

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5133500号
(P5133500)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月16日(2012.11.16)

(51) Int.Cl.	F 1
CO 1 G 37/02 (2006.01)	CO 1 G 37/02
BO 1 J 23/86 (2006.01)	BO 1 J 23/86 Z
BO 1 J 27/132 (2006.01)	BO 1 J 27/132 Z
CO 7 C 17/08 (2006.01)	CO 7 C 17/08
CO 7 C 17/10 (2006.01)	CO 7 C 17/10

請求項の数 6 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-529843 (P2004-529843)
(86) (22) 出願日	平成15年8月21日 (2003.8.21)
(65) 公表番号	特表2005-536424 (P2005-536424A)
(43) 公表日	平成17年12月2日 (2005.12.2)
(86) 國際出願番号	PCT/US2003/026326
(87) 國際公開番号	W02004/018093
(87) 國際公開日	平成16年3月4日 (2004.3.4)
審査請求日	平成18年7月20日 (2006.7.20)
審判番号	不服2010-28336 (P2010-28336/J1)
審判請求日	平成22年12月15日 (2010.12.15)
(31) 優先権主張番号	60/405, 220
(32) 優先日	平成14年8月22日 (2002.8.22)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	390023674 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次
(74) 代理人	100140132 弁理士 竹林 則幸
(72) 発明者	ナツバ、マリオ・ジエイ アメリカ合衆国デラウエア州 19711 ニ ューアーク・オーフリッジコート 3 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コバルト置換酸化クロム組成物、それらの製造、および触媒および触媒前駆物質としてのそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 酸化クロム格子中のクロム原子の 0.05 原子% ~ 6 原子% が三価コバルト原子により置換された、炭化水素および / またはハロゲン化炭化水素におけるフッ素分布を変化させるための結晶質コバルト置換 - 酸化クロム。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムをクロム含有成分として含んでなる炭化水素および / またはハロゲン化炭化水素におけるフッ素分布を変化させるためのクロム含有触媒組成物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムをフッ素化剤で処理することによって製造されるクロム含有成分を含んでなる炭化水素および / またはハロゲン化炭化水素におけるフッ素分布を変化させるためのクロム含有触媒組成物。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された請求項 1 に記載の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも 1 つのクロム含有成分を含んでなる組成物を触媒として使用することを特徴とする、触媒の存在下で炭化水素および / またはハロゲン化炭化水素におけるフッ素分布を変化させる方法。

【請求項 5】

10

20

不飽和炭化水素および/またはハロゲン化炭化水素のフッ素含有率が、前記触媒組成物の存在下で前記化合物を気相中でフッ化水素と反応させることによって増加される請求項4に記載の方法。

【請求項6】

(a) 溶液中にクロム1モル当たり硝酸塩を少なくとも3モル含有し、かつ溶液中でコバルトとクロムの総濃度に対して0.05モル%~6モル%のコバルト濃度を有する、可溶性コバルト塩と可溶性三価クロム塩との水溶液に、水酸化アンモニウムを添加することによって固体を共沈させ；その溶液中のクロム1モル当たりアンモニウムを少なくとも3モル、溶液に添加して沈殿を完了させた後に；

(b) (a)で形成される共沈固体を回収し；

10

(c) 回収された固体を乾燥させ；そして

(d) 乾燥した固体を酸素の存在下でか焼する

ことを含んでなる、請求項1に記載の結晶質コバルト置換-酸化クロムを含んでなる組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クロム含有組成物ならびにそれらの製造および炭化水素および/またはハロゲン化炭化水素を触媒処理するための使用に関する。

【背景技術】

20

【0002】

-Cr₂O₃および-Fe₂O₃は、M⁺³イオンが六方最密酸化物格子において八面体位置を占める、-Al₂O₃(コランダム)の構造を共通に有することはよく知られている。それと異なり、CoOはNaClと同様な格子を有し、Co₃O₄は通常のスピネル構造を有する。これらの基本構造は、標準的な学術論文に記述されており；例えば、非特許文献1を参照のこと。-酸化クロム(CrO_{2.44})は、非特許文献2に記載されている。

【0003】

格子のカチオン部位が異なる金属イオンで占められている、非常に多くの混合金属酸化物が製造されている。例えば、(Cr_xFe_{1-x})₂O₃タイプ(0 < x < 1)の固溶体が知られている。これらの材料は、非特許文献3および非特許文献4により記述されている標準セラミックまたはゾル-ゲル技術によって製造されている。

30

【0004】

スピネル構造を有する混合Cr-Co酸化物は公知である(例えば、非特許文献5および非特許文献6を参照のこと)。

【0005】

CrCoO₃は、燃料電池集成体アセンブリにおいて連結管材料として言及されている(非特許文献7参照)。コバルトおよびクロムを含有する種々の混合金属酸化物は、非特許文献8；非特許文献9；および非特許文献10にも開示されている。

【0006】

40

特定の金属酸化物は、フッ素化炭化水素の製造において触媒および/または触媒前駆物質として使用される。特に酸化クロム(III)は、高温でHFによってフッ素化され、HFの存在下でC-C1結合をC-F結合に転化するための活性触媒である、フッ化クロムとオキシフッ化クロムとの混合物が得られることが見出されているため、有用である。ハロゲン交換として一般に知られている、HFの作用によるC-C1結合のC-F結合への転化は、フルオロカーボン製造方法の多くにおいて主要な段階である。

【0007】

触媒前駆物質として有用な酸化クロム組成物は様々な方法で製造され、または様々な形態を取り得る。気相フッ素化反応に適した酸化クロムは、三酸化Cr(VI)の還元によって、クロムグリーン(Guignet's green)の脱水によって、またはCr

50

(III) 塩を塩基で沈殿させることによって製造することができる(特許文献1参照)。酸化クロムのその他の有用な形態は、特許文献2に開示されているような、低いアルカリ金属イオン含有率を有する六方晶酸化クロム水酸化物である。特許文献3に開示されているように、 MF_4 ($M = Ti, Th, Ce$)、 MF_3 ($M = Al, Fe, Y$)、および MF_2 ($M = Ca, Mg, Sr, Ba, Zn$)などの化合物が、触媒の寿命を延ばすために、六方晶酸化クロム水酸化物に添加されている。特に活性フッ素化触媒に対する前駆物質である酸化クロムの形態は、特許文献4に開示されているようにニクロム酸アンモニウムの熱分解によって製造される形態である。

【0008】

クロムベースの担持および/または非担持フッ素化触媒への他の化合物(例えば、他の金属塩)の添加が開示されている。豪州特許文献(特許文献5)には、酸化クロム(またはクロムの酸化物)および少なくとも1つの他の触媒活性金属(例えば、Mg、V、Mn、Fe、Co、Ni、またはZn)をベースとするバルクまたは担持触媒が開示されており、酸化物の大部分は結晶状態である(その触媒がバルク触媒である場合には、HFでの活性化後に、その比表面積が少なくとも $8\text{ m}^2/\text{g}$ である)。開示されている結晶相としては、 Cr_2O_3 、 CrO_2 、 $NiCrO_3$ 、 $NiCrO_4$ 、 $NiCr_2O_4$ 、 $MgCrO_4$ 、 $ZnCr_2O_4$ およびこれらの酸化物の混合物が挙げられる。豪州特許文献(特許文献6)には、Ni/Cr原子比が0.05~5である、クロムおよびニッケル酸化物をベースとする塊状の触媒が開示されている。特許文献7には、クロム(chromia)が少なくとも一部結晶質である、クロム(chromia)ベースのフッ素化触媒(場合により、Mg、Zn、Co、およびNiを含有する)が開示されている。コバルトおよびクロムを組み合わせて含有するフッ素化触媒(例えば、担体上に含浸される)は、特許文献8に開示されている触媒の中にある。特許文献9には、特定の二価金属フッ化物(Mn、Co、Zn、Mg、および/またはCdの特定のフッ化物)および特定の三価金属フッ化物(Al、Ga、V、および/またはCrのフッ化物)の分散相によって特徴付けられる均一に分散された多相触媒組成物が開示されている。

【0009】

【特許文献1】米国特許第3,258,500号明細書

【特許文献2】米国特許第3,978,145号明細書

【特許文献3】米国特許第3,992,325号明細書

【特許文献4】米国特許第5,036,036号明細書

【特許文献5】AU-A-80340/94号明細書

【特許文献6】AU-A-29972/92号明細書

【特許文献7】米国特許出願第2001/0011061 A1号明細書

【特許文献8】米国特許第5,185,482号明細書

【特許文献9】米国特許第5,559,069号明細書

【非特許文献1】A. F. ウェルズ(Well's)、Structural Inorganic Chemistry、第5版、p. 538、p. 543~545、p. 550、クラarendon・プレス(Clarendon Press)編、英国オックスフォード(Oxford, UK) (1986)

【非特許文献2】ウィルヘルミ(Wilhelmi)、Acta Chemica Scandinavica、第22巻、p. 2565-2573 (1968)

【非特許文献3】ミュージック(Music)ら、J. Materials Science、第31巻、p. 4067-4076 (1996)

【非特許文献4】バッターチャーリヤ(Bhattacharyya)ら、J. Materials Science、第32巻、p. 577-560 (1997)

【非特許文献5】ブラッコーニ(Braccioni)ら、Ann. Chim. Fr.、第4巻、p. 331-338 (1979)

【非特許文献6】ハンク(Hanck)およびライティネン(Laitinen)、J. Inorg. Nucl. Chem.、第33巻、p. 63-73 (1971)

10

20

30

40

50

【非特許文献 7】Chem. Abs.、118:9397

【非特許文献 8】カスティリオーニ (Castiglioni) ら、J. Solid State Chemistry、第 152巻、p.526-532 (2000)

【非特許文献 9】ノウォトニー (Nowotny) ら、J. Am. Ceram. Soc.、第 65巻、p.192-196 (1982)

【非特許文献 10】チャン (Zhang) ら、Journal of Power Sources、第 83巻、p.121-127 (1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

10

飽和および不飽和炭化水素、ヒドロクロロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、およびクロロフルオロカーボンの選択的なフッ素化およびクロロフッ素化、不飽和フルオロカーボンのフッ素化、フッ素化有機化合物の異性化および不均化、ヒドロフルオロカーボンの脱ヒドロフッ素化、およびフルオロカーボンのクロロ脱フッ素化などの方法に使用することができるハロゲン交換触媒が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、-酸化クロム格子におけるクロム原子の約 0.05 原子% ~ 約 6 原子% が三価コバルト (Co^{3+}) 原子によって置換された、結晶質 -酸化クロム、および前記結晶質コバルト置換 -酸化クロムをクロム含有成分として含んでなるクロム含有触媒組成物を提供する。

20

【0012】

本発明は、前記結晶質コバルト置換 -酸化クロムを含む組成物の製造方法もまた提供する。その方法は、(a) 溶液中にクロム (すなわち、 Cr^{3+}) 1 モル当たり硝酸塩 (すなわち、 NO_3^-) を少なくとも 3 モル含有し、かつ溶液中でコバルトとクロムの総濃度に対して約 0.05 モル% ~ 約 6 モル% のコバルト濃度を有する、可溶性コバルト塩と可溶性三価クロム塩との水溶液に、水酸化アンモニウム (アンモニア水) を添加することによって固体を共沈させ；その溶液中のクロム (すなわち、 Cr^{3+}) 1 モル当たりアンモニウム (すなわち、 NH_4^+) を少なくとも 3 モル、溶液に添加した後に；

(b) (a) で形成された共沈固体を回収し；

30

(c) 回収された固体を乾燥させ；そして

(d) その乾燥した固体をか焼する

ことを含んでなる。

【0013】

本発明は、前記結晶質コバルト置換 -酸化クロムをフッ素化剤 (例えば、フッ化水素) で処理することによって製造される、クロム含有成分を含んでなるクロム含有触媒組成物も提供する。

【0014】

本発明は、触媒の存在下で、炭化水素またはハロゲン化炭化水素におけるフッ素分布 (すなわち、含有率および / または配置) を変化させる方法も提供する。その方法は、前記結晶質コバルト置換 -酸化クロムおよび前記処理されたコバルト置換 -酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも 1 つのクロム含有成分を含んでなる組成物を触媒として使用することによって特徴付けられる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の新規な組成物は、コランダム構造を保持する -酸化クロムにおいて、コバルトとクロムの総量に対してコバルト約 0.05 原子% ~ 約 6 原子% を含有するコバルト置換 -酸化クロムを含んでなる。本発明は、前記結晶質コバルト置換 - Cr_2O_3 を含む触媒組成物を含む。結晶質コバルト置換 -酸化クロムは、一般式 - $\text{Co}_x\text{Cr}_2 - x\text{O}_3$ ($x = 0.001 \sim 0.12$) を有する。

50

【0016】

本発明の組成物は、共沈を用いた上述の方法によって製造することができる。代表的な共沈技術において、コバルト(II)もしくはコバルト(III)塩およびクロム(II)塩の水溶液が製造される。水溶液中のコバルトおよびクロム(III)塩の相対濃度は、最終触媒で望まれるクロムに対するコバルトのバルクモル%によって指示される。水溶液中のクロム(III)の濃度は一般に、0.3~3モル(モル/リットル)の範囲であり、0.75~1.5モルが好ましい濃度である。水溶液の製造に適しているクロム(III)塩は、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩、臭化物塩、塩化物塩、およびこれらの塩の様々な水和型である。水溶液の製造に有用な他のクロム(III)塩は、式 $[CrL_{6-z}A_z]^{+3-z}$ (式中、各Lは、H₂O、NH₃、C₁~C₄の第1級、第2級もしくは第3級有機アミン、C₁~C₄アルキルニトリル、またはピリジンよりなる群から選択される中性(すなわち、非荷電)配位子であり、各Aは、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、水酸化物、亜硝酸塩および硝酸塩よりなる群から選択されるアニオン配位子であり、zは、0~3の値を有する)の六配位錯体を含む。それらが2つの配位部位を占め得るという点から、2つのLと等価であるエチレンジアミンなどの中性二座配位子が含まれる。2つの配位部位を占め得るC₁~C₄カルボン酸塩などのアニオン性二座配位子も含まれる。2つのA配位子であり、かつ1つを超える配位部位を占め得る、硫酸塩などのジアニオン性配位子もまた含まれる。10

【0017】

硫酸クロムカリウムなどのアルカリ金属を含有する塩は、アルカリ金属の存在が触媒活性を妨げることから、好ましくない(米国特許第4,843,181号明細書参照)。好ましくはないが、CrO₃などのクロム(VI)前駆物質を使用してもよく、沈殿前にエタノールなどの化合物でのCr(III)への還元が必要である。20

【0018】

硝酸クロム(III)または[Cr(NO₃)₃(H₂O)₉]などのその水和型が、前記水溶液を製造するのに最も好ましいクロム(III)塩である。

【0019】

水溶液の製造に適したコバルト(II)塩は、硝酸塩、硫酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、臭化物塩、塩化物塩、およびこれらの塩の様々な水和型である。ビス(硫酸)コバルトカリウムなどのアルカリ金属を含有する塩は、アルカリ金属の存在が触媒活性を妨げることから、好ましくない。硝酸コバルト(II)水和物(例えば、[Co(NO₃)₂(H₂O)₆])が最も好ましいコバルト(II)塩である。30

【0020】

水溶液の製造に有用であるコバルト(III)塩としては、式 $[CoL_{6-z}A_z]^{+3-z}$ (式中、各Lは、H₂O、NH₃、C₁~C₄の第1級、第2級もしくは第3級有機アミン、C₁~C₄アルキルニトリル、またはピリジンよりなる群から選択される中性(すなわち、非荷電)配位子であり、各Aは、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、水酸化物、亜硝酸塩および硝酸塩よりなる群から選択されるアニオン性配位子であり、aは、0~3の値を有する)の六配位錯体が挙げられる。それらが2つの配位部位を占め得るという点から、2つのLと等価であるエチレンジアミンなどの中性二座配位子が含まれる。2つの配位部位を占め得るC₁~C₄カルボン酸塩などのアニオン性二座配位子も含まれる。2つのA配位子と等価であり、かつ1つを超える配位部位を占め得る、硫酸塩などのジアニオン性配位子もまた含まれる。好ましいコバルト(III)出発原料は、ヘキサアミン塩(例えば、[Co(NH₃)₆]⁺³(対イオンは塩化物または硝酸イオンである)である。ヘキサアミンコバルト(III)塩化物(例えば、[Co(NH₃)₆]Cl₃)が最も好ましいコバルト(III)塩である。40

【0021】

次いで、コバルト塩およびクロム(III)塩の水溶液を真空下または高温で蒸発させて、固体を形成し、次いでそれをか焼する。

【0022】

しかしながら、次いでコバルト塩およびクロム(III)塩の水溶液を水酸化アンモニウム(アンモニア水)などの塩基で処理して、水酸化物としてコバルトおよびクロムを沈殿させることが好ましい。水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムまたは炭酸塩などのアルカリ金属を含有する塩基を使用してもよいが、好ましくはない。コバルトおよびクロム(III)塩の水溶液への水酸化アンモニウムの添加は通常、1～12時間にわたって徐々に行われる。溶液のpHは塩基の添加の間、モニターされる。最終的なpHは通常、6.0～11.0、好ましくは約7.5～約9.0、最も好ましくは約8.0～8.7の範囲である。水酸化コバルト/水酸化クロム混合物の沈殿は通常、約15～約60、好ましくは約20～約40の温度で行われる。水酸化アンモニウムを添加した後、混合物は通常、24時間まで攪拌される。

10

【0023】

過剰な硝酸アンモニウム(すなわち、クロム1モル当たり3モルを超える硝酸アンモニウム)が水溶液中に存在する場合の製造に注目すべきである。例えば、硝酸クロムと水酸化アンモニウムとの反応から既に存在する硝酸アンモニウムの他に、クロム1モル当たり、さらに硝酸アンモニウム約0.1モル～約7.0モルを組成物の共沈前、共沈中、または共沈後に溶液に添加してもよい。驚くべきことに、本発明者らは、脱水段階前の、水酸化コバルトおよび水酸化クロムの沈殿混合物への、過剰な硝酸アンモニウムの添加を用いて、 $-Co_xCr_{2-x}O_3$ 相の粒径を低減することが可能であり、その結果、その相の表面積および触媒の活性が増加することを見出した(製造実施例15、17、および18、および実施例20、21、30、および31参照)。

20

【0024】

硝酸アンモニウムを混合物に添加した後、約20～約60の温度で、約0.5～10時間(好ましくは、約1～5時間)、それを攪拌することが好ましい。次いで、その混合物を以下に示すように乾燥させ、か焼する。

【0025】

この目的を果たす他の薬剤としては、過酸化水素水溶液(1%～30%溶液)、オゾン、ペルオキシ酸、例えば過酢酸、および過硫酸アンモニウムが挙げられる。ハロゲンなどの薬剤も使用することができるが、好ましくない。過硫酸カリウムまたは過ホウ酸ナトリウムなどのアルカリ金属を含有する薬剤もまた使用することができるが、好ましくない。

