

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6974221号
(P6974221)

(45) 発行日 令和3年12月1日(2021.12.1)

(24) 登録日 令和3年11月8日(2021.11.8)

(51) Int. Cl.	F 1
C07C 17/25	(2006.01) C07C 17/25
C07C 21/18	(2006.01) C07C 21/18
B01J 31/02	(2006.01) B01J 31/02 102Z
C07B 61/00	(2006.01) C07B 61/00 300

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2018-46759 (P2018-46759)
 (22) 出願日 平成30年3月14日 (2018.3.14)
 (65) 公開番号 特開2019-156779 (P2019-156779A)
 (43) 公開日 令和1年9月19日 (2019.9.19)
 審査請求日 令和2年11月5日 (2020.11.5)

(73) 特許権者 000001100
 株式会社クレハ
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人HARAKENZO WORKS
 P A T E N T & T R A D E M A
 (74) 代理人 110002952
 特許業務法人鷺田国際特許事務所
 鈴木 賢輔
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 株式会社クレハ内
 (72) 発明者 遠宮 拓
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 株式会社クレハ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルケンの製造方法

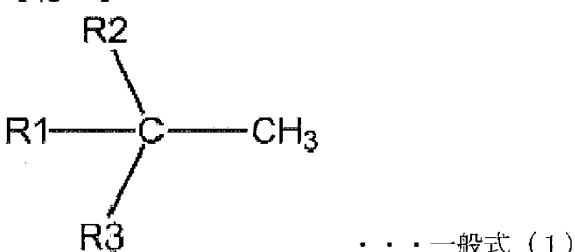
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ性水溶液および非水溶性溶媒を含む液相と、
 前記非水溶性溶媒に可溶である一般式(1)で示されるハロゲン化アルカンを含む気相と、
 を相間移動触媒の存在下で接触させ、前記液相を攪拌し、塩化水素を脱離させる、接触工程を含み、
 前記非水溶性溶媒は、脂肪族炭化水素系または芳香族炭化水素系の非水溶性溶媒である

アルケンの製造方法。

【化1】



(一般式(1)中、R1は塩素原子を示し、R2は、水素原子、塩素原子、または、炭素原子との間の結合解離エネルギーが塩素原子よりも大きいハロゲン原子を示し、R3は

、塩素原子、炭素原子との間の結合解離エネルギーが塩素原子よりも大きいハロゲン原子、または、任意のハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1以上3以下のアルカン基を示す。)

【請求項2】

前記接触工程は、反応生成物である気体状の上記アルケンを生成する工程である、請求項1に記載のアルケンの製造方法。

【請求項3】

前記非水溶性溶媒は、トルエン、イソプロピルベンゼンおよびオルトジクロロベンゼンからなる群から選択される非水溶性溶媒である、請求項1または2に記載のアルケンの製造方法。

10

【請求項4】

前記ハロゲン化アルカンは、1,1-ジフルオロ-1-クロロエタンであり、

前記接触工程は、1,1-ジフルオロエチレンを生成する工程である、

請求項1～3のいずれか1項に記載のアルケンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルケンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルケンの製造方法として、複数のハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルカンからのハロゲン化水素の脱離反応による方法が知られている。たとえば、特許文献1および特許文献2には、200以上の大気圧かつ高圧の条件下で気体状のハロゲン化アルカンを触媒に接触させて、上記ハロゲン化水素の脱離反応を生じさせる方法が記載されている。

20

【0003】

これに対し、近年、相間移動触媒の存在下で、気体状のハロゲン化アルカンをアルカリ性水溶液に接触させる方法で、上記ハロゲン化水素の脱離反応を生じさせる方法が報告されている。たとえば、特許文献3によれば、当該方法では、60～200というより低い温度域、かつ0.8～5.0 MPaというより低い圧力域でのハロゲン化水素の脱離反応が可能であるとされている。また、特許文献4によれば、当該方法では、40より高く80以下の温度範囲内で脱ハロゲン化水素化が可能であるとされている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2007-535570号公報

