

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6233352号
(P6233352)

(45) 発行日 平成29年11月22日(2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.

F 1

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

300

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-112363 (P2015-112363)
(22) 出願日	平成27年6月2日(2015.6.2)
(65) 公開番号	特開2016-222619 (P2016-222619A)
(43) 公開日	平成28年12月28日(2016.12.28)
審査請求日	平成28年4月18日(2016.4.18)

(73) 特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社 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
(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(72) 発明者	大久保 瞬 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
(72) 発明者	加留部 大輔 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

審査官 福山 則明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】含フッ素オレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1) : $CX_3CClYCH_2Z$ (式中、Xは各々独立してF又はClである。YはH又はFであり、YがHの場合、ZはCl又はFであり、YがFの場合、ZはHである。) で表される含塩素アルカン、

一般式(2) : $CX_3CH_2CHX_2$ (式中、Xは各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。) で表される含塩素アルカン、

一般式(3) : $CX_3CCl=CH_2$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。) で表される含塩素アルケン、

一般式(4) : $CX_3CH=CHX$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。) で表される含塩素アルケン、

一般式(5) : $CH_2XCCl=CH_2$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。) で表される含塩素アルケン、及び

一般式(6) : $CHX_2CH=CH_2$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。) で表される含塩素アルケン

からなる群から選ばれた少なくとも一種の含塩素化合物と、無水フッ化水素とを、酸化性ガス及びフッ素化触媒の存在下において反応させて、

一般式(7) : $CF_3CA=CHB$ (式中、A及びBは、一方がF又はClであり、他方がHである。) で表される含フッ素オレフィンを製造する方法であって、

前記フッ素化触媒は、VIII属及びIX属の群から選ばれる少なくとも1種の金属元素Mと

10

20

クロムとが共存した触媒であり、

前記金属元素Mが周期表の第5周期～第6周期の元素であることを特徴とする、含フッ素オレフィンの製造方法。

【請求項2】

前記含塩素化合物がHCC-240db、HCO-1230xa、HCO-1230xf、HCFC-243db、HCFC-242dc、HCFO-1231xf、HCFO-1232xf及びHCFO-1233xfからなる群から選ばれた少なくとも一種である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記含フッ素オレフィンがHF0-1234yf及びHF0-1234zeの群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1又は2に記載の製造方法。 10

【請求項4】

前記含フッ素オレフィンがHF0-1234yf及びHF0-1234zeを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項5】

前記金属元素Mがルテニウムである、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項6】

前記金属元素Mとクロムとのモル比が0.05：99.95～15：85である、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、冷媒等に使用できる含フッ素オレフィンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般式： $\text{CF}_3(\text{CX}_2)_n\text{CF}=\text{CH}_2$ 、一般式： $\text{CF}_3(\text{CX}_2)_n\text{CH}=\text{CHF}$ （nは1以上の数であり、Xは例えばフッ素や塩素等のハロゲン原子）等で表されるフルオロオレフィンは、各種機能性材料、溶媒、冷媒や発泡剤等、種々の用途に使用されている。さらに、上記フルオロオレフィンは、機能性重合体を製造するためのモノマーや原料などとして有用な構造の化合物であることも知られており、例えば、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体の改質用モノマーとして用いられている。このように上記フルオロオレフィンは、種々の用途及び各種原料として利用されており、その利用価値が非常に高い化合物である。中でも、 $\text{CF}_3\text{C}\text{F}=\text{CH}_2$ で表される化合物（HF0-1234yf）及び $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ で表される化合物（HF0-1234ze）は、近年、地球温暖化係数の低い冷媒化合物として有望視されている。 30

【0003】

上記一般式で表されるようなフルオロオレフィンは、例えば、同じ炭素数をもつ含塩素アルカン又は含塩素アルケンを出発原料とし、触媒の存在下で無水フッ化水素等のフッ素化剤と反応させることで製造されることが報告されている（下記特許文献1参照）。

【0004】

また、上記一般式で表されるようなフルオロオレフィンのうち、HF0-1234yfは、触媒存在下、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ （HCFO-1233xf）などの含塩素オレフィンの気相フッ素化連続反応により製造されることが知られている。このように製造されるHF0-1234yfは、特に地球温暖化係数の低い冷媒として着目されている。 40

【0005】

さらに、上記一般式で表されるフルオロオレフィンのうち、HF0-1234zeは、触媒存在下、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ （HCFO-1233zd）などの含塩素オレフィンの気相フッ素化連続反応により製造されることが知られている。例えば、特許文献2には、銅／クロム触媒の存在下でHCFO-1233zdをフッ化水素と反応させることでHF0-1234zeを製造することが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