30

【0026】

水酸化コバルトと水酸化クロムとの混合物の沈殿が終了し、所望の場合には硝酸アンモニウムまたは他の薬剤を添加した後に、その混合物を蒸発によって乾燥させる。

【0027】

場合により、沈殿した水酸化コバルトと水酸化クロムとの混合物を回収し、所望の場合には、乾燥前に脱イオン水で洗浄する。これは触媒の活性に影響を及ぼし得る(実施例32および33参照)。

【0028】

水酸化コバルトと水酸化クロムとの混合物を乾燥させた後に、次いでその固体を約250～約350に加熱することによって、硝酸塩を分解する。次いで、得られた固体を約375～約1000、好ましくは約400～約600の温度でか焼する。か焼温度は触媒の活性に影響を及ぼし、その結果、触媒が使用される場合に、生成物分布に影響を及ぼし、炭化水素およびハロゲン化炭化水素のフッ素分布が変化し得る(実施例34および35参照)。か焼温度が低いと、いくらかの残留硝酸塩不純物が存在する可能性がある。

40

【0029】

か焼は、好ましくは酸素存在下で、最も好ましくは空気存在下で行われる。

【0030】

本発明の金属酸化物組成物は、X線吸収分光法(XAS)、X線粉末回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、およびエネルギー分散型分光法(EDS)を含む、十分に確立された分析技術によって特徴付けられる。EDSは、走査型または分析型TEMと組

50

み合わせて利用可能な分析ツールである。

【0031】

か焼した後、得られたコバルト置換クリスタリットは、TEMによって $-Cr_2O_3$ と視覚的に区別することができない。さらに、X線および電子回折研究は、構造において $Cr(III)$ と置換される $Co(III)$ の量に比例したいくらかの格子の収縮を有する $-Cr_2O_3$ 構造と完全に合致する。したがって、その組成物は、一般式 $-Co_xCr_{2-x}O_3$ ($x = 0.001 \sim 0.12$)を有すると結論付けられる。

【0032】

本発明の種々のコバルト/クロム組成物におけるコバルトの存在は、EDSを用いた元素分析によってはっきりと示される。図1は、公称的にCoを2原子%含有するコバルト置換 $-Cr_2O_3$ の試料のEDSスペクトルを示す。比較として、図2は、コバルトで置換されていない $-Cr_2O_3$ のEDSスペクトルを示し、図3は、市販の $CoCr_2O_4$ 、コバルトクロムスピネルのEDSスペクトルを示す。これらの3つの図それぞれにおいて、何千ものカウントを表すX線強度Iが、何千もの電子ボルト(kelvin)を表すエネルギーレベルEに対してプロットされている。各プロットのピークは特定の元素の存在と相関している。コバルトの存在は、図1においてEDSスペクトルではっきりと示されているのに対して、図2にはコバルトのピークはない。高いコバルトの充填では(例えば、金属総含有量に対して約6原子%コバルトを超えるコバルトのバルク組成を有する組成物)、公称組成($Cr_{0.5}Co_{0.5}O_4$)を有し、かつ10nmの範囲にあるクリスタリットサイズを有する第2スピネル様相を、TEMおよびEDSによって容易に識別することができる。図3においてCr(原子質量52)およびCo(原子質量59)それぞれのKピークの相対高さ2:1によって、EDSデータは量的ベースで有効であることが示されている。

【0033】

AXSおよびXRDデータは、公称的に100%Cr(コバルトの添加なし)、Cr98%/Co2%、Cr95%/Co5%、およびCr90%/Co10%である組成物について得られた。AXSおよびXRD分析から、コバルトが $-Cr_2O_3$ 中に置換されることがはっきりと示される。Cr98%Co2%についてのXRDの結果を表1に示す。3.1368、1.9211、1.3581、1.2464、および1.1088のd間隔を有する回折ピークは、回折計の較正のために試料に添加されるケイ素内標準のためにある。他のすべての回折ピークは、わずかに低減された単位格子体積を有する $-Cr_2O_3$ 構造に運動し得る。

【0034】

10

20

30

【表1】

表1

公称的に98原子%Cr/2原子%CoであるCo置換 α -Cr₂O₃組成物のXRDの結果

<u>d (オングストローム)</u>	<u>高さ</u>	<u>FWHM^a</u>	
3.6263	134	0.627	10
3.1368	2539	0.135	
2.6635	288	0.607	
2.4656	668	0.448	
2.2550	53	0.312	
2.1661	292	0.450	
2.0430	16	0.469	
1.9211	1842	0.136	
1.8105	128	0.634	
1.6654	707	0.510	
1.6382	1076	0.223	20
1.5772	37	0.202	
1.4644	98	0.533	
1.4260	289	0.579	
1.3581	274	0.195	
1.2907	92	0.762	
1.2464	460	0.159	
1.2352	55	0.566	
1.2055	44	0.516	
1.1486	40	0.283	30
1.1238	38	0.362	
1.1088	689	0.162	
1.1059	272	0.215	

a. FWHM は、半値全幅を意味する

【0035】

- Cr₂O₃相においてCoがCrと置き換わる場合、八面配位 (N Co - O = 6)、および3+酸化状態にあると予想される。試料のCr-KエッジからのXASの結果から、すべてのCrがCr³⁺として存在し、八面に配位されていることが示される。電子顕微鏡法によって観察されるスピネル様相中にコバルトが存在する場合、これらの原子のいくつかは四面配位を有し、かつ+2酸化状態で存在するだろう。

【0036】

図4は、5つの材料の動径分布関数 (RDF) を示す。その動径分布関数は、中心原子からの一定距離rで原子を見つけられる確率を表す。これらの確率は、原子の種類に応じた因子によってウェートが置かれる。したがって、RDFは、中心原子の周りの局所原子構造を表す。RDFは、X線吸収広域微細構造 (EXAFS) データのフーリエ変換によって得られ、無次元フーリエ変換の大きさFに対して対の分離距離 (オングストローム) をプロットすることによって表される。簡単に言えば、その距離で中心原子の周りに配位圏がある距離を示すRDFプロットにおけるピークが見えるかもしれない。励起電子の後

方散乱に対する位相ずれを明らかにするために補正しない場合には、実際の分離距離とプロットで示される「 r 」との間にわずかな差が予想される。図4において、Fは、5つの材料それぞれについて、対の分離距離 r （オングストロームで示され、位相ずれについて未補正である）に対してプロットされる。CoOにおけるコバルトの周りの局所構造を表す曲線A、 Co_3O_4 におけるコバルトの周りの局所構造を表す曲線B、 $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ におけるクロムの周りの局所構造を表す曲線Cが図4に含まれる。クロム98%およびコバルト2%の公称組成を有するコバルト置換 $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ におけるコバルトの周りの局所構造を表す曲線D、ならびにクロム90%およびコバルト10%の公称組成を有するコバルト置換 $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ におけるコバルトの周りの局所構造を表す曲線Eもまた、図4に含まれる。この試料においてスピネル相は電子顕微鏡法によって検出されず、そのためすべてのCoは、別々の酸化コバルトコーティングとして、または $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 格子でCrの代わりとして、 $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相と関連すると見なされる。クロム98%およびコバルト2%の公称組成を有するコバルト置換 $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ におけるコバルトの周りの局所構造を表す図4における曲線によって、この試料におけるCoの周りの局所原子構造は、予想される共通の酸化コバルト相の構造と類似していないが、 $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相におけるCrの構造とは非常に類似していることが示されている。
10

【0037】

表2には、CoKエッジ吸収スペクトルのXAS分析から得られる平均最隣接（average first near neighbor）配位数（NCo-O）およびCo平均酸化状態、ならびにXRDによって得られる $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 様相の単位格子体積を示す。
20

【0038】

【表2】

表2

金属置換 α -酸化クロム(III)の特徴付け

組成	Cr/Co 原子%	平均 N(Co-O)	Co 平均 酸化状態	単位格子 体積(nm ³)
Cr100%	100/0			0.284839
Cr98%Co2%	98/2	6.01	2.940	0.284614
Cr95%Co5%	95/5	5.67	2.840	0.284268
Cr90%Co10%	90/10	5.46	2.634	0.284177

【0039】

Coの導入での単位格子体積の減少は、イオン半径を考慮することによって理解することができる。Co⁺³が $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 中のCr⁺³の八面環境中に置き換わる場合、それらは、Chemical Applications of Group Theory、第3版、（ニューヨーク、ワiley（New York, Wiley）、1990）の第8章においてコットン（Cotton）により論述されている低いスピニ配置をとるだろう。シャノン（Shannon）およびプルウィット（Prewitt）によりActa Crystallographica、第B25巻、p. 925~945（1969）に示されているように高スピニCr⁺³（62pm）、低スピニCo⁺³（53pm）、およびO⁻²（137pm）のイオン半径を用いて、単位格子体積の収縮を、 $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 格子において高スピニCr⁺³と置換される低スピニCo⁺³の量と関連付けることができる。これらの関係は表3にまとめられ、その表に、配位数、酸化状態、および単位格子に基づく4つのCo置換組成物について、 $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相中に実際に置換されたコバルトの量が示されている。表3におけるデータはよく一致しており、 $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相における約6原子%のコバルトの溶解限度を示唆している。6原子%を超えるバルク
40

コバルト濃度についてのコバルト溶解限度の指標は、クロム90%およびコバルト10%の公称組成を有するコバルト置換 - 酸化クロムにおけるコバルトの周りの局所構造を表す図4の曲線によって提供される。この曲線は、コバルトの一部が Co_3O_4 として存在することを示唆する。

【0040】

【表3】

表3

種々の組成物の $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 格子中に置換されたコバルトの量

10

$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 格子中に置換された Co 原子%

組成	N(Co-O) に基づく	Co 酸化 状態に基づく	単位 格子体積
Cr98%/Co2%	2.00(0.15)	1.82(0.03)	1.72(0.4)
Cr95%/Co5%	3.75(0.38)	3.80(0.08)	4.37(0.4)
Cr90%/Co10%	5.94(0.75)	4.51(0.15)	5.06(0.4)

【0041】

クロム - コバルトスピネル相などの他の相が、本発明の酸化クロム組成物中に存在し得る。 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_3\text{O}_4$ の総化学量論を有するこれらの相の存在は、EDS およびTEMによって検出された。これらの相は通常、 $\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 様相と比べて少なく、通常、小さい粒径を有した。

20

【0042】

本発明の酸化クロム組成物の表面積は一般に、約 $1 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である。本発明の方法によって製造される組成物中に存在する $\text{-Co}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ 相は一般に、約 $20 \sim 400 \text{ nm}$ 、通常約 $40 \sim 250 \text{ nm}$ と様々な粒径を有するクリスタリットで構成される。 20 nm よりも小さな粒径を有する微晶質材料が本発明に包含される。

【0043】

本発明のか焼された酸化クロム組成物は、ペレット、顆粒、およびパッキング反応器 (packing reactor) で使用される押出品などの様々な形状に形成することができる。それは粉末状で使用することもできる。

30

【0044】

本発明の酸化クロム組成物のコバルト含有率は、混合金属酸化物をフッ素化した後に得られる触媒の活性に影響する。例えば、 $\text{CCl}_2 = \text{CClC}_2\text{F}_3$ の $\text{CF}_3\text{CClF}_2\text{F}_3$ へのクロロフッ素化において、 $\text{CF}_3\text{CClF}_2\text{F}_3$ の形成に対する、コバルトおよびクロムを含有するフッ素化された金属酸化物触媒の活性は、コバルトを含有しないクロム触媒と比較して、触媒においてコバルト $2 \sim 5$ 原子%を有する組成物では向上する(表4参照)。さらに、本発明の教示に従って、所定の比のコバルトとクロムとを含有する組成物の活性は、脱水およびか焼前に硝酸アンモニウムなどの薬剤で、硝酸コバルト(II)および硝酸クロム(III)の最初の溶液を処理することによって向上させることができる。

40

【0045】

【表4】

表4

CCl₂=CCICF₃のCF₃CCIFCF₃へのクロロフッ素化に対する、
フッ素化酸化コバルト/クロムの活性^a

Cr/Co 比	か焼 温度	400°Cでの生成物中の CF ₃ CCIFCF ₃ (%)	
100/0	400°C	24.1	10
99/1	400°C	47.4	
98/2	400°C	46.6	
98/2	550°C	36.7	
97/3	400°C、洗浄した	31.7	
95/5	400°C、過剰な NH ₄ NO ₃	27.6 ^b .	

a. 触媒は、アンモニアを用いて共沈技術によって調製された。HF、1213xa、およびCl₂のモル供給比=30:1:2

b. 反応器温度350°C

【0046】

コバルトクロムスピネルは、フッ素化またはクロロフッ素化反応に有効な触媒であると見なされない（比較例26参照）。 20

【0047】

本発明の組成物はさらに、結晶質コバルト置換 - 酸化クロムまたはコバルトおよびクロムを含有するフッ素化金属酸化物触媒の選択性または活性を変える金属化合物の形で1つもしくはそれ以上の添加剤を含んでなる。適切な添加剤は、Mg、Ca、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ce、およびZnのフッ化物、酸化物、またはオキシフッ化物化合物よりなる群から選択され得る。

【0048】

本発明の組成物中の添加剤の総含有率は、組成物の金属総含有率に対して約0.05原子%～約15原子%であり得る。添加剤は、含浸などの標準手順によって本発明の組成物中に組み込まれる。 30

【0049】

通常、か焼された組成物は、炭化水素および/またはハロゲン化炭化水素化合物のフッ素分布を変化させるために触媒として使用する前に、フッ素化剤で前処理されるだろう。通常、このフッ素化剤はHFであるが、四フッ化硫黄、フッ化カルボニル、およびフッ素化炭化水素化合物、例えばトリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、トリフルオロメタン、または1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンなどの他の材料を使用してもよい。この前処理は、例えば、本発明において方法を実施するために使用される反応器であり得る適切な容器に触媒を入れ、その後に、触媒をHFで一部飽和させるために、乾燥、か焼した触媒の上にHFを通過させることによって達成することができる。これは好都合なことには、例えば約200～約450の温度で、例えば約0.1～約10時間の時間、触媒の上にHFを通過させることによって行われる。とは言っても、この前処理は必須ではない。 40

【0050】

本発明に従って提供される上記の触媒は、炭化水素および/またはハロゲン化炭化水素におけるフッ素分布を変化させるために使用することができる。炭化水素またはハロゲン化炭化水素におけるフッ素分布は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素のフッ素含有率を増加させることによって変化させることができる。ハロゲン化炭化水素のフッ素分布は、ハロゲン化炭化水素のフッ素含有率を低減することによって、および/またはハロゲン化炭 50

化水素の炭素原子上へのフッ素原子の配置を再編成することによっても変化させることができる。1～12個の炭素原子を含有するハロゲン化炭化水素におけるフッ素分布を変化させる方法、特に1～6個の炭素原子を含有するハロゲン化炭化水素におけるフッ素分布を変化させる方法に注目すべきである。1～12個の炭素原子を含有する炭化水素のフッ素含有率を増加させる方法、特に1～6個の炭素原子を含有する炭化水素のフッ素含有率を増加させる方法もまた注目すべきである。ハロゲン化炭化水素のフッ素分布を変化させる方法としては、フッ素化、クロロフッ素化、異性化、不均化、脱ヒドロフッ素化およびクロロ脱フッ素化が挙げられる。本発明の方法は、上記の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される、少なくとも1つのクロム含有成分を含んでなる組成物を触媒として使用することによって特徴付けられる。フッ素化、クロロフッ素化、異性化、不均化、脱ヒドロフッ素化およびクロロ脱フッ素化方法に適した代表的な飽和ハロゲン化炭化水素は、式 $C_n H_a Br_b Cl_c F_d$ (異性化、不均化および脱ヒドロフッ素化方法については、式中、nは1～6の整数であり、aは0～12の整数であり、bは0～4の整数であり、cは0～13の整数であり、dは0～13の整数であり、bとcとdの合計が少なくとも1であり、nが少なくとも2であるという条件で、aとbとcとdの合計が $2n + 2$ に等しく、脱ヒドロフッ素化方法については、aは少なくとも1であり、クロロ脱フッ素化方法については、bは0であり、フッ素化方法については、b+cは少なくとも1であり、脱ヒドロフッ素化方法については、b+cは0であり、フッ素化、クロロフッ素化、異性化、不均化および脱ヒドロフッ素化方法については、a+b+cは少なくとも1であり、異性化、不均化、脱ヒドロフッ素化およびクロロ脱フッ素化方法については、dは少なくとも1である)を有するものである。フッ素化、クロロフッ素化、異性化、不均化、およびクロロ脱フッ素化方法に適した代表的な不飽和ハロゲン化炭化水素は、式 $C_p H_e Br_f Cl_g F_h$ (クロロ脱フッ素化方法については、式中、pは2～6の整数であり、eは0～10の整数であり、fは0～2の整数であり、gは0～12の整数であり、hは0～11の整数であり、fとgとhとの合計が少なくとも1であり、eとfとgとhとの合計が、fが0であるという条件で $2p$ に等しく、異性化および不均化方法については、e+f+gは少なくとも1であり、異性化、不均化およびクロロ脱フッ素化方法については、hは少なくとも1である)を有するものである。クロロ脱フッ素化に適した代表的な飽和炭化水素は、式 $C_q H_r$ (式中、qは1～6の整数であり、rは $2q + 2$ である)を有するものである。フッ素化およびクロロ脱フッ素化に適した代表的な不飽和炭化水素は、式 $C_i H_j$ (式中、iは2～6の整数であり、jは2iである)を有するものである。

【0051】

フッ素化

ハロゲン化炭化水素化合物または不飽和炭化水素化合物のフッ素含有率を、上記の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも1つのクロム含有成分を含んでなる触媒組成物の存在下で前記化合物を気相中でフッ化水素と反応させることによって増加させる方法が本発明に包含される。その触媒組成物は場合により、触媒の活性および選択性を変化させるための添加剤などの更なる成分を含有し得る。

【0052】

本発明のフッ素化方法に出発原料として適したハロゲン化炭化水素化合物は飽和または不飽和化合物である。本発明のフッ素化方法に適した飽和ハロゲン化炭化水素化合物としては、一般式 $C_n H_a Br_b Cl_c F_d$ (式中、nは1～6の整数であり、aは0～12の整数であり、bは0～4の整数であり、cは0～13の整数であり、dは0～13の整数であり、b+cが少なくとも1であるという条件で、aとbとcとdとの合計が $2n + 2$ に等しい)の炭化水素化合物が挙げられる。本発明のフッ素化方法に適した不飽和ハロゲン化炭化水素化合物としては、一般式 $C_p H_e Br_f Cl_g F_h$ (式中、pは2～6の整数であり、eは0～10の整数であり、fは0～2の整数であり、gは0～12の整数であり、hは0～11の整数であり、fとgとhとの合計が少なくとも1であり、eとf