【特許文献2】特表2010-532762号公報

【特許文献3】中国特許出願公開第105384596号明細書

【特許文献4】特表2013-528585号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

上記特許文献3および特許文献4に記載の方法では、より低温かつ低圧でハロゲン化アルカンからハロゲン化水素を脱離させることができるために、より安価かつ低エネルギーでのアルケンの製造が可能であると期待される。

【0006】

しかし、本発明者らが検証したところ、特許文献3および特許文献4に記載の方法でも、反応生成物であるアルケンの収率は期待されたほど向上してはいなかった。

【0007】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、相間移動触媒の存在下で、気体状のハロゲン化アルカンをアルカリ性水溶液に接触させてアルケンを製造する方法において、反

50

応生成物であるアルケンの収率をより向上させることができ、アルケンを製造する方法を提供することを、その目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するための本発明のアルケンの製造方法は、アルカリ性水溶液および非水溶性溶媒を含む液相と、前記非水溶性溶媒に可溶であるハロゲン化アルカンを含む気相と、を相間移動触媒の存在下で接触させる工程を含む。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、相間移動触媒の存在下で、気体状のハロゲン化アルカンをアルカリ性水溶液に接触させてアルケンを製造する方法において、反応生成物であるアルケンの収率をより向上させることができ、アルケンを製造する方法が提供される。 10

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明者らは上記課題について鋭意検討した結果、アルカリ性水溶液および非水溶性溶媒を含む液相と、前記非水溶性溶媒に可溶であるハロゲン化アルカンを含む気相と、を相間移動触媒の存在下で接触させることで、ハロゲン化水素の脱離反応をより効率よく生じせしめて、反応生成物であるアルケンの収率をより向上させ得ることを見出し、さらに検討および実験を重ねて、本発明を完成させた。 20

【0011】

上記方法によれば、液相が、アルカリ性水溶液と非水溶性溶媒とが分離した状態か、あるいはアルカリ性および非水溶性溶媒の一方の液体に他方の液体が分散した状態となる。このような液相に上記気相を接触させると、上記ハロゲン化アルカンが非水溶性溶媒に溶解することにより、反応効率がより高まるため、反応生成物であるアルケンの収率もより向上するものと考えられる。 20

【0012】

上記液相は、上記アルカリ性水溶液および非水溶性溶媒を含み、相間移動触媒をさらに含む。

【0013】

上記アルカリ性水溶液は、たとえばアルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子の酸化物または水酸化物などのアルカリ性化合物を溶媒である水に溶解させてなる水溶液とすることができる。上記アルカリ性化合物の例には、水酸化カリウム (K OH)、水酸化ナトリウム (Na OH)、水酸化リチウム (Li OH)、水酸化マグネシウム (Mg (OH)₂)、水酸化カルシウム (Ca (OH)₂) および酸化カルシウム (Ca O) などが含まれる。これらのうち、水酸化カリウム (K OH) および水酸化ナトリウム (Na OH) が好ましく、水酸化ナトリウム (Na OH) がより好ましい。 30

【0014】

上記アルカリ性水溶液中の上記アルカリ性化合物の含有量は、高いほど反応効率が高まりやすい。反応効率をより高め、一方では、反応容器および配管などの劣化を生じさせにくくする観点からは、上記アルカリ性水溶液中の上記アルカリ性化合物の含有量は、上記アルカリ性水溶液の全質量に対して 1 質量 % 以上 70 質量 % 以下であることが好ましく、10 質量 % 以上 60 質量 % 以下であることがより好ましく、30 質量 % 以上 50 質量 % 以下であることがさらに好ましい。もちろん、上記アルカリ性化合物の含有量は、ハロゲン化水素の脱離反応を生じさせるハロゲン化アルカンの種類に応じて任意に定めることができる。 40

【0015】

上記相間移動触媒は、アルカリ性水溶液中に含まれる上記アルカリ性化合物と、上記アルカリ性水溶液には難溶性であるハロゲン化アルカンとの間で作用して、上記アルカリ性化合物に由来するアニオン (たとえば OH⁻ イオン) が塩基として作用することによるハロゲン化水素の脱離反応を生じさせる。 50