50

【特許文献1】国際公開第2010/123154号

【特許文献2】特開2004-43410号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のように、含塩素化合物の気相フッ素化連続反応によりHF0-1234yf又はHF0-1234zeを製造することは知られているが、各々の化合物を製造するために使用する最適な原料は互いに異なり、また、使用する設備や反応条件も互いに異なっている。そのため、両方の化合物を同時に製造しようとすると、最適な製造条件が互いに異なることもあって、いずれかの化合物の選択率が低くなり、双方の化合物を高い選択率で製造することが困難であった。また、両方の化合物を同時に製造するには、それぞれの反応に適したプラント設計が必要となるため、コストが増大するという問題もあった。また、それぞれの化合物を製造するために使用する原料の購入量が少ない場合には、原料購入価格も高くなるという懸念がある。10

【0008】

このように、含塩素アルカン又は含塩素アルケンを出発原料として、含フッ素オレフィンを製造するにあたり、2以上のフルオロオレフィンを同時に製造すると、いずれかの化合物の転化率が低くなるので、複数の化合物を高収率で得ることは難しいものであった。

【0009】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、含塩素アルカン又は含塩素アルケンを出発原料として、含フッ素オレフィンを製造するにあたり、同一原料、同一設備及び同一条件下で、有用な複数の含フッ素オレフィンを高い選択率で製造する方法を提供することを目的とする。20

【課題を解決するための手段】

【0010】

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、VIII属及びIX属の群から選ばれる少なくとも1種の金属元素Mとクロムとが共存した触媒を使用して反応を行うことにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は、下記の含フッ素オレフィンの製造方法に関する。30

1. 一般式(1) : $CX_3CClYCH_2Z$ (式中、Xは各々独立してF又はClである。YはH又はFであり、YがHの場合、ZはCl又はFであり、YがFの場合、ZはHである。)で表される含塩素アルカン、

一般式(2) : $CX_3CH_2CHX_2$ (式中、Xは各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。)で表される含塩素アルカン、

一般式(3) : $CX_3CCl=CH_2$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。)で表される含塩素アルケン、

一般式(4) : $CX_3CH=CHX$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。)で表される含塩素アルケン、

一般式(5) : $CH_2XCCl=CH_2$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。)で表される含塩素アルケン、及び40

一般式(6) : $CHX_2CH=CH_2$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。)で表される含塩素アルケン

からなる群から選ばれた少なくとも一種の含塩素化合物と、無水フッ化水素とを、酸化性ガス及びフッ素化触媒の存在下において反応させて、

一般式(7) : $CF_3CA=CHB$ (式中、A及びBは、一方がF又はClであり、他方がHである。)で表される含フッ素オレフィンを製造する方法であって、

前記フッ素化触媒は、VIII属及びIX属の群から選ばれる少なくとも1種の金属元素Mとクロムとが共存した触媒であることを特徴とする、含フッ素オレフィンの製造方法。

2. 前記含塩素化合物がHCC-240db、HCO-1230xa、HCO-1230xf、HCFC-243db、HCFC-242dc50

、HCF0-1231xf、HCF0-1232xf及びHCF0-1233xfからなる群から選ばれた少なくとも一種である、上記項1に記載の製造方法。

3. 前記含フッ素オレフィンがHFO-1234yf及びHFO-1234zeの群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記項1又は2に記載の製造方法。

4. 前記含フッ素オレフィンがHFO-1234yf及びHFO-1234zeを含む、上記項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

5. 前記金属元素Mが周期表の第5周期～第6周期の元素である、上記項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

6. 前記金属元素Mがルテニウムである、上記項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

7. 前記金属元素Mとクロムとのモル比が0.05：99.95～15：85である、上記項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明に係る含フッ素オレフィンの製造方法では、VIII属及びIX属の群から選ばれる少なくとも1種の金属元素Mとクロムとが共存した触媒を使用して、含塩素アルカン又は含塩素アルケンのフッ素化反応を行う。これにより、例えば、HFO-1234yf及びHFO-1234ze等を含む2以上の含フッ素オレフィン化合物を、いずれも高い選択率で並行して製造することができる。このように、上記製造方法によれば、同一原料、同一設備及び同一条件から、有用な複数の含フッ素オレフィンを高い選択率で製造でき、建設するプラント数が少なくて済み、設備費や用役費の削減も可能になる。しかも、同一原料、同一設備及び同一条件で製造できることで、それぞれの化合物を製造するために使用する原料の購入量が少くなりにくく、原料購入価格が高くなりにくいので、コスト面でも有利である。従って、上記製造方法は、含フッ素オレフィンの製造方法として、工業的に有利な方法である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の含フッ素オレフィンの製造方法の実施形態について詳細に説明する。