10

20

30

40

50

と g と h との合計が $2p$ に等しい)の炭化水素化合物が挙げられる。フッ素化に適した不飽和炭化水素は、式 C_iH_j (式中、 i は2~6の整数であり、 j は $2i$ である)を有する不飽和炭化水素である。式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ の飽和化合物、式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ の不飽和化合物および/または式 C_iH_j の不飽和化合物のフッ素含有率は、上記の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも1つのクロム含有成分を含有する触媒組成物の存在下で前記化合物を気相中でHFと反応させることによって増加させることができる。かかる方法は、本明細書において気相フッ素化反応と呼ばれる。

【0053】

気相フッ素化反応は通常、約150~500の温度で行われる。飽和化合物については、フッ素化は、好ましくは約175~400、さらに好ましくは約200~約350で行われる。不飽和化合物の場合には、フッ素化は、好ましくは約150~350、さらに好ましくは約175~約300で行われる。

【0054】

気相フッ素化反応は通常、気圧および過圧で行われる。便宜上、下流分離方法(例えば、蒸留)において、約30気圧までの圧力が用いられる。

【0055】

気相フッ素化反応は通常、管型反応器で行われる。その反応器およびその連結された供給ライン、流出液ライン、および連結されたユニットは、フッ化水素および塩化水素に耐性である材料で構成されているほうがよい。フッ素化技術ではよく知られている一般的な構成材料としては、ステンレス鋼、特にオーステナイト系ステンレス鋼、周知の高ニッケル合金、例えばモネル(Monel) (登録商標)ニッケル銅合金、ハステロイ(Hastelloy) (登録商標)ニッケルベース合金、およびインコネル(Inconel) (商標)ニッケル-クロム合金、および銅覆鋼が挙げられる。

【0056】

反応器における接触時間は、通常約1~約120秒、好ましくは約5~約60秒である。

【0057】

不飽和炭化水素またはハロゲン化炭化水素化合物と反応するHFの量は、少なくとも理論量であるべきである。理論量は、存在する場合に炭素間二重結合を飽和するHF1モルの他に、Fにより置換されるBrおよび/またはCl置換基の数に基づく。通常、HFと、式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 、 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ 、および C_iH_j の前記化合物とのモル比は、約0.5:1~約100:1、好ましくは約2:1~約50:1、さらに好ましくは約3:1~約20:1の範囲であり得る。一般に、所定の触媒組成物を用いると、温度が高くなり、接触時間が長くなると、フッ素化生成物への転化率が高くなる。上記の変数は互いにバランスをとることができ、そのため、高フッ素置換生成物の形成が最大になる。

【0058】

本発明の触媒の存在下でHFと反応させることができる式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ の飽和化合物の例としては、 CH_2Cl_2 、 CH_2Br_2 、 $CHCl_3$ 、 CCl_4 、 C_2Cl_6 、 C_2BrCl_5 、 C_2Cl_5F 、 $C_2Cl_4F_2$ 、 $C_2Cl_3F_3$ 、 $C_2Cl_2F_4$ 、 $C_2Cl_1F_5$ 、 C_2HCl_5 、 C_2HCl_4F 、 $C_2HCl_3F_2$ 、 $C_2HCl_2F_3$ 、 $C_2HCl_1F_4$ 、 C_2HBrF_4 、 $C_2H_2Cl_4$ 、 $C_2H_2Cl_3F$ 、 $C_2H_2Cl_2F_2$ 、 $C_2H_2Cl_1F_3$ 、 $C_2H_2Cl_0F_4$ 、 $C_2H_3Cl_3$ 、 $C_2H_3Cl_2F$ 、 $C_2H_3Cl_1F_2$ 、 $C_2H_3Cl_0F_3$ 、 $C_2H_4Cl_2$ 、 C_2H_4ClF 、 $C_3Cl_6F_2$ 、 $C_3Cl_5F_3$ 、 $C_3Cl_4F_4$ 、 $C_3Cl_3F_5$ 、 C_3HCl_7 、 C_3HCl_6F 、 $C_3HCl_5F_2$ 、 $C_3HCl_4F_3$ 、 $C_3HCl_3F_4$ 、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_3HCl_1F_6$ 、 $C_3H_2Cl_6$ 、 $C_3H_2BrCl_5$ 、 $C_3H_2Cl_5F$ 、 $C_3H_2Cl_4F_2$ 、 $C_3H_2Cl_3F_3$ 、 $C_3H_2Cl_2F_4$ 、 $C_3H_2Cl_1F_5$ 、 $C_3H_3Cl_5$ 、 $C_3H_3Cl_4F$ 、 $C_3H_3Cl_3F_2$ 、 $C_3H_3Cl_2F$ 、 $C_3H_3Cl_1F_4$ 、 $C_3H_4Cl_4$ 、 $C_4Cl_4C_1_4$ 、 $C_4Cl_4C_1_6$ 、 C_4H

10

20

30

40

50

C_5Cl_5 、 $C_4H_5Cl_4F$ 、および $C_5H_4Cl_8$ が挙げられる。

【0059】

本発明の触媒を用いて、上述の条件下で行われる飽和ハロゲン化炭化水素化合物のフッ素化反応の具体的な例としては、 CH_2Cl_2 の CH_2F_2 への転化、 $CHCl_2F$ と、 $CHClF_2$ と、 CHF_3 との混合物への $CHCl_3$ の転化、 CH_3CHCl_1F と CH_3CHF_2 との混合物への CH_3CHCl_2 の転化、 CH_3CHCl_1F と CH_3CHF_2 との混合物への CH_2ClCH_2Cl の転化、 CH_3CCl_2F と、 CH_3CCl_2F と、 CH_3CF_3 との混合物への CH_3CCl_3 の転化、 CH_2ClCF_3 の CH_2FCF_3 への転化、 $CHClFCF_3$ と CHF_2CF_3 との混合物への $CHCl_2CF_3$ の転化、 $CHClFCF_3$ の CHF_2CF_3 への転化、 $CCl_2FCF_2CClF_2$ と $CCl_2CF_2CClF_2$ との混合物への $CCl_3CF_2CCl_3$ の転化、 $CCl_3CH_2CCl_3$ の $CF_3CH_2CF_3$ への転化、 $CF_3CH_2CHF_2$ と、 $CF_3CH=CHCl$ と、 $CF_3CH=CHF$ との混合物への $CCl_3CH_2CHCl_2$ の転化、 $CF_3CCl_2CF_3$ と CF_3C1FCF_3 との混合物への $CF_3CCl_2CCl_2F$ の転化、 $CF_3CCl_2CF_3$ の CF_3C1FCF_3 への転化、および $CF_3CF_2CHCl_2$ と $CCl_2CF_2CHCl_2F$ とを含む混合物の、 $CF_3CF_2CHCl_1F$ と $CF_3CF_2CHF_2$ との混合物への転化が挙げられる。

【0060】

本発明の触媒の存在下で HF と反応させることができると式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ および C_iH_j の不飽和化合物の例としては、 C_2Cl_4 、 C_2BrCl_3 、 C_2Cl_3F 、 $C_2Cl_2F_2$ 、 C_2ClF_3 、 C_2F_4 、 C_2HCl_3 、 C_2HBrCl_2 、 C_2HCl_2F 、 C_2HClF_2 、 C_2HF_3 、 $C_2H_2Cl_2$ 、 C_2H_2ClF 、 C_2H_2F 、 C_2H_3Cl 、 C_2H_3F 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_5Cl 、 $C_3H_4Cl_2$ 、 $C_3H_3Cl_3$ 、 $C_3H_2Cl_4$ 、 C_3HCl_5 、 C_3Cl_6 、 C_3Cl_5F 、 $C_3Cl_4F_2$ 、 $C_3Cl_3F_3$ 、 $C_3Cl_2F_4$ 、 $C_3Cl_1F_5$ 、 C_3HF_5 、 $C_3H_2F_4$ 、 C_3F_6 、 C_4Cl_8 、 $C_4Cl_2F_6$ 、 $C_4Cl_1F_7$ 、 $C_4H_2F_6$ 、および $C_4HC_1F_6$ が挙げられる。

【0061】

本発明の触媒を用いて行われる不飽和ハロゲン化炭化水素化合物のフッ素化反応の具体的な例としては、 CH_2ClCF_3 と CH_2FCF_3 との混合物への $CHCl_1=CCl_2$ の転化、 $CHCl_2CF_3$ と $CHCl_1FCF_3$ と CHF_2CF_3 との混合物への $CCl_1=CCl_2$ の転化、 CH_3CCl_2F と $CH_3CCl_1F_2$ と CH_3CF_3 との混合物への $CCl_1=CH_2$ の転化、 CH_3CHCl_1F と CH_3CHF_2 との混合物への $CH_2=CHCl_1$ の転化、 $CF_2=CH_2$ の CH_3CF_3 への転化、 $CF_3CHCl_1CCl_2F$ 、 $CF_3CHCl_1CF_3$ 、および/または $CF_3CCl_1=CF_2$ の混合物への $CCl_1=CCl_3$ の転化、 $CF_3CF_2=CF_2$ の CF_3CHFCF_3 への転化、 $CF_3CH=CF_2$ の $CF_3CH_2CF_3$ への転化、および $CF_3CH=CHF$ の $CF_3CH_2CHF_2$ への転化が挙げられる。

【0062】

ペンタフルオロエタンの製造についてのその他の情報は、2002年8月22日出願の米国特許出願第60/405,223号[CL2109 US PRV]に提供されており、その全体が参照により本明細書に援用される。

【0063】

式 CHZ_2CZ_3 （式中、Zのうちの4つ以下がFであるという条件で、各ZはF、C1、およびBrからなる群から選択される）のハロエタンのフッ素化によって、1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン（すなわち、 CHF_2CF_3 または $HFC-125$ ）を製造する触媒方法に注目すべきである。式 CHZ_2CZ_3 の好みのハロエタンとしては、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン（ $HFC-123$ ）および1,2,2-トリクロロ-1,1-ジフルオロエタン（ $HFC-122$ ）が挙げられる。 $HFC-125$ は、本発明の触媒の存在下で CHZ_2CZ_3 化合物を気相中で HF と反応

させることによって製造される。本発明の触媒の存在下での上記ペントハロエタンとHFとの反応は、好ましくは約150～約400、さらに好ましくは約200～約380で行われる。反応器に供給されるHFの量は、CH₂CZ₃出発原料におけるC1またはBr置換基の数に基づく、少なくとも理論量であるべきである。HCF_{C-123}のフッ素化の場合には、HFとHCF_{C-123}との化学量論比は2:1である。HFとCH₂CZ₃出発原料の好ましい比は通常、およその化学量論比～約20:1の範囲である。好ましい接触時間は1～60秒である。空気の形での、または窒素、ヘリウムまたはアルゴンなどの不活性希釈剤と共に供給される酸素は、反応物と共に、または所望の場合には別々の触媒処理として添加することができる。

【0064】

10

式C₃C1_{6-x}F_x（式中、xは0～5に等しい）のヘキサハロプロパンのフッ素化によって、2-クロロ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン（すなわち、CF₃CHClCF₃またはHCF_{C-226da}）を製造する触媒方法に注目すべきである。式C₃C1_{6-x}F_xの好ましいヘキサハロプロパンとしては、1,2,2-トリクロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロパン（すなわち、CCl₂=CCl₁CF₃またはCF_{C-1213xa}）およびヘキサクロロプロパン（すなわち、CCl₂=CCl₁CCl₁）が挙げられる。HCF_{C-226da}は、約150～約400、好ましくは約200～約350の温度で本発明の触媒の存在下で、上記の不飽和化合物を気相中でHFと反応させることによって製造される。

【0065】

20

反応器に供給されるHFの量は、C₃C1_{6-x}F_x出発原料におけるC1置換基の数に基づく、少なくとも理論量であるべきである。CF_{C-1213xa}のフッ素化の場合には、HFとCF_{C-1213xa}との化学量論比は3:1である。HFとC₃C1_{6-x}F_x出発原料の好ましい比は通常、およその化学量論比～約25:1の範囲である。好ましい接触時間は1～60秒である。

【0066】

30

飽和ハロゲン化炭化水素化合物の混合物または不飽和炭化水素および/またはハロゲン化炭化水素化合物の混合物、ならびに不飽和炭化水素とハロゲン化炭化水素化合物のどちらも含む混合物も、気相フッ素化反応において使用することができる。本発明の触媒を用いた気相フッ素化にかけられる、飽和ハロゲン化炭化水素化合物の混合物および不飽和炭化水素と不飽和ハロゲン化炭化水素化合物との混合物の具体的な例としては、CH₂C1₂とCCl₂=CCl₂との混合物、CCl₂FCClF₂とCCl₃CF₃との混合物、CCl₂=CCl₂とCCl₂=CCl₁CCl₃との混合物、CH₂=CHCH₃とCH₂=CClCH₃との混合物、CH₂C1₂とCH₃CCl₃との混合物、CHF₂CClF₂とCHClFCF₃との混合物、CHCl₂CCl₂CH₂ClとCCl₃CHCl₂CH₂Clとの混合物、CHCl₂CH₂CCl₃とCCl₃CHCl₁CH₂Clとの混合物、CHCl₂CHClCCl₃とCCl₃CH₂CCl₃とCCl₃CCl₂CH₂Clとの混合物、CHCl₂CH₂CCl₃とCCl₃CH₂CCl₃との混合物、CF₃CH₂CCl₂FとCF₃CH=CCl₂との混合物、およびCF₃CH=CCl₂との混合物が挙げられる。

【0067】

40

クロロフッ素化

ハロゲン化炭化水素化合物または炭化水素化合物のフッ素含有率を、上記の結晶質コバルト置換-酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換-酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも1つのクロム含有成分を含んでなる触媒組成物の存在下で、前記化合物を気相中でフッ化水素(HF)および塩素(Cl₂)と反応させることによって增加させる方法が本発明に包含される。その触媒組成物は場合により、他の触媒として有効な金属など、更なる成分を含有してもよい。

【0068】

本発明のクロロフッ素化方法に出発原料として適したハロゲン化炭化水素化合物は飽和

50

または不飽和化合物である。本発明のクロロフッ素化方法に適した飽和ハロゲン化炭化水素化合物としては、一般式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ (式中、n は 1 ~ 6 の整数であり、a は 0 ~ 12 の整数であり、b は 0 ~ 4 の整数であり、c は 0 ~ 13 の整数であり、d は 0 ~ 13 の整数であり、b と c と d との合計が少なくとも 1 であり、a + b + c が少なくとも 1 であるという条件で、a と b と c と d との合計が $2n + 2$ に等しい) の化合物が挙げられる。好ましいクロロフッ素化方法としては、前記飽和出発原料 (a が少なくとも 1 である) を含む方法が挙げられる。クロロフッ素化に適した飽和炭化水素化合物は、式 C_qH_r (式中、q は 1 ~ 6 の整数であり、r は $2q + 2$ である) を有する化合物である。本発明のクロロフッ素化方法に適した不飽和ハロゲン化炭化水素化合物としては、一般式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ (式中、p は 2 ~ 6 の整数であり、e は 0 ~ 10 の整数であり、f は 0 ~ 2 の整数であり、g は 0 ~ 12 の整数であり、h は 0 ~ 11 の整数であり、f と g と h との合計が少なくとも 1 であり、e と f と g と h との合計が $2p$ に等しい) の化合物が挙げられる。フッ素化に適した不飽和炭化水素化合物は、式 C_iH_j (式中、i は 2 ~ 6 の整数であり、j は $2i$ である) を有する化合物である。式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ および C_qH_r の飽和化合物、および / または式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ および C_iH_j の不飽和化合物のフッ素含有率は、上記の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも 1 つのクロム含有成分を含んでなる触媒組成物の存在下で、前記化合物を気相中で HF および Cl_2 と反応させることによって増加させることができる。かかる方法は、本明細書において気相クロロフッ素化反応と呼ばれる。

【0069】

気相クロロフッ素化反応の条件は、温度範囲、接触時間、圧力、および HF とハロゲン化炭化水素化合物とのモル比に関して、気相フッ素化反応について上述されている条件と同様である。反応器に供給される塩素 (Cl_2) の量は、反応器に供給されるハロゲン化炭化水素化合物が不飽和であるかどうか、および塩素およびフッ素によって置換される $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 、 C_qH_r 、 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ 、および C_iH_j 中の水素の数に基づく。炭素間二重結合を飽和させるのに、 Cl_2 1 モルが必要であり、すべての水素を塩素またはフッ素で置換するのに Cl_2 1 モルが必要である。実際的な理由から、理論量を超えるわずかに過剰な塩素が必要であるが、塩素が大きく過剰だとしても、生成物は完全にクロロフッ素化されるだろう。 Cl_2 とハロゲン化炭素化合物との比は通常、約 1 : 1 ~ 約 10 : 1 である。

【0070】

本発明の触媒を用いて行われる、一般式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ の飽和ハロゲン化炭化水素化合物と一般式 C_qH_r の飽和炭化水素化合物の気相クロロフッ素化反応の具体的な例としては、 CH_2ClCF_3 を含有する混合物への C_2H_6 の転化、 $CHClFCF_3$ と CHF_2CF_3 との混合物への CH_2ClCF_3 の転化、 $CF_3CCl_2CClF_2$ と $CF_3CCl_2CF_3$ との混合物への $CCl_3CH_2CH_2Cl$ の転化、 $CF_3CCl_2CClF_2$ と $CF_3CCl_2CF_3$ との混合物への $CCl_3CH_2CHCl_2$ の転化、 $CF_3CCl_2CClF_2$ と $CF_3CCl_2CF_3$ との混合物への $CCl_3CH_2CFCl_2$ の転化、 $CF_3CCl_2CClF_2$ と $CF_3CCl_2CF_3$ との混合物への $CCl_3CH_2CHCl_2Cl$ の転化、 $CF_3CCl_2CClF_2$ と $CF_3CCl_2CF_3$ との混合物への $CCl_3CH_2CCl_2CF_3$ の転化、 $CF_3CCl_2CHCl_2$ と $CF_3CCl_2CF_2$ との混合物への $CHCl_2CCl_2CH_2Cl$ の転化、 $CF_3CCl_2CHCl_2$ と $CF_3CCl_2CF_3$ との混合物への $CHCl_2CCl_2CH_2CF_3$ の転化、 $CF_3CCl_2CHCl_2$ と $CF_3CCl_2CF_2$ との混合物への $CCl_3CH_2CH_2Cl$ の転化、および $CF_3CCl_2CHF_2$ と $CF_3CCl_2CF_3$ との混合物への $CCl_3CH_2CHCl_2Cl$ の転化が挙げられる。

【0071】

本発明の触媒を用いて行われる、一般式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ の不飽和ハロゲン化炭化水素化合物と一般式 C_iH_j の不飽和炭化水素化合物の気相クロロフッ素化反応の具