【0016】

また、本発明では、上記相間移動触媒は、上記塩基として作用するアニオンの上記非水溶性溶媒中への移動を促進すると考えられる。そのため、本発明では、上記非水溶性溶媒中に、気相から溶解した上記ハロゲン化アルカンと、上記相間移動触媒によって移動が促進された上記塩基として作用するアニオンとが、いずれも高濃度で存在し得るため、上記ハロゲン化アルカンからのハロゲン化水素の脱離反応がより効率的に進行するものと考えられる。

【0017】

上記相間移動触媒は、公知の相間移動触媒であってよく、たとえば、クラウンエーテル、オニウム塩、クリプテート、およびポリアルキレングリコール、ならびにこれらの誘導体とすることができます。

10

【0018】

上記クラウンエーテルの例には、18-クラウン-6、15-クラウン-5および12-クラウン-4などが含まれる。上記クラウンエーテルの誘導体の例には、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6、およびジベンゾ-24-クラウン-8などが含まれる。

【0019】

上記オニウム塩の例には、第4級ホスホニウム塩および第4級アンモニウム塩などが含まれる。上記第4級ホスホニウム塩の例には、テトラ- n -ブチルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムプロミド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、トリフェニルメチルホスホニウムプロミド、トリフェニルメチルホスホニウムクロリド、ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン]イミニウムクロリド、およびテトラトリス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフィンイミノ]ホスホニウムクロリドなどが含まれる。上記第4級アンモニウム塩の例には、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムプロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムプロミド、テトラデシルトリメチルアンモニウムプロミド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドおよびテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩などが含まれる。その他のオニウム塩の例には、4-ジアルキルアミノピリジニウム塩、およびテトラフェニルアルソニウムクロリドなどが含まれる。

20

【0020】

上記ポリアルキレングリコール化合物の例には、グリコール類および上記グリコール類のアルキルエーテル化合物が含まれる。上記グリコール類の例には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ジイソプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、およびテトラメチレングリコールなどが含まれる。上記グリコール類のアルキルエーテル化合物の例には、これらのグリコール類のモノアルキルエーテル類(たとえば、モノメチルエーテル化合物、モノエチルエーテル化合物、モノブロビルエーテル化合物、およびモノブチルエーテル化合物など)、ジアルキルエーテル類(具体的には、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、およびペンタエチレングリコールジメチルエーテルなど)、フェニルエーテル類、ベンジルエーテル類、ならびにポリアルキレングリコール類(具体的には、ポリエチレングリコール(平均分子量:約300)ジメチルエーテル、ポリエチレングリコール(平均分子量:約300)ジブチルエーテル、およびポリエチレングリコール(平均分子量:約400)ジメチルエーテルなど)などが含まれる。

30

【0021】

上記クリプテートは、適当に離隔したドナー原子を含む鎖で橋頭構造を結合することによって形成される三次元ポリ大環状キレート剤である。上記クリプテートの例には、2.2.2-クリプテート-4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジ

40

50

アサビシクロ[8.8.8]ヘキサコサンなどの、窒素橋頭を(-OCH₂CH₂-)鎖で結合することで得られる二環式分子などが含まれる。

【0022】

反応系中の上記相間移動触媒の含有量は、アルカリ性水溶液中に含まれる上記アルカリ性化合物の全質量に対して0.01質量%以上3質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上1質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以上0.5質量%以下であることがさらに好ましい。

【0023】

上記非水溶性溶媒は、上記アルカリ性水溶液とは相溶せず、液相中に上記アルカリ性水溶液とは別の相を形成する有機溶媒であり、上記ハロゲン化アルカンを十分に溶解させ得るものであればよい。なお、非水溶性溶媒とは、水への溶解度が10%以下の有機溶媒を意味する。これらの非水溶性溶媒の例には、アルコール系の非水溶性溶媒、エーテル系の非水溶性溶媒、脂肪族炭化水素系の非水溶性溶媒および芳香族炭化水素系の非水溶性溶媒などが含まれる。これらのうち、エーテル系の非水溶性溶媒、脂肪族炭化水素系の非水溶性溶媒および芳香族炭化水素系の非水溶性溶媒が好ましく、芳香族炭化水素系の非水溶性溶媒がより好ましい。

