

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-508376

(P2007-508376A)

(43) 公表日 平成19年4月5日(2007.4.5)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C07C 17/23	(2006.01)	C O 7 C 17/23		4 G 1 6 9
C07C 19/08	(2006.01)	C O 7 C 19/08		4 H 0 0 6
B01J 23/28	(2006.01)	B O 1 J 23/28	Z	4 H 0 3 9
C07B 61/00	(2006.01)	C O 7 B 61/00	3 0 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2006-535424 (P2006-535424)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成16年10月13日 (2004.10.13)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成18年6月14日 (2006.6.14)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/034454		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02005/037743		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成17年4月28日 (2005.4.28)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/511, 284		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成15年10月14日 (2003.10.14)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび 1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンの調製法

(57) 【要約】

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ の製造プロセスを開示する。このプロセスは、(a) フッ化水素、塩素、および式 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CClX}$ (式中、各 X は、独立して、F または Cl である) の少なくとも 1 つのハロプロペンを反応させて、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ の両方を含む生成物を生成する工程と、(b) 工程 (a) で生成した $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ を水素と反応させて、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ の両方を含む生成物を生成する工程と、(c) 工程 (b) で生成した生成物から、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ を回収する工程とを含む。工程 (a) において、 ZnCr_2O_4 / 結晶性 α -酸化クロム組成物、フッ素化剤で処理された ZnCr_2O_4 / 結晶性 α -酸化クロム組成物、ハロゲン化亜鉛 / α -酸化クロム組成物、および / またはフッ素化剤で処理されたハロゲン化亜鉛 / α -酸化クロム組成物を含むクロロフルオロ化触媒の存在下で、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ が生成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンおよび 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンの製造方法であって、

(a) フッ化水素、塩素、および式 $CX_3CCl = CClX$ (式中、各 X は、独立して、F および Cl からなる群から選択される) の少なくとも 1 つのハロプロペンと反応させて、 $CF_3CCl_2CClF_2$ および $CF_3CClFCCl_2F$ を含む生成物を生成する工程であって、前記 $CF_3CCl_2CClF_2$ および $CF_3CClFCCl_2F$ が、(i) $ZnCr_2O_4$ および結晶性 α - 酸化クロムを含む組成物、(ii) ハロゲン化亜鉛および α - 酸化クロムを含む組成物、ならびに (iii) フッ素化剤で処理された (i) または (ii) の組成物からなる群から選択される少なくとも 1 つの組成物を含むクロロフルオロ化触媒の存在下で生成される工程と、

(b) 工程 (a) で生成した $CF_3CCl_2CClF_2$ および $CF_3CClFCCl_2F$ を水素と反応させて、 $CF_3CH_2CHF_2$ および CF_3CHFCH_2F を含む生成物を生成する工程と、

(c) 工程 (b) で生成した生成物から、 $CF_3CH_2CHF_2$ および CF_3CHFCH_2F を回収する工程と

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

工程 (a) において、前記触媒が、(i) $ZnCr_2O_4$ および結晶性 α - 酸化クロムを含む組成物、ならびに (iii) フッ素化剤で処理された (i) の組成物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

触媒組成物中のクロムおよび亜鉛の総量に対する亜鉛の量が、約 1 原子% ~ 約 25 原子%であることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記触媒が、(i) $ZnCr_2O_4$ および結晶性 α - 酸化クロムを含む組成物であって、 $ZnCr_2O_4$ が、前記組成物中の約 10 原子パーセントと 67 原子パーセントとの間のクロムと、前記組成物中の少なくとも約 70 原子パーセントの亜鉛とを含有し、および前記組成物中でクロム酸化物として存在するクロムの少なくとも約 90 原子パーセントが、 $ZnCr_2O_4$ または結晶性 α - 酸化クロムとして存在する組成物、および (iii) フッ素化剤で処理された (i) の組成物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

工程 (a) において、前記触媒が、(ii) ハロゲン化亜鉛および α - 酸化クロムを含む組成物、ならびに (iii) フッ素化剤で処理された (ii) の組成物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

触媒組成物中のクロムおよび亜鉛の総量に対する亜鉛の量が、約 0.1 原子% ~ 約 25 原子%であることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記触媒が、(ii) α - 酸化クロムを含む担体上にハロゲン化亜鉛が担持されている組成物、および (iii) フッ素化剤で処理された (ii) の組成物からなる群から選択され；および、触媒組成物中のクロムおよび亜鉛の総量に対する亜鉛の量が、約 2 原子% ~ 約 10 原子%であることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンおよび 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンの合成に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