10

20

30

40

50

体的な例としては、 $\text{CCl}_3\text{CCl}_1\text{F}_2$ と $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ と $\text{CCl}_1\text{F}_2\text{CCl}_2\text{F}$ と CCl_3CF_3 と $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ と $\text{CCl}_1\text{F}_2\text{CCl}_1\text{F}_2$ との混合物への C_2H_4 の転化、 $\text{CCl}_3\text{CCl}_1\text{F}_2$ と $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ と $\text{CCl}_1\text{F}_2\text{CCl}_1\text{F}_2$ との混合物への C_2Cl_4 の転化、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_1\text{F}_2$ と $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}$ と $\text{CCl}_1\text{F}_2\text{CCl}_1\text{F}_2$ との混合物への C_2Cl_4 の転化、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_1\text{F}_2$ と $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ と $\text{CF}_3\text{CCl}_1\text{F}_2\text{CCl}_2$ と $\text{CF}_3\text{CCl}_1\text{F}_2\text{CF}_3$ との混合物への、 C_3H_6 または $\text{CF}_3\text{CCl}_1 = \text{CCl}_2$ の転化が挙げられる。

【0072】

本発明の触媒の存在下でエタンを気相中で HF および Cl_2 と反応させることによって、2-クロロ-1,1,1-トリフルオロエタン（すなわち、 $\text{CH}_2\text{Cl}_1\text{CF}_3$ または $\text{HCF}_2\text{C}_1\text{Cl}_3\text{a}$ ）を含有する混合物を製造する触媒方法は注目すべきである。エタンのクロロフッ素化は、約150～約450、好ましくは約300～約400で行うことが好ましい。 HF とエタンとのモル比は好ましくは、約3:1～約15:1であり、塩素とエタンとのモル比は約2:1～5:1である。好ましい接触時間は約5秒～約60秒である。空気の形での、または窒素、ヘリウムまたはアルゴンなどの不活性希釈剤と共に供給される酸素は、反応物と共に、または所望の場合には別々の触媒処理として添加することができる。

【0073】

式 $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{.x F}_x$ (式中、 x は 0 ~ 4 に等しい) のヘキサハロプロパンをクロロフッ素化することによって、1,2,2-トリクロロ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパン（すなわち、 $\text{CCl}_1\text{F}_2\text{CCl}_1\text{CF}_3$ または $\text{CF}_2\text{C}_1\text{Cl}_3\text{a}$ ）、2,2-ジクロロ-1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン（すなわち、 $\text{CF}_3\text{CCl}_1\text{CF}_3$ または $\text{CF}_2\text{C}_1\text{Cl}_3\text{a}$ ）、1,2-ジクロロ-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン（すなわち、 $\text{CCl}_1\text{F}_2\text{CCl}_1\text{FCF}_3$ または $\text{CF}_2\text{C}_1\text{Cl}_3\text{b}$ ）、および2-クロロ-1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン（すなわち、 $\text{CF}_3\text{CCl}_1\text{FCF}_3$ または $\text{CF}_2\text{C}_1\text{Cl}_3\text{b}$ ）の混合物を製造する触媒方法にも注目すべきである。式 $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{.x F}_x$ の好ましいヘキサハロプロパンとしては、1,2,2-トリクロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロパン（すなわち、 $\text{CCl}_1\text{Cl}_2 = \text{CCl}_1\text{CF}_3$ または $\text{CF}_2\text{C}_1\text{Cl}_3\text{x}$ a）およびヘキサクロロプロパン（すなわち、 $\text{CCl}_1\text{Cl}_2 = \text{CCl}_1\text{CCl}_1\text{Cl}_3$ ）が挙げられる。 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{Cl}_3\text{a}$ 、-216ba、および-217baの混合物は、約150～約450、好ましくは約250～400の温度で本発明の触媒の存在下で、上記の不飽和化合物を気相中で Cl_2 および HF と反応させることによって製造される。

【0074】

反応器に供給される HF の量は、 $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{.x F}_x$ 出発原料における Cl 置換基の数および最終生成物の目的の組成に基づく、少なくとも理論量であるべきである。フッ素置換基平均数が 6 であるクロロフルオロプロパンの混合物に $\text{CF}_2\text{C}_1\text{Cl}_3\text{x}$ a をクロロフッ素化する場合には、 HF と $\text{CF}_2\text{C}_1\text{Cl}_3\text{x}$ a との化学量論比は 3:1 である。 HF と $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{.x F}_x$ 出発原料の好ましい比は通常、およその化学量論比～約30:1、さらに好ましくは約8:1～25:1の範囲である。

【0075】

反応器に供給される塩素の量は少なくとも理論量であるべきである。 Cl_2 と $\text{CF}_2\text{C}_1\text{Cl}_3\text{x}$ a との好ましいモル比は約1:1～約5:1である。

【0076】

好ましい接触時間は約5秒～約60秒である。

【0077】

$\text{CF}_2\text{C}_1\text{Cl}_3\text{x}$ a のクロロフッ素化についての更なる情報は、2002年8月22日出願の米国特許出願第60/405,222号 [CL2108 US PRV] に提供されており、その全体が参照により本明細書に援用される。

【0078】

10

20

30

40

50

飽和炭化水素化合物と飽和ハロゲン化炭化水素化合物との混合物、および不飽和炭化水素化合物と不飽和ハロゲン化炭化水素化合物との混合物、ならびに飽和化合物と不飽和化合物のどちらも含有する混合物を、本発明の触媒を用いてクロロフッ素化することができる。使用することができる飽和および不飽和炭化水素およびハロゲン化炭化水素の混合物の具体的な例としては、 $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ と $\text{CCl}_2 = \text{CClCCl}_3$ との混合物、 $\text{CHCl}_2 \text{CCl}_2 \text{CH}_2 \text{Cl}$ と $\text{CCl}_3 \text{CHClCH}_2 \text{Cl}$ との混合物、 $\text{CHCl}_2 \text{CH}_2 \text{CCl}_3$ と $\text{CCl}_3 \text{CHClCH}_2 \text{Cl}$ との混合物、 $\text{CHCl}_2 \text{CHClCCl}_3$ と $\text{CCl}_3 \text{CH}_2 \text{CCl}_3$ と $\text{CCl}_3 \text{CCl}_2 \text{CH}_2 \text{Cl}$ との混合物、 $\text{CHF}_2 \text{CH}_2 \text{CF}_3$ と $\text{CHCl} = \text{CHCF}_3$ との混合物、および $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ と $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$ との混合物が挙げられる。

10

【0079】

異性化および不均化

上記の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも1つのクロム含有成分を含んでなる触媒組成物の存在下で、前記ハロゲン化炭化水素化合物を異性化することによって、ハロゲン化炭化水素化合物におけるフッ素分布を変化させる方法が本発明に包含される。

【0080】

上記の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも1つのクロム含有成分を含んでなる触媒組成物の存在下で、前記ハロゲン化炭化水素化合物を気相中で不均化することによってハロゲン化炭化水素化合物におけるフッ素分布を変化させる方法もまた、本発明に包含される。

20

【0081】

本発明の異性化および不均化方法に出発原料として適したハロゲン化炭化水素化合物は、飽和または不飽和化合物である。本発明の異性化および不均化方法に適した飽和ハロゲン化炭化水素化合物としては、一般式 $\text{C}_n \text{H}_a \text{Br}_b \text{Cl}_c \text{F}_d$ (式中、nは2~6の整数であり、aは0~12の整数であり、bは0~4の整数であり、cは0~13の整数であり、dは1~13の整数であり、a+b+cが少なくとも1であるという条件で、aとbとcとdとの合計が2n+2に等しい)の化合物が挙げられる。本発明の異性化および不均化方法に適した不飽和ハロゲン化炭化水素化合物としては、一般式 $\text{C}_p \text{H}_e \text{Br}_f \text{Cl}_g \text{F}_h$ (式中、pは2~6の整数であり、eは0~10の整数であり、fは0~2の整数であり、gは0~12の整数であり、hは1~11の整数であり、e+f+gの合計が少なくとも1であるという条件で、eとfとgとhとの合計が2pに等しい)の化合物が挙げられる。

30

【0082】

本発明の一実施形態において、同じ数のH、Br、Cl、およびF置換基をそれぞれ維持しながら、分子のH、Br、Cl、およびF置換基を再配置することによって(通常、熱力学的に好ましい配置に)、ハロゲン化炭化水素化合物のフッ素分布を変化させる。この方法は本明細書において異性化と呼ばれる。

【0083】

本発明の他の実施形態において、ハロゲン化炭化水素出発原料と比較して減少したフッ素含有率を有する1つもしくはそれ以上のハロゲン化炭化水素化合物、ならびにハロゲン化炭化水素出発原料と比較して増加したフッ素含有率を有する1つもしくはそれ以上のハロゲン化炭化水素化合物が得られるように、ハロゲン化炭化水素出発原料の1分子の少なくとも1つのF置換基をハロゲン化炭化水素出発原料のもう1つの分子の少なくとも1つのH、Brおよび/またはCl置換基と交換することによって、ハロゲン化炭化水素化合物のフッ素分布を変化させる。この方法は本明細書において不均化と呼ばれる。

40

【0084】

本発明のその他の実施形態では、異性化および不均化反応のどちらも同時に起こり得る。

50

【0085】

異性化、不均化または異性化および不均化のどちらも行うかどうかにかかわらず、式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ の飽和化合物および / または式 $C_pHeBr_fCl_gF_h$ の不飽和化合物のフッ素分布は、上記の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも 1 つのクロム含有成分を含んでなる触媒組成物の存在下で変化させることができる。

【0086】

異性化および不均化反応は通常、約 150 ~ 500 、好ましくは約 200 ~ 約 400 の温度で行われる。反応器での接触時間は通常、約 1 ~ 約 120 秒、好ましくは約 5 ~ 約 60 秒である。異性化および不均化反応は、ヘリウム、アルゴン、または窒素などの不活性ガスの存在下で行うことができるが、これは好ましくない。異性化および不均化反応は、HF および HC1 の存在下で行うことができるが、これは好ましくない。

10

【0087】

本発明の触媒を用いて行われる気相異性化反応の具体的な例としては、 $CClF_2CCl_2F$ の CCl_3CF_3 への転化、 $CClF_2CClF_2$ の CF_3CCl_2F への転化、 CHF_2CClF_2 の CF_3CHClF への転化、 CHF_2CHF_2 の CF_3CH_2F への転化、 $CF_3CClFCClF_2$ の $CF_3CCl_2CF_3$ への転化、 $CF_3CHFCCH_2F_2$ の $CF_3CH_2CF_3$ への転化が挙げられる。

【0088】

本発明の触媒を用いて行われる気相不均化反応の具体的な例としては、 $CClF_2CCl_2F$ と CCl_3CF_3 と CF_3CClF_2 との混合物への $CClF_2CClF_2$ の転化、および $CHCl_2CF_3$ と CHF_2CF_3 との混合物への $CHClFCClF_3$ の転化が挙げられる。

20

【0089】

未転化出発原料の他に、 2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン (すなわち、 $CHCl_2CF_3$ または $HCFCC-123$) および 1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン (すなわち、 CF_3CHF_2 または $HFC-125$) を含む混合物に、 2-クロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン (すなわち、 CHF_2CClF_2 または $HCFCC-124a$) および 2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン (すなわち、 CF_3CHClF または $HCFCC-124$) の混合物を転化する方法は注目すべきである。 $HFC-125$ および $HCFCC-123$ を含む混合物は、場合により HF 、 HC1 、窒素、ヘリウム、アルゴン、および二酸化炭素よりなる群から選択される希釈剤の存在下で、本発明の触媒と $HCFCC-124a$ と $HCFCC-124$ との混合物を接触させることによって気相中で得られる。不均化は、好ましくは約 150 ~ 約 400 、さらに好ましくは約 250 ~ 約 350 で行われる。使用する場合には、希釈ガスは、希釈剤とハロエタンとのモル比約 1 : 1 ~ 約 5 : 1 で存在し得る。好ましい接触時間は約 10 秒 ~ 約 60 秒である。

30

【0090】

脱ヒドロフッ素化

上記の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも 1 つのクロム含有成分を含んでなる触媒組成物の存在下で、前記ハロゲン化炭化水素化合物を脱ヒドロフッ素化することによって、ハロゲン化炭化水素化合物のフッ素含有率を低減する方法が本発明に包含される。

40

【0091】

本発明の脱ヒドロフッ素化方法に出発原料として適したハロゲン化炭化水素化合物は通常、飽和化合物である。本発明の脱ヒドロフッ素化方法に出発原料として適した飽和ハロゲン化炭化水素化合物としては、一般式 $C_nH_aF_d$ (式中、 n は 2 ~ 6 の整数であり、 a は 1 ~ 12 の整数であり、 d は 1 ~ 13 の整数であり、 a と d との合計が $2n + 2$ に等しい) の化合物が挙げられる。式 $C_nH_aF_d$ の飽和化合物のフッ素含有率は、上記の結

50

晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも 1 つのクロム含有成分を含んでなる触媒組成物の存在下で低減することができる。フッ素含有率のこの低減は通常、分子からのフッ化水素 (HF) の除去と関連し、本明細書において脱ヒドロフッ素化と呼ばれる。

【0092】

脱ヒドロフッ素化反応は通常、約 200 ~ 約 500 、好ましくは約 300 ~ 約 450 の温度で行われる。反応器での接触時間は通常、約 1 ~ 約 360 秒、好ましくは約 5 ~ 約 120 秒である。ヘリウム、アルゴン、または窒素などの不活性ガスの存在下で脱ヒドロフッ素化反応を行うことによって、フッ素化炭素化合物の解離が促進されるが、この実施によって分離の難しさも生じ、これは好ましくない。

10

【0093】

脱ヒドロフッ素化反応の生成物は、HF および出発原料からのHFの減少から得られる不飽和フッ素化炭素化合物からなる。本発明の触媒を用いて行われる気相脱ヒドロフッ素化反応の具体的な例としては、 CH_3CHF_2 の $\text{CH}_2 = \text{CHF}$ への転化、 CH_3CF_3 の $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ への転化、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ の $\text{CF}_2 = \text{CHF}$ への転化、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ の $\text{CHF} = \text{CHCF}_3$ への転化、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ の $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CF}_2$ への転化が挙げられる。

【0094】

1,1-ジフルオロエタン (すなわち、 CHF_2CH_3 または $\text{HFC}-152\text{a}$) の脱ヒドロフッ素化によってフルオロエタン (すなわち、 $\text{CH}_2 = \text{CHF}$ またはフッ化ビニル) を製造する触媒方法は注目すべきである。フッ化ビニルおよび未転化 $\text{HFC}-152\text{a}$ を含有する混合物は、場合により HF、窒素、ヘリウム、アルゴンおよび二酸化炭素よりなる群から選択される希釈剤の存在下で、本発明の触媒と $\text{HFC}-152\text{a}$ を接触させることによって気相中で得られる。脱ヒドロフッ素化は、好ましくは約 150 ~ 約 400 、さらに好ましくは約 250 ~ 約 350 で行われる。使用する場合、希釈ガスは、希釈剤とハロエタンとのモル比約 1 : 1 ~ 約 5 : 1 で存在し得る。好ましい接触時間は約 10 秒 ~ 約 60 秒である。

20

【0095】

クロロ脱フッ素化

上記の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも 1 つのクロム含有成分を含んでなる触媒組成物の存在下で、前記ハロゲン化炭化水素化合物を気相中で塩化水素 (HCl) と反応させることによって、ハロゲン化炭化水素化合物のフッ素含有率を低減する方法が本発明に包含される。

30

【0096】

本発明のクロロ脱フッ素化方法に出発原料として適したハロゲン化炭化水素化合物は飽和または不飽和化合物である。本発明のクロロ脱フッ素化方法に適した飽和ハロゲン化炭化水素化合物としては、一般式 $\text{C}_n\text{H}_a\text{Cl}_c\text{F}_d$ (式中、n は 1 ~ 6 の整数であり、a は 0 ~ 12 の整数であり、c は 0 ~ 13 の整数であり、d は 1 ~ 13 の整数であり、a と c と d との合計が $2n + 2$ に等しい) の化合物が挙げられる。本発明のクロロ脱フッ素化方法に適した不飽和ハロゲン化炭化水素化合物としては、一般式 $\text{C}_p\text{H}_e\text{Cl}_g\text{F}_h$ (式中、p は 2 ~ 6 の整数であり、e は 0 ~ 10 の整数であり、g は 0 ~ 12 の整数であり、h は 1 ~ 11 の整数であり、e と g と h との合計が $2p$ に等しい) の化合物が挙げられる。式 $\text{C}_n\text{H}_a\text{Cl}_c\text{F}_d$ の飽和化合物および / または式 $\text{C}_p\text{H}_e\text{Cl}_g\text{F}_h$ の不飽和化合物のフッ素含有率は、上記の結晶質コバルト置換 - 酸化クロムおよびフッ素化剤で処理された前記コバルト置換 - 酸化クロムよりなる群から選択される少なくとも 1 つのクロム含有成分を含んでなる触媒組成物の存在下で、前記化合物を HCl と気相中で反応させることによって低減することができる。かかる方法は、本明細書において気相クロロ脱フッ素化反応と呼ばれる。クロロ脱フッ素化は、米国特許第 5,345,017 号明細書および米国特許第 5,763,698 号明細書に開示されており、これら 2 つの特許の教示

40

50

は、参照により本明細書に援用される。

【0097】

クロロ脱フッ素化反応は通常、約250～450、好ましくは約300～約400の温度で行われる。反応器での接触時間は通常、約1～約120秒、好ましくは約5～約60秒である。最も都合のよいことには、この反応は気圧または過圧で行われる。

【0098】

飽和ハロゲン化炭化水素を含むクロロ脱フッ素化は特に注目すべきである。HClと飽和ハロゲン化炭化水素化合物とのモル比は通常、約1:1～約100:1、好ましくは約3:1～約50:1、最も好ましくは約4:1～約30:1である。一般に、所定の触媒組成物を用いると、温度が高くなり、接触時間が長くなり、HClと飽和ハロゲン化炭化水素化合物とのモル比が高くなるにしたがって、低フッ素含有率を有する化合物への転化率が高くなる。上記の変数は互いにバランスをとることができ、そのため、塩素置換生成物の形成が最大になる。

【0099】

クロロ脱フッ素化反応の生成物は通常、未反応HCl、HF、未転化出発原料、および1つもしくはそれ以上のフッ素置換基を塩素と置換することにより出発原料よりも低いフッ素含有率を有する飽和ハロゲン化炭化水素化合物を含んでなる。本発明の触媒を用いて行われる気相クロロ脱フッ素化反応の具体的な例としては、CHCl₃とCHCl₂FとCHClF₂との混合物へのCHF₃の転化、CCl₃CCl₃とCCl₃CCl₂FとCCl₃CClF₂とCCl₂FCCl₂FとCClF₂CCl₂FとCCl₃CF₃との混合物へのCClF₂CClF₂の転化、CCl₃CCl₃とCCl₃CCl₂FとCCl₃CClF₂とCCl₂FCCl₂FとCClF₂CCl₂FとCCl₃CF₃とCClF₂CClF₂とCCl₃CCl₂Fとの混合物へのCF₃CClF₂の転化、CF₃CCl₂CClF₂とCF₃CCl₂CCl₂FとCF₃CCl₂CCl₃とCCl₂CCl₃との混合物へのCF₃CCl₂CF₃の転化、CCl₂=CHCF₃とCCl₂=CClCF₃との混合物へのCF₃CH₂CF₃の転化が挙げられる。