【0024】

上記アルコール系の非水溶性溶媒の例には、オクタノールなどが含まれる。

【0025】

上記エーテル系の非水溶性溶媒の例には、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチル-sec-ブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、メチルペンチルエーテル、メチルイソペンチルエーテル、メチルネオペンチルエーテル、メチルヘキシルエーテル、メチルヘプチルエーテル、メチルオクチルエーテル、メチルノニルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル-sec-ブチルエーテル、エチル-tert-ブチルエーテル、エチルペンチルエーテル、エチルイソペンチルエーテル、エチルネオペンチルエーテル、エチルヘキシルエーテル、エチルヘプチルエーテル、エチルオクチルエーテル、プロピルイソプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、プロピルブチルエーテル、プロピルイソブチルエーテル、プロピル-sec-ブチルエーテル、プロピル-tert-ブチルエーテル、プロピルペンチルエーテル、プロピルイソペンチルエーテル、プロピルネオペンチルエーテル、プロピルヘキシルエーテル、プロピルヘプチルエーテル、ブチルイソブチルエーテル、ブチル-sec-ブチルエーテル、ブチル-tert-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ-sec-ブチルエーテル、ジ-tert-ブチルエーテル、ブチルペンチルエーテル、イソブチルペンチルエーテル、sec-ブチルペンチルエーテル、tert-ブチルペンチルエーテル、ブチルイソペンチルエーテル、イソブチルイソペンチルエーテル、sec-ブチルイソペンチルエーテル、tert-ブチルイソペンチルエーテル、ブチルネオペンチルエーテル、イソブチルネオペンチルエーテル、sec-ブチルネオペンチルエーテル、tert-ブチルネオペンチルエーテル、ジペンチルエーテル、ペンチルイソペンチルエーテル、ペンチルネオペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、イソペンチルネオペンチルエーテル、ジネオペンチルエーテル、およびシクロペンチルメチルエーテル、などが含まれる。

【0026】

上記脂肪族炭化水素系の非水溶性溶媒の例には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、トリデカン、デカリン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、1,2-ジメチルシクロヘキサン、1,3-ジメチルシクロヘキサン、1,4-ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、1,2,4-トリメチルシクロヘキサン、1,3,5-トリメチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、デカリン、およびパラフィン類などが含まれる。

10

20

30

40

50

【0027】

上記芳香族炭化水素系の非水溶性溶媒の例には、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルトルエン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、2-エチルトルエン、3-エチルトルエン、4-エチルトルエン、シメン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、テトラリン、およびアニソールなどが含まれる。

【0028】

なお、上記非水溶性溶媒は、大豆油、ゴマ油、オリーブ油、および綿実油などの植物油 10 であってもよい。

【0029】

これらの非水溶性溶媒は、パラフィン類、トルエン、イソプロピルベンゼンおよびo-ジクロロベンゼンが好ましく、o-ジクロロベンゼンがより好ましい。

【0030】

反応系中の上記非水溶性溶媒の含有量は、上記ハロゲン化アルカンの全質量に対して0.01倍以上10倍以下であることが好ましく、0.1倍以上5倍以下であることがより好ましく、0.5倍以上2倍以下であることがさらに好ましい。

【0031】

上記非水溶性溶媒は、気相との接触を容易にする観点からは、アルカリ性水溶液より比重が軽い溶媒であることが好ましい。ただし、液相を攪拌するときなどは、アルカリ性水溶液より比重が重い溶媒であってもかまわない。 20

【0032】

上記気相は、上記ハロゲン化アルカンを含み、反応が進行した後は、反応生成物であるアルケンをさらに含む。

【0033】

上記ハロゲン化アルカンは、分子内に少なくとも1個のハロゲン原子と少なくとも1個の水素原子とを有する、常温で気体となる分子である。上記ハロゲン化アルカンは、相間移動触媒の存在下での上記液相との接触により、上記ハロゲン原子が隣り合う炭素原子に結合した水素とともにハロゲン化水素として脱離して、アルケンを生成する。 30

