

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年11月14日(14.11.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/216239 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 17/20 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/017669

(22) 国際出願日: 2019年4月25日(25.04.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-089063 2018年5月7日(07.05.2018) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 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).

(72) 発明者: 小松 雄三 (KOMATSU, Yuzo); 〒5308323 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 ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪府中央区道修町1-7-1 北浜T N Kビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING 1,2-DIFLUOROETHYLENE AND/OR 1,1,2-TRIFLUOROETHANE

(54) 発明の名称: 1, 2-ジフルオロエチレン及び/又は1, 1, 2-トリフルオロエタンの製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for preparing a 1,2-difluoroethylene and/or a 1,1,2-trifluoroethane, the method including a step for performing at least one time fluorination by bringing one or more halides selected from the group consisting of a haloethane and a haloethylene into contact with a hydrogen fluoride, wherein the haloethane is represented by general formula (1), $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{CH}_2\text{X}^3$ (where X^1 , X^2 and X^3 are the same or different, and each represent Cl, Br or F), and the haloethylene is represented by general formula (2), $\text{CHX}^4=\text{CHX}^5$ (where X^4 and X^5 are the same or different, and each represent Cl, Br or F. However, the case in which both X^4 and X^5 are F is excluded).

(57) 要約: 1, 2-ジフルオロエチレン及び/又は1, 1, 2-トリフルオロエタンの製造方法であって、一般式(1) $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{CH}_2\text{X}^3$ (式中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、同一又は異なって、Cl、Br又はFである。)で表わされるハロエタン、及び、一般式(2) $\text{CHX}^4=\text{CHX}^5$ (式中、 X^4 及び X^5 は、同一又は異なって、Cl、Br又はFである。但し、 X^4 及び X^5 が共にFであることを除く。)で表わされるハロエチレンからなる群より選択される一つ以上のハロゲン化合物をフッ化水素と接触させて1以上のフッ素化反応を行う工程を含む、製造方法。

WO 2019/216239 A1

明 細 書

発明の名称：

1, 2-ジフルオロエチレン及び／又は1, 1, 2-トリフルオロエタンの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、1, 2-ジフルオロエチレン及び／又は1, 1, 2-トリフルオロエタンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、従来より用いられているHFC冷媒より地球温暖化係数（Global Warming Potential; 以下、単にGWPという。）の低いハイドロフルオロオレフィン（HF0冷媒）が注目されており、1, 2-ジフルオロエチレン（HF0-1132）もGWPの低い冷媒として特許文献1で検討されている。

[0003] HF0-1132を製造する方法としては、特許文献2及び3に開示されているような、1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン（CF0-1112）を水素化触媒存在下に水素化脱塩素反応によりHF0-1132を得る方法が知られている。

[0004] それ以外にも、特許文献4及び5に開示されているような、 CH_2F_2 及び CH_2ClF のホモカップリング反応により、HF0-1132を得る方法が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開2015／125874号明細書

特許文献2：日本国特開昭62-30730号公報

特許文献3：日本国特開2016-56132号公報

特許文献4：日本国特開2013-237624号公報

特許文献5：日本国特開2013-241348号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示の目的とするところは、転化率及び選択率が高いHF0-1132及び／又はHFC-143の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、転化率及び選択率の高いHF0-1132及び／又はHFC-143の製造方法を提供できることを見出した。本発明者は、かかる知見に基づきさらに研究を重ね、本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本開示は、以下のHF0-1132及び／又はHFC-143の製造方法を提供する。

項 1.

1, 2-ジフルオロエチレン及び／又は1, 1, 2-トリフルオロエタンの製造方法であって、

一般式(1) $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{CH}_2\text{X}^3$ (式中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、同一又は異なって、Cl、Br又はFである。) で表わされるハロエタン、

及び、一般式(2) $\text{CHX}^4=\text{CHX}^5$ (式中、 X^4 及び X^5 は、同一又は異なって、Cl、Br又はFである。但し、 X^4 及び X^5 が共にFであることを除く。) で表わされるハロエチレンからなる群より選択される一つ以上のハロゲン化物をフッ化水素と接触させて1以上のフッ素化反応を行う工程を含む、製造方法。

項 2.

前記ハロゲン化物が、

一般式(1-1) $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{CH}_2\text{X}^3$ (式中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、同一又は異なって、Cl又はFである。) で表されるハロエタン、及び

一般式(2-1) $\text{CHX}^4=\text{CHX}^5$ (式中、 X^4 及び X^5 が同一又は異なって、Cl又はFである。但し、 X^4 及び X^5 が共にFであることを除く。) で表されるハロエチレンからなる群より選択される一つ以上である、項1に記載の製造方法。

項 3.

前記ハロゲン化物が 1, 1, 2-トリクロロエタン、1-クロロ-2, 2-ジフルオロエタン及び 1, 2-ジクロロエチレンからなる群より選択される 1 つ以上である、項 1 又は 2 に記載の製造方法。

項 4.