【0100】

本発明の触媒の存在下で、気相中でHFC-236faとHClとを反応させることによる、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(すなわち、CF₃CH₂CF₃またはHFC-236fa)のクロロ脱フッ素化によって、1,1-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロパン(すなわち、CCl₂=CHCF₃またはHFC-1223za)および1,1,2-トリクロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロパン(すなわち、CCl₂=CClCF₃またはHFC-1213xa)を含有する混合物を製造する触媒方法は注目すべきである。反応は、好ましくは約275～約450、さらに好ましくは約300～約400で行われ、HClとHFC-236faとのモル比は好ましくは約3:1～約20:1である。好ましい接触時間は約1秒～約40秒である。空気の形での、または窒素、ヘリウムまたはアルゴンなどの不活性希釈剤と共に供給される酸素は、反応物と共に、または所望の場合には別々の触媒処理として添加することができる。

【0101】

本発明の方法によって得られた反応生成物は、限定されないが、スクラビング、デカンテーション、または蒸留を含む組み合わせなど、従来の技術によって分離することができる。本発明の種々の実施形態の生成物のいくつかは、互いにまたはHFと1つもしくはそれ以上の共沸混合物を形成する。

【0102】

本発明の方法は、周知の化学工学の慣例を用いて容易に行うことができる。

【0103】

実用性

本明細書において開示される触媒を使用することによって得られた反応生成物のいくつかは、直接的な工業用途に望まれる特性を有するだろう。例えば、CH₂F₂(HF-3

10

20

30

40

50

2) 、 CHF_2CF_3 (HFC - 125) 、 CHF_2CF_3 (HFC - 125) 、 $\text{CH}_2\text{FC}\text{HF}_2$ (HFC - 134) 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ (HFC - 236fa) 、 および $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (HFC - 245fa) は、 冷媒としての用途が見出され、 $\text{CH}_2\text{FC}\text{F}_3$ (HFC - 134a) および $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$ (HFC - 227ea) は、 噴射剤としての用途が見出され、 $\text{CH}_2\text{FC}\text{HF}_2$ (HFC - 134) および $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{HF}_2$ (HFC - 245fa) は、 発泡剤としての用途が見出され、 CHF_2CF_3 (HFC - 125) 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ (HFC - 236fa) 、 および $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$ (HFC - 227ea) は、 消火剤としての用途が見出される。

【0104】

本発明を用いることによって得られる他の反応生成物は、 有用な生成物を製造するための化学中間体として使用される。 例えば、 CCl_3CF_3 (CFC - 113a) を使用して、 CFC - 114a を製造することができ、 次いでそれをヒドロ脱塩素化によって CH_2FCF_3 (HFC - 134a) に転化することができる。 同様に、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ (CFC - 216aa) を使用して、 ヒドロ脱塩素化によって $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ (HFC - 236fa) を製造することができ、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ (CFC - 1215z) を使用して、 水素化によって $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (HFC - 245fa) を製造することができる。

【0105】

さらに説明することなく、 当業者は、 本明細書における説明を用いて、 本発明をその最大限まで利用することができると考えられる。 したがって、 以下の具体的な実施形態は、 単なる実例として解釈されるべきであり、 開示内容の残り部分を決して束縛するものではない。

【実施例】

【0106】

触媒の特徴付け

エネルギー分散型分光法 (EDS) および透過型電子顕微鏡 (TEM)

これらの研究において、 加速電圧 200 kV で操作され、 かつ Si (Li) 元素検出器を備えたオックスフォード (Oxford) 窓なし EDS システムで構成されたフィリップス (Philips) CM - 20 高分解能透過型電子顕微鏡を使用して、 クリスタリットを分析した。 EDS 分析において、 試料の電子透過性の薄いセクションを用いて、 蛍光など、 試料の厚さの影響を最小限に抑えた。 また、 それらの原子質量が類似していることから、 Cr 、 Co 、 および Ni の X 線吸収断面は、 同じであると想定した (ザルゼック (Zaluzec) による Introduction to Analytical Electron Microscopy 、 J. J. Hren 、 J. I. ゴールドスtein (Goldstein) および D. C. ジョイ (Joy) 編、 (プレナム・プレス (Plenum Press) 、 ニューヨーク (New York) 、 1979) p. 121 ~ 167 の記述を参照のこと) 。 図 1 、 2 および 3 の EDS における銅の存在は、 TEM グリッドおよび顕微鏡におけるバックグラウンドのためである。

【0107】

X 線吸収分光法 (XAS) および X 線粉末回折 (XRD)

X - Ray Diffraction (アジソン - ウェスレイ (Addison - Weissley)) 、 マサチューセッツ州リーディング (Reading , MA) 、 1969) でウォレン (Warren) により記述されている方法に従って、 XRD データを得て、 分析した。 XAS データは、 最新フォトン源 (Advanced Photon Source) 、 アルゴンヌ国立研究所 (Argonne National Laboratory) のビームライン 5BMD 、 DND - CAT で得た。 X - Ray Absorption : Principles , Applications , Techniques of EXAFS , SEXAFS and XANES (ジョン・ワイリー & サンズ (John Wiley & Sons) 、 ニューヨーク (New York) 、 1988) にコウニングスベルガー (Koningsberger) およびプリンス (Prins) によ

10

20

30

40

50

り記述されている方法を用いて、XASデータを得て、分析した。Cr、Co、およびNiのKエッジについて、スペクトルを得た。Crエッジは透過幾何学(transmission geometry)で得られ、CoおよびNiエッジは、それらの濃度が低いことから蛍光モードで得られた。

【0108】

表2のデータは、すべてのCo原子のバルク平均を表す。配位数は、CoスペクトルのX線吸収広域微細構造(EXAFS)領域をフーリエ変換することによって得られた動径分布関数から抽出される。酸化状態は、既知の酸化状態を有する標準にエッジCoスペクトル付近の試料を合わせることによって得られた。

【0109】

XRDおよびXASデータを得るために最新フォトン源(Advanced Photon Source)の使用が、米エネルギー省の基礎エネルギー科学事務局によって契約番号W-31-109-Eng-38の下で支持された。

10

【0110】

触媒の製造

製造比較例1

100%クロム触媒の製造(400)

脱イオン水1000mLに溶解したCr(NO₃)₃[9(H₂O)](1.0モル)400gの溶液を7.4Mアンモニア水477mLで滴下処理し、そのpHを約8.5に上げた。スラリーを室温で一晩攪拌した。アンモニアでpHを8.5に再び調整した後、混合物を蒸発皿に注ぎ、120で乾燥させた。次いで、得られた固体を空气中で400にて24時間か焼した。

20

【0111】

100%酸化クロムをTEMおよびEDSによって調べた。生成物は、約20nmの狭いサイズ範囲を有する-Cr₂O₃の均一なクリスタリットからなった。EDSによって、混入物のないクロムおよび酸素の存在が示された。

【0112】

製造実施例2

99%クロム/1%コバルト触媒の製造(400)

脱イオン水2000mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](1.98モル)792.29gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.0200モル)5.82gの溶液を製造した。その溶液を7.4Mアンモニア水955mLで滴下処理し、pHを約8.5に上げた。スラリーを室温で一晩攪拌した。翌日、pHを8.5に調整した。次いで、2つのガラス漏斗を用いて、固体を回収した；各漏斗中に得られた固体を脱イオン水15~20リットルで洗浄した。その固体を空气中で120にて24時間乾燥させ、次いで空气中で400にて24時間か焼した。

30

【0113】

TEMおよびEDSによる試料の分析から、20~40nmのサイズ範囲の-Cr₂O₃クリスタリットが存在することが示された。コバルトは酸化クロム格子中に存在した。

40

【0114】

製造実施例3

98%クロム/2%コバルト触媒の製造(400)

脱イオン水2000mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](1.96モル)784.30gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.040モル)11.64gの溶液を製造した。その溶液を7.4Mアンモニア水950mLで滴下処理し、pHを約1.8から約8.5に上げた。スラリーを室温で一晩攪拌し、次いで110~120にて空气中で48時間、乾燥するまで蒸発させた。乾燥した触媒を半分に分けた。半分を空气中で400にて24時間か焼した。

【0115】

50

Cr / Co酸化物をTEMおよびEDSによって調べた。その酸化物は、範囲20~40nmのクリスタリットからなった。EDSスペクトルから、-Cr₂O₃構造全体にわたってコバルトの均一な分布が示された。XRDおよびXASによる試料の分析によって、クリスタリットは-Cr₂O₃を有し、かつコバルトの平均酸化状態は2.94であると確認された。-Cr₂O₃格子におけるコバルトの組込みの量は、1.7~2.0原子%の範囲であった。

【0116】

製造実施例4

98%クロム/2%コバルト触媒の製造(900)

製造実施例3で製造された乾燥触媒の残り半分を空气中で900にて24時間か焼した。 10

【0117】

製造実施例5

98%クロム/2%コバルト触媒の製造(400)

脱イオン水2000mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](1.96モル)784.29gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.040モル)11.64gの溶液を製造した。pHが約8.5に達するまで、溶液を7.4Mアンモニア水950mLで滴下処理した。pHを8.5に維持しながら、スラリーを室温で24時間攪拌した。次いで、週末の間120での加熱を続けて、スラリーを空气中で110~120にて乾燥するまで蒸発させた。次いで、乾燥した触媒を空气中で400にて24時間か焼した。 20

【0118】

製造実施例6

98%クロム/2%コバルト触媒の製造(550)

脱イオン水1000mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](2.52モル)1,010gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.050モル)14.6gの溶液を製造した。厚い、黒色の沈殿物が形成するまで、その緑色の溶液を温度約100で蒸発させた。固体をホットプレート上で300~325にて乾燥させた。次いで、その固体を磁製皿に移し、加熱炉内で550にて20時間か焼した。 30

【0119】

TEMおよびEDSによる試料の分析から、か焼温度が高かったために、粒径がわずかに増加したコバルト置換-Cr₂O₃の結晶が存在することが示された。スピネルの粒径は、400でか焼された試料で認められた10~30nmと比較して、約20~50nmに増加した。

【0120】

製造実施例7

98%クロム/2%コバルト触媒の製造(400)

Cr(NO₃)₃[9(H₂O)](50.5g、0.126モル)およびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.73g、0.00251モル)を磁製るつぼに計り入れ、戸外で攪拌しながら共に融解した。その混合物を分解するまで加熱し、次いで加熱炉内で400にて24時間か焼した。 40

【0121】

TEMおよびEDSによる試料の分析から、コバルト置換-Cr₂O₃の100~150nm結晶の存在、ならびに粒径約10~30nmを有する、比較的大量のスピネル相の存在が示された。

【0122】

上記と同様の手法において、0.5原子%コバルト/99.5原子%クロム、1.0原子%コバルト/99原子%クロム、3原子%コバルト/97原子%クロム、および4原子%コバルト/96原子%クロムのバルク組成を有するコバルト/クロム酸化物組成物を製造し、400でか焼した。 50

【0123】

これらの5つのコバルト／クロム組成物の熱重量分析から、400でか焼した結果、硝酸塩前駆物質の分解が不完全であったことが示された。5つの組成物の試料を550で12時間、再びか焼した。XASによるこれらの試料の分析によって、コバルトの平均酸化状態は+3.0～+3.2であることが示された。公称的にコバルト0.5原子%を含有する試料は、XAS作業にはコバルトが少なすぎた。クロムの平均酸化状態は+3.2であり；少量のCr⁺を含有する相も存在した。XRDおよびXASデータから、コバルトの周りの局所構造は-Cr₂O₃格子中のその存在と一致していることが示された。Cr₂O₃であると考えられる、非常に小さな粒径を有する第2相も存在する。

【0124】

10
製造実施例8

97.8%クロム／2.2%コバルト触媒の製造(550)

Cr(NO₃)₃[9(H₂O)](50.33g、0.126モル)およびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.82g、0.00282モル)を磁製るつぼに計り入れ、戸外で攪拌しながら共に融解した。その混合物を分解するまで加熱し、次いで加熱炉内で550にて12時間か焼した。

【0125】

上記と同様の手法において、2.4原子%コバルト／97.6原子%クロムおよび2.7原子%コバルト／97.3原子%クロムのバルク組成を有するコバルト／クロム酸化物組成物を製造し、550でか焼した。

【0126】

XASにより、これらの3つの試料を分析することによって、コバルトの平均酸化状態は+3.1～+3.2であることが示された。クロムの平均酸化状態は+3.13～+3.20であり、少量のCr⁺を含有する相も存在した。XRDおよびXASデータから、コバルトの周りの局所構造は-Cr₂O₃格子中のその存在と一致していることが示された。Cr₂O₃であると考えられる、非常に小さな粒径を有する第2相も存在する。

【0127】

20
製造実施例9

98%クロム／2%コバルト触媒の製造(550)

脱イオン水1500mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](2.52モル)1,010gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.0502モル)14.6gの溶液を製造した。機械攪拌機で混合しながら、溶液を29重量%アンモニア水500mLで処理した。その混合物を2時間攪拌し、pHを6.0で安定させた。混合物を大きな磁器皿に移した。加熱によって水を除去した。大部分の水が蒸発した後、ホットプレート上で試料を250～300に加熱した。次いで、得られた固体を磁製皿に移し、加熱炉において550で20時間か焼した。

【0128】

TEMおよびEDSによる試料の分析から、スピネル相の形成が沈殿技術によって最少であることが示された。コバルト置換-Cr₂O₃相の約90%は、サイズ範囲20～40nmのクリスタリットからなり、残り10%は、サイズ範囲200～400nmの非常に大きなクリスタリットである。

【0129】

20
製造実施例10

97%クロム／3%コバルト触媒の製造(未洗浄、400)

脱イオン水2000mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](1.94モル)776.29gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.060モル)17.46gの溶液を製造した。pHが約8.5に達するまで、溶液を7.4Mアンモニア水950mLで滴下処理した。スラリーを室温で24時間攪拌し、次いで、110～120で乾燥するまで蒸発させた。乾燥した触媒を粉碎して粉末にし、次いで空気中で400に

10

20

30

40

50

て24時間か焼した。か焼生成物の表面積は30.5m²/gであった。

【0130】

製造実施例11

97%クロム/3%コバルト触媒の製造(洗浄:400)

脱イオン水20000mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](1.94モル)776.29gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.060モル)17.46gの溶液を製造した。pHが約8.5に達するまで、溶液を7.4Mアンモニア水955mLで滴下処理した。スラリーを室温で一晩攪拌し、翌日にpHを8.5に調整した。次いで、2つの3Lガラス漏斗中に固体を回収し、各々漏斗中に得られた固体を脱イオン水15~20リットルで洗浄した。次いで、洗浄した固体を空气中で120にて24時間、乾燥するまで蒸発させ、次いで空气中で400にて24時間か焼した。か焼生成物の表面積は17.8m²/gであった。

【0131】

Cr/Co酸化物をTEMおよびEDSにより調べた。-Cr₂O₃相は、100nmの範囲のクリスタリットからなり、EDSスペクトルから、格子中に置換されたコバルトの存在が示された。この試料は、サイズ範囲10nmのクリスタリットからなる第2相も含有した。EDSスペクトルから、この相は同程度の量のコバルトおよびクロムを含有し、かつスピネル相である可能性があることが示された。

【0132】

製造実施例12

95%クロム/5%コバルト触媒の製造(900)

脱イオン水10000mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](0.95モル)380.14gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.050モル)14.55gの溶液を製造した。pHが約1.7から8.4に上がるまで、溶液を7.4Mアンモニア水450mLで滴下処理した。スラリーを室温で一晩攪拌し、次いで、空气中で120にて乾燥するまで蒸発させ、その温度で一晩維持した。乾燥した触媒を粉碎して粉末にし、次いで空气中で900にて20時間か焼した。

【0133】

製造実施例13

95%クロム/5%コバルト触媒の製造(400)

脱イオン水20000mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](1.90モル)760.28gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.10モル)29.10gの溶液を製造した。溶液を7.4Mアンモニア水950mLで滴下処理し、pHを約8.5に上げた。スラリーを室温で一晩攪拌し、次いで、空气中で110~120にて48時間乾燥するまで蒸発させた。乾燥した触媒を半分に分けた。半分を空气中で400にて24時間か焼した。か焼生成物の表面積は33.6m²/gであった。

【0134】

Cr/Co 95/5酸化物をTEMおよびEDSによって調べた。-Cr₂O₃相は、50nmの範囲のクリスタリットからなり、EDSスペクトルから、格子中に置換されたコバルトの存在が示された。この試料は、スピネル相の小さなクリスタリットも含有した。XRDおよびXASによる試料の分析によって、クリスタリットは-Cr₂O₃構造を有し、かつコバルトの平均酸化状態は2.84であると確認された。-Cr₂O₃格子におけるコバルトの組込みの量は、3.8~4.4原子%の範囲であった。

【0135】

製造実施例14

95%クロム/5%コバルト触媒の製造(900)

製造実施例13で製造した乾燥触媒の残り半分を空气中で900にて24時間か焼した。

【0136】

製造実施例15

10

20

30

40

50

95%クロム/5%コバルト触媒の製造

(1.5当量過剰なNH₄NO₃ ; 400)

脱イオン水2000mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](1.90モル)760.28gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.10モル)29.10gの溶液を製造した。溶液を7.4Mアンモニア水950mLで滴下処理し、pHを約8.5に上げた。スラリーを室温で24時間攪拌し、次いで、NH₄NO₃(3.0モル)240.12gの溶液で処理した。室温で2時間攪拌した後、混合物を空气中で120にて乾燥するまで蒸発させ、週末の間その温度で維持した。乾燥した触媒を乳鉢および乳棒で粉碎して粉末にし、次いで空气中で400にて24時間か焼した。か焼生成物の表面積は36.5m²/gであった。

10

【0137】

参照製造実施例16

90%クロム/10%コバルト触媒の製造(洗浄；400)

脱イオン水2000mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](1.80モル)720.27gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.20モル)58.21gの溶液を製造した。溶液を7.4Mアンモニア水955mLで滴下処理し、pHを約2.1から約8.5に上げた。スラリーを室温で一晩攪拌した。翌日に、アンモニア水を添加することによって、pHを8.05から8.5に上げた。2つの3Lガラス漏斗中に固体を回収し、各漏斗中の固体を脱イオン水15~20リットルで洗浄した。次いで、洗浄した固体を空气中で120にて24時間、乾燥するまで蒸発させた。次いで、乾燥した触媒を空气中で400にて24時間か焼した。

20

【0138】

Cr/Co 90/10酸化物をTEMおよびEDSによって調べた。試料は2つの相からなった。-Cr₂O₃相は、100nmの範囲のクリスタリットからなり、EDSスペクトルから、格子中にコバルトの存在が示された。この試料は、10nmクリスタリットの形で比較的多量のスピネル様相も含有した。XRDおよびXASによる試料の分析によって、その試料は主に-Cr₂O₃構造であり、かつコバルトの平均酸化状態は2.63であることが示された。-Cr₂O₃格子におけるコバルトの組込みの量は、4.5~5.9原子%の範囲であった。