【0034】

なお、上記ハロゲン化アルカンは、分子内に少なくとも2個のハロゲン原子と少なくとも1個の水素原子とを有する、常温で気体となる分子であってもよい。このようなハロゲン化アルカンは、相間移動触媒の存在下での上記液相との接触により、上記少なくとも2個のハロゲン原子のうち一方（炭素原子との間の結合解離エネルギーが小さいもの）が、隣り合う炭素原子に結合した水素とともにハロゲン化水素として脱離して、ハロゲン化アルケンを生成する。

【0035】

上記ハロゲン原子の例には、フッ素(F)原子、塩素(Cl)原子、臭素(Br)原子およびヨウ素(I)原子が含まれる。 40

【0036】

上記ハロゲン化アルカンの例には、フルオロエタン、1,1-ジフルオロエタン、1,1,1-トリフルオロエタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、1,1,2,2-テトラフルオロエタン、1,1,1,2-ペンタフルオロエタン、クロロエタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,3-ジクロロプロパン、1,2,3-トリクロロプロパン、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,1,1,2,3,3-ヘプタフルオロプロパン、1,1,1,2-テトラフルオロ-2-クロロブ 50

ロパン、1,1,1,2-テトラフルオロ-3-クロロプロパン、1,1,1,2,2-ペンタフルオロ-3,3-ジクロロプロパン、1,1,1-トリフルオロ-2,2-ジクロロペンタン、1,1,1,2-テトラフルオロ-2-クロロペンタン、1,1,1,2,3-ペンタフルオロペンタン、1,1,1,2-テトラフルオロ-3-クロロペンタン、1,1,1,3-テトラフルオロ-3-クロロペンタン、1,2-ジクロロブタン、1,4-ジクロロブタンなどが含まれる。

【0037】

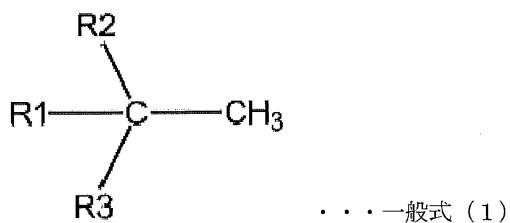
これらのうち、1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン、1,1,1,2-テトラフルオロ-2-クロロプロパン、1,1,1,2-テトラフルオロ-3-クロロプロパン、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン、および1,1,1,2,2-ペンタフルオロ-3,3-ジクロロプロパンが好ましい。 10

【0038】

上記ハロゲン化アルカンは、一般式(1)で示されるハロゲン化アルカンであることが好ましい。

【0039】

【化1】



20

【0040】

一般式(1)中、R1はハロゲン原子を示し、R2は、水素原子、R1と同種のハロゲン原子、または、炭素原子との間の結合解離エネルギーがR1により示される原子よりも大きいハロゲン原子を示し、R3は、R1と同種のハロゲン原子、炭素原子との間の結合解離エネルギーがR1により示される原子よりも大きいハロゲン原子、または、任意のハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1以上3以下のアルキル基を示す。

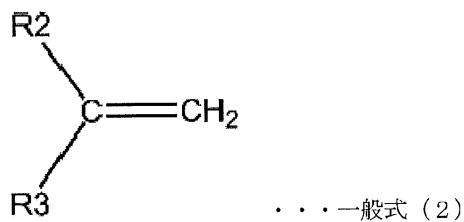
【0041】

30

一般式(1)で示されるハロゲン化アルカンからは、ハロゲン化水素(R1-H)の脱離により、一般式(2)で示されるハロゲン化アルケンが生成する。

【0042】

【化2】



40

【0043】

一般式(2)中、R2は、一般式(1)におけるR2と同一であり、水素原子またはハロゲン原子を示し、R3は、一般式(1)におけるR3と同一であり、ハロゲン原子、または、任意のハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1以上3以下のアルキル基を示す。

【0044】

なお、一般式(1)および一般式(2)において、R1が示すハロゲン原子と、R2およびR3が示すことができるハロゲン原子、または、R3が示すことができるアルキル基を置換するハロゲン原子と、は同種の原子であってもよいし、別種の原子であってもよい。

