

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年3月3日(03.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/031777 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 17/23 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/073748
- (22) 国際出願日: 2015年8月24日(24.08.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-170502 2014年8月25日(25.08.2014) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 寺園 真二 (TERAZONO, Shinji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 王 旭 (WANG, Xu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 神田 眞宏 (KANDA, Masahiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 河口 聡史 (KAWAGUCHI, Satoshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 笠川 眞 (KASAGAWA,

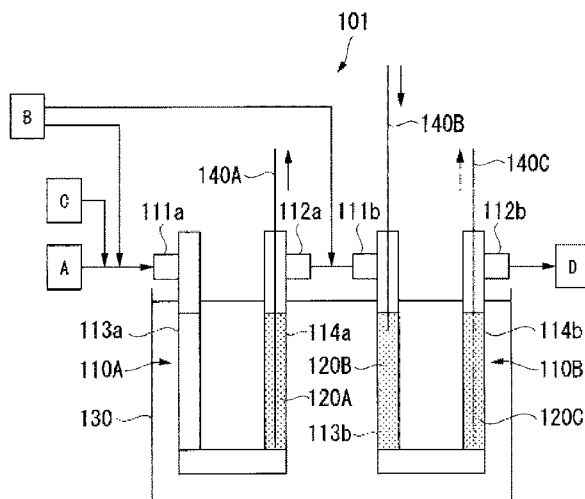
Mitsugu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HYDROFLUOROOLEFIN

(54) 発明の名称: ハイドロフルオロオレフィンの製造方法



(57) Abstract: Provided is a process for producing a hydrofluoroolefin, the process being inhibited from yielding by-products such as over-reduction products formed by the addition of one or more hydrogen atoms to a chlorofluoroolefin as a starting material and over-reduction products in which besides the chlorine atom(s), one or more fluorine atoms in the chlorofluoroolefin have been replaced with hydrogen atoms. The process for hydrofluoroolefin production comprises reacting a specific chlorofluoroolefin with hydrogen in the presence of a catalyst fixed to a support, thereby obtaining a specific hydrofluoroolefin, and is characterized in that the catalyst is a catalyst comprising an alloy including at least one platinum-group element selected from the group consisting of palladium and platinum and at least one second element selected from the group consisting of manganese, copper, aluminum, gold, lithium, sodium, potassium, magnesium, silver, zinc, cadmium, indium, silicon, germanium, tin, lead, arsenic, antimony, and bismuth.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/031777 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

原料のクロロフルオロオレフィンに水素が付加された過還元体やクロロフルオロオレフィンの塩素原子とともにフッ素原子が水素原子に置換された過還元体等の副生が抑制された hidroフルオロオレフィンの製造方法の提供。担体に担持された触媒の存在下に、特定のクロロフルオロオレフィンを水素と反応させて特定の hidroフルオロオレフィンを得る、 hidroフルオロオレフィンの製造方法であって、前記触媒は、パラジウムおよび白金からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の白金族元素と、マンガン、銅、アルミニウム、金、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の第 2 の元素とを含む合金からなる触媒であることを特徴とする、 hidroフルオロオレフィンの製造方法。

明 細 書

発明の名称：ハイドロフルオロオレフィンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハイドロフルオロオレフィンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) (以下、「HFO-1234yf」とも称する。) は、塩素を含まないため、冷媒等に使用されるクロロフルオロカーボン類等のフロン類の代替化合物として有用である。

HFO-1234yfの製造方法としては、例えば、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$) (以下、「HCFC-225ca」とも称する。) を脱フッ化水素反応して1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$) (以下、「CFO-1214ya」とも称する。) を得た後、該CFO-1214yaを水素と反応させて還元することでHFO-1234yfを得る方法が挙げられる。

[0003] CFO-1214yaを還元してHFO-1234yfを得る方法としては、例えば、特許文献1に開示される下記方法(i)が挙げられる。(i) アルミナに担持されたパラジウム触媒存在下に、CFO-1214yaと水素ガスとを、100~400℃、好ましくは125~350℃にて、下記式(6)で示される反応に基づき反応させる方法。



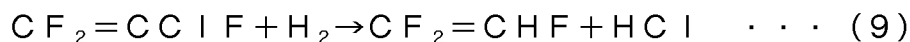
[0004] しかし、上記式(6)に示される反応においては、過還元体である1, 1, 2-テトラフルオロプロパン ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$) (以下、「HFC-254eb」とも称する。) や、3, 3, 3-トリフルオロプロペン ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) (以下、「HFO-1243zf」とも称する。) が副生する。

過還元体が多いと、目的物の収率が下がるため、製造効率が低下する。また、HFO-1243zfは、目的物であるHFO-1234yfと沸点が近いので、後段の蒸留によって分離除去しにくい。そのため、蒸留によって得られるHFO-1234yfに、HFO-1243zfが不純物として残り、高純度の製品を得るには分離精製工程が別途必要である。

[0005] また、特許文献2には、同様の還元反応を行う方法として、下記方法(i i)が開示されている。(i i) 活性炭に担持されたパラジウム触媒存在下に、 $RfCF=CX_2$ (ただし、Rfは炭素数1~10のフルオロアルキル基、Xは塩素、臭素またはヨウ素を示す。)に、5~200℃で水素を反応させて $RfCF=CH_2$ を得る方法。

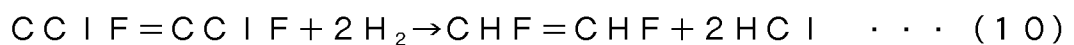
[0006] しかし、方法(i i)においても、目的物である $RfCF=CH_2$ と共に過還元体である $RfCH=CH_2$ が副生する。例えば、Rfが CF_3- 、すなわち目的物がHFO-1234yfの場合は、方法(i)の場合と同様に、目的物と過還元体は蒸留により分離しにくい。

[0007] また、クロロフルオロオレフィン中の塩素の還元反応としては、特許文献3に、下記方法(i i i)が開示されている。(i i i) 活性炭に担持されたパラジウム触媒存在下に、クロロトリフルオロエチレンと水素ガスを、100~350℃、好ましくは200~250℃にて、下記式(9)で示される反応に基づき反応させる方法。



さらに、特許文献4には、下記方法(i v)が開示されている。

(i v) 活性炭に担持されたパラジウム触媒存在下に、1,2-ジクロロジフルオロエチレンと水素ガスを、150~600℃、好ましくは200~400℃にて、下記式(10)で示される反応に基づき反応させる方法。



しかし、方法(i i i)および方法(i v)においても、目的物と共に過還元体が副生するため、目的物の純度が低下する。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第2008/060614号
 特許文献2：特開平2-286635号公報
 特許文献3：国際公開第2012/000853号
 特許文献4：特開平1-287044号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、原料のクロロフルオロオレフィン中の塩素原子を水素原子に置換し、ヒドロフルオロオレフィンを製造する反応において、クロロフルオロオレフィンに水素が付加した過還元体や、クロロフルオロオレフィンの塩素原子とともにフッ素原子も水素原子に置換された過還元体の副生を抑制したヒドロフルオロオレフィンの製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

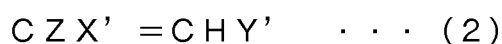
- [0010] 本発明は、以下の[1]～[14]の態様を有する。

[1] 担体に担持された触媒の存在下に、下記式(1)で表されるクロロフルオロオレフィンを水素と反応させて下記式(2)で表されるヒドロフルオロオレフィンを得る、ヒドロフルオロオレフィンの製造方法であって、

前記触媒は、パラジウムおよび白金からなる群より選ばれる少なくとも1種の白金族元素と、マンガン、銅、アルミニウム、金、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種の第2の元素とを含む合金からなる触媒であることを特徴とする、ヒドロフルオロオレフィンの製造方法。