地球のオゾン層に対して、多くの塩素含有ハロカーボンが有害であると考えられている。有効な代替品として役割を果たし得る、より低いオゾン枯渇潜在性を有する材料を開発する努力が世界的になされている。例えば、冷凍システムにおいて、ジクロロジフルオロメタン（ $\text{CFC}-12$ ）の代替品として、ヒドロフルオロカーボン、 $1,1,1,2$ -テトラフルオロエタン（ $\text{HFC}-134a$ ）が使用されている。塩素をほとんど含有しないか、または塩素を含有しないハロゲン化炭化水素を提供する製造プロセスが必要とされている。ヒドロフルオロカーボン（すなわち、炭素、水素およびフッ素のみを含有する化合物）の生成は、溶媒、膨張剤、冷却剤、洗浄剤、エーロゾル推進剤、伝熱媒体、誘電体、消火剤およびパワーサイクル作業流体として使用するための環境的に望ましい生成物を提供するために非常に関心のある主題である。例えば、 $1,1,1,3,3$ -ペンタフルオロプロパンは膨張剤として実用性を有し、および $1,1,1,2,3$ -ペンタフルオロプロパンは冷却剤として、およびフルオロオレフィンを生成するための中間体として実用性を有する。

10

【0003】

【特許文献1】米国特許出願第60/511,353号明細書

【特許文献2】米国特許第3,878,257号明細書

【特許文献3】米国特許第5,036,036号明細書

【特許文献4】米国特許第5,068,472号明細書

20

【特許文献5】米国特許第5,057,634号明細書

【特許文献6】米国特許出願第60/511,355号明細書

【特許文献7】米国特許第6,540,933号明細書

【特許文献8】米国特許第5,136,113号明細書

【非特許文献1】サターフィールド（Satterfield）著、ヘテロジニアス キャタリシス イン インダストリアル プラクティス（Heterogenous Catalysis in Industrial Practice）、第2版（マグローヒル（McGraw-Hill）、ニューヨーク（New York）、1991）の第95頁

30

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、 $1,1,1,3,3$ -ペンタフルオロプロパン（ $\text{HFC}-245fa$ ）および $1,1,1,2,3$ -ペンタフルオロプロパン（ $\text{HFC}-245eb$ ）の製造プロセスを提供する。このプロセスは、（a）フッ化水素（ HF ）、塩素（ Cl_2 ）、および式 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CClX}$ （式中、各 X は、独立して、 F および Cl からなる群から選択される）の少なくとも1つのハロプロペンを反応させて、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ を含む生成物を生成する工程であって、前記 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ が、（i） ZnCr_2O_4 および結晶性 α -酸化クロムを含む組成物、（ii）ハロゲン化亜鉛および α -酸化クロムを含む組成物、ならびに（iii）フッ素化剤（例えば、無水フッ化水素）で処理された（i）または（ii）の組成物からなる群から選択される少なくとも1つの組成物を含むクロロフルオロ化触媒の存在下で生成される工程と、（b）任意選択的に HF の存在下で、工程（a）で生成した $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ を水素（ H_2 ）と反応させて、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ を含む生成物を生成する工程と、（c）工程（b）で生成した生成物から、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ を回収する工程とを含む。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

本発明は、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ （ $\text{HFC}-245fa$ ）および $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$

50

(HFC-245eb)の調製プロセスを提供する。HFC-245faおよびHFC-245ebを、個々の生成物として、および/または2つの生成物の1つまたは複数の混合物として回収することができる。

【0006】

本発明のプロセスの工程(a)において、1つまたは複数のハロプロペン化合物 $CX_3CCl = CClX$ (式中、各Xは、独立して、FおよびClからなる群から選択される)を塩素(Cl_2)およびフッ化水素(HF)と反応させて、 $CF_3CCl_2CClF_2$ (CFC-215aa)および $CF_3CClFCCl_2F$ (CFC-215bb)を含む生成物の混合物を生成する。従って、本発明は、簡単に入手可能な出発材料からの $CF_3CCl_2CClF_2$ (CFC-215aa)および $CF_3CClFCCl_2F$ (CFC-215bb)の混合物の調製プロセスを提供する。

【0007】

本発明のプロセスのために適切な出発材料としては、E-およびZ- $CF_3CCl = CClF$ (CFC-1214xb)、 $CF_3CCl = CCl_2$ (CFC-1213xa)、 $CClF_2CCl = CCl_2$ (CFC-1212xa)、 $CCl_2FCCl = CCl_2$ (CFC-1211xa)ならびに $CCl_3CCl = CCl_2$ (ヘキサクロプロペン、HCP)またはそれらの混合物が挙げられる。

【0008】

それらの入手可能性のため、本発明のプロセスのために好ましい出発材料は、 $CF_3CCl = CCl_2$ (CFC-1213xa)および $CCl_3CCl = CCl_2$ (ヘキサクロプロペン、HCP)である。

【0009】

好ましくは、加熱管型反応器中、気相中で、HFおよび Cl_2 と $CX_3CCl = CClX$ との反応を実行する。反応器の垂直および水平配向を含む多くの反応器の配置が可能であり、およびハロプロペン出発材料と、HFおよび塩素との様々な接触様式が可能である。好ましくは、HFおよび塩素は実質的に無水である。

【0010】

工程(a)の一実施形態において、クロロフルオロ化触媒に接触する反応器にハロプロペン出発材料を供給する。ハロプロペン出発材料を最初に蒸発させ、および気体として第1の反応領域に供給してもよい。