1-クロロ-2, 2-ジフルオロエタンとフッ化水素とを接触させてフッ素化反応を行い、1, 1, 2-トリフルオロエタンを得る工程 A を有する、

項 1 又は 2 に記載の製造方法。

項 5.

前記工程 A における前記 1-クロロ-2, 2-ジフルオロエタンは、

1, 1, 2-トリクロロエタン及び／又は 1, 2-ジクロロエチレン、並びにフッ化水素を接触させてフッ素化反応を行う工程 1 により得られる、

項 4 に記載の製造方法。

項 6.

前記工程 1、前記工程 A、及び

前記 1, 1, 2-トリフルオロエタンを、脱フッ化水素反応させて 1, 2-ジフルオロエチレンを得る工程 2 をこの順に有する、

項 5 に記載の製造方法。

項 7.

前記工程 1 は、触媒存在下、気相で実施される、項 5 又は 6 に記載の製造方法。

項 8.

前記工程 1 は、触媒存在下、液相で実施される、項 5 又は 6 に記載の製造方法。

項 9.

前記工程 A は、気相で実施される、項 4 ～ 6 の何れかに記載の製造方法。

項 10.

前記工程 A は、クロム系触媒存在下で実施される、項 4 ～ 6 及び 9 の何れかに記載の製造方法。

発明の効果

[0009] 本開示のHF0-1132及び／又はHFC-143の製造方法によれば、転化率及び選択率の高いHF0-1132の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本開示のHF0-1132又はHFC-143の製造方法は、

一般式(1) $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{CH}_2\text{X}^3$ (式中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、同一又は異なって、Cl、Br又はFである。) で表わされるハロエタン及び／又は一般式(2) $\text{CHX}^4=\text{CHX}^5$ (式中、 X^4 及び X^5 は、同一又は異なって、Cl、Br又はFである。但し、 X^4 及び X^5 が共にFであることを除く。)

で表わされるハロエチレンからなる群より選択される一つ以上のハロゲン化合物をフッ化水素と接触させて1以上のフッ素化反応を行う工程を含むことを特徴とする。但し、上記製造方法においてHFC-143を製造する方法である場合には、上記一般式(1)において X^1 、 X^2 及び X^3 が共にFであることを除くことが好ましい。

[0011] 本開示のHF0-1132及び／又はHFC-143の製造方法によれば、転化率が高く、且つ、反応性生物中のHF0-1132の選択率が高いHF0-1132の製造方法を提供することができる。特に、本開示の製造方法によれば、HF0-1132の前駆体である1,1,2-トリフルオロエタン(HFC-143)を効率的に得ることができる。

[0012] ハロエタン及びハロエチレン

本明細書におけるオレフィンに関しては、特に断らない限り、E体及びZ体の双方を含むものとする。

[0013] 本開示において使用されるハロエタンについては、上記一般式(1)で表わされるものであれば特に限定はなく、公知のものを広く採用することが可能である。具体的には、1,1,2-トリクロロエタン($\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、以下、単にHCC-140ともいう。)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン($\text{CHFClCH}_2\text{Cl}$ 、以下、単にHCFC-141ともいう。)、2-クロロ-1,1-ジフルオロエタン($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、以下、単にHCFC-142ともいう。)、2-ブromo-1,1-ジクロロエタン($\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、以下、単にHCC-140B1ともいう。)、1-ブromo-1,2-ジクロロエタン($\text{CHClBrCH}_2\text{Cl}$

、以下、単にHCC-140aB1ともいう。)、1,1,2-トリブロモエタン ($\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、以下、単にHBC-140B3ともいう。)、1,2-ジブロモ-1-フルオロエタン (CHBrCH_2Br 、以下、単にHBFC-141B2ともいう。)、2-ブロモ-1,1-ジフルオロエタン ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、以下、単にHBFC-142B1ともいう。)等を例示することができる。これらは1種を単独で、或いは2種以上を併用して使用することができる。

[0014] 一般式(1)で表わされるハロエタンにおいて、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、同一又は異なって、Cl又はFであることが好ましい。 X^1 、 X^2 、及び X^3 がBrではなくCl又はFであることにより、入手が容易なため、経済的に有利であり、工業的規模での製造が容易である。

[0015] 本開示において使用されるハロエチレンについても、上記一般式(2)で表わされるものであれば特に限定はなく、公知のものを広く採用することが可能である。具体的には、1,2-ジクロロエチレン ($\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 、以下、単にHCO-1130ともいう。)、1-クロロ-2-フルオロエチレン ($\text{CHF}=\text{CHCl}$ 、以下、単にHCF0-1131ともいう。)、1-ブロモ-2-クロロエチレン ($\text{CHBr}=\text{CHCl}$ 、以下、単にHBC0-1130B1ともいう。)、1,2-ジブロモエチレン ($\text{CHBr}=\text{CHBr}$ 、以下、単にHBO-1130ともいう。)、1-ブロモ-2-フルオロエチレン ($\text{CHF}=\text{CHBr}$ 、以下、単にHBF0-1131ともいう。)等を例示することができる。これらは1種を単独で、或いは2種以上を併用して使用することができる。