【0014】

本実施形態では、特定の一般式で表される含塩素化合物と、無水フッ化水素とを、酸化性ガス及びフッ素化触媒の存在下において反応させて、含フッ素オレフィンを製造する。

【0015】

具体的には、

一般式(1) : $CX_3CClYCH_2Z$ (式中、Xは各々独立してF又はClである。YはH又はFであり、YがHの場合、ZはCl又はFであり、YがFの場合、ZはHである。)で表される含塩素アルカン、

一般式(2) : $CX_3CH_2CHX_2$ (式中、Xは各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。)で表される含塩素アルカン、

一般式(3) : $CX_3CCl=CH_2$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。)で表される含塩素アルケン、

一般式(4) : $CX_3CH=CHX$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。)で表される含塩素アルケン、

一般式(5) : $CH_2XCCl=CH_2$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。)で表される含塩素アルケン、及び

一般式(6) : $CHX_2CH=CH_2$ (式中、Xは、各々独立してF又はClである。)で表される含塩素アルケン

からなる群から選ばれた少なくとも一種の含塩素化合物と、無水フッ化水素とを、酸化性ガス及びフッ素化触媒の存在下において反応させて、

一般式(7) : $CF_3CA=CHB$ (式中、A及びBは、一方がF又はClであり、他方がHである。)で表される含フッ素オレフィンを製造する。

【0016】

特に、本実施形態では、前記フッ素化触媒がVIII属及びIX属の群から選ばれる少なくとも1種の金属元素Mとクロムとが共存した触媒である。これにより、例えば、HFO-1234yf及びHFO-1234ze等を含む2以上の含フッ素オレフィン化合物を、いずれも高い選択率で並行して製造することができる。

【0017】

以下、本実施形態の製造方法で使用する原料化合物、反応方法及び反応生成物について説明する。

【0018】

なお、上記の一般式(1)～(7)で表される化合物の具体例を表1に示している。この表1では、各化合物の記号(略記号)、構造及び化学名を表している。これら表1に記載の化合物は、各一般式で表される化合物の一例であって、上記の一般式(1)～(7)で表される化合物が表1で表される化合物に限定されるわけではない。

【0019】

【表1】

一般式	記号	構造	化学名
(1)	HCFC-243db	<chem>CF3CHClCH2Cl</chem>	2,3-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン
(1)	HCFC-242dc	<chem>CF2ClCHClCH2Cl</chem>	1,2,3-トリクロロ-1,1-ジフルオロプロパン
(1)	HCFC-241dc	<chem>CFCl2CHClCH2Cl</chem>	1,1,2,3-テトラクロロ-1-フルオロプロパン
(1)	HCC-240db	<chem>CCl3CHClCH2Cl</chem>	1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパン
(2)	HCC-240fa	<chem>CCl3CH2CHCl2</chem>	1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン
(2)	HCFC-243fa	<chem>CF3CH2CHCl2</chem>	3,3-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン
(3)	HCFO-1233xf	<chem>CF3CCl=CH2</chem>	2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン
(3)	HCO-1230xf	<chem>CCl3CCl=CH2</chem>	2,3,3,3-テトラクロロプロペン
(3)	HCFO-1231xf	<chem>CFCl2CCl=CH2</chem>	2,3,3-トリクロロ-3-フルオロプロペン
(3)	HCFO-1232xf	<chem>CF2ClCCl=CH2</chem>	2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペン
(4)	HCFO-1233zd	<chem>CF3CH=CHCl</chem>	1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
(4)	HCO-1230zd	<chem>CCl3CH=CHCl</chem>	1,3,3,3-テトラクロロプロペン
(4)	HCFO-1231zd	<chem>CFCl2CH=CHCl</chem>	1,3,3-トリクロロ-3-フルオロプロペン
(4)	HCFO-1232zd	<chem>CF2ClCH=CHCl</chem>	1,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペン
(5)	HCO-1230xa	<chem>CH2ClCCl=CCl2</chem>	1,1,2,3-テトラクロロプロペン
(6)	HCO-1230za	<chem>CHCl2CH=CCl2</chem>	1,1,3,3-テトラクロロプロペン
(7)	HCFO-1233xf	<chem>CF3CCl=CH2</chem>	2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
(7)	HCFO-1233zd	<chem>CF3CH=CHCl</chem>	1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
(7)	HFO-1234yf	<chem>CF3CF=CH2</chem>	2,3,3,3-テトラフルオロプロペン
(7)	HFO-1234ze	<chem>CF3CH=CHF</chem>	1,3,3,3-テトラフルオロプロペン

【0020】

(I) 原料化合物

本実施形態では、出発原料として、上記一般式(1)から一般式(6)で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の含塩素化合物を用いる。