【0011】

工程(a)のもう1つの実施形態において、前反応器中でハロプロペン出発材料をHFと接触させてよい。前反応器は空(すなわち、未充填)であってもよいが、好ましくは、 $CX_3CCl = CClX$ およびHF蒸気の効率的な混合を可能にする、モネル(Monel)(商標)またはハステロイ(Hastelloy)(商標)ニッケル合金ターニングもしくはウール、またはHClおよびHFに対して不活性な他の材料のような適切なパッキングによって充填されている。

【0012】

ハロプロペン出発材料を液体として前反応器へと供給する場合、前反応器を垂直に配向することが好ましく、 $CX_3CCl = CClX$ が反応器の上部から入り、および予熱されたHF蒸気は反応器の底部で導入される。

【0013】

前反応器の適切な温度は、約80 ~ 約250、好ましくは、約100 ~ 約200の範囲内である。これらの条件下で、例えば、ヘキサクロプロペンは、主にCFC-1213xaを含有する混合物へと変換される。反応器の長さおよび直径、温度、ならびに前反応器内で所望されるフッ素化度によって、出発材料供給速度は決定される。所定の温度において供給速度が遅いほど、接触時間を増加させ、および出発材料の変換量を増加させる傾向があり、また生成物のフッ素化度を増加させる傾向がある。

【0014】

用語「フッ素化度」は、 $CX_3CCl = CClX$ 出発材料中でフッ素原子が塩素置換基

を置換する範囲を意味する。例えば、 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CClF}$ は、 $\text{CClF}_2\text{CCl} = \text{CCl}_2$ より高いフッ素化度を表し、および $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ は、 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$ より高いフッ素化度を表す。

【0015】

前反応器または工程 (a) の反応領域に供給される HF と、工程 (a) で供給されるハロプロペン出発材料とのモル比は、典型的に、ほぼ化学量論比から約 50 : 1 である。化学量論比は、ハロプロペン出発材料の平均フッ素化度次第であり、および典型的に、 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$ の形成を基準とする。例えば、ハロプロペンが HCP である場合、HF と HCP との化学量論比は 5 : 1 であり、ハロプロペンが $\text{CFCl} - 1213 \times a$ である場合、HF と $\text{CFCl} - 1213 \times a$ との化学量論比は 2 : 1 である。好ましくは、HF とハロプロペン出発材料とのモル比は、($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$ の形成を基準として) 化学量論比の約 2 倍から約 30 : 1 である。HF とハロプロペンとのより高い比率は特に有利ではない。より低い比率によって $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$ 異性体の収率減少が生じる。

10

【0016】

前反応器中でハロプロペン出発材料を HF と接触させる場合、クロロフルオロ化触媒の存在下で、前反応器からの流出物は塩素と接触する。

【0017】

工程 (a) のもう 1 つの実施形態において、前反応器中でハロプロペン出発材料を Cl_2 および HF と接触させてよい。前反応器は空 (すなわち、未充填) であってもよいが、好ましくは、 $\text{CX}_3\text{CCl} = \text{CClX}$ 、HF および Cl_2 の効率的な混合を可能にする、モネル (Monel) (商標) またはハステロイ (Hastelloy) (商標) ニッケル合金ターニングもしくはウール、活性炭素、または HCl、HF および Cl_2 に対して不活性な他の材料のような適切なパッキングによって充填されている。

20

【0018】

典型的に、飽和ハロプロパンが得られるようにオレフィン結合に Cl_2 を添加することによって、ならびにハロプロパンおよび / またはハロプロペン中の Cl 置換基の少なくとも一部を F で置換することによって、前反応器中で少なくとも一部のハロプロペン出発材料を Cl_2 および HF と反応させる。本発明の本実施形態における前反応器の適切な温度は、約 80 ~ 約 250、好ましくは、約 100 ~ 約 200 の範囲内である。温度が高いほど、反応器に入るハロプロペンから飽和生成物への変換が高く、および前反応器生成物におけるハロゲン化度およびフッ素化度が高い。

30

【0019】

用語「ハロゲン化度」は、ハロカーボン中の水素置換基がハロゲンによって置換される範囲、および炭素 - 炭素二重結合がハロゲンによって飽和される範囲を意味する。例えば、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ は、 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$ より高いハロゲン化度を有する。また $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ は、 $\text{CF}_3\text{CHClCClF}_2$ より高いハロゲン化度を有する。

【0020】

Cl_2 とハロプロペン出発材料とのモル比は、典型的に、約 1 : 1 ~ 約 10 : 1 であり、および好ましくは、約 1 : 1 ~ 約 5 : 1 である。1 : 1 の比率未満で Cl_2 を供給することによって、反応器流出物中に相対的に多量の不飽和材料および水素含有副生物の存在が生じる。

40

【0021】

工程 (a) の好ましい実施形態において、好ましくは HF の存在下で、ハロプロペン出発材料を蒸発させ、および前反応器中で HF および Cl_2 と接触させ、次いで、クロロフルオロ化触媒と接触させる。前反応器中で好ましい量の HF および Cl_2 が供給される場合、前反応器からの流出物がクロロフルオロ化触媒に接触する時に、追加的な HF および Cl_2 は必要とされない。