[0016] 一般式(2)で表わされるハロエチレンにおいても、 X^4 及び X^5 は、同一又は異なって、Cl又はFである(但し、 X^4 及び X^5 の双方がFであることを除く。)ことが好ましい。 X^4 及び X^5 がBrではなくCl又はFであることにより、入手が容易なため、経済的に有利であり、工業規模での製造が容易になる。

[0017] つまり、上記ハロゲン化合物は、一般式(1-1) $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{CH}_2\text{X}^3$ (式中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、同一又は異なって、Cl又はFである。)で表されるハロエタン、及び一般式(2-1) $\text{CHX}^4=\text{CHX}^5$ (式中、 X^4 及び X^5 が同一又は異なって、Cl又はFである。但し、 X^4 及び X^5 が共にFであることを除く。)で表されるハロエチレンからなる群より選択される一つ以上

であることが、好ましい。

[0018] 上述した一般式(1)で表わされるハロエタン及び一般式(2)で表わされるハロエチレンの中でも、特に、HCC-140、HCFC-141、HCFC-142、HBFC-140B2、HBFC-142B1、HCO-1130、HCF0-1131、HBC0-1130B1、HB0-1130、及びHBF0-1131からなる群より選択される1種以上を使用することが、高選択率で1, 2-ジフルオロエチレンを製造できるという理由から好ましい。また、原料入手の容易さや原料の経済性を考慮するとHCC-140、HCFC-142、HCO-1130、HCF0-1131がさらに好ましい。

[0019] フッ素化反応工程

フッ化水素によるフッ素化反応は、気相反応であってもよいし、液相反応であってもよい。また、HF0-1132を得るまでに要するフッ素化反応は、使用するハロエタン及びハロエチレンに応じて、1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。

[0020] 気相反応の場合、後述する反応温度領域において、原料化合物とフッ化水素が気体状態で接触できればよく、原料化合物の供給時には、原料化合物が液体状態であってもよい。

[0021] 例えば、原料化合物が常温、常圧で液状である場合には、原料化合物であるハロエタン及び／又はハロエチレンを、気化器を用いて気化させてから予熱領域を通過させ、フッ化水素と接触させる混合領域に供給することによって、気相状態で反応を行うことができる。また、原料化合物を液体状態で反応装置に供給し、フッ化水素との反応領域に達した時に気化させて反応させても良い。

[0022] また、フッ化水素としては、反応器の腐食や触媒の劣化を抑制できるという理由から、無水フッ化水素を使用することが好ましい。

[0023] 原料化合物を反応領域で気化させる方法については特に限定はなく、公知の方法を広く採用することが可能である。例えば、ニッケルビーズ、ハステロイ片などの熱伝導性が良好で、フッ素化反応における触媒活性が無く、且つ、フッ化水素に対して安定な材料を反応管内に充填して、反応管内の温度

分布を均一にし、原料化合物の気化温度以上に加熱し、ここに液体状態の原料化合物を供給して気化させ、気相状態としてもよい。

[0024] フッ化水素を反応器に供給する方法としては特に限定はなく、例えば、原料化合物と共に、気相状態で反応器に供給する方法を挙げることができる。フッ化水素の供給量については、通常、上記した原料化合物 1 モルに対して、3モル以上とすることが好ましく、3～100モルとすることがより好ましく、5～100モルとすることがさらに好ましく、5～30モルとすることが特に好ましい。かかる組成を採用することにより、原料化合物の転化率、並びに、HCFC-142及びHFC-143などの生成物の選択率の双方を、良好な範囲内に維持することができる。特に、原料化合物1モルに対してフッ化水素を10モル以上供給する場合に、HCFC-142又はHFC-143などの生成物の選択率を、極めて高くすることができる。

[0025] 尚、本明細書において、「転化率」とは、反応器に供給される原料化合物のモル量に対する、反応器出口からの流出ガスに含まれる原料化合物以外の化合物の合計モル量の割合 (mol%) を、意味するものとする。

[0026] また、本明細書において、「選択率」とは、反応器出口からの流出ガスにおける原料化合物以外の化合物の合計モル量に対する当該流出ガスに含まれる目的化合物の合計モル量の割合 (mol%) を、意味するものとする。

[0027] 尚、上記した原料は、反応器にそのまま供給してもよく、あるいは、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスで希釈して供給しても良い。

[0028] 気相で実施されるフッ素化反応の触媒の種類は特に限定されず、ハロゲン化炭化水素のフッ素化反応で使用されている公知の触媒を広く採用することができ、特に限定はない。例えば、クロム、アルミニウム、コバルト、マンガ、ニッケル、又は鉄の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、ハロゲン酸化物、無機塩並びにこれらの混合物が挙げることができる。中でも、原料の転化率を向上させるために、 CrO_2 、 Cr_2O_3 、 FeCl_3/C 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ 、又は $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ などのクロム系触媒を使用することが好ましい。酸化クロム／酸化アルミニウム触媒は、米国特許第5155082号に記載されているもの