【0021】

一般式(1)：CX3CClYCH2Zで表される含塩素アルカンの具体例としては、2,3-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン(CF3CHClCH2Cl(HCFC-243db))、1,2,3-トリクロロ-1,1-ジフルオロプロパン(CF2ClCHClCH2Cl(HCFC-242dc))、1,1,2,3-テトラクロロ-1-フルオロプロパン(CFCl2CHClCH2Cl(HCFC-241dc))、1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパン(CCl3CHClCH2Cl(HCC-240db))等を挙げることができる。

【0022】

10

20

30

40

50

一般式(2) : $CX_3CH_2CHX_2$ で表される含塩素アルカンの具体例としては、1,1,1,3,3-ペントクロロプロパン ($CCl_3CH_2CHCl_2$ (HCC-240fa))、3,3-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン ($CF_3CH_2CHCl_2$ (HCFC-243fa)) 等を挙げることができる。

【0023】

一般式(3) : $CX_3CCl=CH_2$ で表される含塩素アルケンの具体例としては、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン ($CF_3CCl=CH_2$ (HCF0-1233xf))、2,3,3,3-テトラクロロプロペン ($CCl_3CCl=CH_2$ (HCO-1230xf))、2,3,3-トリクロロ-3-フルオロプロペン ($CFCI_2CCl=CH_2$ (HCF0-1231xf))、2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペン ($CF_2CICCl=CH_2$ (HCF0-1232xf)) 等を挙げることができる。

【0024】

10

一般式(4) : $CX_3CH=CHX$ で表される含塩素アルケンの具体例としては、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン ($CF_3CH=CHCl$ (HCF0-1233zd))、1,3,3,3-テトラクロロプロペン ($CCl_3CH=CHCl$ (HCO-1230zd)) 等を挙げることができる。

【0025】

一般式(5) : $CH_2XCCl=CH_2$ で表される含塩素アルケンの具体例としては、1,1,2,3-テトラクロロプロペン ($CH_2ClCCl=CCl_2$ (HCO-1230xa)) 等を挙げることができる。

【0026】

一般式(6) : $CHX_2CH=CH_2$ で表される含塩素アルケンの具体例としては、1,1,3,3-テトラクロロプロペン ($CHCl_2CH=CCl_2$ (HCO-1230za)) 等を挙げることができる。

【0027】

20

本発明では、上記した原料化合物を一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0028】

(II) 反応方法

本実施形態の製造方法では、上記含塩素化合物を出発原料とし、該含塩素化合物と、無水フッ化水素とを、酸化性ガス及びフッ素化触媒の存在下において反応させる。

【0029】

30

本実施形態の製造方法では、酸化性ガスを使用することにより、触媒の劣化を抑制する効果を十分に発揮した上で、反応を進行させることができる。また、酸化性ガスの雰囲気下、後述する特定のフッ素化触媒を使用することにより、出発原料の転化率を良好な範囲に維持することができ、2以上の含フッ素オレフィンを1度の反応にて高い選択率で製造しやすくなる。また、反応系内に酸化性ガスが存在することで、反応中に副生する CO_2 の量を低減することができる。

【0030】

上記酸化性ガスとしては、酸素(酸素ガス)、塩素(塩素ガス)等を例示することができます。好ましい酸化性ガスは酸素であり、この場合、出発原料の転化率を良好な範囲に維持することができ、2以上の含フッ素オレフィンをそれより高い選択率で製造しやすくなる。

【0031】

40

酸化性ガスの供給量は、出発原料として用いる含塩素化合物1モルに対して、0.005~0.2モル程度とすることが好ましく、0.01~0.15モル程度とすることがより好ましい。

【0032】

酸化性ガスの存在下に反応を行う方法については特に限定はない。通常は、酸素等の酸化性ガスを、出発原料である含塩素化合物と共に反応器に供給すればよい。また、これに限らず、含塩素化合物に酸素を溶解させて反応器に供給してもよい。

【0033】

本実施形態では、フッ素化触媒としては、VIII属及びIX属の群から選ばれる少なくとも1種の金属元素Mとクロムとが共存した触媒を使用する。

【0034】

50

上記触媒を使用することで、2以上の含フッ素オレフィン化合物を、各々高い選択率で並行して製造することができる。

【0035】

金属元素Mとクロムとのモル比（金属Mのモル数：クロムのモル数）は特に制限されないが、例えば、0.05 : 99.95 ~ 15 : 85 の範囲内で金属元素Mとクロムが触媒中に含まれれば、生成する複数の含フッ素オレフィン化合物の各々の選択率をより向上させることができる。