【0022】

ハロプロペン出発材料および / または前反応器中で形成されたそれらの生成物の触媒ク

50

クロロフルオロ化のための適切な温度は、出発材料の所望の変換および触媒の活性次第で、約 200 ~ 約 400、好ましくは、約 250 ~ 約 350 の範囲内である。約 350 より高い反応器温度によって、5 より高いフッ素化度を有する生成物が生じ得る。つまり、より高い温度では、6 以上のフッ素置換基を含有するクロロプロパン（例えば、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ または $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$ ）の実質的な量が形成され得る。約 240 未満の反応器温度では、5 未満のフッ素化度を有する生成物（すなわち、アンダーフルオリネート（underfluorinate））の実質的な収率が得られる。

【0023】

本発明の気相の実施形態のために適切な反応器圧力は、約 1 気圧 ~ 約 30 気圧の範囲内であってよい。プロセスの工程（b）において、他の反応生成物から HCl の分離を促進するために、約 5 気圧 ~ 約 20 気圧の反応器圧力が有利に使用され得る。

【0024】

本発明のプロセスで使用されるクロロフルオロ化触媒は、好ましくは、 ZnCr_2O_4 （亜クロム酸亜鉛）および結晶性 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ （ α -酸化クロム）を含む組成物、または ZnCr_2O_4 （亜クロム酸亜鉛）および $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ （ α -酸化クロム）を含む前記組成物のフッ素化剤による処理によって得られる組成物である。これらの組成物中のクロムおよび亜鉛の総量に対する亜鉛の量は、好ましくは、約 1 原子% ~ 約 25 原子%である。

【0025】

ZnCr_2O_4 （亜クロム酸亜鉛）と結晶性 α -酸化クロムとを含み、 ZnCr_2O_4 が、組成物中の約 10 原子パーセントと 67 原子パーセントとの間のクロムと、組成物中の少なくとも約 70 原子パーセントの亜鉛とを含有し、および組成物中でクロム酸化物として存在するクロムの少なくとも約 90 原子パーセントが、 ZnCr_2O_4 または結晶性 α -酸化クロムとして存在するクロム含有触媒組成物に注目すべきである。また、 ZnCr_2O_4 （亜クロム酸亜鉛）と結晶性 α -酸化クロムとを含むかかる組成物のフッ素化剤による処理によって調製されるクロム含有触媒組成物にも注目すべきである。また、 ZnCr_2O_4 と結晶性 α -酸化クロムとを含み、 ZnCr_2O_4 が、組成物中の約 20 原子パーセントと約 50 原子パーセントとの間のクロムを含有する、かかるクロム含有触媒組成物にも注目すべきである。また、 ZnCr_2O_4 と結晶性 α -酸化クロムとを含み、 ZnCr_2O_4 が、組成物中の少なくとも約 90 原子パーセントの亜鉛を含有する、かかるクロム含有触媒組成物にも注目すべきである。また、亜クロム酸亜鉛と結晶性 α -酸化クロムとを含み、亜クロム酸亜鉛としては存在しないクロムの 95 原子パーセントより多くが結晶性 α -酸化クロムとして存在する、かかるクロム含有触媒組成物にも注目すべきである。また、 ZnCr_2O_4 （亜クロム酸亜鉛）および結晶性 α -酸化クロムから本質的になるかかるクロム含有触媒組成物にも注目すべきである。

【0026】

これらの組成物は、例えば、か焼を伴う共沈法によって調製され得る。

【0027】

典型的な共沈手順において、亜鉛およびクロム（III）塩の水溶液が調製される。水溶液中の亜鉛およびクロム（III）塩の相対濃度は、最終触媒において所望されるクロムに対しての亜鉛の容積による原子パーセントによって示される。従って、水溶液中の亜鉛の濃度は、溶液中の亜鉛およびクロムの全濃度の約 1 モル% ~ 約 25 モル%である。水溶液中のクロム（III）の濃度は、典型的に、1 リットルあたり 0.3 ~ 3 モルの範囲であり、1 リットルあたり 0.75 ~ 1.5 モルが好ましい濃度である。様々なクロム（III）塩を使用してよいが、硝酸クロム（III）または $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_9]$ のようなその水和物型が前記水溶液の調製のために最も好ましいクロム（III）塩である。

【0028】

前記水溶液の調製のために様々な亜鉛塩を使用してよいが、本発明のプロセスに関する触媒の調製のために好ましい亜鉛塩としては、硝酸亜鉛（II）および $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$

$2(H_2O)_6]$ のようなその水和物型が挙げられる。

【0029】

次いで、真空下または高温のいずれかで、クロム(III)および亜鉛塩の水溶液をエバポレーションし、固体を得て、次いで、これをか焼する。

【0030】

水酸化物として亜鉛およびクロムを沈殿させるために、水酸化アンモニウム(アンモニア水)のような塩基でクロム(III)および亜鉛塩の水溶液を処理することが好ましい。ナトリウムもしくはカリウムの水酸化物または炭酸塩のようなアルカリ金属を含有する塩基を使用してもよいが、好ましくない。クロム(III)および亜鉛塩の水溶液への水酸化アンモニウムの添加は、典型的に、1~12時間の期間で徐々に実行される。塩基添加の間、溶液のpHを監視する。最終pHは、典型的に、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~約8.7の範囲である。亜鉛およびクロムの水酸化物混合物の沈殿は、典型的に、約15~約60、好ましくは、約20~約40の温度で実行される。水酸化アンモニウムの添加後、典型的に24時間まで混合物を攪拌する。沈殿されたクロムおよび亜鉛の水酸化物は、 $ZnCr_2O_4$ および α -酸化クロムへの前駆体として有用である。

