 0 0 3 4 】

触媒 F

粉末状 B a O を Aldrich より入手し、約 2 0 s c c m の窒素流の中、約 4 5 0 で約 1 2 時間乾燥した後に使用した。

【 0 0 3 5 】

触媒 G

5 0 c c の粉末状 B a O を無水溶媒中に分散した後、この混合溶液にコロイド状ニッケル (約 1 . 3 g m) のメタノール溶液を加えた。溶媒を真空下、室温でゆっくりと蒸発させた後、オープンで真空下、約 1 0 0 で 1 0 時間乾燥した。その後、この乾燥物を 1 インチ (約 2 . 5 4 c m) のモネル製反応器に充填した後、約 5 5 0 で 6 時間乾燥し、次いで 2 0 s c c m の窒素流の中で、7 0 0 で 3 0 分か焼した。

【 0 0 3 6 】

触媒 H

約 5 0 c c の粉末状 C a O を無水溶媒中に分散した後、この混合溶液にコロイド状ニッケル (約 1 . 3 g m) のメタノール溶液を加えた。溶媒を真空下、室温でゆっくりと蒸発させた後、オープンで真空下、1 0 0 で 1 0 時間乾燥した。その後、この乾燥物を 1 インチ (約 2 . 5 4 c m) のモネル製反応器に充填した後、5 5 0 で 6 時間乾燥し、次いで約 2 0 s c c m の窒素流の中で、7 0 0 で約 3 0 分か焼した。

【 0 0 3 7 】

触媒 I

約 5 0 c c の粉末状 M g O を無水溶媒中に分散した後、この混合溶液にコロイド状ニッケル (約 1 . 3 g m) のメタノール溶液を加えた。溶媒を真空下、ほぼ室温でゆっくりと蒸発させた後、オープンで真空下、約 1 0 0 で約 1 0 時間乾燥した。その後、この乾燥物を 1 インチ (約 2 . 5 4 c m) のモネル製反応器に充填し、5 5 0 で 6 時間乾燥した

10

20

30

40

50

後、20 s c c m の窒素流の中で、700 で約30分か焼した。

【0038】

実施例 - 区分 A

以下の表 A 1 に、反応物 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ と C_2F_6 の第 1 の組み合わせ、および反応物 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ と CF_3Cl を含む第 2 の組み合わせを実質的に同一条件下で用いて行った実験結果を示す。 CF_3Cl と $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ の反応によって、約 72 % の $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ の転化率で、約 16 モル % の $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ($\text{HFO}-1234\text{yf}$) を得た。 CF_3Cl の代わりに C_2F_6 を用いた反応では、微量の $\text{HFO}-1234\text{yf}$ しか得られなかった。空気が存在する場合は CO_2 が主要な副生成物の 1 つであり、空気またはその主成分が存在しない場合はカーボンブラックが主要な副生成物の 1 つであるこ

10

【0039】

【表 1】

表 A 1

R 1 2 3 4 y f 生成速度に対する異なる出発物質の影響^a

反応	T ℃	P psig	転化率 モル%	R1234yf モル%	副生成物 モル%
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ + CF_3Cl +空気	675	2.6	72	16	CO_2 (20%) ; C (5%) ; R1132 (12%) ; R143a (8%) ; R1131 (12%) ; R134a (3%) ; R133a (2%) ; R22 (1%) ; R1130 (4%) ; R40 (5%) ; R1243 (1%) ; 不明 (11%)
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ + C_2F_6 +空気	675	2.8	57	1.5	CO_2 (42%) ; C (10%) ; R115a (15%) ; R114a (21%) ; R22 (2%) ; R1112a (1%) ; R113a (1%) ; R123a (2%) , 不明 (4.5%)

20

^a 反応条件 : $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$, 50 S C C M ; CF_3Cl , 20 S C C M ; 空気 , 15 S C C M ; 触媒 , G ; 触媒量 , 50 c c ; 転化率は、(転化した C F C のモル数と初めに仕込んだ C F C のモル数の比) $\times 100$ で表す ; 1 2 3 4 y f % = (1 2 3 4 y f に転化した C F C のモル数 / 初めに仕込んだ C F C の全モル数) $\times 100$

30

【0040】

表 A 2 に、この反応に対する反応温度、反応圧力、流量、および触媒組成などのプロセスパラメータの影響を示す。表 2 において、触媒 G を使用する実験 2 の条件を用いた時に、生成物 $\text{HFO}-1234\text{yf}$ への最高転化率 (すなわち、約 16 %) が得られた。

40

【0041】

【表 2】

表 A 2

空気および触媒存在下における $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ と CF_3Cl の反応^a