【0036】

金属元素Mとしては、周期表の第5周期～第6周期の元素であることが好ましい。この場合、生成する複数の含フッ素オレフィン化合物の各々の選択率がさらに向上する。10

【0037】

フッ素化触媒は、金属元素Mとクロムとが共存した触媒であれば各々の金属元素の状態は特に限定されないが、例えば、金属元素M及びクロムは、酸化物やフッ化物の状態でフッ素化触媒中に含まれていてもよい。金属元素M及びクロムが酸化物である場合、これらの酸化物はさらにあらかじめフッ素化されていてもよい。なお、本実施形態の製造方法では、フッ化水素の存在下に反応を行うので、予めフッ素化処理を行わない場合にも、反応中に触媒のフッ素化が進行すると考えられる。

【0038】

金属元素Mが酸化物状態のルテニウムの状態で触媒中に存在する場合、酸化物状態のルテニウムとしては結晶質酸化ルテニウム、アモルファス酸化ルテニウム等が例示される。20
酸化ルテニウムの組成としては、特に限定的ではないが、例えば、組成式： RuO_m において、 m が $1.5 < m < 4$ の範囲とすることができる、 $2 < m < 2.75$ の範囲であればより好ましい。

【0039】

クロムが酸化物の状態である場合は、結晶質酸化クロム、アモルファス酸化クロム等が例示される。酸化クロムの組成としては、特に限定的ではないが、例えば、組成式： CrO_n において、 n が $1.5 < n < 3$ の範囲とできることができる、 $2 < n < 2.75$ の範囲であればより好ましい。

【0040】

フッ素化された酸化クロムについては、例えば、酸化クロムをフッ化水素によりフッ素化（HF処理）することによって得ることができる。フッ素化の温度は、例えば100~460程度とすればよい。例えば、酸化クロムを充填した反応器に無水フッ化水素を供給することによって、酸化クロムのフッ素化を行うことができる。酸化クロムのフッ素化の程度については、特に限定的ではなく、例えば、フッ素含有量が5~30wt%程度のフッ素化された酸化クロムを好適に用いることができる。30

【0041】

フッ素化触媒の比表面積は限定的ではないが、例えば、 $20m^2/g$ 以上とすることができる、 $30m^2/g$ 以上であることがより好ましい。また、フッ素化触媒の形状は、粉末状やペレット状とすることができますが、反応に適していればその他の形状であってもよい。40
これらの中でもペレット状の形状であることが好ましい。

【0042】

また、フッ素化触媒は、担体に担持されていなくてもよく、あるいは、フッ素化触媒は、必要に応じて担体に担持されていてもよい。担体としては、特に限定的ではなく、例えば、フッ化クロム、フッ化アルミニウム、フッ素化アルミナ、フッ素化活性炭又はグラファイトカーボンの中から選択される少なくとも一種が好ましい。

【0043】

フッ素化触媒は、原料化合物が触媒に充分に接触する状態で使用すればよい。例えば、反応器内に触媒を固定して触媒層を形成する方法、流動層中に触媒を分散させる方法などを適用できる。50

【0044】

無水フッ化水素は、通常、原料化合物と共に反応器に供給すればよい。無水フッ化水素の使用量については、特に限定的ではないが、目的とする含フッ素オレフィンの選択率を高い値とするためには、原料として用いる含塩素化合物1モルに対して、4モル程度以上とすることが好ましく、8モル程度以上とすることがより好ましい。

【0045】

無水フッ化水素量の上限については特に限定的ではなく、フッ化水素量が多すぎても選択性、転化率にはあまり影響はないが、例えば、原料として用いる含塩素化合物1モルに対して、無水フッ化水素の量を100モル程度以下とすることが好ましい。この場合、精製時にフッ化水素の分離量が増加することによる生産性の低下が起こりにくい。無水フッ化水素の量は、原料として用いる含塩素化合物1モルに対して50モル程度以下とすることがより好ましい。10

【0046】

上記製造方法では、反応温度は限定的ではなく、使用する原料化合物の種類により適宜調整できるが、一般に200～450の範囲とすることができます。この温度範囲であれば、酸化性ガスを使用することによる上述した触媒の劣化抑制効果をさらに高めることができる。

【0047】

反応温度は、例えば、原料として2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233xf)を用いる場合には、原料転化率及び目的物の選択率を良好な範囲とするべく、300～450程度の温度範囲とすることが好ましく、325～400程度の温度範囲とすることがより好ましい。この場合には、特に酸化性ガスの使用量は、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233xf)1モルに対して0.01～0.5モル程度とすることが好ましく、0.02～0.15モル程度とすることがより好ましい。20

【0048】

反応時の圧力については、特に限定されるものではなく、減圧、常圧又は加圧下に反応を行うことができる。通常は、大気圧(0.1 MPa)近傍の圧力下で実施すればよいが、0.1 MPa未満の減圧下においても円滑に反応を進行させることができる。更に、原料が液化しない程度の加圧下で反応を行ってもよい。