(Xはフッ素原子または塩素原子であり、Yはフッ素原子、塩素原子または水素原子であり、Zはフッ素原子またはCF₃である。)



(前記Xがフッ素原子の場合X'はフッ素原子であり、前記Xが塩素原子の場合X'は水素原子であり、前記Yがフッ素原子の場合Y'はフッ素原子であり、前記Yが塩素原子または水素原子の場合Y'は水素原子であり、Zは前記式(1)のZと同じである。)

[0011] [2] 前記第2の元素が、銅、金、スズ、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種である、[1]に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[3] 前記合金における前記白金族元素と前記第2の元素との含有比率(白金族元素:第2の元素)が、質量比で60:40~99:1である、[1]または[2]に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[4] 前記触媒が、パラジウムと、銅、金、スズ、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種の第2の元素との合金からなる触媒である、[1]~[3]のいずれかに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[0012] [5] 前記担体が、活性炭、カーボンブラックおよびカーボンファイバーからなる群より選ばれる少なくとも1種である、[1]~[4]のいずれかに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[6] 前記担体が、アルミナ、シリカ、チタニアおよびジルコニアからなる群より選ばれる少なくとも1種である、[1]~[4]のいずれかに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[7] 前記合金触媒の担持量が担体に対して0.1~10質量%である、[1]~[6]のいずれかに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[0013] [8] 前記触媒を担持した担体が充填された触媒層に、前記クロロフルオロオレフィンと前記水素とを導入して気相で反応させる、[1]~[7]のいずれかに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[9] 前記クロロフルオロオレフィンと前記水素を前記触媒層のガス導入部に導入するとともに、前記触媒層のガス導入部とガス排出部との間の少なくとも1か所から前記水素を導入する、[8]に記載のハイドロフルオロオレ

フィンの製造方法。

[10] 前記触媒層の最高温度を130℃以下に制御して反応を行う、[8] または [9] に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[11] 前記触媒層に導入するクロロフルオロオレフィンと水素の割合が、クロロフルオロオレフィン中の塩素原子のモル数と水素の総モル数との比 ($H_2/C1$) で表わして、0.1~0.7である、[8] ~ [10] のいずれかに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[0014] [12] 前記触媒を担持した担体の存在下に、前記クロロフルオロオレフィンと前記水素とを液相で反応させる、[1] ~ [7] のいずれかに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[13] 前記クロロフルオロオレフィンが、クロロトリフルオロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン、シス-1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、[1] ~ [12] のいずれかに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[14] 1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンから2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを製造する、[1] ~ [12] のいずれかに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明の製造方法によれば、原料のクロロフルオロオレフィン中の塩素原子とともにフッ素原子が水素原子に置換された過還元体の副生を抑制し、目的とするハイドロフルオロオレフィンが簡易に高純度で得られる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例に使用した反応装置を示した模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] [ハイドロフルオロオレフィンの製造方法]

本発明は、担体に担持された触媒の存在下に、前記式(1)で表されるク

クロロフルオロオレフィンと水素とを反応させて前記式（２）で表されるハイドロフルオロオレフィンを得る、ハイドロフルオロオレフィンの製造方法である。

また、該製造方法に用いられる上記触媒は、パラジウムおよび白金からなる群より選ばれる少なくとも１種の白金族元素と、マンガン、銅、アルミニウム、金、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも１種の第２の元素とを含む合金からなる触媒である。

[0018] （原料と反応生成物）

本発明は、上記式（１）で表されるクロロフルオロオレフィンと水素とを反応させて、上記式（２）で表されるハイドロフルオロオレフィンを製造する方法である。

以下、原料の一つである上記式（１）で表されるクロロフルオロオレフィンと、該クロロフルオロオレフィンを用いた場合の反応生成物について説明する。

[0019] <クロロフルオロオレフィン>

本発明の原料の一つであるクロロフルオロオレフィンは、前記式（１）で表される化合物である。前記式（１）で表されるクロロフルオロオレフィンの中でも、生成物が高冷却効率、地球環境に優しい代替冷媒として期待されている点から、クロロトリフルオロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン、シス-1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン、CFO-1214ya、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（以下、「HCF0-1224yd」とも称する。）が好ましい。また、CFO-1214yaとHCF0-1224ydとの混合物も好ましい。

なお、以下、幾何異性体のうち、トランス体を化合物名や化学式の頭に（E）を付して表し、シス体を化合物名や化学式の頭に（Z）を付して表す。

[0020] クロロトリフルオロエチレンは、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンの脱塩素化反応や、クロロジフルオロメタンとジクロロフルオロメタンの熱分解反応により製造できる。

[0021] (E)-1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレンおよび(Z)-1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレンは、ジクロロフルオロメタンの熱分解反応により製造できる。

[0022] C F O - 1 2 1 4 y a は、公知の方法により製造できる。例えば、H C F C - 2 2 5 c a を、相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液と接触させて脱フッ化水素反応させる方法が挙げられる。該反応には H C F C - 2 2 5 c a を含むジクロロペンタフルオロプロパン（以下、「H C F C - 2 2 5」とも称する。）を使用でき、前記相間移動触媒により H C F C - 2 2 5 中の H C F C - 2 2 5 c a のみが選択的に脱フッ化水素される。反応後、C F O - 1 2 1 4 y a は蒸留等の公知の方法により分離回収できる。

[0023] 前記 H C F C - 2 2 5 c a を含む H C F C - 2 2 5 は、塩化アルミニウム等の触媒の存在下に、テトラフルオロエチレンとジクロロフルオロメタンを反応させることにより製造できる。該反応により得られる H C F C - 2 2 5 には、H C F C - 2 2 5 c a と、1, 3-ジクロロ-1, 2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (C H C l F C F₂ C C l F₂)（以下、「H C F C - 2 2 5 c b」とも称する。）が主成分として含まれ、他に2, 2-ジクロロ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (C H F₂ C C l₂ C F₃、 「H C F C - 2 2 5 a a」とも称する。）、2, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (C H F₂ C C l F C C l F₂、 「H C F C - 2 2 5 b b」とも称する。）等が少量含まれる。

前記 H C F C - 2 2 5 c a を含む H C F C - 2 2 5 は、市販品を使用してもよい。市販品としては、アサヒクリン（商標）A K 2 2 5（旭硝子社製、H C F C - 2 2 5 c a の48モル%と、H C F C - 2 2 5 c b の52モル%の混合物。以下、「A K 2 2 5」という。）等が挙げられる。

前記相間移動触媒としては、テトラブチルアンモニウムブロマイド（T B

AB) が好ましい。

[0024] HCF O-1 2 2 4 y d は、CF O-1 2 1 4 y a と水素とを反応させて HFO-1 2 3 4 y f を得る際に中間体として生成する。

[0025] <反応生成物>

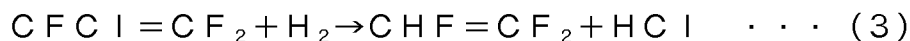
本発明の製造方法で得られる目的の反応生成物は、前記式(2)で表される化合物である。前記式(2)のX'、Y'、Zの種類は、原料の一つである前記式(1)で表されるクロロフルオロオレフィンのX、Y、Zの種類に対応関係がある。