50

【0045】

また、一般式(2)において、R₃がハロゲン原子で置換されたアルキル基であるとき、上記アルキル基は、複数個のハロゲン原子で置換されていてもよいし、全ての水素がハロゲン原子で置換されていてもよい。このとき、上記置換する複数個のハロゲン原子は、全て同種の原子でもよいし、異なる種類の複数のハロゲン原子の組み合わせであってもよい。

【0046】

一般式(1)および一般式(2)において、R₁はフッ素(F)原子、塩素(Cl)原子または臭素(Br)原子であることが好ましく、塩素(Cl)原子または臭素(Br)原子であることがより好ましく、塩素(Cl)原子であることがさらに好ましい。

10

【0047】

また、ハロゲン化水素の脱離を容易にする観点からは、一般式(1)および一般式(2)において、R₂およびR₃のいずれかがフッ素(F)原子であることが好ましく、R₂およびR₃がいずれもフッ素(F)原子であることがより好ましい。

【0048】

たとえば、上記ハロゲン化アルカンは、1,1-ジフルオロ-1-クロロエタンとすることができ、このときの反応生成物であるハロゲン化アルケンは、1,1-ジクロロエチレン(フッ化ビニリデン)とすることができます。

【0049】

反応系中の上記ハロゲン化アルカンの含有量は、反応系中の相間移動触媒を含む反応溶液の全質量に対して0.03質量%以上6質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以上5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以上4質量%以下であることがさらに好ましい。

20

【0050】

なお、上記気相は、窒素(N₂)ガスおよびアルゴン(Ar)ガスなどの不活性ガスを含んでもよいが、反応効率をより高める観点からは、実質的に上記ハロゲン化アルカンおよび反応生成物のみを含むことが好ましい。「実質的に」とは、上記気相の99体積%以上が上記ハロゲン化アルカンおよび反応生成物であることを意味する。

【0051】

上述したアルケンの製造方法は、上記液相と上記気相とを接触させる工程を含めよ。このとき、上記液相を攪拌することは、上記アルカリ性水溶液の中で微分散された上記非水溶性溶媒と、ハロゲン化水素の脱離反応を生じさせる塩基をより多く含む上記アルカリ性水溶液と、の接触面積をより広くして、反応生成物であるアルケンの収率をより向上させる観点から好ましい。

30

【0052】

上述したアルケンの製造方法は、さらにその後、上記接触後の気相から、反応生成物であるアルケンを分離して回収する工程を含んでもよい。上記分離および回収は公知の方法で行うことができる。

【0053】

上述したアルケンの製造方法は、たとえば、十分な容量を有する反応容器に、上記アルカリ性水溶液、相間移動触媒および上記非水溶性溶媒を投入して上記液相を形成し、その後、気体状の上記ハロゲン化アルカンを上記反応容器内に導入することにより、行うことができる。

40

【0054】

上記液相は、反応容器内に上記アルカリ性水溶液、相間移動触媒および上記非水溶性溶媒を投入して反応容器内で調製してもよいし、予めこれらを混合して調製しておいたものを上記反応容器に投入してもよい。これらの投入または混合の順番は特に限定されない。

【0055】

また、上記ハロゲン化アルカンを導入する前に、上記反応容器の内部を減圧して容器内部の気体成分を排出しておくことが好ましい。減圧後、上記ハロゲン化アルカンの導入前

50

に、不活性ガスを反応容器内に導入してもよい。

【0056】

上記ハロゲン化アルカンの導入後、ハロゲン化アルカンの脱離反応を促進するため、反応容器の内部を加熱してもよい。このときの反応容器の内部の温度（反応温度）は、20以上200未満とすることができますが、20以上140以下であることが好ましく、40以上100以下であることがより好ましく、40以上80以下であることがさらに好ましい。