【0049】

反応の具体的な一例としては、管型の流通型反応器を用い、該反応器にフッ素化触媒を充填し、出発原料として用いる含塩素化合物、無水フッ化水素及び酸化性ガスを反応器に導入して反応を行う方法を挙げることができる。反応器等、反応に使用する設備は従来から気相フッ素化反応で使用されているものでよい。30

【0050】

反応器に供給された出発原料は、無水フッ化水素と接触する際に気体状態であってもよいし、また、出発原料の供給時には、液体状態であってもよい。例えば、出発原料が常温、常圧で液状である場合には、出発原料を気化器によって気化(気化領域)させてから予熱領域を通過させ、無水フッ化水素と接触させる混合領域に供給することができる。これによって、気相状態で反応を行うことができる。また、出発原料を液体状態で反応装置に供給し、反応器に充填した触媒層を出発原料の気化温度以上に加熱しておいて、フッ化水素との反応領域に達した時に出発原料を気化させて反応させてよい。40

【0051】

反応使用する各原料は、反応器に直接供給してもよいし、窒素、ヘリウム、アルゴン等の原料や触媒に対して不活性なガスを共存させながら供給してもよい。不活性ガスの濃度は、反応器に導入される気体成分、即ち、含塩素化合物、無水フッ化水素及び酸化性ガスに、不活性ガスをえた量の総量に対し0～80mol%程度とすることができます。

【0052】

接触時間については限定的ではないが、反応の転化率が低下し過ぎることなく、また、副生成物の生成が増加し過ぎることのない点に留意して、接触時間を設定すればよい。50

えば、反応系に流入させる原料ガスの全流量 F_0 (0 、 0 . 1 M P a での流量 : m L / sec) に対する触媒の充填量 W (g) の比率 : W / F_0 で表される接触時間を 0 . 5 ~ 7 0 g · sec / m L 程度とすることが好ましく、 1 ~ 5 0 g · sec / m L 程度とすることが好ましい。尚、この場合の原料ガスの全流量とは、含塩素化合物、無水フッ化水素、及び酸化性ガスの合計流量に、更に、不活性ガスなどを用いる場合には、これらの流量を加えた量である。

【 0 0 5 3 】

(I I I) 反応生成物

上記の反応によって、一般式 (7) : $CF_3CA=CHB$ (式中、 A 及び B は、一方が F 又は Cl であり、他方が H である。) で表される含フッ素オレフィンが製造される。なお、生成する含フッ素オレフィンの構造は、出発原料である含塩素化合物の構造とは異なるものである。
10

【 0 0 5 4 】

一般式 (7) で表される含フッ素オレフィンの具体例としては、式 : $CF_3CF=CH_2$ で表される 2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HF0-1234yf) 、式 : $CF_3CH=CHF$ で表される 1,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HF0-1234ze) 、式 : $CF_3CCl=CH_2$ で表される 2-クロロ-3,3,3-トリフルオロオロプロペン (HCFO-1233xf) 、式 : $CF_3CH=CHCl$ で表される 1-クロロ-3,3,3-トリフルオロオロプロペン (HCFO-1233zd) を挙げることができる。

【 0 0 5 5 】

例えば、 $CF_3CHClCH_2Cl$ (HCFC-243db) 、 $CF_2ClCHClCH_2Cl$ (HCFC-242dc) 、 $CFCI_2CHClCH_2Cl$ (HCFC-241dc) 、 $CF_3CCl=CH_2$ (HCFO-1233xf) 、 $CF_2ClCCl=CH_2$ (HCFO-1232xf) 、 $CFCI_2Cl=CH_2$ (HCFO-1231xf) 、 $CH_2ClCCl=CCl_2$ (HC0-1230xa) 、 $CCl_3CCl=CH_2$ (HC0-1230xf) 等を出発原料とした場合には、 2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HF0-1234yf) を主成分として得ることができる。
20

【 0 0 5 6 】

また、 $CCl_3CH_2CHCl_2$ (HCC-240fa) 、 $CHCl_2CH=CCl_2$ (HC0-1230za) 、 $CF_3CH=CHC$ (HCFO-1233zd) 、 $CCl_3CH=CHCl$ (HC0-1230zd) 等を出発原料とした場合には、 1,3,3,3-テトラフルオロプロafen (HF0-1234ze) を主成分として得ることができる。

【 0 0 5 7 】

本実施形態における反応では、上述のように、VIII属及びIX属の群から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素 M とクロムとが共存した触媒をフッ素化触媒として使用するので、 2 以上の含フッ素オレフィン化合物をそれぞれ高い選択率で並行して製造できる。そして、反応を継続した場合にも、触媒活性の低下が少ないので、高い選択率を長期間維持できる。
30