、つまり、酸化クロム／酸化アルミニウム触媒や、これにコバルト、ニッケル、マンガン、ロジウム、およびルテニウムのハロゲン化物を複合したもの等を好適に使用できる。非晶質酸化クロムなどの三酸化クロムは好ましく、中でも非晶質酸化クロムは最も好ましい。酸化クロムは、様々な粒子径のものを、商業的に入手可能である。また、粒子径や結晶性を制御するため、硝酸クロムとアンモニアから水酸化クロムの沈降させた後、焼成させることで調整しても良い。少なくとも98%の純度を有するフッ素化触媒が好ましい。これらの触媒は、上記のものから選ばれる一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0029] 使用する反応器の形態は特に限定されるものではなく、公知の反応器を広く使用することが可能である。例えば、触媒を充填した管型の流通型反応器を用いることができる。また、触媒の不存在下に反応を行う場合には、例えば、空塔の断熱反応器やフッ化水素と出発物質との気相混合状態を向上させるための多孔質又は非多孔質の金属や媒体を充填した断熱反応器を用いてもよい。それ以外にも、熱媒体を用いて除熱・反応器内の温度分布を均一化した多管型反応器等を用いることも好ましい。

[0030] 空塔の反応器を使用する場合、内径の小さい反応管を用いて伝熱効率を良くする方法では、例えば、原料の流量と、反応管の内径の関係は、線速度が大きくかつ伝熱面積が大きくなるようにすることが好ましい。

[0031] 気相フッ素化の際の反応温度は、反応器の中の温度として、200～600℃が好ましく、230～430℃がより好ましい。反応温度を200℃以上に設定することにより、目的物の選択率を向上させることができる。また、反応温度を600℃以下とすることにより、反応により炭化物が生成し、該炭化物が反応管壁や充填剤に付着・堆積することにより反応器を徐々に閉塞してしまうリスクを低減することができる。但し、かかるリスクが想定される場合には、反応系中に酸素を同伴するか、あるいは一旦、反応を停止して酸素あるいは空気を流通させることにより、反応管内に残存する炭化物を燃焼除去することができる。

[0032] 反応時の圧力については、上記した原料化合物とフッ化水素が気相状態で存在できる圧力であれば特に限定されるものではなく、常圧下、加圧下、減圧下のいずれでもよい。例えば、減圧下又は大気圧(0.1MPa)下で実施することができ、原料が液体状態にならない程度の加圧下で実施することもできる。

[0033] 反応時間については、特に限定的ではないが、通常、反応系に流す原料ガスの全流量 F_0 (0℃、0.1MPaでの流量: cc/sec) に対する触媒充填量 W (g)の比率: W/F_0 で表される接触時間を0.1~100g・sec/cc程度、好ましくは5~50g・sec/cc程度とすればよい。尚、この場合の原料ガスの全流量とは、原料とする含塩素化合物とフッ素化剤の合計流量に、更に、不活性ガス、又は酸素などを用いる場合には、これらの流量を加えた量である。

[0034] 一方、フッ素化反応を液相で行う場合には、公知の液相フッ素化触媒を、広く採用することができ、特に限定はない。具体的には、ルイス酸、遷移金属ハロゲン化物、遷移金属酸化物、IVb属の金属ハロゲン化物、及びVb属の金属ハロゲン化物からなる群より選択される1種以上を使用することができる。

[0035] より具体的には、ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化錫、ハロゲン化タンタル、ハロゲン化チタン、ハロゲン化ニオブ、ハロゲン化モリブデン、ハロゲン化鉄、フッ化クロムハロゲン化物、及びフッ化クロム酸化物からなる群より選択される1種以上を使用することができる。

[0036] さらに具体的には、 $SbCl_5$ 、 $SbCl_3$ 、 SbF_5 、 $SnCl_4$ 、 $TaCl_5$ 、 $TiCl_4$ 、 $NbCl_5$ 、 $MoCl_6$ 、 $FeCl_3$ 、および塩化物塩とフッ化水素から調整された $SbCl_{(5-y)}F_y$ 、 $SbCl_{(3-y)}F_y$ 、 $SnCl_{(4-y)}F_y$ 、 $TaCl_{(5-y)}F_y$ 、 $TiCl_{(4-y)}F_y$ 、 $NbCl_{(5-y)}F_y$ 、 $MoCl_{(6-y)}F_y$ 、及び $FeCl_{(3-y)}F_y$ (ここで、 y は、下限として0.1以上、上限としては、それぞれの元素の価数以下である。)などの触媒が好ましい。これらの触媒は、1種を単独で使用してもよいし、複数種を混合して使用してもよい。上述した中でも、五塩化アンチモンが特に好ましい。