【0057】

また、上記ハロゲン化アルカンの導入後の反応容器の内部の圧力は、大気圧以上5.0MPa以下とすることができますが、大気圧以上2.0MPa以下であることが好ましく、大気圧以上0.8MPa以下であることがより好ましく、0.1MPa以上0.5MPa以下であることがさらに好ましく、0.1MPa以上0.3MPa以下であることが特に好ましい。

【0058】

また、上記ハロゲン化アルカンの導入後の反応時間は、0.5時間以上8時間以下程度であればよい。

【実施例】

【0059】

以下、本発明の具体的な実施例を比較例とともに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0060】

（実施例1）

攪拌機付き1L耐圧反応容器（以下、単に「反応容器」ともいう。）に、409.7gの50質量%NaOH水溶液を加えた。次いで、0.5013gのテトラブチルアンモニウムプロミドを106.5gの水に完全に溶解させて得られた水溶液の全量を上記反応容器に投入した。その後、5.7gの流動パラフィンを上記反応容器に投入し、反応容器を完全に密閉して真空ポンプで反応容器内を減圧し、9.2gの1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン（R-142b）を充填した。上記仕込みが完了した後、攪拌を開始し、80まで昇温した。内温が80に達したことを確認した後、3時間その温度を保持した。上記温度保持時の反応容器内の圧力は、0.22MPa～0.23MPaとした。3時間後に加熱を停止し、反応液を40以下まで冷却した後、気相試料をガス捕集袋に採取した。採取した気相試料を、ガスクロマトグラフィ（株式会社島津製作所製、GC-2014、カラムはアジレント・テクノロジー社製、CP-PoraPLOT Q（「PoraPLOT」は同社の登録商標）を使用）で分析した。分析温度は、40で10分間保持した後、10/分の昇温速度で200まで昇温し、その後、200を25分間保持した。分析結果は、43.7GC面積%の1,1-ジフルオロエチレン（VDF）、56.2GC面積%の1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン（R-142b）を示した。

【0061】

（実施例2）

上記反応容器に、409.7gの50質量%NaOH水溶液を加えた。次いで、0.5011gのテトラブチルアンモニウムプロミドを96.5gの水に完全に溶解させて得られた水溶液の全量を上記反応容器に投入した。その後、10.0gのトルエンを上記反応容器に投入し、反応容器を完全に密閉して真空ポンプで反応容器内を減圧し、14.9gの1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン（R-142b）を充填した。上記仕込みが完了した後、攪拌を開始し、80まで昇温した。内温が80に達したことを確認した後、3時間その温度を保持した。上記温度保持時の反応容器内の圧力は、0.28MPa～0.40MPaとした。3時間後に加熱を停止し、反応液を40以下まで冷却した後、気相試料をガス捕集袋に採取した。採取した気相試料を実施例1と同様にしてガスクロマトグラフィで分析した。分析結果は、74.1GC面積%の1,1-ジフルオロエチレン（VDF）、20.5GC面積%の1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン（R-142b）を示した。

10

20

30

40

50

b) を示した。

【0062】

(実施例3)

上記反応容器に、410.5 g の50質量%NaOH水溶液を加えた。次いで、0.5 10
013 g のテトラブチルアンモニウムプロミドを95.7 g の水に完全に溶解させて得られた水溶液の全量を上記反応容器に投入した。その後、8.6 g のイソプロピルベンゼンを上記反応容器に投入し、反応容器を完全に密閉して真空ポンプで反応容器内を減圧し、11.9 g の1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン(R-142b)を充填した。上記仕込みが完了した後、攪拌を開始し、80まで昇温した。内温が80に達したことを確認した後、3時間その温度を保持した。上記温度保持時の反応容器内の圧力は、0.4 0 MPa ~ 0.47 MPaとした。3時間後に加熱を停止し、反応液を40以下まで冷却した後、気相試料をガス捕集袋に採取した。採取した気相試料を実施例1と同様にしてガスクロマトグラフィで分析した。分析結果は、75.8 GC面積%の1,1-ジフルオロエチレン(VDF)、22.5 GC面積%の1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン(R-142b)を示した。

【0063】

(実施例4)