10

【0031】

亜鉛およびクロムの水酸化物混合物の沈殿の完了後、エバポレーションによって混合物を乾燥する。適切な温度でホットプレートもしくはスチームバス上、またはオープンもしくは炉中のオープンパン中で、混合物を加熱することによって、これを実行してよい。適切な温度としては、約60~約130(例えば、約100~約120)の温度が挙げられる。あるいは、例えば、ロータリーエバポレーターを使用して真空下で乾燥工程を実行してよい。

20

【0032】

任意選択的に、沈殿された亜鉛およびクロムの水酸化物混合物を回収し、および所望であれば乾燥の前に脱イオン水で洗浄してよい。好ましくは、乾燥工程の前に、沈殿された亜鉛およびクロムの水酸化物混合物を洗浄しない。

【0033】

亜鉛およびクロムの水酸化物混合物を乾燥した後、次いで、約250~約350で固体を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400~約1000、好ましくは、約400~約900の温度でか焼する。

30

【0034】

本発明で有用な亜鉛およびクロム組成物に関するさらなる情報は、2003年10月14日出願の米国特許公報(特許文献1)[CL2244 US PRV]に提供されており、これによって、この文献は全体的に本明細書に援用される(対応する国際出願PCT/US2004/____号パンフレットも参照のこと)。

【0035】

本発明のか焼された亜鉛クロム酸亜鉛/ α -酸化クロム組成物を、パッキング反応器に使用するためのペレットのような様々な形状にプレスしてもよい。粉末の形態で使用されてもよい。

40

【0036】

典型的に、ハロゲン化炭素化合物のフッ素含量を変化させるための触媒として使用する前に、か焼された組成物をフッ素化剤で前処理する。典型的に、四フッ化硫黄、フッ化カルボニルおよびフッ素化炭素化合物、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のような他の材料を使用してもよいが、このようなフッ素化剤はHFである。例えば、本発明のプロセスを実行するために使用される反応器であり得る適切な容器中に触媒を配置し、その後、乾燥されたか焼触媒上にHFを通過させ、HFで触媒を部分的に飽和させることによって、このような前処理を完了することができる。例えば、約200~約450の温度で、例えば、約0.1~約10時間の期間で、触媒上

50

にHFを通過させることによって、これは都合よく実行される。それにもかかわらず、この前処理は必須ではない。

【0037】

工程(a)のクロロフルオロ化に適切な他の触媒は、ハロゲン化亜鉛および α -酸化クロムを含む組成物、ならびにハロゲン化亜鉛および α -酸化クロムを含む前記組成物のフッ素化剤による処理によって得られた組成物である。米国特許公報(特許文献2)は、かかる触媒の例を開示している。これらの組成物中のクロムおよび亜鉛の総量に対する亜鉛量は、好ましくは、約0.1原子%~約25原子%であり、およびより好ましくは、約2原子%~約10原子%である。ハロゲン化亜鉛が α -酸化クロムを含む担体上に担持されている組成物に注目すべきである。好ましくは、米国特許公報(特許文献3)に従って α -酸化クロムを調製する。か焼亜クロム酸亜鉛/ α -酸化クロム組成物に関して上記された通り、フッ素化剤による前処理を実行することができる。

10

【0038】

工程(a)のクロロフルオロ化プロセスで生成される化合物としては、ハロプロパン $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ ($\text{CF}_3\text{C}-215\text{aa}$)および $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ ($\text{CF}_3\text{C}-215\text{bb}$)が挙げられる。

【0039】

工程(a)で生成され得る $\text{CF}_3\text{C}-215\text{aa}$ および $\text{CF}_3\text{C}-215\text{bb}$ よりも高いフッ素化度を有するハロプロパン副生物としては、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ ($\text{CF}_3\text{C}-216\text{aa}$)、 $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$ ($\text{CF}_3\text{C}-216\text{ba}$)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ ($\text{CF}_3\text{C}-216\text{cb}$)、 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ ($\text{CF}_3\text{C}-217\text{ba}$)および $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ ($\text{HCF}_3\text{C}-226\text{da}$)が挙げられる。

20

【0040】

$\text{CF}_3\text{C}-215\text{aa}$ および $\text{CF}_3\text{C}-215\text{bb}$ よりも低いフッ素化度を有する、工程(a)で形成され得るハロプロパン副生物としては、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ ($\text{HCF}_3\text{C}-214\text{ab}$)が挙げられる。

【0041】

工程(a)で形成され得るハロプロペン副生物としては、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ ($\text{CF}_3\text{C}-1215\text{xc}$)、E-およびZ- $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClF}$ ($\text{CF}_3\text{C}-1214\text{xb}$)、ならびに $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ ($\text{CF}_3\text{C}-1213\text{xa}$)が挙げられる。