前記式(1)におけるXがフッ素原子の場合、X'はフッ素原子である。Xが塩素原子の場合、X'は水素原子である。

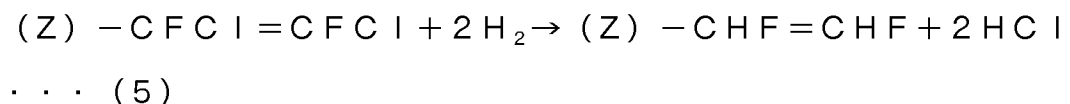
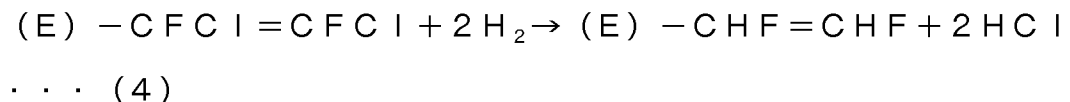
前記式(1)におけるYがフッ素原子の場合、Y'はフッ素原子である。Yが塩素原子または水素原子の場合、Y'は水素原子である。

前記式(1)におけるZは、上記式(1)のZと同じである。

[0026] 例えば、原料のクロロフルオロオレフィンがクロロトリフルオロエチレンの場合、下記式(3)で表される反応により得られる、トリフルオロエチレンが目的の反応生成物である。



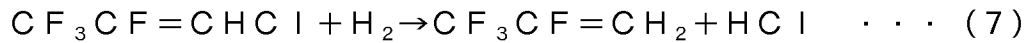
[0027] 原料のクロロフルオロオレフィンが1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレンの場合、下記式(4)および下記式(5)で表される反応により得られる、1, 2-ジフルオロエチレンが目的の反応生成物である。



[0028] 原料のクロロフルオロオレフィンがCF O-1 2 1 4 y a の場合、下記式(6)で表される反応により得られる、HCF O-1 2 2 4 y d が目的の反応生成物である。



[0029] 原料のクロロフルオロオレフィンがHCF₃O-1224y dの場合、下記式(7)で表される反応により得られる、HFO-1234y fが目的の反応生成物である。



[0030] (触媒)

本発明における触媒は、特定の白金族元素と第2の元素とを含む合金からなる。

[0031] <合金>

本発明における特定の白金族元素は、パラジウムおよび白金からなる群より選ばれる少なくとも1種の白金族元素である。パラジウムおよび白金のいずれか一方からなる場合、パラジウムまたは白金は、第2の元素と合金を形成している。また、パラジウムおよび白金の両方からなる場合、パラジウムおよび白金は、混合物であってもよく、合金であってもよい。混合物である場合、パラジウムおよび白金の少なくとも一方が第2の元素と合金を形成している。パラジウムと白金の合金である場合、該合金をパラジウム-白金合金と呼ぶ。

パラジウムからなる触媒は、水素還元反応に対してより高い転化率、選択率を有する。一方、白金からなる触媒は、より高い耐酸性を有し、触媒寿命がより長い。いずれの特徴をも享受する点から、特定の白金族元素としてはパラジウムおよび白金の両方を用いることが好ましく、パラジウム-白金合金がより好ましい。

以下、特に言及しない限り、白金族元素とは上記特定の白金族元素をいい、その単体を白金族金属という。

[0032] 第2の元素は、マンガン、銅、アルミニウム、金、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

上記白金族元素の単体を触媒として本発明の反応を行うと、白金族金属の

水素還元活性が高すぎ、過還元体が副生しやすくなる。一方、白金族元素と所定の第2の元素との合金を触媒とすると、白金族金属の水素還元活性が抑えられ、過還元体の副生が抑制される。また、合金にすることにより、触媒耐久性の向上も図られる。

これら過還元体の副生の抑制と触媒耐久性の向上効果をさらに高めるため、白金族元素および第2の元素の合金固溶化を、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスの雰囲気下または微量水素を含有した還元雰囲気下で加熱処理して行くと、白金族元素と第2の元素とがより均一な状態で合金化されるのでより好ましい。

[0033] 第2の元素は、水と反応しにくい、マンガン、銅、アルミニウム、金、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、さらに、環境への影響や毒性が低い点から、マンガン、銅、アルミニウム、金、銀、亜鉛、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。水素還元反応では脱塩化水素を伴うため、反応器内に充填されている触媒の周囲は酸性雰囲気下となる。そのため、耐酸性を有することにより耐久性が高く、また、白金族金属の過剰な水素還元活性を低減して目的物のハイドロフルオロオレフィンを高い選択率で合成することが可能となるので、上述のより好ましい添加元素の中でも、銅、金、スズ、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種がさらに好ましく、銅、スズ、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。

[0034] 合金中の白金族元素と第2の元素との含有割合（白金族元素：第2の元素）は、過還元体の副生をより抑える点から、質量比で60：40～99：1が好ましい。

[0035] 触媒には、白金族元素および第2の元素以外の元素として、例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の金属元素が含まれていてもよく、白金族元素または

第2の元素と合金とされて含まれていてもよい。白金族元素および第2の元素以外の元素は、1種であっても、2種以上であってもよい。

白金族元素および第2の元素以外の元素が含まれている場合の、該「白金族元素および第2の元素以外の元素」の含有割合は、白金族元素と第2の元素の合計量の100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましい。

[0036] <担体>

前記触媒は担体に担持して使用される。合金を分散担持するために担体を用いることが好適である。

担体としては、活性炭、カーボンブラック、カーボンファイバー等のカーボン系材料、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等の酸化物系材料等が挙げられる。中でも、比表面積が比較的大きく、合金を担持させやすい点から、活性炭、アルミナが好ましく、過還元体の副生をより抑制できる点から、活性炭がより好ましい。

[0037] 活性炭としては、例えば、木材、木炭、ヤシ殻等の果実殻、泥炭、亜炭、石炭等から調製した活性炭が挙げられる。

活性炭の形態としては、長さ2～5mm程度の成形炭の集合物、4～50メッシュ程度の破碎炭、粒状炭等が挙げられる。中でも、前記成形炭の集合物、または4～20メッシュの破碎炭が好ましい。

[0038] アルミナとしては、結晶状態の異なる α -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ等が挙げられる。アルミナであれば比較的比表面積の大きな γ -アルミナから、高結晶性で比表面積の小さい α -アルミナまで幅広く使用することができる。反応管への触媒の充填のしやすさ、原料ガスの流れやすさの点から、球状、ペレット状に成型加工した、成型タイプのアルミナ担体を用いることが好ましい。

[0039] 合金触媒の担持量は、担体に対して0.1～10質量%が好ましく、0.5～1.0質量%がより好ましい。担持量が前記下限値以上であれば、クロロフルオロオレフィンと水素の反応率が向上し、一方、前記上限値以下であれば、反応熱による触媒層の過剰な温度上昇を抑制して、過還元体の副生を

抑制しやすくなるとともに、触媒の入手が容易になる。

[0040] 触媒担持担体の比表面積は、 $10 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $100 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。触媒担持担体の比表面積が前記下限値以上であれば、クロロフルオロオレフィンと水素の反応率がより向上し、一方、前記上限値以下であれば、過還元体の副生をより抑制しやすくなる。

触媒担持担体の比表面積は、 N_2 ガス吸着法、例えば、BET法に準拠した方法で測定される。

[0041] (触媒担持担体の製造方法)

触媒担持担体は、公知の方法により製造することができる。たとえば、含浸法やコロイド法等が挙げられる。

含浸法は触媒担持担体製造方法の最も一般的な方法である。担体に触媒金属塩溶液を接触させ、担体の表面に触媒金属の塩を吸着させ、含浸させた担体を乾燥させた後、担体表面の金属塩に還元剤を接触させ、金属塩を還元して触媒金属成分を担体表面に担持させる手法である。還元剤としては、アンモニア、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウムなどの還元作用のある化合物や水素などの還元性ガスでもよくアルコール類、アルデヒド類、有機酸及びその塩、水素化ホウ素及びその塩、ヒドラジン類の還元性液でもよい。