実験	T ℃	P psig	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ SCCM	CF_3Cl SCCM	空気 SCCM	触媒	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ の 転化率 モル%	1234yf へ の転化率 モル%
1	600	3	50	20	15	G	57	7
2	675	3	50	20	15	G	72	16
3	700	3	50	20	15	G	83	12
4	675	10	50	20	15	G	73	14
5	675	15	50	20	15	G	75	12
6	675	3	30	20	15	G	62	9
7	675	3	70	20	15	G	53	16
8	675	3	50	20	15	G	68	16
9	675	3	50	40	15	G	63	16
10	675	3	50	20	5	G	53	9
11	675	3	50	20	40	A	57	3
12	675	3	50	20	15	B	49	1
13	675	3	50	20	15	C	80	9
14	675	3	50	20	15	D	83	11
15	675	3	50	20	15	E	57	0
16	675	3	50	20	15	F	68	6
17	675	3	50	20	15	H	58	8
18	675	3	50	20	15	I	84	12

^a 触媒 A, 還元した Ni メッシュ; B, Ni メッシュ; C, Ni/C; D, La_2NiO_4 ; E, Pd/C; F, BaO; G, Ni/BaO; H, Ni/CaO; I, Ni/MgO

【0042】

いかなる特定の理論にも束縛されることなく、この反応機構は次の通りであると考えられる。

【0043】

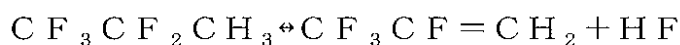
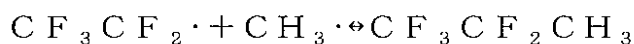
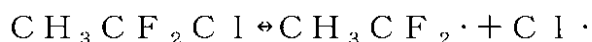
10

20

30

40

【化5】



10

【0044】

B. 接触工程(式(I))が CH_4 および/または CH_3Cl である場合)

本米国出願人らは、好適な CH_4 や CH_3Cl などの化合物と式(II)の化合物を反応させて、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf)などの化合物が合成できることを発見した。特定の好ましい態様では、接触工程は、ある流量の式(I)の化合物(30 sccmのメタンや CH_3Cl など)と一緒に特定の流量の式(II)の化合物(50 sccmの CF_3CFHCl など)を、ある流量の空気(例えば、約20 sccm)と共に反応容器に導入するという型式の反応を有する。この反応容器には、比較的高い温度、例えば約400 ~ 約800 (特定の態様では、好ましくは約450)で作動する予熱器を装備することができ、本発明に従った適切な量とタイプの触媒が含まれている(この段落で述べたガス流量は、約350 ~ 約675 における1インチ(約2.54 cm)のモネル製反応器中に保持された100 ccのニッケル触媒床に対するものである)。特定の態様では、反応器からの排出ガス混合物は、20%のKOH水溶液に通して、反応で形成されたHFをKFおよび H_2O に中和することができる。

20

【0045】

特定の好ましい触媒調製法を以下に説明し、この説明に従って調製した触媒を以下に示す実施例で使用した。

触媒調製

触媒A1

約100 ccのニッケルメッシュを触媒として用いる。

30

【0046】

触媒B1

約100 ccのニッケルメッシュを反応器に充填した後、20 SCCMの水素を用いて650 で6時間還元する。この予備還元触媒を反応に用いる。

【0047】

触媒C1

約1.5 gm ~ 約2.0 gmのNi(II)ヘキサフルオロアセチルアセトネート水和物を、約55 のメタノール(200 cc)に溶解した後、約100 ccの乾燥活性炭(1/8インチ(約0.32 cm)の円柱状)を前駆体溶液と徐々に混合した。メタノールを真空下、室温でゆっくりと蒸発させた後、オープンで真空下、100 で10時間乾燥した。

40

【0048】

その後、乾燥物を1インチ(約2.54 cm)のモネル製反応器に充填した後、20 sccmの水素を用いて550 で6時間、次いで650 で約2時間還元した。その後、この触媒を最終的に20 sccmの窒素流の中で、700 で約30分間か焼した。

【0049】

触媒D1

クエン酸錯化法を用いて、5 gmの La_2NiO_4 を調製した。化学量論量の硝酸ニッケルと硝酸ランタンを水溶液に溶解した。わずかに過剰のクエン酸を加えた後、この溶液

50

を 70 で激しく攪拌することによって蒸発させ、粘性シロップを生成した。このシロップに 50 ml のメタノールと 100 cc の乾燥活性炭を加えた。その後、得られた物質をオープンで約 180 で約 1 時間乾燥させた後、約 500 で約 2 時間、次いで 900 で 6 時間か焼した。この触媒を最終的に 25 sccm の水素を用いて 750 で 8 時間還元した。