【 0 0 5 8 】

上記反応で生成する含フッ素オレフィン化合物は、上述したように出発原料の種類によつて異なるが、 HF0-1234yf 及び HF0-1234ze の群から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいることが好ましい。この場合、 2 以上の含フッ素オレフィン化合物をいずれも高い選択率で並行して製造できる。上記反応で生成する含フッ素オレフィン化合物は、特に、 HF0-1234yf 及び HF0-1234ze を含んでいることが好ましく、この組み合わせでは、他の組み合わせに比べて、いずれも高い選択率で生成させることができるからである。
40

【 0 0 5 9 】

生成物は、例えば、反応器出口から回収することができ、回収後、蒸留などの方法で目的物である含フッ素オレフィン化合物を得ることができる。なお、生成物中には、副生物として 1,1,1,2,2-ペントフルオロプロパン (HFC-245cb) が主に含まれ得る。このような副生成物は、脱フッ化水素反応によって 2,3,3,3-テトラフルオロプロafen (HF0-1234yf) に容易に変換できる。そのため、本実施形態の製造方法では、副生成物であつても有効に利用することができる。

【 0 0 6 0 】

本実施形態の製造方法では、出発原料の選択によって、 HF0-1234yf が含フッ素オレフィンとして生成する。このときに副生する生成物としては、例えば、 HCFO-1224yd (CF_3CFCH)
50

Cl) 及びHFO-1224zb (CF₃CHCFCI) の少なくとも一方の化合物が含まれる。従って、上記製造方法によれば、HFO-1234yfと上記例示列挙した化合物のうちの少なくとも1種の化合物を含む組成物が得られる。

【0061】

このような組成物は、精製してHFO-1234yfを純度よく回収してもよいし、精製せずにこの組成物をそのまま冷媒等の各種用途に使用してもよい。

【0062】

上記組成物において、HFO-1234yfの含有量は特に制限されないが、例えば、組成物全量に対して1~99.99質量%の範囲で含有され得る。

【0063】

上記組成物は、さらに、HFO-1234ze (CF₃CH=CHF) も含み得る。このHFO-1234zeは、上記反応で生成した、HFO-1234yfとは異なる含フッ素オレフィン成分であり、高い選択率で生成したものである。

【0064】

上記組成物は、HFO-1234zeの他、CFC-13 (CF₃Cl) 、HFC-23 (CHF₃) 、HFC-32 (CH₂F₂) 、HCC-40 (CH₃Cl) 、HFC-152a (CHF₂CH₃) 、HFC-143a (CF₃H₃) 、CF₃C=CH、塩化ビニル(CH₂=CHCl) 、HFC-245cb (CF₃CF₂CH₃) 、HFC-245fa (CF₃CH₂CHF₂) 、HFC-244bb (CF₃CFCICH₃) 、HCFC-244eb (CF₃CHFCH₂Cl) 、HCFC-244db (CF₃CHC1CH₂F) 、HCFC-234bb (CF₃CFC1CH₂Cl) HFC-236fa (CF₃CH₂CF₃) 、HFCO-1233zd (CF₃CH=CHCl) 、HFCO-1233xd (CF₃CCI=CHCl) 、HFO-1234yf二量体、HFO-1234yf三量体、二酸化炭素及び一酸化炭素からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでいてもよい。これらの化合物は、上記反応によって副生することもあるし、もしくは、反応で得られた生成物に別途、添加されたものであってもよい。このような組成物も各種用途や原料に好適に使用することができる。

【0065】

上記組成物が、HFO-1234yfに加えてさらにHFO-1234zeを含む場合、HFO-1234zeの含有量は特に制限されないが、例えば、組成物全量に対して0.01~99質量%の範囲で含有され得る。

【実施例】

【0066】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の態様に限定されるものではない。

【0067】

(実施例1)

酸化クロムと酸化ルテニウムが共存し、かつ、ルテニウム(金属元素M)とクロムとのモル比が5:95であるフッ素化触媒を準備した。このフッ素化触媒5.7gを金属製反応管に充填した。

【0068】

次に反応管の温度を350℃に昇温し、無水フッ化水素ガスを35Nm³/分の流速で供給し、酸化性ガスとして酸素ガスを0.35Nm³/分の流速で反応器に供給して1時間維持した。

【0069】

その後、この反応管に2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン(CF₃CCl=CH₂ (HFCO-1233xf))のガスを3.5Nm³/分の流速で供給することで、フッ素化反応を行い、含フッ素オレフィンを生成させた。約15時間後、反応器からの流出ガスの最初のサンプリングをおこない、ガスクロマトグラフにて分析した。

【0070】

(実施例2)

酸素ガスの流速を0.07Nm³/分に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてフッ素化反応を行って、ガスクロマトグラフの分析を行った。