コロイド法は金属微粒子分散液を担体表面に吸着させ、乾燥させることにより、金属微粒子を担持した担体粒子が得られる。金属微粒子分散液は、金属塩を溶媒に溶解し、還元剤により還元されることから得られる。金属微粒子の分散性を上げるため、保護剤として高分子有機化合物を使用してもよく、使用しなくてもよい。一般的に使用された保護剤はポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリ(N-カルボキシメチル)アリルアミン、ポリ(N,N-ジカルボキシメチル)アリルアミン、ポリ(N-カルボキシメチル)エチレンイミン等が知られている。

[0042] (反応)

反応は、上述の触媒を用いていれば、気相で行ってもよく、液相で行ってもよい。

反応方法は、下記の方法（ α ）または方法（ β ）が挙げられる。

方法（ α ）：触媒存在下に、クロロフルオロオレフィンと水素とを気相で反応させる方法。方法（ β ）：触媒存在下に、クロロフルオロオレフィンと水素とを液相で反応させる方法。

[0043] <方法（ α ）>

方法（ α ）としては、例えば、触媒担持担体が充填された反応器に、クロロフルオロオレフィンと水素とを導入して気相で反応させる方法が挙げられる。該方法の具体例としては、該反応器にクロロフルオロオレフィンガスと水素ガスとを含むガス（以下、「原料混合ガス」とも称する。）を導入して反応させる方法が挙げられる。

[0044] 触媒層は、上述の触媒担持担体を反応器に充填することにより得られる。触媒担持担体の充填密度は、 $0.5 \sim 1 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $0.6 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ がより好ましい。充填密度が前記下限値以上であれば、単位容積あたりの触媒担持担体の充填量が多く、反応させるガス量を多くすることができるため生産性が向上し、一方、上限値以下であれば、後述する触媒層の温度が上昇しすぎることを防ぎ、後述する触媒層の最高温度を所望の温度以下に維持しやすい。

[0045] 反応器としては、触媒担持担体が固体で、反応流体が気体の気固不均一系触媒反応に使用される代表的な流通式反応器を用いることができる。このような流通式反応器としては、固定床反応器または流動床反応器に大別される。固定床反応器では、反応流体の圧力損失を少なくするため、触媒担持担体の各種成型体が充填される。また、固定床反応器と同様に触媒担持担体を充填し、その重力により移動させ、反応器の下から抜き出して再生したりする方式を移動床という。

流動床反応器では、反応流体によって触媒層があたかも流体のような特性を示すような操作を行うため、触媒担持担体粒子は、反応流体中に懸濁され反応器内を移動する。

本発明では、固定床反応器、流動床反応器のいずれも使用できるが、触媒

反応の選択性を低下させず触媒劣化を抑えるために、反応温度を適切に制御できる固定床反応器が好ましい。固定床反応器としては、管型反応器と槽型反応器があり、反応温度の制御しやすさから管型反応器が好ましく用いることができる。さらに、管径の小さい反応管を多数並列に配置し、外側に熱媒体を循環させる多管熱交換式反応などが採用できる。なお、反応器を複数直列に設ける場合、複数の触媒層が設けられることになる。

触媒層は、少なくとも一段あればよく、二段以上あってもよい。

[0046] 触媒層中の反応温度が下がると、触媒の反応率が低下する。そのため、高い反応率を維持できるように、触媒層中の反応温度を所望の温度に保つことが好ましい。触媒層中の反応温度を所望の温度に保つには、例えば、触媒層を熱媒等で外部から加熱する方法が挙げられる。

クロロフルオロオレフィンと水素とは、通常、触媒層の一部の領域（以下、「反応域」という。）で反応する。触媒層中の反応温度を所望の温度に保つ場合、通常、触媒層のうち反応域の上流側の温度を加熱により維持する。本明細書では、この加熱により維持する反応域の上流側の温度を「触媒層の温度」という。

[0047] 触媒層の温度は、気相反応とするため、原料混合ガスの露点よりも高い温度とする。

例えば、クロロフルオロオレフィンとして沸点が46℃のCFO-1214yaを用いる場合、反応性を考慮して、50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。また、クロロフルオロオレフィンとして沸点が推定で15~17℃のHCFO-1224ydを用いる場合、20℃以上が好ましく、30℃以上がより好ましい。

[0048] 触媒は、通常、反応の進行に伴い経時的に劣化してゆく。反応域は、反応開始当初、原料混合ガスの導入部から始まる。原料混合ガスの導入部の触媒が反応の進行に伴い経時的に劣化すると、反応域は、ガスの流れ方向の下流側に移動していく。

反応域の下流側近傍には、反応域で生成した温度の高い生成ガスが流れこ

むため、該下流側近傍は、通常、触媒層の中でも最も高温になっている。本明細書では、この最も高温になっている触媒層の領域の温度を「触媒層の最高温度」という。該下流側近傍からさらに下流側の温度は、通常、反応域から離れるにつれ、触媒層の最高温度から低くなっている。

[0049] 触媒層の最高温度の測定法としては、例えば、挿し込み型の温度計を使用した測定法が挙げられる。上述したとおり、反応域はガスの流れ方向の下流側に移動していくため、触媒層の最高温度を示す領域も該反応域の移動と共に移動していく。したがって、予め挿し込み型の温度計の計測部を触媒層のガス導入部に配置させておき、反応開始後、反応の進行と共に該計測部をガスの流れ方向の下流側に移動させることで、触媒層の最高温度を測定できる。

なお、本明細書において「ガス導入部」とは、触媒層の原料混合ガスを導入する箇所を意味する。

[0050] 過還元体の副生を抑制する点から、触媒層の最高温度を130℃以下に制御して反応を行うことが好ましく、100℃以下に制御して反応を行うことがより好ましい。触媒層の最高温度を前記上限値以下にすれば、反応熱による触媒層の過剰な温度上昇を抑制できる。

[0051] 触媒層の最高温度を所望の温度に抑える方法としては、触媒層に水素を分割して導入する方法（方法（ $\alpha 1$ ））が挙げられる。方法（ $\alpha 1$ ）は、触媒層の最高温度を所望の温度以下に制御しつつ、生産性を高く維持しやすい。

方法（ $\alpha 1$ ）において、水素の導入箇所数は特に限定されず、2箇所であってもよく、3箇所以上であってもよい。水素の導入箇所数が2箇所の場合としては、原料混合ガス中に含まれる水素を導入するガス導入部からの1箇所と、水素ガスのみを導入する箇所（以下、「水素導入部」という。）の1箇所の合計2箇所を設ける場合が挙げられる。

プロセスを簡略化できる観点からは、2箇所が好ましい。クロロフルオロオレフィンの導入量を変化させずに触媒層における反応域を分散でき、反応熱の発生が1箇所に集中することを防ぎ、そのため生産性を低下させずに、

触媒層の局所的な過剰発熱を抑制できる観点からは、3箇所以上が好ましい。

水素を分割して導入する場合の水素を分割する割合は、反応域を分散させ、触媒層の最高温度を低く維持しやすい点からは、水素を各箇所に均等に分割して導入するのが好ましい。

[0052] 水素導入部を設ける場合の方法としては、触媒層に導入する水素の一部とクロロフルオロオレフィンの全量との混合ガスを原料混合ガスとして触媒層のガス導入部（ガスの流れ方向の最上流側に位置する。）から導入し、残余の水素をガス導入部の下流にある1箇所以上の水素導入部から導入する方法（ $\alpha 1 - 1$ ）が挙げられる。これにより、上流から流れてきたガス（通常は、クロロフルオロオレフィンの一部が水素と反応した後の生成ガス）に、水素導入部からさらに水素が導入され、該水素が該水素導入部から下流側で未反応のクロロフルオロオレフィンと反応する。クロロフルオロオレフィンと水素とが十分に反応した生成ガスは、触媒層のガスの流れ方向の最下流側に位置するガス排出部から排出される。