[0037] これらの触媒は、不活性になった場合には、公知の手法によって容易に再

生可能である。触媒を再生する方法として、塩素を触媒と接触させる方法が採用できる。例えば、液相フッ素化触媒100gあたり、約0.15～約25g/hrの塩素を液相反応に加えることが出来る。反応中に連続的に約50℃～約100℃で行ってもよい。

[0038] 気相でのフッ素化反応及び液相でのフッ素化反応ともに、反応器としては、公知のものを広く使用することが可能であり、特に限定はない。具体的には、ハステロイ (HASTALLOY)、インコネル (INCONEL)、モネル (MONEL)、インコロイ (INCOLLOY) 等のフッ化水素の腐食作用に抵抗性がある材料によって構成されるものを用いることが好ましい。

[0039] 本開示の製造方法においては、1-クロロ-2,2-ジフルオロエタン (HFC-142) とフッ化水素とを接触させてフッ素化反応を行い、1,1,2-トリフルオロエタン (HFC-143) を得る工程Aを包含する製造方法とすることが、特に好ましい。かかる工程Aの存在により、従来技術に比べて工業的に容易な反応条件下で、転化率を高め、且つ、反応生成物中のHF0-1132の選択率も高めることが、可能となる。

[0040] また、前記工程Aにおける前記HFC-142は、1,1,2-トリクロロエタン (HCC-140) 及び／又は1,2-ジクロロエチレン (HCO-1130)、並びにフッ化水素を接触させてフッ素化反応を行う工程1により得られるHFC-142であることが好ましい。かかる製造方法を採用することにより、入手容易な原料から、工業的に容易で、連続的に生産可能な反応条件下で、高選択率でHFC-142を得ることができるという利点がある。

[0041] 脱フッ化水素反応工程

必要に応じて、フッ素化反応を実施した後に、脱フッ化水素反応を実施してもよい。例えば、フッ素化反応により、HFC-143が生成された場合には、これらの化合物に対して脱フッ化水素反応を実施することにより、HF0-1132を得てもよい。

[0042] 脱フッ素化反応の方法は、公知の方法を広く採用することが可能であり、特に限定はない。脱フッ素化反応は液相で実施しても、気相で実施してもよ

い。

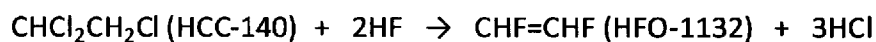
[0043] 反応温度に関して、また、触媒を使用する場合には当該触媒に関しても、特に限定はなく、適宜設定すればよい。

[0044] 特に、前記工程 1、前記工程 A を有する HF0-1132 の製造方法とする場合、前記工程 1、前記工程 A、及び、該工程 A により得られる 1, 1, 2-トリフルオロエタン (HFC-143) を、脱フッ化水素反応させて 1, 2-ジフルオロエチレン (HF0-1132) を得る工程 2 をこの順に有する製造方法とすることが、好ましい。かかる製造方法とすることにより、工業的に容易で、連続的に生産可能な反応条件下で、高選択率で HFC-1132 を得ることができるという利点がある。

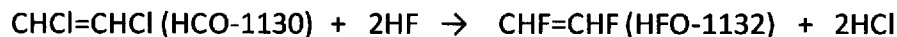
[0045] 具体的な実施態様 1

上述の通り、本開示の HF0-1132 の製造方法は、1 のみのフッ素化工程を含む態様であってもよい。具体的には、下記の通り、一般式 (1) で表わされるハロエタン及び／又は一般式 (2) で表わされるハロエチレンに対し、フッ素化反応を行う方法を挙げることができる。下記化学反応式中には、ハロエタン及びハロエチレンとして、それぞれ HCC-140 及び CH0-1130 を例示したが、勿論これに限定されない。また、ハロエタン及びハロエチレンの混合物に対して、フッ素化反応を実施してもよい。

[0046] [化1]



または

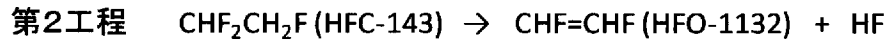
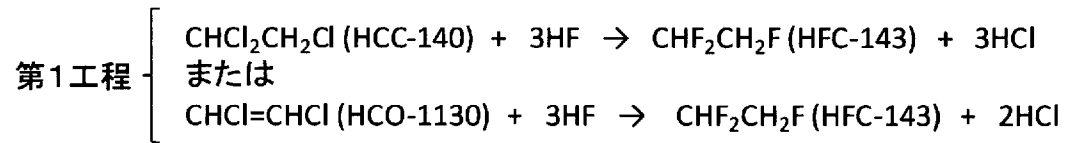


[0047] 具体的な実施態様 2

本開示の HF0-1132 の製造方法において、一般式 (1) で表わされるハロエタン及び／又は一般式 (2) で表わされるハロエチレンのフッ素化を実施して HF0-143 を得て、HF0-143 に脱フッ化水素反応を実施し、HF0-1132 を得ることも好ましい。