【0071】

10

20

30

40

50

(実施例 3)

ルテニウム(金属元素M)とクロムとのモル比が1:99であるフッ素化触媒に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてフッ素化反応を行って、ガスクロマトグラフの分析を行った。

【0072】

(実施例 4)

酸素ガスの流速を0.07Nm³/分に変更したこと以外は、実施例3と同様にしてフッ素化反応を行って、ガスクロマトグラフの分析を行った。

【0073】

(比較例 1)

10

フッ素化触媒を酸化クロム(Cr₂O₃)に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてフッ素化反応を行って、ガスクロマトグラフの分析を行った。

【0074】

表2には、各実施例及び比較例で実施したガスクロマトグラフの分析結果を示している。また、表2には、HF0-1234ze生成量のHF0-1234yf生成量に対する割合も表2に示している。なお、表2中において「trace」とは、含有量が1ppm以上1%以下の濃度であることを意味する。

【0075】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
反応温度 (°C)	350	350	350	350	350
接触時間 (W/F0 g/Nml・sec)	9	9	9	9	9
フッ化水素：原料 (モル比)	10 : 1	10 : 1	10 : 1	10 : 1	10 : 1
触媒中のルテニウム含有量 (%) Ru / (Cr + Ru)	5	5	1	1	0
酸化性ガス (触媒劣化抑制剤)	酸素	酸素	酸素	酸素	酸素
原料に対する酸化性ガス (モル%)	10	2	10	2	10
1233xf 転化率 (GC%)	10	11	8	5	9
HFO-1234ze/HFO-1234yf 生成モル比	0.5	0.8	0.8	0.7	0.06
選択率 (収率%)	HFO-1234yf	22	30	30	32
	HFC-245cb	5.7	8.6	8.8	7.5
	HFO-1234ze	11	23	23	21
	HFC-245fa	trace	trace	trace	trace
	HCFO-1233zd	1.2	0.7	2.5	1.9
	HFO-1243zf	trace	trace	trace	0.3
	HCFO-1223xd	1.7	1.1	2.1	1.2
	HCFO-1224yd	trace	trace	trace	trace
	HCFO-1224zb	trace	trace	trace	trace
	HCFC-244bb	4.4	8.7	2.3	5.3
	HCFC-244db	trace	trace	trace	trace
	HCFC-244eb	trace	trace	trace	trace
	HCFC-234bb	trace	trace	trace	trace
	HFC-236fa	4.7	8.7	5.8	9.7
	CF ₃ C≡CH	0.2	0.3	0.2	0.5
	HFC-143a	9.6	6.4	7.2	7.0
	HCFC-133a	1.3	0.7	1.2	1.3
	CH ₃ Cl	trace	trace	trace	trace
	CHF ₃	trace	trace	trace	trace
	CF ₃ Cl	trace	trace	trace	trace
	C ₂ F ₅ CH=CH ₂	trace	trace	trace	trace
	HFO-1234yf 二量体	trace	trace	trace	trace
	HFO-1234yf 三量体	trace	trace	trace	trace
	CO ₂	34	7.7	28	12
	CO	trace	trace	trace	trace
	その他	4.5	3.4	4.6	1.4
					1.2

【0076】

表2の結果から明らかな通り、各実施例では、HFO-1234yf及びHFO-1234zeがいずれも高い選択率で製造されていることがわかる。一方、比較例ではフッ素化触媒としてVIII属及びIX属の群から選ばれる少なくとも1種の金属元素Mを含んでいないため、HFO-1234yfの選択率は高いものの、HFO-1234ze等のその他の含フッ素オレフィンの選択率は低いものであった。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

従って、本発明の製造方法では、HFO-1234yf及びHFO-1234ze等、2以上の含フッ素オレフィン化合物を、いずれも高い選択率で並行して製造することができる。そのため、同一原料、同一設備及び同一条件から、有用な複数の含フッ素オレフィンを高い選択率で製造でき、建設するプラント数が少なくて済み、設備費や用役費の削減も可能になる。しかも、同一原料、同一設備及び同一条件で製造できることで、それぞれの化合物を製造するために使用する原料の購入量が少なくなりにくく、原料購入価格が高くなりにくいので、コスト面でも有利である。従って、上記製造方法は、含フッ素オレフィンの製造方法として、工業的に有利な方法であるといえる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-224089(JP,A)
特表2015-502390(JP,A)
国際公開第2008/054781(WO,A1)
特開2014-051512(JP,A)
特表2014-511350(JP,A)
特表2015-501800(JP,A)
特表2013-523882(JP,A)
特表2011-525925(JP,A)
特表2013-523734(JP,A)
特表2015-511230(JP,A)
特表2015-500327(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 21/00 - 21/22
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)