方法（ $\alpha 1 - 1$ ）において、ガス導入部と最初の水素導入部との間で、原料混合ガス中の水素の少なくとも一部が、クロロフルオロオレフィンと反応していることが好ましい。また、ガスの流れ方向の最下流側の水素導入部は、該水素導入部とガス排出部との間の触媒層で、該水素導入部から導入された水素と未反応のクロロフルオロオレフィンを十分に反応させることができる位置に設けられることが好ましい。

[0053] 反応器内に2つ以上の触媒層を連続して設ける場合、水素を導入する方法としては、例えば、一部の水素をクロロフルオロオレフィンと共に最初の触媒層のガス導入部から導入し、残部の水素を2段目以降の触媒層の水素充填部から導入する方法が挙げられる。

[0054] 方法（ $\alpha 1$ ）以外の触媒層の最高温度を所望の温度に抑える方法としては、クロロフルオロオレフィンおよび水素と共に触媒層に不活性ガスを流通させる方法（方法（ $\alpha 2$ ））が挙げられる。不活性ガスを流通させ、触媒層中

を流通するクロロフルオロオレフィンおよび水素の濃度を調節することで、反応熱による触媒層の過剰な温度上昇を抑制できる。また、不活性ガス以外の希釈ガスを不活性ガスの代わりにまたは不活性ガスとともに使用することもできる。

不活性ガスとしては、窒素ガス、希ガス、水素化反応に不活性なフロン類等が挙げられる。不活性ガス以外の希釈ガスとしては塩化水素等が挙げられる。

[0055] 触媒層への不活性ガスの導入量は、触媒層の最高温度を低く維持しやすく、過還元体の副生を抑制しやすい点、および触媒の劣化を抑制しやすい点から、クロロフルオロオレフィン1モルに対して、0.1モル以上が好ましく、0.5モル以上がより好ましい。また、不活性ガスの導入量は、該不活性ガスの回収率の点から、クロロフルオロオレフィン1モルに対して、10モル以下が好ましく、4モル以下がより好ましい。

[0056] 方法(α1)および方法(α2)以外の触媒層の最高温度を所望の温度に抑える方法としては、反応器を加熱する熱媒温度を、原料混合ガスの露点を下限として、より低い温度とする方法(方法(α3))が挙げられる。熱媒の温度を低く保つことで、反応熱のより迅速な除熱が可能となり、触媒層の過剰な温度上昇を抑制できる。

方法(α3)においては、前記触媒層の温度は、低い温度であるほどHFO-1234yfと分離困難な過還元体の副生を抑制するのに有利であることより、露点よりも高くかつ50℃未満とすることが好ましい。より好ましくは、露点よりも高くかつ30℃以下である。

触媒層の最高温度を所望の温度に抑える方法は、方法(α1)、方法(α2)もしくは方法(α3)、またはこれらの方法のうち2つもしくは3つを併用することが好ましい。

[0057] 反応圧力は、取り扱い性の点から、常圧が好ましい。

クロロフルオロオレフィンガスの触媒との接触時間は、4~60秒が好ましく、8~40秒がより好ましい。この接触時間は、反応器に導入されるガ

ス量と触媒層体積から計算されるクロロフルオロオレフィンガスの接触時間である。

[0058] 過還元体の副生を抑制しやすい点から、触媒層に導入するクロロフルオロオレフィンと水素の割合は、クロロフルオロオレフィン中の塩素原子のモル数と水素の総モル数との比 ($H_2/C1$) で表わして、その値を0.7以下とすることが好ましく、0.6以下とすることがより好ましく、0.5以下とすることがさらに好ましい。また、比 ($H_2/C1$) は、反応生成物の収率の点から、0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましい。

[0059] 方法 (α) では、触媒層における、下記式 (8) で表されるクロロフルオロオレフィンガスの線速度 u が0.1~100 cm/秒であることが好ましく、1~30 cm/秒であることがより好ましい。この線速度 u は、反応器に導入されるガス量と触媒層体積から計算されるクロロフルオロオレフィンガスの線速度である。前記クロロフルオロオレフィンガスの線速度 u が下限値以上であれば、生産性が向上する。前記クロロフルオロオレフィンガスの線速度 u が上限値以下であれば、クロロフルオロオレフィンと水素の反応率が向上する。

$$u = (W/100) \times V/S \quad \dots (8)$$

ただし、式 (8) 中、 W は前記触媒層を流通する全ガス中のクロロフルオロオレフィンガスの濃度 (モル%) を示し、 V は前記触媒層を流通する全ガスの流量 ($cm^3/秒$) を示し、 S は前記触媒層のガスの流通方向に対する断面積 (cm^2) を示す。

[0060] 方法 (α) に使用する反応器としては、触媒を充填して触媒層を形成できる公知の反応器が挙げられる。

反応器の材質としては、例えば、ガラス、鉄、ニッケル、またはこれらを主成分とする合金等が挙げられる。

[0061] 反応後の生成ガスには、目的物のハイドロフルオロオレフィンの他に、未反応の原料、反応中間体、および塩化水素が含まれる。

生成ガスに含まれる塩化水素は、該生成ガスをアルカリ水溶液に吹き込ん

で中和することにより除去できる。前記アルカリ水溶液に使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

[0062] 生成ガスからのハイドロフルオロオレフィンおよび未反応のクロロフルオロオレフィンの分離方法としては、例えば、蒸留等の公知の方法を採用できる。

反応後の生成ガスから分離したクロロフルオロオレフィンは再利用できる。例えば、分離したHCF O-1 2 2 4 y dは、CF O-1 2 1 4 y aと共にクロロフルオロオレフィンとして水素と反応させてもよく、CF O-1 2 1 4 y aとは別にHCF O-1 2 2 4 y dのみで水素と反応させてもよい。

クロロフルオロオレフィンとしてCF O-1 2 1 4 y aとHCF O-1 2 2 4 y dの混合物を使用する場合、HCF O-1 2 2 4 y dは上記CF O-1 2 1 4 y aからHF O-1 2 3 4 y fを得る際の間体であることから、通常、HCF O-1 2 2 4 y dの割合の少ない混合物が使用される。よって、CF O-1 2 1 4 y aとHCF O-1 2 2 4 y dの合計量に対するHCF O-1 2 2 4 y dの割合は50モル%以下が好ましく、25モル%以下がより好ましい。

[0063] <方法(β)>

方法(β)においては、媒体を使用することが好ましい。媒体としては、水、アルコール等の有機溶媒等が挙げられる。

媒体の使用量は、クロロフルオロオレフィン100質量部に対して、10~100質量部が好ましい。

[0064] 水素の供給方法としては、触媒担持担体、クロロフルオロオレフィン、および必要に応じて使用する媒体を含む液に水素ガスを吹き込む方法、予め加圧によって水素を溶解させた媒体を触媒担持担体とクロロフルオロオレフィンを含む液に添加する方法等が挙げられる。

方法(β)におけるクロロフルオロオレフィンと水素の反応は、回分式でもよく、連続式でもよい。

[0065] 方法(β)における反応温度は、0~150℃が好ましく、20~100

℃がより好ましい。反応温度が下限値以上であれば、クロロフルオロオレフィンと水素の反応率が向上する。反応温度が150℃以下であれば、過還元体の副生を抑制しやすい。

方法(β)における反応圧力は、ゲージ圧で0.01~5MPaGが好ましく、0.1~1MPaGがより好ましい。

方法(β)における反応時間は、回分式であれば1~50時間が好ましく、連続式であれば1~60秒が好ましい。

[0066] 方法(β)における水素の供給量は、過還元体の副生を抑制しやすい点から、クロロフルオロオレフィン中の塩素原子のモル数と供給される水素のモル数との比(H_2/Cl)を0.7以下とすることが好ましく、0.6以下とすることがより好ましく、0.5以下とすることがさらに好ましい。また、比(H_2/Cl)は、HFO-1234yfの収率の点から、0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましい。なお、前記水素の供給量とは、反応液中に溶解した水素量を意味する。