【0050】

触媒 E 1

前駆体として Pd / C を 3 gm の Pd (II) アセチルアセトネートを用いて調製した後、触媒 E の調製手順に従った。

【0051】

触媒 F 1

粉末状 BaO を Aldrich より入手し、約 20 sccm の窒素流の中、約 450 で約 12 時間乾燥した後を使用した。

【0052】

触媒 G 1

粉末状 BaO を無水溶媒中に分散した後、この混合溶液にコロイド状ニッケル (1 グラム) のメタノール溶液を加えた。溶媒を真空下、室温でゆっくりと蒸発させた後、オープンで真空下、100 で約 10 時間乾燥した。

【0053】

その後、この乾燥物を 1 インチ (約 2 . 54 cm) のモネル製反応器に充填した後、550 で 6 時間乾燥し、次いで約 20 sccm の窒素流の中で、700 で約 30 分間か焼した。

【0054】

実施例 - 区分 B

表 B 1 に、実質的に同一条件で、異なる出発物質 CFCs を用いて行った実験結果を示す。メタンと CF_3CFHCl の反応によって、22% の $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO - 1234yf) を得た。反応物としてメタンの代わりに塩化メチルを用いた場合、同様の HFO - 1234yf への転化率が得られた。反応物の 1 つとして CF_2HCl を用いた場合に限り、約 12% の転化率が得られた。空気が存在する場合は CO_2 が主要な副生成物であり；空気が存在しない場合はカーボンブラックが主要な副生成物であった。

【0055】

10

20

30

【表 3】

表 B 1

H F O - 1 2 3 4 y f 生成速度に対する異なる開始反応の影響^a

反応	T ℃	P psig	CFC の転 化率 モル%	CFC の 1234yf へ の転化率 モル%	副生成物 モル%
CF ₃ CFHCl+ CH ₄ +空気	650	1.6	75	22	CF ₃ CFH ₂ (16%) ; C ₂ F ₃ H (6%) ; CF ₃ Cl (4%) ; CHF ₃ (10%) ; CCl ₄ (3%) ; CHCl ₃ (1%) ; CO ₂ (28%) ; および C (6%) ; 不明 (5%)
CF ₃ CFHCl+ CH ₃ Cl +空気	675	3.2	82	23	CO ₂ (22%) ; CF ₃ CFH ₂ (10%) ; CF ₃ Cl (9%) , CF ₂ Cl ₂ (6%) , CF ₃ CF ₂ Cl (5%) , CF ₃ CF ₂ H (2%) ; C ₂ F ₆ (2%) , C (8%) ; CCl ₄ (2%) ; 不明 (5%)
CF ₃ CFHCl+ CH ₃ Cl	715	5	100	1	C (62%) ; CF ₃ H (2%) ; CF ₃ Cl (18%) ; CF ₃ CFH ₂ (8%) ; 不明 (9%)
CF ₃ CFC1 ₂ +CH ₄ +空気	650	6	83	12	CF ₃ CFHCl (21%) ; CF ₃ CFH ₂ (4%) ; CO ₂ (36%) , C (6%) ; CF ₃ H (4%) ; CF ₃ Cl (12%) ; 不明 (5%)
CF ₂ HCl +CH ₃ Cl +空気	690	3	100	2	C (26%) , CO ₂ (40%) , C ₂ F ₄ (2%) , C ₂ F ₃ Cl (2%) , CHF ₃ (5%) , CF ₃ Cl (6%) , CF ₄ (3%) ; 不明 14%
CF ₃ CF ₂ H +CH ₄ +空気	600	3	16	1	CO ₂ (60%) , C (10%) ; CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₃ (2%) , CHF ₃ (14%) , C ₂ F ₄ (4%) , C ₂ F ₆ (9%)
CHF ₃ +CH ₃ Cl	650℃	5	42	1	C (60%) , CH ₃ F (24%) , CH ₂ F ₂ (4%) , C ₂ F ₄ (2%) ; CCl ₄ (2%) , 不明 (7%)

^a 反応条件 : C F C s , 5 0 S C C M ; C H ₄ または C H ₃ C l , 3 0 S C C M ; 空気 , 2 0 S C C M ; 触媒 , N i メッシュ ; 触媒量 , 1 0 0 c c ; 転化率は、(転化した C F C のモル数と初めに仕込んだ C F C のモル数の比) × 1 0 0 で表す ; 1 2 3 4 y f % = (1 2 3 4 y f に転化した C F C のモル数 / 初めに仕込んだ C F C の全モル数) × 1 0 0