[0048]

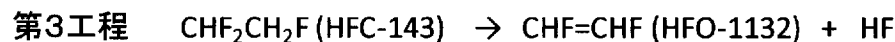
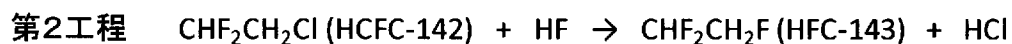
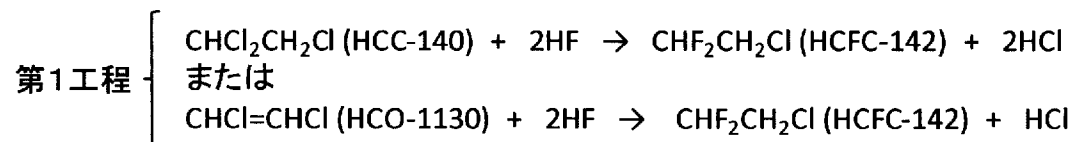
[化2]



[0049] 具体的な実施態様3

本開示のHF0-1132の製造方法においては、一般式（1）で表わされるハロエタン及び／又は一般式（2）で表わされるハロエチレンに、フッ素化反応を2回以上実施する態様も包含される。具体的には、下記の反応を例示することができる。

[0050] [化3]



[0051] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこうした例に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

実施例

[0052] 以下、実施例に基づき、本発明の実施形態をより具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。

[0053] (HCC-140からHCFC-142の製造)

フッ素化触媒として、CrO₂で表される酸化クロムにフッ素化処理を施して得られた触媒10g(フッ素含有量約15.0質量%)を、内径15mm、長さ1mの管状ハステロイ製反応器に充填した。この反応管を大気圧(0.1MPaG)下で250℃に維持し、無水フッ化水素(HF)ガスを114mL/min(0℃、0.1 MPaでの流量)の流速で反

応器に供給して1時間維持した。その後、 $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCC-140)を5.6 mL/min(0°C 、0.1 MPaでのガス流量)の流速で供給した。この時のHF:HCC-140のモル比は20:1、接触時間 W/F_0 は5.0 g·sec/ccであった。反応開始から4時間後、HCC-140の転化率は20%、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-142)の選択率は92%であった。

[0054] (HCO-1130(E)からHCFC-142の製造)

フッ素化触媒として、 CrO_2 で表される酸化クロムにフッ素化処理を施して得られた触媒10g(フッ素含有量約15.0質量%)を、内径15mm、長さ1mの管状ハステロイ製反応器に充填した。この反応管を大気圧(0.1MPaG)下で 250°C に維持し、無水フッ化水素(HF)ガスを114mL/min(0°C 、0.1MPaでの流量)の流速で反応器に供給して1時間維持した。その後、 E-CHCl=CHCl (HCO-1130(E))を5.6mL/min(0°C 、0.1 MPaでのガス流量)の流速で供給した。この時のHF:HCO-1130(E)のモル比は20:1、接触時間 W/F_0 は5.0g·sec/ccであった。反応開始から4時間後、HCO-1130の転化率は18%、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-142)の選択率は89%であった。

[0055] (HCF0-1131からHCFC-142の製造)

フッ素化触媒として、 CrO_2 で表される酸化クロムにフッ素化処理を施して得られた触媒10g(フッ素含有量約15.0質量%)を、内径15mm、長さ1mの管状ハステロイ製反応器に充填した。この反応管を大気圧(0.1MPaG)下で 250°C に維持し、無水フッ化水素(HF)ガスを110mL/min(0°C 、0.1MPaでの流量)の流速で反応器に供給して1時間維持した。その後、 CHF=CHCl (HCF0-1131)を10.8 mL/min(0°C 、0.1 MPaでのガス流量)の流速で供給した。この時のHF:HCF0-1131のモル比は10:1、接触時間 W/F_0 は5.0g·sec/ccであった。反応開始から4時間後、HCF0-1131の転化率は21%、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-142)の選択率は86%であった。

[0056] (HCC-140からHCFC-142の製造)

500mLハステロイ製オートクレーブに、フッ素化触媒として、 SbCl_5 30g(0.1 mol)、液化フッ化水素200mL(10mol)を予め導入した。反応器内の温度を 80°C にし、系内の圧力を1.1MPaGに保ちながら、 $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCC-140)を30g/hrで供給して、反応器上方の出口部からガスを抜き出しながらフッ素化反応を進行

させた。反応器上方の出口部から反応生成物を含むフラクション(未反応のHFおよび副生成物であるHClを含む)を得た。得られた有機物中、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-142)が93%で含まれていた。

[0057] (HC0-1130(Z)からHCFC-142の製造)