[0067] 反応後の反応液には、目的物のハイドロフルオロオレフィンの他に、未反応の原料、反応中間体、および塩化水素が含まれる。反応液に含まれる塩化水素は、反応液にアルカリを添加して中和することにより除去できる。前記アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

前記アルカリは、反応に使用する反応液に予め添加してもよい。

[0068] 反応液からのハイドロフルオロオレフィンおよび未反応のクロロフルオロオレフィンの分離方法としては、例えば、蒸留等の公知の方法を採用できる。

反応液から分離したクロロフルオロオレフィンは再利用できる。例えば、分離したHFO-1224ydは、CFO-1214yaと共に、原料のクロロフルオロオレフィンとして水素と反応させてもよく、CFO-1214yaと分離してHFO-1224ydのみで水素と反応させてもよい。

[0069] 方法(β)で使用する反応器としては、触媒存在下に反応原料を接触させて液相反応させることができる公知の反応器が挙げられる。

反応器の材質としては、例えば、ガラス；鉄、ニッケル、またはこれらを主成分とする合金等が挙げられる。

[0070] [作用効果]

以上説明したように、担体に担持された前記合金触媒を用いることにより、過還元体の副生が抑制されたハイドロフルオロオレフィンが得られる。

パラジウムまたは白金を特定の第2の元素と合金化することにより、該白金族金属が有する水素還元活性が低減され、過還元体の副生が抑制されると推定される。その結果、目的物の合成選択率を向上させることができる。そのメカニズムは、以下のように推定される。

[0071] 白金族元素や第2の元素等の金属は、元素により水素の化学吸着能は異なる（新しい触媒化学、第2版、三共出版社、p181、表8-1の「金属吸着能」を参照）。白金族金属表面で起こる触媒反応において、水素が該表面に吸着しやすいか否かは、触媒活性に影響を及ぼす。

本発明で用いられる第2の元素は、白金族金属よりも水素の化学吸着能が低い。そのため、本発明では、白金族元素と第2の元素とを合金化することにより、該白金族金属の表面への水素吸着力が抑えられていると考えられる。白金族金属表面への水素吸着力が抑えられているため、該白金族金属の触媒活性は抑えられる。その結果、白金族金属の過剰な水素還元活性が低減できるため、目的物の合成選択率が向上し、過還元体の副生が抑制される。

このように、本発明の製造方法によれば、過還元体の濃度が低い、高純度のハイドロフルオロオレフィンを製造することができる。

実施例

[0072] 以下、実施例および比較例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は本実施例により限定されるものではない。

[0073] [製造例1]

CFO-1214yaの製造：

AK225を反応原料として用いて、以下の方法によりCFO-1214yaを製造した。

[0074] 0℃に冷却したジムロートを設置した内容積1 Lのガラス反応器に、相間移動触媒としてTBABの3 gと、水酸化カリウムの83 g (1.485モル)と、水の180 gと、AK225の609 g (3.0モル)とを仕込んだ後、攪拌しながら徐々に昇温し、45℃で1時間反応を行った。その後、有機相と水相の2相に分離している反応粗液を分液し、有機相を、釜容積1 L、理論段数10段の能力を持つ蒸留塔に仕込み、蒸留を実施した。蒸留の結果、純度99.5%のCFO-1214ya (沸点45℃)の262 g (1.43モル)を得た。

[0075] [実施例1]

HFO-1234yfの製造：

HFO-1234yfの製造には、図1の模式図に示す反応装置101を用いた。

反応装置101は、2本の反応管110A、110Bと、これらを浸漬する塩浴130とを備えている。反応管110Aは、その入口111a側と出口112a側に2箇所の触媒充填部113a、114aを有する。同様に、反応管110Bは、その入口111b側と出口112b側に2箇所の触媒充填部113b、114bを有する。反応管110Aの出口112aと反応管110Bの入口111bは配管で連結されている。

[0076] 反応管110A、110Bとしては、内径2.54 cm、長さ100 cmのインコネル (商標) 600製の反応管を用いた。また、担体として活性炭 (BET比表面積1100 m²/g) を使用し、塩化白金酸と塩化金を用いて公知の方法で白金と金を担持させ、窒素ガス流通下で500℃で3時間熱処理することにより合金化処理して、触媒担持担体を製造した。得られた触媒担持担体は、活性炭の100質量部に対して、パラジウム-金合金 (パラジウム：金=90：10 (質量比)) 触媒の0.5質量部が担持された、パラジウム-金触媒担持活性炭 (以下、「Pd-Au/C」と称する。) であった。反応管110Aの出口112a側の触媒充填部114aに前記Pd-Au/Cを充填して高さ40 cmの触媒層120Aを形成した。同様に、反応

管110Bの入口111b側と出口112b側のそれぞれの触媒充填部113b、114bに前記Pd-Au/Cを充填し、それぞれ高さ40cmの触媒層120Bおよび触媒層120Cを形成した。触媒層120A~120CのPd-Au/Cの充填密度は0.73g/cm³とした。

[0077] 触媒層120A~120Cが全て浸漬されるように、反応管110Aおよび反応管110Bを塩浴130中に浸漬し、触媒層120A~120Cを80°Cに加熱した。

製造例1で得られたCFO-1214yaからなるクロロフルオロオレフィンガス(A)、水素ガス(B)、および窒素ガス(C)を、総量のモル比が水素/CFO-1214ya/窒素=1/1/2となるように反応管110Aおよび110Bに流通させた。触媒層120A~120Cに対するクロロフルオロオレフィンガス(A)の接触時間は18秒とし、クロロフルオロオレフィンガス(A)の線速度uは7cm/秒とした。

[0078] また、水素ガス(B)の50%をクロロフルオロオレフィンガス(A)とともに反応管110Aの入口111aから導入し、残部を反応管110Aと反応管110Bを連結する配管部分に導入した。すなわち、水素ガス(B)は、触媒層120A~120Cからなる触媒層(触媒層長さ120cm)において、触媒層120A(0cm地点)と、触媒層120B(40cm地点)の2箇所に分割して導入した。

反応中の触媒層120A~120Cの最高温度は、それら触媒層にそれぞれ挿入した挿し込み型の温度計140A~140Cにより測定した。

[0079] 反応装置101の反応管110Bの出口112bから排出された生成ガス(D)をガスクロマトグラフィー(以下、「GC」という。)分析したところ、HFC-254ebの含有量は5.5体積%、HFO-1234yfに対するHFO-1243zfの含有量は290体積ppmであった。

[0080] [実施例2]

触媒担持担体としてPd-Au/Cに代えて、実施例1と同様の活性炭の100質量部に対して、パラジウム-銅合金(パラジウム:銅=87:13

(質量比)) の 0.5 質量部を担持させた、パラジウム－銅触媒担持活性炭 (「Pd-Cu/C」と称する。) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

生成ガス (D) を GC 分析したところ、HFC-254eb の含有量は 6.3 体積%、HFO-1234yf に対する HFO-1243zf の含有量は 0 体積 ppm であった。

[0081] [実施例 3]

触媒担持担体として Pd-Au/C に代えて、実施例 1 と同様の活性炭の 100 質量部に対して、パラジウム－スズ合金 (パラジウム : スズ = 78 : 22 (質量比)) の 0.5 質量部を担持させた、パラジウム－スズ触媒担持活性炭 (「Pd-Sn/C」と称する。) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

生成ガス (D) を GC 分析したところ、HFC-254eb の含有量は 8.4 体積%、HFO-1234yf に対する HFO-1243zf の含有量は 0 体積 ppm であった。