上記反応容器に、410.5 g の50質量%NaOH水溶液を加えた。次いで、0.5 20
016 g のテトラブチルアンモニウムプロミドを95.7 g の水に完全に溶解させて得られた水溶液の全量を上記反応容器に投入した。その後、13.0 g のオルトジクロロベンゼンを上記反応容器に投入し、反応容器を完全に密閉して真空ポンプで反応容器内を減圧し、8.7 g の1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン(R-142b)を充填した。上記仕込みが完了した後、攪拌を開始し、80まで昇温した。内温が80に達したことを確認した後、3時間その温度を保持した。上記温度保持時の反応容器内の圧力は、0.27 MPa ~ 0.31 MPaとした。3時間後に加熱を停止し、反応液を40以下まで冷却した後、気相試料をガス捕集袋に採取した。採取した気相試料を実施例1と同様にしてガスクロマトグラフィで分析した。分析結果は、88.5 GC面積%の1,1-ジフルオロエチレン(VDF)、11.1 GC面積%の1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン(R-142b)を示した。

【0064】

(実施例5)

上記反応容器に、410.5 g の50質量%NaOH水溶液を加えた。次いで、0.5 30
013 g のテトラブチルアンモニウムプロミドを95.7 g の水に完全に溶解させて得られた水溶液の全量を上記反応容器に投入した。その後、13.0 g のオルトジクロロベンゼンを上記反応容器に投入し、反応容器を完全に密閉して真空ポンプで反応容器内を減圧し、8.7 g の1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン(R-142b)を充填した。上記仕込みが完了した後、攪拌を開始し、80まで昇温した。内温が80に達したことを確認した後、6時間その温度を保持した。上記温度保持時の反応容器内の圧力は、0.21 MPa ~ 0.24 MPaとした。6時間後に加熱を停止し、反応液を40以下まで冷却した後、気相試料をガス捕集袋に採取した。採取した気相試料を実施例1と同様にしてガスクロマトグラフィで分析した。分析結果は、93.1 GC面積%の1,1-ジフルオロエチレン(VDF)、6.1 GC面積%の1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン(R-142b)を示した。

【0065】

(比較例1)

上記反応容器に、409.7 g の50質量%NaOH水溶液を投入した。次いで、0.5008 g のテトラブチルアンモニウムプロミドを106.5 g の水に完全に溶解させて得られた水溶液の全量を上記反応容器に投入した。その後、上記反応容器を完全に密閉して真空ポンプで容器内を減圧し、10.4 g の1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン(R-142b)を充填した。上記仕込みが完了した後、攪拌を開始し、80まで昇温し 40
50

た。内温が 80 に達したことを確認した後、3 時間その温度を保持した。上記温度保持時の反応容器内の圧力は、0.25 MPa ~ 0.26 MPa とした。3 時間後に加熱を停止し、反応液を 40 以下まで冷却した後、気相試料をガス捕集袋に採取した。採取した気相試料を実施例 1 と同様にしてガスクロマトグラフィで分析した。分析結果は、25.5 GC 面積% の 1,1-ジフルオロエチレン (VDF)、74.5 GC 面積% の 1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン (R-142b) を示した。

【0066】

これらの結果から明らかなように、アルカリ性水溶液および非水溶性溶媒を含む液相と、前記非水溶性溶媒に可溶であるハロゲン化アルカンを含む気相と、を相間移動触媒の存在下で接触させると、液相に非水溶性溶媒を含まないときに比べて、アルケンの収率が向上していた。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明のアルケンの製造方法によれば、ハロゲン化アルケンなどのアルケンをより効率よく製造することができる。そのため、本発明によれば、ハロゲン化アルケンなどのアルケンを用いた合成などの分野の技術の進展および普及に貢献することが期待される。

フロントページの続き

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特表2010-529111 (JP, A)
特開2016-164152 (JP, A)
中国特許出願公開第105384596 (CN, A)
特開2010-215659 (JP, A)
特表2013-519631 (JP, A)
国際公開第2017/018412 (WO, A1)
特開平11-100335 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/25
C07C 21/18
B01J 31/02
C07B 61/00
C A P L U S / R E G I S T R Y / C A S R E A C T (S T N)