500mLハステロイ製オートクレーブに、フッ素化触媒として、 SbCl_5 30g(0.1 mol)、液化フッ化水素200mL(10mol)を予め導入した。反応器内の温度を80℃にし、系内の圧力を1.1MPaGに保ちながら、Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (HC0-1130(Z))を30g/hrで供給して反応器上方の出口部からガスを抜き出しながらフッ素化反応を進行させた。反応器上方の出口部から反応生成物を含むフラクション(未反応のHFおよび副生成物であるHClを含む)を得た。得られた有機物中、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-142)が96%で含まれていた。

[0058] (HCF0-1131からHCFC-142の製造)

500mLハステロイ製オートクレーブに、フッ素化触媒として、 SbCl_5 30g(0.1 mol)、液化フッ化水素200mL(10mol)を予め導入した。反応器内の温度を80℃にし、系内の圧力を1.1MPaGに保ちながら、 $\text{CHF}=\text{CHCl}$ (HCF0-1131)を30g/hrで供給して反応器上方の出口部からガスを抜き出しながらフッ素化反応を進行させた。反応器上方の出口部から反応生成物を含むフラクション(未反応のHFおよび副生成物であるHClを含む)を得た。得られた有機物中、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-142)が96%で含まれていた。

[0059] (HCFC-142からHFC-143の製造)

フッ素化触媒として、組成式： CrO_2 で表される酸化クロムにフッ素化処理を施して得られた触媒40g(フッ素含有量約15.0質量%)を、内径25mm、長さ1mの管状ハステロイ製反応器に充填した。この反応管を大気圧(0.1MPa)下で380℃に維持し、無水フッ化水素(HF)ガスを114mL/min(0℃、0.1MPaでの流量)の流速で反応器に供給して1時間維持した。その後、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-142)を5.6mL/min(0℃、0.1MPaでのガス流量)の流速で供給した。この時のHF:HCFC-142のモル比は20:1、接触時間W/F0は20.0 g・sec/ccであった。反応開始4時間後、HCFC-142の転化率は70%、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-143)の選択率は11%、 $\text{CHF}=\text{CHCl}$ (HCF0-

1131)の選択率は86%であった (HCF0-1131は原料として再利用可能)。

[0060] (HBFC-142B1からHFC-143の製造)

フッ素化触媒として、組成式： CrO_2 で表される酸化クロムにフッ素化処理を施して得られた触媒40g(フッ素含有量約15.0質量%)を、内径25mm、長さ1mの管状ハステロイ製反応器に充填した。この反応管を大気圧(0.1MPa)下で380℃に維持し、無水フッ化水素(HF)ガスを114mL/min(0℃、0.1MPaでの流量)の流速で反応器に供給して1時間維持した。その後、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (HBFC-142B1)を5.6 mL/min(0℃、0.1MPaでのガス流量)の流速で供給した。この時のHF:HBFC-142B1のモル比は20:1、接触時間 W/F_0 は20.0g・sec/ccであった。反応開始4時間後、HBFC-142B1の転化率は78%、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-143)の選択率は31%、 $\text{CHF}=\text{CHBr}$ (HBF0-1131B1)の選択率は64%であった (HBF0-1131B1は原料として再利用可能)。

[0061] (HFC-143からHF0-1132の製造)

フッ素化触媒として、組成式： CrO_2 で表される酸化クロムにフッ素化処理を施して得られた触媒10g(フッ素含有量約15.0質量%)を、内径15mm、長さ1mの管状ハステロイ製反応器に充填した。この反応管を大気圧(0.1MPa)下で400℃に維持し、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-143)を15.0mL/min(0℃、0.1MPaでのガス流量)の流速で供給した。接触時間 W/F_0 は40.0 g・sec/ccであった。反応開始4時間後、HFC-143の転化率は98%、 $\text{CHF}=\text{CHF}$ (HF0-1132)の選択率は89%(E/Z =19/81)であった。

請求の範囲

- [請求項1] 1, 2-ジフルオロエチレン及び／又は1, 1, 2-トリフルオロエタンの製造方法であって、
- 一般式(1) $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{CH}_2\text{X}^3$ (式中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、同一又は異なって、Cl、Br又はFである。) で表わされるハロエタン、
- 及び、一般式(2) $\text{CHX}^4=\text{CHX}^5$ (式中、 X^4 及び X^5 は、同一又は異なって、Cl、Br又はFである。但し、 X^4 及び X^5 が共にFであることを除く。) で表わされるハロエチレンからなる群より選択される一つ以上のハロゲン化物をフッ化水素と接触させて1以上のフッ素化反応を行う工程を含む、製造方法。
- [請求項2] 前記ハロゲン化物が、
- 一般式(1-1) $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{CH}_2\text{X}^3$ (式中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、同一又は異なって、Cl又はFである。) で表されるハロエタン、及び
- 一般式(2-1) $\text{CHX}^4=\text{CHX}^5$ (式中、 X^4 及び X^5 が同一又は異なって、Cl又はFである。但し、 X^4 及び X^5 が共にFであることを除く。) で表されるハロエチレンからなる群より選択される一つ以上である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記ハロゲン化物が1, 1, 2-トリクロロエタン、1-クロロ-2, 2-ジフルオロエタン及び1, 2-ジクロロエチレンからなる群より選択される一つ以上である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記ハロゲン化物が1-クロロ-2, 2-ジフルオロエタンを含み、1-クロロ-2, 2-ジフルオロエタンとフッ化水素とを接触させてフッ素化反応を行い、1, 1, 2-トリフルオロエタンを得る工程Aを有する、
- 請求項3に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記工程Aにおける前記1-クロロ-2, 2-ジフルオロエタンは