[0082] [実施例 4]

触媒担持担体として Pd-Au/C に代えて、実施例 1 と同様の活性炭の 100 質量部に対して、パラジウム－ビスマス合金 (パラジウム : ビスマス = 67 : 33 (質量比)) の 0.5 質量部を担持させた、パラジウム－ビスマス触媒担持活性炭 (「Pd-Bi/C」と称する。) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

生成ガス (D) を GC 分析したところ、HFC-254eb の含有量は 2.3 体積%、HFO-1234yf に対する HFO-1243zf の含有量は 0 体積 ppm であった。

[0083] [比較例 1]

触媒担持担体として Pd-Au/C に代えて、実施例 1 と同様の活性炭の 100 質量部に対して、パラジウム－ルテニウム合金 (パラジウム : ルテニウム = 80.8 : 19.2 (質量比)) の 0.5 質量部を担持させた、パラ

ジウムールテニウム触媒担持活性炭（「Pd-Ru/C」と称する。）を用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。

生成ガス（D）をGC分析したところ、HFC-254ebの含有量は18.4体積%、HFO-1234yfに対するHFO-1243zfの含有量は0体積ppmであった。

[0084] [比較例2]

触媒担持担体としてPd-Au/Cに代えて、実施例1と同様の活性炭の100質量部に対して、0.5質量部のパラジウムを担持させた、パラジウム触媒担持活性炭（以下、「Pd/C」と称する。）を用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。

生成ガス（D）をGC分析したところ、HFC-254ebの含有量は10.1体積%、HFO-1234yfに対するHFO-1243zfの含有量は1220体積ppmであった。

[0085] [実施例5]

担体として、活性炭に代えて γ -アルミナ（BET比表面積 $130\text{m}^2/\text{g}$ ）を用いたパラジウム-金触媒担持 γ -アルミナ（以下、「Pd-Au/ γ -Al」と称する。）を用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。

生成ガス（D）をGC分析したところ、HFC-254ebの含有量は10.0体積%、HFO-1234yfに対するHFO-1243zfの含有量は610体積ppmであった。

[0086] [比較例3]

担体として、活性炭に代えて γ -アルミナ（BET比表面積 $130\text{m}^2/\text{g}$ ）を用いたパラジウム触媒担持 γ -アルミナ（以下、「Pd/Al」と称する。）を用いた以外は、比較例2と同様にして反応を行った。

生成ガス（D）をGC分析したところ、HFC-254ebの含有量は17.2体積%、HFO-1234yfに対するHFO-1243zfの含有量は700体積ppmであった。

[0087] [実施例6]

担体として、活性炭に代えて α -アルミナ（BET比表面積 $12\text{ m}^2/\text{g}$ ）を用いたパラジウム-金触媒担持 α -アルミナ（以下、「Pd-Au/ α -Al」と称する。）を用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。

生成ガス（D）をGC分析したところ、HFC-254ebの含有量は7.3体積%、HFO-1234yfに対するHFO-1234zfの含有量は45体積ppmであった。

[0088] [比較例4]

担体として、活性炭に代えて α -アルミナ（BET比表面積 $12\text{ m}^2/\text{g}$ ）を用いたパラジウム触媒担持 α -アルミナ（以下、「Pd/ α -Al」と称する。）を用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。

生成ガス（D）をGC分析したところ、HFC-254ebの含有量は25.8体積%、HFO-1234yfに対するHFO-1234zfの含有量は125体積ppmであった。

[0089] 実施例1～6および比較例1～4の諸条件と生成ガス（D）中のHFC-254ebの含有量およびHFO-1234yfに対するHFO-1243zfの含有量の結果を表1に示す。

[表1]

	触媒	担体に対する触媒の担持量（質量%）	Pd:他の元素（質量比）	担体	HFO-254ebの含有量（体積%）	HFO-1234yfに対するHFO-1234zfの含有量（体積ppm）
実施例1	Pd-Au	0.5	90:10	活性炭	5.5	290
実施例2	Pd-Cu	0.5	87:13	活性炭	6.3	0
実施例3	Pd-Sn	0.5	78:22	活性炭	8.4	0
実施例4	Pd-Bi	0.5	67:33	活性炭	2.3	0
比較例1	Pd-Ru	0.5	81:19	活性炭	18.4	0
比較例2	Pd	0.5	100:0	活性炭	10.1	1220
実施例5	Pd-Au	0.5	90:10	γ -アルミナ	10.0	610
比較例3	Pd	0.5	100:0	γ -アルミナ	17.2	700
実施例6	Pd-Au	0.5	90:10	α -アルミナ	7.3	45
比較例4	Pd	0.5	100:0	α -アルミナ	25.8	125

[0090] 表1に示すように、パラジウムと各第2の元素との合金を活性炭に担持させた触媒担持担体を用いた実施例1～4では、パラジウムとルテニウムとの合金を活性炭に担持させた触媒担持担体を用いた比較例1および第2の元素を用いなかった比較例2に比べ、過還元体であるHFC-254ebおよびHFO-1243zfの生成が抑制された。特に触媒担持担体として、Pd-Cu/C(実施例2)、Pd-Sn/C(実施例3)、Pd-Bi/C(実施例4)を用いた場合には、HFC-254ebの含有量が8.4体積%以下に低く抑えられつつ、HFO-1234yfに対するHFO-1243zfの含有量が0体積ppmと顕著に低い値となった。

また、パラジウムと金との合金を γ -アルミナ、 α -アルミナに担持させた触媒担持担体を用いた実施例5、6では、金等の第2の元素を用いなかった比較例3、4に比べ、過還元体であるHFC-254ebおよびHFO-1243zfの生成が抑制された。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明の製造方法により得られたハイドロフルオロオレフィンは、過還元体の副生が抑制されており、高純度である。そのため、得られたハイドロフルオロオレフィンは、クロロフルオロカーボン類等のフロン類に代わる冷媒等として精製分離手段等を必要とせずに用いることができる。

なお、2014年8月25日に出願された日本特許出願2014-170502号の明細書、特許請求の範囲、要約書および図面の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

- [0092] 101 反応装置
120A～120C 触媒層
A クロロフルオロオレフィンガス
B 水素ガス
C 窒素ガス
D 生成ガス

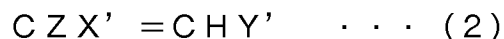
請求の範囲

[請求項1] 担体に担持された触媒の存在下に、下記式（1）で表されるクロロフルオロオレフィンと水素とを反応させて下記式（2）で表されるヒドロフルオロオレフィンを得る、ヒドロフルオロオレフィンの製造方法であって、

前記触媒は、パラジウムおよび白金からなる群より選ばれる少なくとも1種の白金族元素と、マンガン、銅、アルミニウム、金、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種の第2の元素とを含む合金からなる触媒であることを特徴とする、ヒドロフルオロオレフィンの製造方法。



(Xはフッ素原子または塩素原子であり、Yはフッ素原子、塩素原子または水素原子であり、Zはフッ素原子またはCF₃である。)



(前記Xがフッ素原子の場合X'はフッ素原子であり、前記Xが塩素原子の場合X'は水素原子であり、前記Yがフッ素原子の場合Y'はフッ素原子であり、前記Yが塩素原子または水素原子の場合Y'は水素原子であり、Zは前記式（1）のZと同じである。)

[請求項2] 前記第2の元素が、銅、金、スズ、アンチモンおよびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載のヒドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項3] 前記合金における前記白金族元素と前記第2の元素との含有比率（白金族元素：第2の元素）が、質量比で60：40～99：1である、請求項1または2に記載のヒドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項4] 前記触媒が、パラジウムと、銅、金、スズ、アンチモンおよびビス