30

【0042】

典型的に、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ ($\text{CF}_3\text{C}-215\text{aa}$)および $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ ($\text{CF}_3\text{C}-215\text{bb}$)、ならびに任意選択的にHFを含む、工程(a)からの流出物を、 HCl 、 Cl_2 、HF、 C_3ClF_7 および $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ 異性体を含む過フッ素化生成物、 C_3ClF_5 および $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_4$ 異性体を含むアンダー-ハロゲン化(under-halogenated)成分、ならびに $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$ 異性体および $\text{CF}_3\text{C}-1213\text{xa}$ を含むアンダー-フッ素化(under-fluorinated)成分を含む低沸点成分から分離する。

【0043】

本発明の一実施形態において、工程(a)からの反応器流出物は蒸留カラムに送達され、ここで、より高沸点の成分がカラムの底部から除去されながら、 HCl およびいずれの HCl 共沸混合物もカラムの上部から除去される。次いで、第1の蒸留カラムの底部から除去された生成物は第2の蒸留カラムに送達され、ここで、HF、 Cl_2 、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ ($\text{CF}_3\text{C}-216\text{aa}$)、 $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$ ($\text{CF}_3\text{C}-216\text{ba}$)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ ($\text{CF}_3\text{C}-216\text{cb}$)、 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ ($\text{CF}_3\text{C}-217\text{ba}$)および $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ ($\text{HCF}_3\text{C}-226\text{da}$)、ならびにそれらのHF共沸混合物はカラムの上部で回収され、および $\text{CF}_3\text{C}-215\text{aa}$ および $\text{CF}_3\text{C}-215\text{bb}$ 、ならびにいずれの残留HFおよびより高沸点の成分をカラムの底部から回収する。次いで、アンダーフッ素化副生物および中間体を分離するため、および $\text{CF}_3\text{C}-215\text{aa}$ および $\text{CF}_3\text{C}-215\text{bb}$ を単離するために、第2の蒸留カラムの底部から回収された

40

50

生成物がさらなる蒸留カラムに送達されてもよい。

【0044】

任意選択的に、工程(a)の反応器流出物からのHClの蒸留および分離後、HFおよびハロプロパンおよびハロプロペンの得られた混合物は、HFの豊富な液体相と有機物の豊富な液体相との分離を可能にするために適切な温度に制御されたデカンターに送達されてもよい。次いで、有機物の豊富な相を蒸留して、CFC-215aaおよびCFC-215bbを単離してもよい。次いで、任意選択的に蒸留によるいずれかの有機成分の除去後に、HFの豊富な相を工程(a)の反応器へと再生利用してもよい。HFが存在するCFC-215aa/CFC-215bb分離スキームにおいて、他の点でデカンテーション工程を使用してもよい。

10

【0045】

本発明の一実施形態において、前記アンダーフッ素化およびアンダーハロゲン化成分(例えば、CFC-214ab、CFC-1212xbおよびCFC-1213xa)を工程(a)へと戻す。

【0046】

本発明のもう1つの実施形態において、CFC-216aa、CFC-216baおよびHCFC-226da副生物をHFとさらに反応させるか、またはHCFC-226daが存在する場合、HFおよびCl₂とさらに反応させて、CF₃CClFCF₃(CFC-217ba)を得て、続いて、米国特許公報(特許文献4)および米国特許公報(特許文献5)に開示される通り、これをヘキサフルオロプロパン(HFP)へと変換してもよい。

20

【0047】

本発明のもう1つの実施形態において、2003年10月14日出願の米国特許公報(特許文献6)[CL2246 US PRV](対応する国際出願PCT/US2004/____号パンフレットも参照のこと)に開示される通り、HCFC-226da、CFC-216aa、CFC-216ba、CFC-217baおよび副生物を水素(H₂)とさらに反応させて、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236fa)、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236ea)および1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)を得る。

30

【0048】

本発明のプロセスの工程(b)において、工程(a)で生成したCF₃CCl₂CClF₂(CFC-215aa)およびCF₃CClFCCl₂F(CFC-215bb)を、任意選択的にHFの存在下で、水素(H₂)と反応させる。

【0049】

工程(b)の一実施形態において、本明細書に援用される米国特許公報(特許文献7)に記載のように、CFC-215aaおよびCFC-215bbを含む混合物を、気相中で水素(H₂)および任意選択的にHFと一緒に、ニッケル、鉄、チタンまたはそれらの合金製の反応器へと送達する。適切な形態で金属によって任意選択的に充填されたこれらの材料の反応容器(例えば、金属管)も使用されてよい。合金について言及される場合、ニッケル合金は1~99.9%(重量%)のニッケルを含有し、鉄合金は0.2~99.8%(重量%)の鉄を含有し、およびチタン合金は72~99.8%(重量%)のチタンを含有することを意味する。ニッケル、あるいは40%~80%のニッケルを含有するもの、例えば、インコネル(Inconel)(商標)600ニッケル合金、ハステロイ(Hastelloy)(商標)C617ニッケル合金またはハステロイ(Hastelloy)(商標)C276ニッケル合金のようなニッケルの合金製の空(すなわち、未充填)の反応容器の使用が注目される。