30

【0139】

参照製造実施例17

90%クロム/10%コバルト触媒の製造

(3.3当量過剰なNH₄NO₃ ; 400)

脱イオン水200mLに溶解してCr(NO₃)₃[9(H₂O)](0.18モル)72.03gおよびCo(NO₃)₂[6(H₂O)](0.020モル)5.82gの溶液を製造した。その溶液を7.4Mアンモニア水で処理して、pH 8.5に上げた。スラリーを室温で24時間攪拌した。次いで、水100mLに溶解したNH₄NO₃(0.60モル)48.02gの溶液で混合物を処理した。スラリーを1時間攪拌し、次いで空气中で120にて約90時間乾燥させた。乾燥した固体を粉碎して粉末にし、次いで蓋付きの皿に入れ、空气中で400にて24時間か焼した。

40

【0140】

XRDによる試料の分析から、一次結晶相の-Cr₂O₃構造は、Cr³⁺の代わりのCo³⁺の置換の存在と一致する格子収縮を有することが示された。クリスタリットのサイズ範囲は、製造実施例16で観察されたサイズ範囲の約半分であった。

【0141】

参照製造実施例18

90%クロム/10%コバルト触媒の製造

(6.7当量過剰なNH₄NO₃ ; 400)

水200mLに溶解したNH₄(NO₃)(1.2モル)96.05gの溶液で、クロム/コバルト酸化物/水酸化物の混合物を処理したことを除いては、上記の酸化物の製造

50

を繰り返した。

【0142】

XRDによる試料の分析から、一次結晶相の $-Cr_2O_3$ 構造は、 Cr^{+3} の代わりの Co^{+3} の置換の存在と一致する格子収縮を有することが示された。クリスタリットのサイズ範囲は、製造実施例16で観察されたサイズ範囲の約半分であった。

【0143】

フルオロカーボン生成物の分析の一般手順

以下の一般手順は、フルオロカーボン反応生成物を分析するために用いられる方法の実例である。質量選択的検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC-MS)を用いて有機生成物を分析するために、全反応器流出液の一部をオンラインで試料採取した。不活性炭素担体上のクライトイクス(Krytix)(登録商標)過フッ化ポリエーテルを含有する、長さ20フィート(6.1m)×直径1/8インチ(0.32cm)を有するガスクロマトグラフィーが達成された。ヘリウムフローは30mL/分であった。ガスクロマトグラフ条件は、3分間の初期保持期間の間60°であり、続いて速度6°/分で温度を20°に設定した。

【0144】

有機生成物、ならびにHClおよびHFなどの無機酸も含有する反応器流出液のバルクを廃棄前に苛性水溶液で処理した。

【0145】

すべての蒸気反応は、1気圧の公称圧力で行われた。

【0146】

10

20

【表5】

説明文

12は CCl_2F_2 である	13は CClF_3 である	
21は CHCl_2F である	22は CHClF_2 である	
23は CHF_3 である	32は CH_2F_2 である	
112は $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ である	112aは $\text{CCl}_3\text{CClF}_2$ である	
113は $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ である	113aは CCl_3CF_3 である	
114は $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ である	114aは $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ である	
115は CF_3CClF_2 である	116は CF_3CF_3 である	10
122は $\text{CHCl}_2\text{CClF}_2$ である	123は CHCl_2CF_3 である	
123aは CHClFCClF_2 である	123bは $\text{CHF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ である	
124は CHClFCF_3 である	124aは $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ である	
125は CHF_2CF_3 である	132aは $\text{CHF}_2\text{CHCl}_2$ である	
133aは CH_2ClCF_3 である	134は CHF_2CHF_2 である	
134aは CH_2FCF_3 である	143aは CH_3CF_3 である	
152aは CH_3CHF_2 である	1110は $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ である	
1111は $\text{CClF}=\text{CCl}_2$ である	1112aは $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ である	
1113は $\text{CF}_2=\text{CClF}$ である	1120は $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ である	20
1122は $\text{CHCl}=\text{CF}_2$ である	1130は $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ である	
1140は $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ である	1141は $\text{CHF}=\text{CH}_2$ である	
214は $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$ である	214abは $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ である	
215aaは $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ である	215bbは $\text{CCl}_2\text{FCClFCF}_3$ である	
216aaは $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ である	216baは $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_3$ である	
216caは $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CClF}_2$ である	216cbは $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{CF}_3$ である	
217baは $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ である	217caは $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ である	
218は $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ である	224aaは $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHClF}$ である	
224baは $\text{CF}_3\text{CClFCHCl}_2$ である	224caは $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ である	30
225baは CHClFCClFCF_3 である	225caは $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ である	
225cbは $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ である	225daは $\text{CF}_3\text{CHClCClF}_2$ である	
226caは $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHClF}$ である	226daは $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ である	
227caは $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ である	227eaは $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$ である	
235bbは $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{F}$ である	235daは $\text{CF}_3\text{CHClCHF}_2$ である	
235faは $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$ である	236faは $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ である	
244ebは $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ である	245ebは $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ である	
245faは $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ である	253fbは $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ である	
254fbは $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ である	263fbは $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ である	40
1213xaは $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ である	1214は $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_4$ である	
1215は ClF_5 である	1215xcは $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ である	
1222は HCl_3F_2 である	1223は $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{F}_3$ である	
1223zaは $\text{CCl}_2=\text{CHCF}_3$ である	1224は C_3HClF_4 である	
1225zcは $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ である	1234yfは $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ である	
1234zelはE-およびZ- $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ である	1316は $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$ である	
1326は C_4HClF_6 である	HFPIは $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ である	
TFEは $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ である		

実施例 19

C F₃ C H C l₂ のフッ素化

製造実施例 15 に記載のように製造されたコバルト置換酸化クロム (Cr / Co 95 / 5、29.04 g、20 mL、-12 ~ +20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) を、流動砂浴中で加熱された直径 5 / 8 インチ (1.58 cm) インコネル (Inconel) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー (25 cc / 分、4.2 × 10⁻⁷ m³ / s) 中で 77 から 175 に、約 1.2 時間にわたって加熱した。次いで、HF および窒素を、それぞれ流量 50 cc / 分 (8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) で反応器に共に供給した。1.5 時間後、窒素フローを 20 cc / 分 (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) 分に低減し、HF フローを 80 cc / 分 (1.3 × 10⁻⁶ m³ / s) に増加した。反応器の温度を 5 時間の間に、徐々に 413 に上げ、413 でさらに 0.6 時間維持した。この時間の最後に、HF フローを止め、反応器を 20 sccm (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) 窒素フロー下にて 300 に冷却した。 10

【0148】

上記のように製造された触媒を反応器に入れ、窒素およびHFで300にてページした。HFおよびHCFC-123蒸気をモル比6:1で接触時間30秒にて反応器に共に供給した。GC-MSによる反応器流出液の分析を以下に示す。

【0149】

【表6】

成分	モル %
HFC-125	26.7
HCFC-124	49.2
HCFC-124a	0.2
CFC-114a	1.4
HCFC-123	22.1

他の生成物は、CFC-113a、CFC-113、CFC-115を含む

【0150】

参照実施例 20

C F₃ C H C l F のフッ素化

参照製造実施例 16 に記載のように製造されたコバルト置換酸化クロム (Cr / Co 90 / 10、6.75 g、4 mL、12 ~ 20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) を、加熱炉で加熱された直径 1 / 2 インチ (1.27 cm) インコネル (Inconel) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー (50 cc / 分、8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) 中で 200 から 400 に、約 25 分間にわたって加熱し、次いで温度を 300 に下げ、窒素フローをさらに 80 分維持した。窒素フローを 35 cc / 分 (5.8 × 10⁻⁷ m³ / s) に低減し、次いでHFを流量 12 cc / 分 (2.0 × 10⁻⁷ m³ / s) で反応器に入れた。35 分後、温度を 325 に上げた。60 分後には、温度を 350 に上げた。60 分後に、温度を 375 に上げた。90 分後に、400 に上げた。30 分後に、425 に上げた。20 分後に、窒素フローを 15 cc / 分 (2.5 × 10⁻⁷ m³ / s) に低減し、HF フローを 28 cc / 分 (4.7 × 10⁻⁷ m³ / s) に増加した。20 分後、窒素フローを 5 cc / 分 (8.3 × 10⁻⁸ m³ / s) に低減し、HF フローを 36 cc / 分 (6.0 × 10⁻⁷ m³ / s) に増加した。20 分後、窒素フローを止め、HF フローを 40 cc / 分 (6.7 × 10⁻⁷ m³ / s) に増加し、この条件を 120 分間維持した。反応器温度を 350 に調節し、HF およびHCFC-124蒸気をモル比2:1、接触時間3.3秒で反応器に供給した。GC-MSによる反応器流出液の分析を以下に示す。 40

【0151】

【表7】

成分	モル %
HFC-125	19.1
CFC-115	48 ppm
HCFC-124	77.5
HCFC-124a	0.4
HCFC-123	3.0

【0152】

10

参照実施例21

C₃F₈CHClFのフッ素化

参照製造実施例18に記載のように製造された、過剰量のNH₄NO₃で前処理されたコバルト置換酸化クロム(Cr/Co 90/10、5.66g、4mL、12~20メッシュ、(1.68~0.84mm))を、加熱炉で加熱された直径1/2インチ(1.27cm)インコネル(Incnel)(商標)ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー(50cc/分、8.3×10⁻⁷m³/s)中で200から400

に、約25分間にわたって加熱し、次いで温度を300に下げ、窒素フローをさらに80分維持した。窒素フローを35cc/分(5.8×10⁻⁷m³/s)に低減し、次いでHFを流量12cc/分(2.0×10⁻⁷m³/s)で反応器に入れた。35分後、温度を325に上げた。60分後に、温度を350に上げた。60分後に、温度を375に上げた。90分後に、400に上げた。30分後に、425に上げた。20分後に、窒素フローを15cc/分(2.5×10⁻⁷m³/s)に低減し、HFフローを28cc/分(4.7×10⁻⁷m³/s)に増加した。20分後、窒素フローを5cc/分(8.3×10⁻⁸m³/s)に低減し、HFフローを36cc/分(6.0×10⁻⁷m³/s)に増加した。20分後に、窒素フローを遮断し、HFフローを40cc/分(6.7×10⁻⁷m³/s)に増加し、この条件を120分間維持した。反応器温度を350に調節し、HFおよびHCFC-124蒸気をモル比2:1で接触時間3.3秒にて反応器に供給した。GC-MSによる反応器流出液の分析は以下に示す。

【0153】

30

【表8】

成分	モル %
HFC-125	62.0
CFC-115	200 ppm
HCFC-124	23.3
HCFC-124a	0.2
HCFC-133a	0.3
FCFC-114a	0.1
HCFC-123	14.0
FCFC-113	0.1

【0154】

参照実施例22

CCl₂=CCl₂のフッ素化

参照製造実施例16に記載のように製造されたコバルト置換酸化クロム(Cr/Co 90/10、32.26g、20mL、-12~+20メッシュ(1.68~0.84mm))を、流動砂浴中で加熱された直径5/8インチ(1.58cm)インコネル(Incnel)(商標)ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー(50cc/

40

50

分、 $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ 中で 50 から 246 に約 1.6 時間にわたって加熱した。触媒を 20 ccc / 分 ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) N_2 で 175 にて一晩パージし、次いで、HF および N_2 を、それぞれ流量 50 ccc / 分 ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) で 175 にて反応器に共に供給した。1.3 時間後、窒素フローを 20 ccc / 分 ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 分に低減し、HF フローを 80 ccc / 分 ($6.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) に増加した。反応器の温度を徐々に、2 時間にわたって 375 に上げ、次いで 10 ccc / 分 ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) N_2 および 90 ccc / 分 ($1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) HF で 409 にてさらに 2.3 時間処理した。この時間の最後に、HF フローを止め、反応器を 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 窒素フロードにて 300 に冷却した。

10

【0155】

上記のように製造された触媒を反応器に入れ、窒素および HF で 325 にてパージした。反応器の温度を 375 に調節し、HF および テトラクロロエチレン蒸気をモル比 6 : 1、接触時間 1.5 秒で反応器に供給した。GC - MS による反応器流出液の分析を以下に示す。

【0156】

【表 9】

成分	モル %	
HFC-125	0.1	20
HCFC-124	1.9	
HCFC-124a	0.3	
CFC-114a	1.6	
HCFC-123	8.6	
HCFC-123a	1.4	
HCFC-122	2.8	
CFC-1112a	2.5	
CFC-1111	9.8	
HCC-1110	68.5	30

他の生成物は、CFC-112、CFC-112a、CFC-113a、CFC-113、CFC-114a、HCFC-133a、HFC-23 を含む

【0157】

実施例 23

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ と $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ の混合物のフッ素化

製造実施例 10 に記載のように製造されたコバルト置換酸化クロム (Cr / Co 97 / 3、28.57 g、20 mL、-12 ~ +20 メッシュ ($1.68 \sim 0.84 \text{ mm}$)) を、流動砂浴中で加熱された直径 5 / 8 インチ (1.58 cm) インコネル (Inconel 41) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素 25 ccc / 分 ($4.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) で 150 にて 1.6 時間パージした。 N_2 フローを 175 で 50 ccc / 分 ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) に 0.5 時間増加した。次いで、 N_2 および HF を、それぞれ流量 50 ccc / 分 ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) で反応器に共に供給した。1.2 時間後、窒素フローを 20 ccc / 分 ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 分に低減し、HF フローを 80 ccc / 分 ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) に増加した。反応器の温度を徐々に、5.7 時間にわたって 300 に上げた。HF を止め、反応器を窒素 20 ccc / 分 ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) で約 1.6 時間パージした。次いで、 N_2 および HF フローをそれぞれ、20 ccc / 分 ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) および 80 ccc / 分 ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) で確立し、反応器の温度を 3.5 時間にわたって 298 から 410 に 50

上げ、次いで 410 で 2.3 時間維持した。この時間の最後に、HF フローを止め、反応器を 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 窒素フロー下にて 300 に冷却した。

【0158】

反応器の温度を 325 に調節し、HF および HCFC-225cb/ca 混合物 (225cb の GC 面積 52.8%、225ca の GC 面積 46.8%) の蒸気をモル比 4:1、接触時間 30 秒で反応器に共に供給した。GC-MS による反応器流出液の分析を以下に示す。

【0159】

【表 10】

10

成分	GC 面積%
HCFC-225ca	7.5
HCFC-225cb	16.7
HCFC-224ca	4.0
HCFC-226ca	22.6
HCFC-226cb	30.2
HFC-227ca	14.8

他の生成物は、CFC-217ca、HCFC-226ba、HCFC-226da、HCFC-1224、CFC-216、
HCFC-225 異性体、CFC-215ca、HCFC-1223 を含む

20

【0160】

実施例 24

C₃F₇CCl = CCl₂ のフッ素化

製造実施例 5 に記載のように製造されたコバルト置換酸化クロム (Cr/Co 98/2、28.04 g、20 mL、-12~+20 メッシュ (1.68~0.84 mm)) を、流動砂浴中で加熱された直径 5/8 インチ (1.58 cm) インコネル (Inconel 1) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー (50 cc/分、 $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 中で 90 から 177 に約 0.7 時間にわたって加熱した。次いで、HF および N₂ を、それぞれ流量 50 cc/分 ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) で反応器に共に供給した。2 時間後、窒素フローを 20 cc/分 ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 分に低減し、HF フローを 80 cc/分 ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) に増加した。反応器の温度を徐々に、3.5 時間にわたって 298 に上げた。HF を止め、反応器を N₂ 20 cc/分 ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) で 299 にて一晩パージした。翌日に、N₂ および HF フローをそれぞれ、20 cc/分 ($1.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) および 80 cc/分 ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) で確立し、反応器の温度を 1.7 時間にわたって 400 に上げた。反応器を 400~410 でさらに 1.3 時間維持した。この時間の最後に、HF フローを止め、反応器を 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 窒素フロー下にて 300 に冷却した。次いで、モル比 20:1、接触時間 15 秒にて、HF および CFC-1213xa を蒸気として反応器に共に供給した。反応器温度 300 での GC-MS による反応器流出液の分析を以下に示す。

30

【0161】

40

【表11】

成分	GC面積%
HCFC-226da	90.0
CFC-216ba	0.2
CFC-216aa	4.3
CFC-217ba	1.0
CFC-1215	1.1

10

他の生成物は、HFC-1225、CFC-217ca、CFC-114、CFC-114a、CFC-113、CFC-215、
HCFC-225daを含む

【0162】

実施例25

CFC₃CCl₂のフッ素化

製造実施例6に記載のように製造されたコバルトノクロム酸化物 (Cr / Co 98 / 2、550でか焼、32.0 g、20 mL、-12 ~ +20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) を、流動砂浴中で加熱された直径 5 / 8 インチ (1.58 cm) インコネル (Inconel) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー (50 cc / 分、8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) 中で 65 から 176 に約 0.8 時間にわたって加熱した。次いで、HF および N₂ を、それぞれ流量 50 cc / 分 (8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) で反応器に共に供給した。0.6 時間後、次いで N₂ および HF フローをそれぞれ、20 cc / 分 (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) および 80 cc / 分 (1.3 × 10⁻⁶ m³ / s) に調節し、反応器温度を 3 時間にわたって 411 に上げた。触媒を 411 で 0.75 時間維持した。次いで、N₂ および HF フローをそれぞれ、10 cc / 分 (1.7 × 10⁻⁷ m³ / s) および 50 cc / 分 (8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) に調節し、反応器温度を 411 でさらに 2 時間維持した。この時間の最後に、HF フローを止め、反応器を 15 sccm (2.5 × 10⁻⁷ m³ / s) 窒素フロー下にて 295 に冷却した。モル比 20 : 1、接触時間 1.5 秒でフッ化水素および CFC-1213xa を反応器に共に供給した。GC-MS による反応器流出液の分析を以下に示す。

20

【0163】

【表12】

成分	GC面積%
	300°C
HCFC-226da	25.4
CFC-216aa	20.8
CFC-1215	35.7
CFC-1214's	10.0
CFC-217ba	0.9
CFC-215aa	1.5
CFC-215bb	1.7
CFC-1213xa	2.4

40

他の生成物は、HFP、CFC-216ba、CFC-216cb、CFC-114、CFC-114a、CFC-113、
CFC-112を含む

【0164】

比較例26

50

C F₃ C C l = C C l₂ のフッ素化

コバルトクロマイト (CoCr₂O₄、CAS登録番号 [12016-69-2]、40.8g、20mL、-12~+20メッシュ (1.68~0.84mm)) の市販の試料をペレット化し、篩い分けし、流動砂浴中で加熱された直径5/8インチ (1.58cm) インコネル (Inconel) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー (50cc/分、8.3×10⁻⁷m³/s) 中で80から174に約1.5時間にわたって加熱した。次いで、HFおよびN₂を、それぞれ流量50cc/分 (8.3×10⁻⁷m³/s) で反応器に共に供給した。0.2時間後、次いでN₂およびHFフローをそれぞれ、20cc/分 (3.3×10⁻⁷m³/s) および80cc/分 (1.3×10⁻⁶m³/s) に調節した。次いで、触媒を3.2時間にわたって175から401に加熱した。次いで、HFフローを止め、反応器を20sccm (3.3×10⁻⁷m³/s) 窒素フロー下にて300に冷却した。反応器をモル比20:1、接觸時間15秒でフッ化水素およびCFC-1213xaを反応器に共に供給した。GC-MSによる反応器流出液の分析を以下に示す。 10