マスらなる群より選ばれる少なくとも1種の第2の元素との合金からなる触媒である、請求項1～3のいずれか一項に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項5] 前記担体が、活性炭、カーボンブラックおよびカーボンファイバーからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか一項に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項6] 前記担体が、アルミナ、シリカ、チタニアおよびジルコニアからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか一項に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項7] 前記触媒の担持量が担体に対して0.1～10質量%である、請求項1～6のいずれか一項に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項8] 前記触媒を担持した担体が充填された触媒層に、前記クロロフルオロオレフィンと前記水素とを導入して気相で反応させる、請求項1～7のいずれか一項に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項9] 前記クロロフルオロオレフィンと前記水素を前記触媒層のガス導入部に導入するとともに、前記触媒層のガス導入部とガス排出部との間の少なくとも1か所から前記水素を導入する、請求項8に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項10] 前記触媒層の最高温度を130℃以下に制御して反応を行う、請求項8または9に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項11] 前記触媒層に導入するクロロフルオロオレフィンと水素の割合が、クロロフルオロオレフィン中の塩素原子のモル数と水素の総モル数との比($H_2/C1$)で表わして、0.1～0.7である、請求項8～10のいずれか一項に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

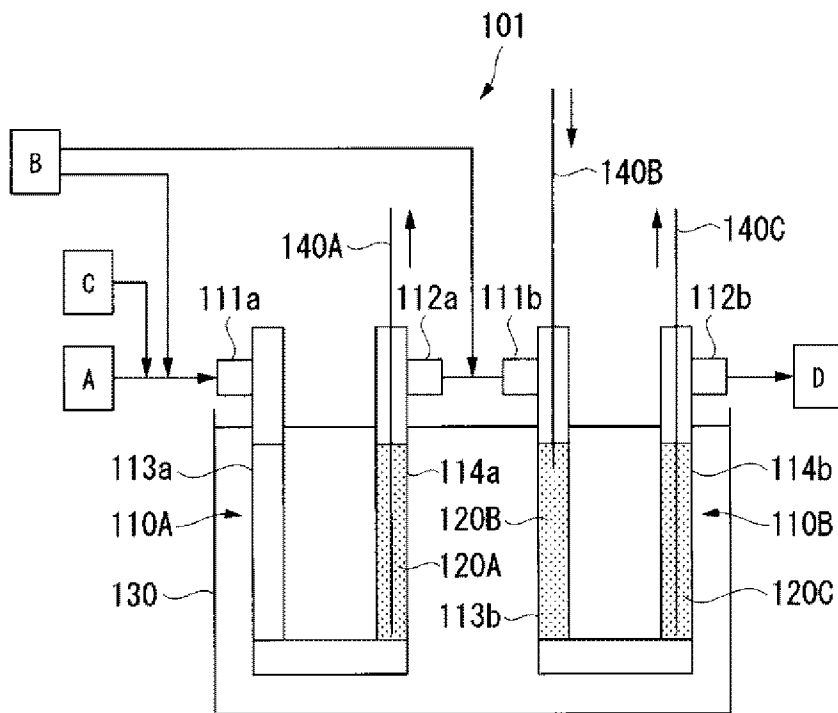
[請求項12] 前記触媒を担持した担体の存在下に、前記クロロフルオロオレフィンと前記水素とを液相で反応させる、請求項1～7のいずれか一項に

記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項13] 前記クロロフルオロオレフィンが、クロロトリフルオロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン、シス-1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1～12のいずれか一項に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項14] 1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンから2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを製造する、請求項1～12のいずれか一項に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/073748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C17/23(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C17/23, C07C21/18, C07B61/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-510831 A (Great Lakes Chemical Corp.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims; paragraphs [0004], [0015], [0022], [0023] & US 2007/0299287 A1 & US 2008/0300432 A1 & WO 2006/033771 A2 claims; page 1, lines 15 to 22; page 2, line 30 to page 3, line 10; page 4, lines 6 to 11 & WO 2006/026400 A1	1-14 1-14
X Y	WO 2011/102167 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims; paragraphs [0034], [0037], [0041], [0042]; example 5 & JP 2011-168509 A & US 2012/0302804 A1 claims; paragraphs [0043] to [0045], [0049] to [0050]; example 5	1-8 1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 September 2015 (25.09.15)		Date of mailing of the international search report 27 October 2015 (27.10.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/073748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-180964 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 September 2013 (12.09.2013), claims; paragraph [0045]; examples (Family: none)	1-7, 12-14 1-14
Y	JP 2010-532760 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims & US 2009/0012335 A1 & US 2009/0240089 A1 & WO 2009/006358 A1 claims	1-14
Y	WO 2011/162337 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 December 2011 (29.12.2011), claims; paragraphs [0015], [0020], [0022] & US 2011/0319681 A1 claims; paragraphs [0025], [0031], [0036] & EP 2474516 A1	1-14
Y	WO 2011/162339 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 December 2011 (29.12.2011), claims; paragraphs [0023], [0025], [0032] & US 2011/0319676 A1 claims; paragraphs [0053], [0056], [0070] & EP 2586759 A1	1-14
Y	WO 2011/162338 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 December 2011 (29.12.2011), claims; paragraphs [0016], [0018], [0023] & US 2011/0319680 A1 claims; paragraphs [0022], [0026], [0031] & EP 2586758 A1	1-14
A	WO 2011/010606 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 27 January 2011 (27.01.2011), & JP 2011-42646 A & US 2012/0123173 A1 & EP 2457889 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C07C17/23(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C07C17/23, C07C21/18, C07B61/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CPlus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2008-510831 A (グレート・レイクス・ケミカル・コーポレイション) 2008.04.10, 特許請求の範囲、【0004】、【0015】、【0022】、【0023】 & US 2007/0299287 A1 & US 2008/0300432 A1 & WO 2006/033771 A2 , Claims, p.1 lines 15-22, p.2 lines 30-p.3 lines 10, p.4 lines 6-11 & WO 2006/026400 A1	1-14 1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25.09.2015	国際調査報告の発送日 27.10.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 井上 千弥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9356

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2011/102167 A1 (セントラル硝子株式会社) 2011. 08. 25, 特許請求の範囲、【0034】、【0037】、【0041】、【0042】、実施例 5 & JP 2011-168509 A & US 2012/0302804 A1, Claims, 【0043】 - 【0045】 , 【0049】 - 【0050】 , Example 5	1-8 1-14
X Y	JP 2013-180964 A (旭硝子株式会社) 2013. 09. 12, 特許請求の範囲、【0045】、実施例 (ファミリーなし)	1-7, 12-14 1-14
Y	JP 2010-532760 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2010. 10. 14, 特許請求の範囲 & US 2009/0012335 A1 & US 2009/0240089 A1 & WO 2009/006358 A1, Claims	1-14
Y	WO 2011/162337 A1 (旭硝子株式会社) 2011. 12. 29, 特許請求の範囲、【0015】、【0020】、【0022】 & US 2011/0319681 A1, Claims, 【0025】 , 【0031】 , 【0036】 & EP 2474516 A1	1-14
Y	WO 2011/162339 A1 (旭硝子株式会社) 2011. 12. 29, 特許請求の範囲、【0023】、【0025】、【0032】 & US 2011/0319676 A1, Claims, 【0053】 , 【0056】 , 【0070】 & EP 2586759 A1	1-14
Y	WO 2011/162338 A1 (旭硝子株式会社) 2011. 12. 29, 特許請求の範囲、【0016】、【0018】、【0023】 & US 2011/0319680 A1, Claims, 【0022】 , 【0026】 , 【0031】 & EP 2586758 A1	1-14
A	WO 2011/010606 A1 (セントラル硝子株式会社) 2011. 01. 27, & JP 2011-42646 A & US 2012/0123173 A1 & EP 2457889 A1	1-14