【 0 0 5 6 】

以下の表 B 2 に、反応温度、反応圧力、流量、および触媒組成などの異なるプロセスパラメータの影響を示す。表 B 2 において、触媒 D 1 または触媒 G 1 を使用する実験 1 7 または 2 0 の条件を用いた時に、好適な生成物 (H F O - 1 2 3 4 y f) への最高転化率

(26 %) が得られた。

【 0057 】

【表 4】

表 B 2

空気存在下における CF_3CFHCl と CH_4 の反応に対するパラメーター検討

実験	T ℃	P psig	CF_3CFHCl SCCM	CH_4 SCCM	空気 SCCM	触媒	CF_3CFHCl の転化率 モル%	1234yf へ の転化率 モル%
1	550	1.6	50	30	20	A1	46	4
1	650	1.6	50	30	20	A1	75	22
2	700	2	50	30	20	A1	93	21
3	750	1.8	50	30	20	A1	100	12
4	650	10	50	30	20	A1	75	22
5	650	15	50	30	20	A1	78	20
6	650	2	30	30	20	A1	79	21
7	650	2	70	30	20	A1	62	19
8	650	2	100	30	20	A1	36	9
9	650	2	50	20	20	A1	69	18
10	650	2	50	40	20	A1	78	23
11	650	2	50	60	20	A1	82	19
12	650	2	50	30	10	A1	75	17
13	650	2	50	30	40	A1	83	15
14	650	2	50	30	60	A1	84	9
15	650	2	50	30	20	B1	100	25
16	650	2	50	30	20	C1	98	18
17	650	2	50	30	20	D1	82	26
18	650	2	50	30	20	E1	69	6
19	650	2	50	30	20	F1	67	16
20	650	2	50	30	20	G1	75	26

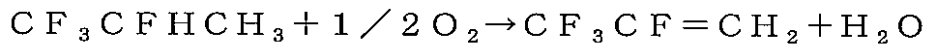
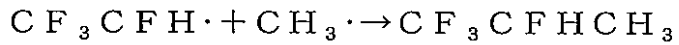
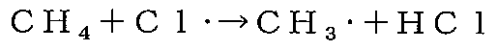
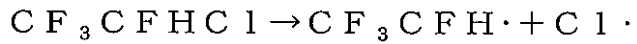
A1, Niメッシュ; B1, 還元したNiメッシュ; C1, Ni/C; D1, La_2NiO_4 ; E1, Pd/C; F1, BaO; G1, Ni/BaO

【 0058 】

いかなる特定の運転理論にも束縛されることなく、この反応は以下に示すフリーラジカル経路を経て進んでいくと考えられる。

【 0059 】

【化 6】



【0060】

10

このように、本発明のいくつかの特定の態様について説明してきたが、当業者には種々の変更、修正、および改良が容易に思いつくであろう。この開示により明らかになったように、このような変更、修正、および改良は、本明細書に明確に述べてはいないが、この説明の一部であることを意図しており、かつ本発明の精神および範囲内にあることを意図している。従って、上記の説明は例示に過ぎず、これらに限定されるものではない。本発明は、以下の請求の範囲およびそれに対する均等物に規定されたものとしてのみ限定される。

フロントページの続き

- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100120754
弁理士 松田 豊治
- (72)発明者 ムコパダイ, スディブ
アメリカ合衆国ニューヨーク州14221, ウィリアムズヴィル, ノースウッド・ドライブ 11
21
- (72)発明者 ネア, ハリダサン
アメリカ合衆国ニューヨーク州14221, ウィリアムズヴィル, イーストブルック・プレイス
5032
- (72)発明者 タン, シュー・サン
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
- (72)発明者 ヴァン ダー ビュイ, マイケル
アメリカ合衆国ニューヨーク州14221, アムハースト, エクスター・ロード 3
- (72)発明者 ジョンソン, ロバート
アメリカ合衆国ニューヨーク州10486, ランカスター, メイプル・アベニュー 15
- (72)発明者 マーケル, ダニエル・シー
アメリカ合衆国ニューヨーク州14224, ウェスト・セネカ, グレンマー・ドライブ 64

審査官 今井 周一郎

- (56)参考文献 米国特許第02931840(US, A)
特表2005-513064(JP, A)
特表2004-504283(JP, A)
特表2003-505439(JP, A)
特表平11-508893(JP, A)
特開平01-135734(JP, A)
特表2008-544958(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/266
C07C 17/269
C07C 21/18