【0165】

【表13】

成分	GC面積%	
	300°C	
CFC-1213xa	97.9	20
CFC-112	0.5	
CFC-215aa	0.2	
CFC-1214's	0.5	
CFC-1215	0.9	

【0166】

実施例27

エチレンのクロロフッ素化

この実験で使用した触媒は実施例24で使用した触媒である。反応器温度を250に調節し、HF、エチレン、および塩素の蒸気をモル比12:1:1、接觸時間15秒で反応器に共に供給した。250での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。 30

【0167】

【表14】

成分	GC面積%
Ethylene	6.1
HFC-1141	11.4
HFC-152a	47.3
HCC-1140	33.4

他の生成物は、HFC-143a、COF₂、HCFC-142、HCC-1130、HCC-150を含む 40

【0168】

実施例28

エタンのクロロフッ素化

実施例27からのコバルト置換酸化クロムをこの実験で使用した。反応器の温度を350に調節し、HF、CFC-1213xa、および塩素をモル比10:1:4、接觸時間15秒で反応器に共に供給した。反応器温度350でのGC-MSによる反応器流出液の分析を以下に示す。

【0169】

【表15】

成分	GC面積%	
HCFC-133a	37.0	
HFC-143a	2.1	
HFC-134	1.6	
HCC-1120	22.9	
HCC-1130 (2)	19.7	
HCC-1140	1.3	10
HCC-1110	7.2	
CFC-1111	1.2	

他の生成物は、HFC-1141、CFC-115、CFC-114a、HCFC-123a、HCFC-132aを含む

【0170】

実施例29

CFC₃CCl=CCL₂のクロロフッ素化

製造実施例2に記載のように製造されたコバルトクロム酸化物 (Cr / Co 99 / 1、29.0 g、20 mL、-12 ~ +20 メッショ (1.68 ~ 0.84 mm)) を、流動砂浴中で加熱された直径5/8インチ (1.58 cm) インコネル (Inconel) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー (50 cc / 分、8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) 中で52から174に約1時間にわたって加熱した。次いで、HFおよびN₂を、それぞれ流量50 cc / 分 (8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) で反応器に2時間の間、共に供給した; この間、顕著な発熱があった。次いで、窒素フローを20 cc / 分 (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) に低減し、HFフローを80 cc / 分 (1.3 × 10⁻⁶ m³ / s) に増加した。反応器の温度を徐々に、3時間で407に上げ、406で1.3時間維持した。次いで、HFフローを止め、反応器を20 sec窒素フローにて300に冷却した。CFC-1213xaのクロロフッ素化を、接触時間15秒で反応器に共に供給されたHF、CFC-1213xa、および塩素で300にて開始した。モル比20:1:4(それぞれ、HF、CFC-1213xaおよび塩素)の場合には320、モル比30:1:2の場合には400での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

【0171】

【表16】

成分	320°C	400°C	
HCFC-226da	1.4	0.03	
CFC-216ba	21.1	8.9	
CFC-216aa	21.9	40.8	40
CFC-217ba	16.8	47.4	
CFC-215aa	35.9	0.1	
CFC-217ca	0.7	2.0	
CFC-216cb	1.0	-	

他の生成物は、CFC-1215、CFC-114、CFC-114a、HCFC-225da、CFC-113を含む

【0172】

実施例30

CFC₃CCl=CCL₂のクロロフッ素化

製造実施例 2 に記載のように製造されたコバルト／クロム酸化物 (Cr / Co 95 / 5、21.8 g、15 mL、-12~+20 メッシュ (1.68~0.84 mm)) を流動砂浴中で加熱された直径 5 / 8 インチ (1.58 cm) インコネル (Inconel) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー (50 cc / 分、8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) 中で 52 から 173 に約 1 時間にわたって加熱した。次いで、HF および窒素を、それぞれ 2 cc / 分 (4.2 × 10⁻⁷ m³ / s) および 75 cc / 分 (1.25 × 10⁻⁶ m³ / s) の流量で反応器に共に供給した。2.2 時間後、窒素および HF の流量をそれぞれ 50 cc / 分 (8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) に調節し、反応器温度を徐々に、3 時間にわたって 299 に上げた。反応器を窒素 20 cc / 分 (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) で 299 にて一晩パージした。次いで、HF および窒素をそれぞれ、80 cc / 分 (1.3 × 10⁻⁶ m³ / s) および 20 cc / 分 (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) で反応器に 0.6 時間、共に供給した。次いで、反応器の温度を 2 時間にわたって 400 に上げた。窒素フローを 10 cc / 分 (1.7 × 10⁻⁷ m³ / s) に低減し、温度を 410 に上げた。1 時間後、温度を 280 に調節した。CFC-1213 × a のクロロフッ素化を、モル比 20 : 1 : 4、接触時間 15 秒で反応器に共に供給された HF、CFC-1213 × a、および塩素で 280 にて開始した。320 および 350 での反応器流出液の GC - MS 分析を以下に示す。

【0173】

【表 17】

成分	GC 面積%	
	320°C	350°C
HCFC-226da	1.2	0.4
CFC-216ba	23.2	26.6
CFC-216aa	19.5	35.3
CFC-217ba	8.7	9.8
CFC-215aa	44.5	25.8

他の生成物は、CFC-217ca、CFC-1215、CFC-115、CFC-13、CFC-114、CFC-114a、CFC-216cb、CFC-113、CFC-214、CFC-215 を含む

【0174】

実施例 3 1

CFC₃CCl = CCl₂ のクロロフッ素化

製造実施例 15 に記載のように製造された、過剰量の硝酸アンモニウムで前処理されたコバルト／クロム酸化物 (Cr / Co 95 / 5、21.8 g、15 mL、-12~+20 メッシュ (1.68~0.84 mm)) を、流動砂浴中で加熱された直径 5 / 8 インチ (1.58 cm) インコネル (Inconel) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー (25 cc / 分、4.2 × 10⁻⁷ m³ / s) 中で 77 から 200 に、約 1.3 時間にわたって加熱し、次いで、この温度を約 63 時間維持した。次いで、HF および窒素をそれぞれ、流量 50 cc / 分 (8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) で 177 にて反応器に共に供給した。1.6 時間後、HF および窒素流量をそれぞれ 80 cc / 分 (1.3 × 10⁻⁶ m³ / s) および 20 cc / 分 (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) に調節し、反応器の温度を 5 時間にわたって 413 に上げた。413 で 0.7 時間後、HF フローを止め、反応器を窒素で 300 にて一晩パージした。モル比 20 : 1 : 4、接触時間 15 秒で反応器に共に供給された HF、CFC-1213 × a、および塩素で 300 にて、CFC-1213 × a のクロロフッ素化を開始した。モル供給比 20 : 1 : 4 の場合には 320 および 350 での、モル供給比 30 : 1 : 2 の場合には 350 での反応器流出液の GC - MS 分析を以下に示す。

【0175】

20

30

40

50

【表18】

成分	GC面積%		
	320°C 20:1:4	350°C 20:1:4	350°C 30:1:2
HCFC-226da	1.8	0.9	3.0
CFC-216ba	17.6	18.6	12.2
CFC-216aa	22.5	34.1	42.9
CFC-217ba	18.1	20.4	27.6
CFC-215aa	36.7	23.8	12.0

10

他の生成物は、CFC-217ca、CFC-1215、CFC-115、CFC-114、CFC-114a、CFC-216cb、CFC-113、CFC-214、CFC-215を含む

【0176】

実施例32

CFC₃CCl=C₂のクロロフッ素化

製造実施例11に記載のように製造されたコバルト／クロム酸化物 (Cr / Co 97 / 3、31.6 g、20 mL、-12 ~ +20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) を、流動砂浴中で加熱された直径5/8インチ (1.58 cm) インコネル (Inconel 1) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー (50 cc / 分、8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) 中で47から174に、約0.8時間にわたって加熱した。次いで、HFおよび窒素をそれぞれ、流量50 cc / 分 (8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) で反応器に共に供給した。0.7時間後、窒素およびHF流量をそれぞれ20 cc / 分 (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) および80 cc / 分 (1.3 × 10⁻⁶ m³ / s) に調節した。175で1.7時間後、反応器温度を徐々に、3.4時間にわたって410に上げた。1時間後、温度を410から298に下げ、HFフローを止め、反応器を窒素で一晩バージした。モル比20:1:4、接触時間15秒で反応器に共に供給されるHF、CFC-1213xa、および塩素で、CFC-1213xaのクロロフッ素化を300で開始した。モル供給比20:1:4の場合には320および350での、モル供給比30:1:2の場合には400での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

20

30

【0177】

【表19】

成分	GC面積%		
	320°C	350°C	400°C
HCFC-226da	3.0	1.8	1.1
CFC-216ba	17.1	24.7	19.6
CFC-216aa	14.6	19.6	33.7
CFC-217ba	14.9	21.0	31.7
CFC-215aa	44.1	29.6	10.6
CFC-215bb	3.7	0.03	-

40

他の生成物は、CFC-217ca、CFC-1215、CFC-115、CFC-13、CFC-114、CFC-114a、CFC-216cb、CFC-113、CFC-214、CFC-215を含む

【0178】

実施例33

CFC₃CCl=C₂のクロロフッ素化

製造実施例10に記載のように製造されたコバルト／クロム酸化物 (Cr / Co 97 / 3、31.6 g、20 mL、-12 ~ +20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) を、

50

/ 3、28.2 g、20 mL、-12~+20メッシュ(1.68~0.84 mm)を、流動砂浴中で加熱された直径5/8インチ(1.58 cm)インコネル(Incne 1)(商標)ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素25 cc/分(8.3×10⁻⁷ m³/s)で150にて16時間バージした。N₂フローを175で50 cc/分(8.3×10⁻⁷ m³/s)に0.5時間増加した。次いで、N₂およびHFをそれぞれ、流量50 cc/分(8.3×10⁻⁷ m³/s)で反応器に共に供給した。1.2時間後、窒素フローを20 cc/分(3.3×10⁻⁷ m³/s)に低減し、HFフローを80 cc/分に増加した。反応器温度を徐々に、5.7時間にわたって300に上げた。HFを止め、反応器を窒素20 cc/分(3.3×10⁻⁷ m³/s)で300にて約16時間バージした。次いで、N₂およびHFフローをそれぞれ、20 cc/分(3.3×10⁻⁷ m³/s)および80 cc/分(1.3×10⁻⁶ m³/s)で確立し、反応器の温度を3.5時間にわたって298から410に上げ、次いで410で2.3時間維持した。この時間の最後に、HFフローを止め、反応器を20 sccm窒素フロー下にて300に冷却した。次いで、モル比20:1:4、接触時間15秒で反応器に共に供給されるHF、CFC-1213×a、および塩素蒸気で、CFC-1213×aのクロロフッ素化を300で開始した。320および350での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

【0179】

【表20】

成分	GC面積%	
	320°C	350°C
HCFC-226da	2.0	1.0
CFC-216ba	16.8	21.2
CFC-216aa	26.4	32.5
CFC-217ba	14.2	19.7
CFC-215aa	36.4	23.1

他の生成物は、CFC-217ca、CFC-1215、HFC-1225、CFC-115、CFC-13、CFC-114、

CFC-114a、CFC-216cb、CFC-113を含む

【0180】

実施例34

CFC₃CCl=CCl₂のクロロフッ素化

製造実施例3に記載のように製造されたコバルト/クロム酸化物(Cr/Co 98/2、400でか焼、21.06 g、15 mL、-12~+20メッシュ(1.68~0.84 mm))を、流動砂浴中で加熱された直径5/8インチ(1.58 cm)インコネル(Incne 1)(商標)ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー(50 cc/分、8.3×10⁻⁷ m³/s)中で77から176に約1.7時間にわたって加熱した。次いで、HFおよびN₂をそれぞれ、流量50 cc/分(8.3×10⁻⁷ m³/s)で反応器に共に供給した。1時間後、HFおよびN₂フローを50 cc/分(8.3×10⁻⁷ m³/s)で維持しながら、温度を3時間にわたって326に上げた。次いで、1時間にわたって反応器温度を401に上げると同時に、N₂およびHFフローをそれぞれ、25 cc/分(4.2×10⁻⁷ m³/s)および50 cc/分(8.3×10⁻⁷ m³/s)に調節した。次いで、反応器温度を401で1時間維持しながら、N₂およびHFフローをそれぞれ、10 cc/分および50 cc/分(8.3×10⁻⁷ m³/s)に調節した。この時間の最後に、HFフローを止め、反応器を20 sccm窒素フロー下にて280に冷却した。モル比20:1:4、接触時間15秒で反応器に共に供給されるHF、CFC-1213×a、および塩素蒸気で、CFC-121

20

30

40

50

3 × a のクロロフッ素化を 280 で開始した。320 (20 : 1 : 4) および 400 (モル比 30 : 1 : 2 ; 接触時間 = 15 秒) での反応器流出液の GC - MS データを以下に示す。

【0181】

【表 21】

成分	GC 面積%	
	320°C	400°C
HCFC-226da	1.7	0.02
CFC-216ba	23.1	4.9
CFC-216aa	19.0	46.4
CFC-216cb	0.4	-
CFC-217ba	15.3	46.6
CFC-215aa	38.3	0.03
CFC-215bb	0.1	-
CFC-214ab	-	-

他の生成物は、CFC-217ca、CFC-1215、CFC-115、CFC-114、CFC-114a、CFC-113、CFC-1213xa、CFC-112 を含む

【0182】

実施例 35

CFC₃CCl = CCl₂ のクロロフッ素化

製造実施例 4 に記載のように製造されたコバルト / クロム酸化物 (Cr / Co 98 / 2、900 でか焼、27.52 g、15 mL、-12 ~ +20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) を、流動砂浴中で加熱された直径 5 / 8 インチ (1.58 cm) インコネル (Inconel) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー (50 cc / 分、8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) 中で 96 から 174 に約 0.5 時間にわたって加熱した。次いで、HF および N₂ をそれぞれ、流量 50 cc / 分 (8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) で反応器に共に供給した。175 で 0.3 時間後、HF および N₂ フローをそれぞれ、80 cc / 分 (1.3 × 10⁻⁶ m³ / s) および 20 cc / 分 (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) に調節し、次いで温度を 5 時間にわたって 400 に上げた。この時間の最後に、HF フローを止め、反応器を 20 sccm (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) 窒素フロー下にて 300 に冷却した。次いで、モル比 20 : 1 : 4、接触時間 15 秒で反応器に共に供給される HF、CFC-1213 × a、および塩素蒸気で、CFC-1213 × a のクロロフッ素化を 300 で開始した。320 および 400 での反応器流出液の GC - MS 分析を以下に示す。

【0183】

【表 2 2】

成分	GC 面積%	
	320°C	400°C
HCFC-226da	0.4	0.1
CFC-216ba	9.2	34.9
CFC-216aa	19.6	26.6
CFC-216cb	2.0	2.4
CFC-217ba	10.4	14.8
CFC-215aa	23.9	17.5
CFC-215bb	28.6	1.6
CFC-214ab	3.4	0.04

他の生成物は、CFC-217ca、CFC-1215、CFC-115、CFC-114、CFC-114a、CFC-113、CFC-1213xa、CFC-112 を含む

【0184】

実施例 3 6

$\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$ のクロロフッ素化

実施例 2 5 の触媒を含有する反応器に、接触時間 15 秒でフッ化水素、 CFCl_2 20
 $3 \times a$ 、および塩素を共に供給した。 320°C (供給ガスのモル比 $\text{HF} : 1213 \times a : \text{Cl}_2 = 20 : 1 : 4$) および 375°C (供給ガスのモル比 $\text{HF} : 1213 \times a : \text{Cl}_2 = 30 : 1 : 2$) での反応器流出液の GC - MS 分析を以下に示す。

【0185】

【表 2 3】

成分	GC 面積%	
	320°C	375°C
CFC-217ba	11.0	22.1
CFC-216aa	22.4	27.5
CFC-216ba	15.5	33.8
CFC-216cb	2.3	3.1
HCFC-226da	0.7	0.5
CFC-215aa	27.6	9.6
CFC-215bb	18.9	1.5
CFC-1213xa	-	-

他の生成物は、CFC-115、CFC-217ca、CFC-1215、CFC-114、CFC-114a、CFC-1214、CFC-113、CFC-112、CFC-214ab を含む

【0186】

実施例 3 7

$\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$ のクロロフッ素化

製造実施例 9 に記載のように製造されたコバルト / クロム酸化物 (Cr / Co 98 / 2、550 でか焼、29.4 g、20 mL、-12 ~ +20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) を、流動砂浴中で加熱された直径 5 / 8 インチ (1.58 cm) インコネル (Inconel) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素 (50 cc / 分、 $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{s}$) で 174 にて約 72 時間バージした。次いで、HF および N_2 をそれぞれ、流量 50 cc / 分 ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{s}$) で反応器と共に供給した。175 で 0.8 時間後、HF および N_2 フローをそれぞれ、80 cc / 分 (50

1.3 × 10⁻⁶ m³ / s) および 20 ccc / 分 (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) に調節し、次いで温度を 4.3 時間にわたって 400 に上げた。HF および N₂ フローをそれぞれ、50 ccc / 分 (8.3 × 10⁻⁷ m³ / s) および 10 ccc / 分 (1.7 × 10⁻⁷ m³ / s) に調節し、反応器を 406 でさらに 1.7 時間維持した。この時間の最後に、HF フローを止め、反応器を 20 sccm (3.3 × 10⁻⁷ m³ / s) 窒素フロー下にて 300 に冷却した。モル比 20 : 1 : 4 、接触時間 15 秒で反応器に共に供給される HF 、 CFC-1213xa 、および 塩素蒸気で、 CFC-1213xa のクロロフッ素化を 300 で開始した。300 (供給ガスのモル比 HF : 1213xa : Cl₂ = 20 : 1 : 4) および 400 (供給ガスのモル比 HF : 1213xa : Cl₂ = 30 : 1 : 2) での反応器流出液の GC - MS 分析を以下に示す。 10

【 0187 】

【 表 24 】

成分	GC 面積%	
	300°C	400°C
CFC-217ba	11.1	36.7
CFC-216aa	18.7	36.6
CFC-216ba	18.4	21.7
CFC-216cb	1.6	-
HCFC-226da	1.3	0.2
CFC-215aa	44.8	2.6
CFC-215bb	2.6	-
CFC-1213xa	-	-

他の生成物は、FC-218、CFC-13、CFC-115、CFC-217ca、CFC-1215、CFC-114、CFC-114a、CFC-1214、CFC-113、CFC-214ab を含む