、

1, 1, 2-トリクロロエタン及び／又は1, 2-ジクロロエチレン
、並びにフッ化水素を接触させてフッ素化反応を行う工程1により得られる、

請求項4に記載の製造方法。

[請求項6]

前記工程1、前記工程A、及び

前記1, 1, 2-トリフルオロエタンを、脱フッ化水素反応させて1, 2-ジフルオロエチレンを得る工程2をこの順に有する、

請求項5に記載の製造方法。

[請求項7]

前記工程1は、触媒存在下、気相で実施される、請求項5又は6に記載の製造方法。

[請求項8]

前記工程1は、触媒存在下、液相で実施される、請求項5又は6に記載の製造方法。

[請求項9]

前記工程Aは、気相で実施される、請求項4～8の何れか1項に記載の製造方法。

[請求項10]

前記工程Aは、クロム系触媒存在下で実施される、請求項4～9の何れか1項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07C17/20 (2006.01) i, C07C17/25 (2006.01) i, C07C19/08 (2006.01) i, C07C21/18 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) n

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. C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY/CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MCBEE, E. T. et al., Industrial and Engineering Chemistry, 1947, 39(3), pp. 409-412	1-3
Y		4-10
Y	石川延男, 小林義郎, フッ素の化合物 -その化学と応用, 株式会社講談社, 1979, pp. 80-85, (ISHIKAWA, Nobuo, KOBAYASHI, Yoshirou, KODANSHA LTD.), non-official translation (Fluorine Compounds -Their Chemistry and Applications)	4-10
Y	WO 2017/104828 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22 June 2017, claims, paragraph [0040] & CN 108368011 A	6, 10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 application or patent 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

12.07.2019

Date of mailing of the international search report

23.07.2019

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017669

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	サンドラー・カロ著, 稲本直樹ら訳, 官能基別 有機化合物合成法 [I], 株式会社廣川書店, 1976, pp. 44, 45, (Written by SANDLER, S. R., KARO, W., Translated by INAMOTO, Naoki et al., Organic Functional Group Preparations [I], HIROKAWA-SHOTEN LTD.)	6, 10
Y	永井芳男 監修, ユニット・プロセスシリーズ (3) ハロゲン化脱ハロゲン クロルメチル化, 株式会社化学工業社, 1964, pp. 38, 39, (Supervised by NAGAI, Yoshio, KAGAKU KOGYOSHA KK), non-official translation (Unit Process Series (3) Halogenation, Dehalogenation and Chlormethylation)	6, 10
A	DOLBIER, W. R. Jr. et al., Tetrahedron Letters, 2002, 43, pp. 8075-8077	1-10
A	JP 3-504684 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 17 October 1991 & US 4816609 A & US 5246903 A & US 4816609 A & WO 1990/011131 A1 & EP 389650 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C17/20(2006.01)i, C07C17/25(2006.01)i, C07C19/08(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)n

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. C07C

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamIII)
CAplus/REGISTRY/CASREACT (STN)

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 請求項の番号
X Y	MCBEE, E. T. et al., INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, 1947, 39(3), pp. 409-412	1-3 4-10
Y	石川延男, 小林義郎, フッ素の化合物 — その化学と応用, 株式会 社講談社, 1979, pp. 80-85	4-10
Y	WO 2017/104828 A1 (旭硝子株式会社) 2017.06.22, 請求の範囲, 段落 0040 & CN 108368011 A	6, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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」 国際出願日前の出願または特許であるが、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

12.07.2019

国際調査報告の発送日

23.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
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)

山本 吾一

4H

3128

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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 請求項の番号
Y	サンドラー・カロ著, 稲本直樹ら訳, 官能基別 有機化合物合成法 〔I〕, 株式会社廣川書店, 1976, pp. 44-45	6, 10
Y	永井芳男 監修, ユニット・プロセスシリーズ (3) ハロゲン化 脱ハロゲン クロルメチル化, 株式会社化学工業社, 1964, pp. 38-39	6, 10
A	DOLBIER, William R. Jr. et al., Tetrahedron Letters, 2002, 43, pp. 8075-8077	1-10
A	JP 3-504684 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 1991. 10. 17, & US 4816609 A & US 5246903 A & US 4816609 A & WO 1990/011131 A1 & EP 389650 A1	1-10