40

【0050】

充填のために使用される場合、金属または金属合金は、粒子、または穿孔プレート、リング、ワイヤ、スクリーン、チップ、パイプ、ショット、ガーゼまたはウールのような成

50

形品であってよい。

【0051】

本実施形態における反応の温度は、約350 と約600 との間であり得、および好ましくは、少なくとも約450 である。

【0052】

水素と、反応領域に供給されるCFC-215 aa / CFC-215 bb 混合物とのモル比は、CFC-215 異性体1モルあたり約0.1モルのH₂ からCFC-215 異性体1モルあたり約60モルのH₂ の範囲、より好ましくは、CFC-215 異性体1モルあたり約0.4~10モルのH₂ でなければならない。

【0053】

工程(b)のもう1つの実施形態において、水素化触媒の存在下で、水素と、工程(a)で生成したCFC-215 aa およびCFC-215 bb、ならびに任意選択的にHFとの接触を実行する。本実施形態で使用するために適切な水素化触媒としては、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウムおよび白金からなる群から選択される少なくとも1つの金属を含む触媒が挙げられる。前記触媒金属成分は、典型的に、炭素もしくは黒鉛、または担体金属がマグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、鉄およびランタンからなる群から選択される金属酸化物、フッ素化金属酸化物または金属フッ化物のような担体上で担持される。炭素担体が酸で洗浄されており、および約0.1重量%未満の灰分を有する、炭素担持触媒が注目される。低灰分の炭素上に担持された水素化触媒は、米国特許公報(特許文献8)に

10

20

【0054】

(非特許文献1)で記載されるように、触媒金属の溶解性塩(例えば、塩化パラジウムまたは硝酸ロジウム)による担体の含浸によるような当該分野で既知の従来法によって、担持金属触媒を調製することができる。担体上の触媒金属の濃度は、典型的に、触媒の約0.1重量%~約5重量%の範囲である。

【0055】

水素化触媒の存在下でCFC-215 aa およびCFC-215 bb と接触する水素の相対的な量は、典型的に、トリクロロペンタフルオロプロパン異性体1モルあたり約0.5モルのH₂ から、トリクロロペンタフルオロプロパン異性体1モルあたり約10モルのH₂、好ましくは、トリクロロペンタフルオロプロパン異性体1モルあたり約3モルのH₂ から、トリクロロペンタフルオロプロパン異性体1モルあたり約8モルのH₂ である。

30

【0056】

触媒水素化のための適切な温度は、典型的に、約100 ~約350、好ましくは、約125 ~約300 の範囲である。約350 より高い温度では脱フッ素化副反応が生じる傾向があり、約125 未満の温度ではC₃Cl₃F₅ 出発材料におけるHに対するClの不完全な置換が生じる。反応は、典型的に、気圧または超大気圧で実行される。

【0057】

工程(b)の反応領域からの排出物は、典型的に、HCl、未反応水素、CF₃CH₂CHF₂(HFC-245fa)、CF₃CHFCH₂F(HFC-245eb)、低沸点副生物(典型的に、CF₃CH=CF₂(HFC-1225zc)、E-およびZ-CF₃CH=CHF(HFC-1234ze)、CF₃CF=CH₂(HFC-1234yf)、CF₃CH₂CF₃(HFC-236fa)、CF₃CHFCH₃(HFC-254eb)および/またはCF₃CH₂CH₃(HFC-263fb)を含む)、ならびに高沸点副生物および中間体(典型的に、CF₃CH₂CH₂Cl(HCFC-253fb)、CF₃CHFCH₂Cl(HCFC-244eb)、CF₃CClFCH₂F(HCFC-235bb)、CF₃CHClCHF₂(HCFC-235da)、CF₃CHClCClF₂(HCFC-225da)および/またはCF₃CClFCHClF(HCFC-225ba ジアステレオマー)を含む)、ならびに工程(a)または工程(b)から持ち越されたいずれものHFを含む。

40

50

【 0 0 5 8 】

工程 (c) において、所望の生成物は回収される。工程 (b) からの反応器生成物は、個々に、混合物として、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ を回収する分離ユニットに送達されてよい。

【 0 0 5 9 】

$\text{HCFCl} - 235\text{da}$ 、 $\text{HCFCl} - 235\text{bb}$ 、 $\text{HCFCl} - 225\text{ba}$ および $\text{HCFCl} - 225\text{da}$ のような部分的に塩素化された成分は回収されて、工程 (b) に戻されて再生利用されてもよい。

【 0 0 6 0 】

本発明のプロセスの適用時に使用される反応器、蒸留カラム、ならびにそれらの関連供給ライン、流出ラインおよび関連装置は、フッ化水素および塩化水素に耐性を有する材料から構成されなければならない。構造の典型的な材料はフッ素化の分野で周知であり、ステンレス鋼、特に、オーステナイト型のもの、モネル (Monel) (商標) ニッケル - 銅合金、ハステロイ (Hastelloy) (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 - クロム合金のような周知の高ニッケル合金、ならびに銅 - クラッド銅が挙げられる。

10

【 0 0 6 1 】

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、および本開示の残りの部分をいずれかの形式に制約することはない。