【 0188 】

比較例 38

C₃F₈CCl = CCl₂ のクロロフッ素化

比較例 26 の HF 处理コバルトクロマイト触媒を含有する反応器に、接触時間 15 秒でフッ化水素、CFC-1213xa 、および 塩素を共に供給した。375 (供給ガスのモル比 HF : 1213xa : Cl₂ = 20 : 1 : 4) での反応器流出液の GC - MS 分析を以下に示す。 30

【 0189 】

【表25】

成分	GC面積%	
	375°C	
CFC-217ba	0.2	10
CFC-216aa	0.6	
CFC-216ba	0.4	
CFC-216cb	3.1	
CFC-215aa	10.5	
CFC-215bb	24.9	
CFC-214ab	27.4	
CFC-1215	1.0	
CFC-1214's	12.5	
CFC-1213xa	21.6	

他の生成物は、CFC-115、CFC-216cb、CFC-114、CFC-114a、CFC-1214、CFC-112、CFC-214abを含む

【0190】

比較例39

CFC₃CCl₂のクロロフッ素化

製造比較例1に記載のように製造された100%酸化クロム(III)(400でか焼、27.8g、20mL、-12~+20メッシュ(1.68~0.84mm))を、流動砂浴中で加熱された直径5/8インチ(1.58cm)インコネル(Incnel)(商標)ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー(50cc/分、8.3×10⁻⁷m³/s)中で約1時間にわたって77から200に加熱した。次いで触媒を窒素(20cc/分、3.3×10⁻⁷m³/s)で174にて一晩バージした。次いで、HFおよび窒素をそれぞれ、流量50cc/分(8.3×10⁻⁷m³/s)で175にて反応器に共に供給した。1時間後、HFおよび窒素をそれぞれ、80cc/分(1.3×10⁻⁶m³/s)および20cc/分(3.3×10⁻⁷m³/s)に調節し、反応器の温度を3.6時間にわたって410に上げた。HFフローを止め、反応器を窒素で300にてバージした。モル比20:1:4、接触時間15秒で反応器に共に供給されるHF、CFC-1213xa、および塩素蒸気で、CFC-1213xaのクロロフッ素化を300で開始した。300および400(モル供給比=30:1:2)での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

【0191】

【表26】

成分	GC面積%	
	300°C	400°C
HCFC-226da	2.4	0.03
CFC-216ba	21.6	6.4
CFC-216aa	19.8	67.4
CFC-217ba	11.1	24.1
CFC-217ca	0.4	1.2
CFC-215aa	42.9	0.2

他の生成物は、FC-218、CFC-1215、CFC-115、CFC-114、CFC-114a、CFC-216cb、CFC-113、CFC-112を含む

【0192】

実施例40

CF3CC1FCC1F2 / CF3CC12CF3 (1:1) 混合物の異性化

実施例34で使用した触媒を反応器に戻し、窒素で350までページした。CFC-216ba / 216aa (216baのGC面積50.2%および216aaのGC面積49.8%)と窒素との混合物をモル比1:4、接触時間30秒で反応器に共に供給した。反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

【0193】

【表27】

成分	GC面積%
CFC-216ba	0.75
CFC-216aa	84.0
CFC-217ba	7.6
CFC-215aa	1.0
CFC-1213xa	3.9
CFC-1215	0.60

他の生成物は、CFC-115、FC-218、CFC-217ca、CFC-114、CFC-114a、CFC-216cb、
HCFC-226da、HCFC-225da、CFC-1214、CFC-215bbを含む

【0194】

実施例41

CF3CHC1F / CClF2CHF2 混合物のフッ素化

製造実施例15に記載のように製造されたコバルト置換酸化クロム (Cr / Co 95 / 5、29.04g、20mL、-12~+20メッシュ (1.68~0.84mm))を、流動砂浴中で加熱された直径5/8インチ (1.58cm) インコネル (Inconel) (商標) ニッケル合金反応反応器管に入れた。触媒を窒素フロー (25cc/分、 $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 中で約1.2時間にわたって77から175に加熱した。次いで、HFおよび窒素をそれぞれ、流量50cc/分 ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) で反応器に共に供給した。1.5時間後、窒素フローを20cc/分 ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) に低減し、HFフローを80cc/分 ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) に増加した。反応器の温度を徐々に、5時間で413に上げ、413でさらに0.6時間維持した。この時間の最後に、HFフローを止め、反応器を20sccm窒素フローで300に冷却した。HFおよびHCFC-124蒸気とHCFC-124a蒸気との混合物をモル比4:1、接触時間10秒で反応器に共に供給した。300での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

【0195】

10

20

30

【表28】

成分	モル%
HFC-125	44.1
HCFC-124	24.7
HCFC-124a	25.0
CFC-133a	0.9
HCFC-123	2.7

他の生成物は、出発原料：HF-32、HFC-143a、HFC-134a、HFC-134 および
副生成物：HFC-23、CFC-115、CFC-114a、HCFC-123a、HCFC-123b、
CFC-113 中に不純物を含む

10

【0196】

実施例42

CF₃CHClF / CClF₂CHF₂混合物の不均化

窒素およびHCFC-124とHCFC-124aとの混合物(124aのGC面積52.1%および124のGC面積44.2%)を実施例41で使用した触媒を含有する反応器に共に供給した。窒素と124/124a混合物とのモル比は4:1であり、接触時間は10秒であった。250および300での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

20

【0197】

【表29】

成分	GC モル%	
	250°C	300°C
HFC-125	24.6	55.2
HCFC-124	19.9	12.1
HCFC-124a	37.7	1.7
CFC-133a	1.6	2.1
HCFC-123	13.9	18.1
HCFC-123a	0.3	0
HCC-1110	-	4.7
HCC-1120	0.8	1.7
CFC-1111	0.2	2.5

他の生成物は、HFC-23、HFC-32、HFC-143a、CFC-115、CFC-114a、HCFC-123b、CFC-113、HCFC-122を含む

30

【0198】

実施例43

CClF₂CCl₂F / CF₃CCl₃混合物の異性化および不均化

実施例42で使用された触媒を含有する反応器に、窒素およびCFC-113とCFC-113aとの混合物(113aのGCモル%52.9および113のGCモル%47.1)を共に供給した。窒素と113/113a混合物とのモル比は4:1であり、接触時間は15秒であった。150および300での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

40

【0199】

【表30】

成分	モル%	
	150°C	300°C
CFC-115	-	1.7
CFC-114	-	6.2
CFC-114a	21.2	24.5
CFC-1112a	10.4	8.5
CFC-113	27.2	10.4
CFC-113a	30.0	33.3
CFC-112/112a	10.7	9.8
HCC-1110	0.03	4.7

他の生成物は、CFC-13、HCFC-1122、CFC-1113、CFC-1111、CFC-1316を含む

【0200】

実施例44

CFC₃CCl₂Fの不均化

実施例43で使用された触媒を含有する反応器に、窒素およびCFC-114a(114aのGCモル%99.95)をモル比4:1、接触時間15秒で共に供給した。250および350での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

【0201】

【表31】

成分	モル%	
	250°C	350°C
CFC-115	18.5	38.1
CFC-114	-	2.3
CFC-114a	64.6	30.6
CFC-1112a	0.2	0.7
CFC-113	0.03	0.7
CFC-113a	15.8	24.6
CFC-112/112a	-	0.2
HCC-1110	0.04	1.8

他の生成物は、CFC-13、FC-116、HCFC-1122、CFC-1113、HCFC-123、CFC-1111、CFC-1316を含む

【0202】

実施例45

CCl₂CCl₂/CFC₃CCl₂F混合物の不均化および異性化

実施例44で使用された触媒を含有する反応器に、窒素およびCFC-114とCFC-114aとの混合物(114のGCモル%87.3および114aのGCモル%12.6)を共に供給した。窒素と114/114a混合物とのモル比は4:1であり、接触時間は15秒であった。300および350での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

【0203】

10

20

30

40

【表32】

成分	<u>モル%</u>	
	<u>300°C</u>	<u>350°C</u>
CFC-115	13.6	30.5
CFC-114	65.9	34.0
CFC-114a	11.0	18.1
CFC-1112a	1.4	1.9
CFC-113	4.8	4.4
CFC-113a	2.0	6.6
CFC-112/112a	0.2	0.4
HCC-1110	0.4	3.0

他の生成物は、HFC-23、CFC-13、FC-116、HCFC-1122、CFC-1113、CFC-1111を含む

【0204】

実施例46

$\text{C}_3\text{F}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ の脱ヒドロフッ素化

実施例45で使用された触媒を含有する反応器に、窒素およびHFC-236faを共に供給した。窒素と236faとのモル比は4:1であり、接触時間は15秒であった。300および350での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

【0205】

【表33】

成分	<u>モル%</u>	
	<u>300°C</u>	<u>350°C</u>
HFC-236fa	91.0	81.5
HFC-1225zc	7.2	17.1

他の生成物は、HFC-143a、CFC-1215、HCFC-226da、HCFC-1224、HCFC-1326、HCFC-1223、CFC-216aa、CFC-217baを含む

【0206】

実施例47

CH_3CHF_2 の脱ヒドロフッ素化

実施例45で使用された触媒を含有する反応器に、窒素およびHFC-152aを共に供給した。窒素と152aとのモル比は4:1であり、接触時間は15秒であった。300および350での反応器流出液のGC-MS分析を以下に示す。

【0207】

【表34】

成分	<u>モル%</u>	
	<u>250°C</u>	<u>350°C</u>
HFC-152a	63.1	16.7
HFC-1141	36.4	82.0

他の生成物は、HCFC-151a、HCC-1140、エチレン、メタンを含む

【0208】

実施例48

ヘキサフルオロシクロプロパンの異性化

実施例34で使用した触媒(15mL、21.35g)を反応器に戻し、350にて

40

50

窒素で、続いて H C 1 でバージした。次いで、窒素およびヘキサフルオロシクロプロパンをモル比 2 : 1 で反応器に共に供給し；接触時間は 3 0 秒であった。1 5 0 での反応器流出液の G C - M S 分析を以下に示す。

【 0 2 0 9 】

【表 3 5 】

GC 面積%

成分	<u>150°C</u>	10
HFP	98.0	
TFE	1.1	
HFC-23	0.4	
HFC-227ea	0.2	

他の生成物は、HFC-125、CFC-217ba、FC-1318my、PFIB、CFC-1215を含む

【 0 2 1 0 】

実施例 4 9

トリフルオロメタンのクロロ脱フッ素化

実施例 3 3 で使用した触媒 (5 m L 、 7 . 1 g) を反応器に戻し、3 0 0 にて窒素でバージした。次いで、無水塩化水素およびトリフルオロメタン (H F C - 2 3) をモル比 2 0 : 1 で反応器に共に供給し；接触時間は 5 秒であった。3 2 5 での反応器流出液の G C - M S 分析を以下に示す。

【 0 2 1 1 】

【表 3 6 】

成分 GC 面積%

HFC-23	71.9	20
HCFC-22	6.3	
HCFC-21	2.6	
HCC-20	18.2	
CFC-13	0.7	
CFC-12	0.2	30

【 0 2 1 2 】

実施例 5 0

1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンのクロロ脱フッ素化

実施例 4 9 で使用された触媒を含有する反応器に、無水塩化水素および 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン (H F C - 2 3 6 f a) をモル比 1 0 : 1 で共に供給し；接触時間は 1 0 秒であった。3 2 5 での反応器流出液の G C - M S 分析を以下に示す。

【 0 2 1 3 】

40

【表 3 7】

成分	GC 面積%
HFC-236fa	49.8
HFC-1225zc	0.9
HCFC-1224 (two)	4.0
HCFC-235fa	0.7
HCFC-1223za	40.0
CFC-1213xa	3.7

10

他の生成物は、HFC-143a、CFC-114/114a、CFC-1214、HCC-1120、HCFC-1222、
HCC-1110 を含む

【0 2 1 4】

その他の触媒製造 - 製造実施例 5 1

9 8 % クロム / 2 % コバルトの製造 (5 5 0)

[Cr (NH₃)₆] Cl₃] (1 6 . 7 6 8 4 g, 6 4 . 4 ミリモル) および [Co (NH₃)₆] Cl₃] (0 . 3 5 1 3 g, 1 . 3 1 ミリモル) を脱イオン水に溶解した。次いで、沈殿が完了するまで、その溶液に水酸化アンモニウム水溶液を添加した。得られた沈殿物を濾過し、空气中で 1 1 0 にて 1 2 時間乾燥させた。得られた生成物をメノウ乳鉢で完全に粉碎し、次いで空气中で 5 5 0 にて 1 2 時間加熱した。

20

【0 2 1 5】

X R D による試料の分析によって、- Cr₂O₃ 構造を有する優勢な相が示され ; T E M および E D S によって、コバルトおよびクロムを含有する少量のスピネル相が示された。コバルト含有 - Cr₂O₃ 相は、2 0 0 ~ 4 0 0 nm 結晶の形で存在した。X A S によって、コバルトは - Cr₂O₃ 格子中に完全に組み込まれていることが示された。

【図面の簡単な説明】

【0 2 1 6】

【図 1】コバルト 2 原子 % を公称的に含有するコバルト置換 - 酸化クロムの試料についてのエネルギー分散型分光法スペクトルを表す。

30

【図 2】コバルトにより置換されていない - 酸化クロムの試料についてのエネルギー分散型分光法スペクトルを表す。

【図 3】コバルトクロムスピネルの試料についてのエネルギー分散型分光法スペクトルを表す。

【図 4】(a) CoO におけるコバルト中心原子、(b) Co₃O₄ におけるコバルト中心原子、(c) Cr₂O₃ におけるクロム中心原子、(d) コバルト 2 原子 % を公称的に含有するコバルト置換 - 酸化クロムの試料におけるコバルト、および (e) コバルト 1 0 原子 % を公称的に含有するコバルト置換 - 酸化クロムの試料におけるコバルト、の周りの局所原子構造と関連する動径分布関数 (中心原子からの一定距離 r で原子を見つかる確率) のプロットを表す。

40

【図1】

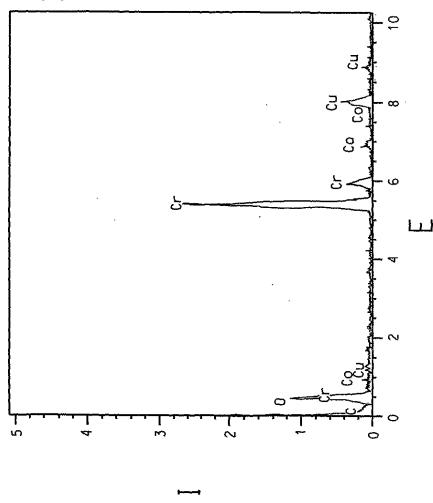


FIG. 1

【図2】

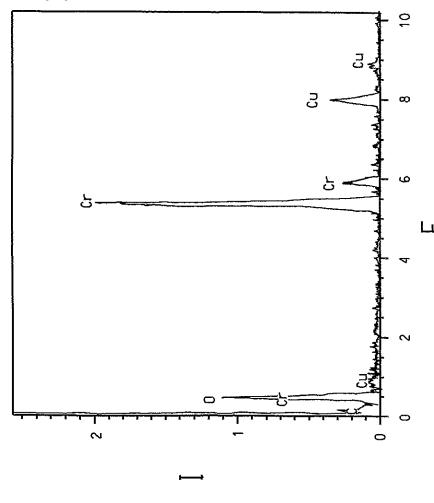


FIG. 2

【図3】

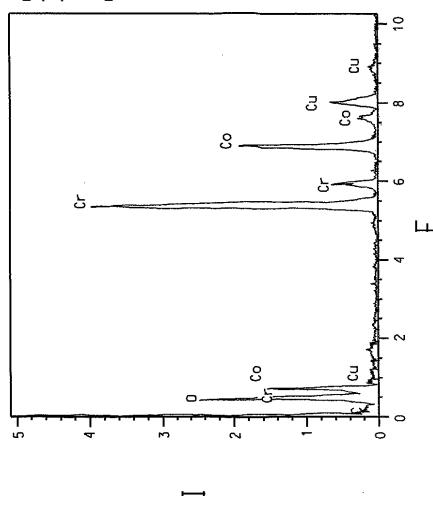


FIG. 3

【図4】

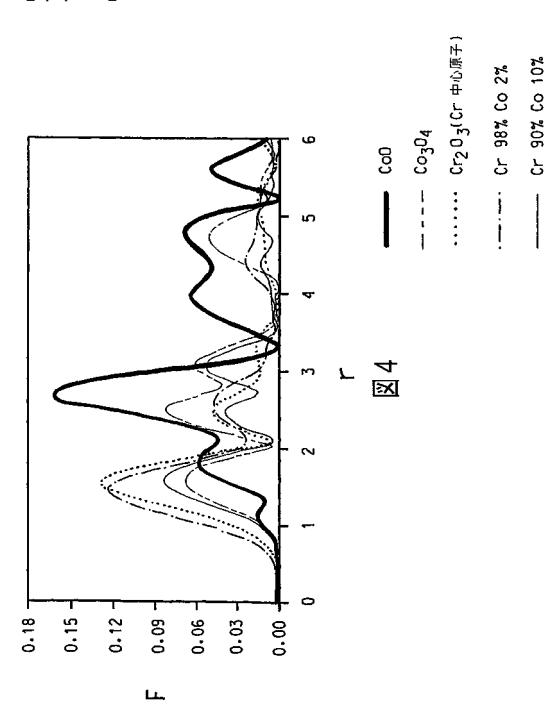


FIG. 4

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 0 7 C	17/20 (2006.01)	C 0 7 C 17/20
C 0 7 C	17/23 (2006.01)	C 0 7 C 17/23
C 0 7 C	17/25 (2006.01)	C 0 7 C 17/25
C 0 7 C	17/37 (2006.01)	C 0 7 C 17/37
C 0 7 C	21/18 (2006.01)	C 0 7 C 21/18
C 0 7 B	39/00 (2006.01)	C 0 7 B 39/00 B
C 0 7 B	61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 ラオ , ベリヤー・ノット・マリカージュナ
アメリカ合衆国デラウェア州 19809 ウィルミントン・ジョージタウンアベニュー 1

(72)発明者 ローゼンフェルド , ディビッド・エイチ
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 17518 ドルモア・サスケハノツクドライブ 1927

(72)発明者 サプラマナー , シエクハー
アメリカ合衆国デラウェア州 19707 ホツケシン・ステラドライブ 425

(72)発明者 スプラマニアン , マニルパラム・エイ
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19348 ケネツトスクエア・プラットレーン 20

(72)発明者 シーバート , アレン・シー
アメリカ合衆国メリーランド州 21921 エルクトン・レットレーン 215

合議体

審判長 豊永 茂弘

審判官 國方 恭子

審判官 斎藤 信人

(56)参考文献 特公昭 49-43922 (JP, B1)

特開平 8-38904 (JP, A)

特表 2001-500059 (JP, A)

特開平 7-206728 (JP, A)

特開平 11-226409 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C01F 37/02

B01J 23/86

B01J 27/132

C07C 17/08

C07C 17/10

C07C 17/20

C07C 17/23

C07C 17/25

C07C 17/37

C07C 21/18

BC07B 39/00

C07B 61/00