【 実施例 】

20

【 0 0 6 2 】

【 表 1 】

凡例

214ab は $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ である
 215bb は $\text{CCl}_2\text{FCClFClCF}_3$ である
 216ba は $\text{CClF}_2\text{CClFClCF}_3$ である
 225ba は $\text{CF}_3\text{CClFCHClF}$ である
 226da は $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ である
 235 は $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClF}_5$ である
 235fa は $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$ である
 245eb は $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ である
 254eb は $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ である
 1213xa は $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ である
 1224 は C_3HClF_4 である

215aa は $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ である
 216aa は $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ である
 217ba は $\text{CF}_3\text{CClFClCF}_3$ である
 225da は $\text{CF}_3\text{CHClCClF}_2$ 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
 236fa は $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ である
 245fa は $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ である
 263fb は $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ である
 1215xc は $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ である
 1225zc は $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ である

30

【 0 0 6 3 】

(触媒調製)

(比較調製例 1)

40

(100% クロム触媒の調製 (400))

1000 mL の脱イオン水中 400 g の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (1.0 モル) の溶液を、477 mL の 7.4 M アンモニア水によって滴下処理し、pH を約 8.5 まで高めた。スラリーを室温で一晩攪拌した。アンモニアによって pH を 8.5 まで再調節した後、混合物を蒸発皿中に注ぎ入れ、および空气中 120 で乾燥させた。次いで、乾燥固体を空气中 400 で焼すると、得られた固体の重量は 61.15 g であった。触媒をペレット化し (- 12 ~ + 20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) ; および比較例 3 で 28.2 g (20 mL) を使用した。

【 0 0 6 4 】

(比較調製例 2)

50

(アルミナ触媒上の 2 % 亜鉛の調製)

460 mL の蒸留水中に溶解された 20.85 g の $ZnCl_2$ (0.153 モル) の溶液に酸化アルミニウム (4.90 モル、ハッショー (Harsshaw) 3945、110 で乾燥) を添加した。攪拌しながら混合物から水を蒸発させ、次いで、110 で 3 日間乾燥させた。触媒をペレット化し (- 12 ~ + 20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) ; および比較例 1 で 21.1 g (30 mL) を使用した。

【 0065 】

(調製例 1)

(クロム酸化物上に担持された 2 % 塩化亜鉛の調製)

125 mm × 65 mm のガラス皿中に含有される 60 mL の脱イオン水中 1.20 g の $ZnCl_2$ (8.81 ミリモル) の溶液を、60.00 g (0.357 モル) の 12 ~ 20 メッシュ Cr_2O_3 で処理した。この皿を加温されたホットプレート上に置き、および時々攪拌しながらスラリーを乾燥させた。次いで、得られた固体を一晩 130 で乾燥させると、得られた固体の重量は 60.42 g であった。触媒をペレット化し (- 12 ~ + 20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) ; および実施例 9 で 41.5 g (30 mL) を使用した。

10

【 0066 】

(調製例 2)

(95 % クロム / 5 % 亜鉛触媒の調製 (450))

1000 mL の脱イオン水中で、380.14 g の $Cr(NO_3)_3 [9(H_2O)]$ (0.950 モル) および 14.87 g の $Zn(NO_3)_2 [6(H_2O)]$ (0.050 モル) の溶液を調製した。この溶液を 450 mL の 7.4 M 水酸化アンモニウム水溶液で 1 時間かけて処理すると、pH が 1.7 から pH 8.4 へと増加した。スラリーを室温で一晩攪拌し、次いで、空気の下、オープン中で 120 で乾燥させた。次いで、乾燥固体を空气中 450 で 20 時間か焼すると、得られた固体の重量は 76.72 g であった。触媒をペレット化し (- 12 ~ + 20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) ; および実施例 13 で 38.5 g (25 mL) を使用した。

20

【 0067 】

(調製例 3)

(90 % クロム / 10 % 亜鉛触媒の調製 (900))

1000 mL の脱イオン水中で、360.13 g の $Cr(NO_3)_3 [9(H_2O)]$ (0.900 モル) および 29.75 g の $Zn(NO_3)_2 [6(H_2O)]$ (0.100 モル) の溶液を調製した。この溶液を 450 mL の 7.4 M 水酸化アンモニウム水溶液で 1.4 時間かけて処理すると、pH が 1.9 から pH 8.4 へと増加した。スラリーを室温で一晩攪拌し、次いで、空気の下、120 で乾燥させた。次いで、乾燥固体を空气中 900 で 20 時間か焼すると、得られた固体の重量は 75.42 g であった。触媒をペレット化し (- 12 ~ + 20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) ; および実施例 4、5 および 6 で 42.3 g (25 mL) を使用した。

30

【 0068 】

(調製例 4)

(95 % クロム / 5 % 亜鉛触媒の調製 (900))

1000 mL の脱イオン水中で、380.14 g の $Cr(NO_3)_3 [9(H_2O)]$ (0.950 モル) および 14.87 g の $Zn(NO_3)_2 [6(H_2O)]$ (0.050 モル) の溶液を調製した。この溶液を 450 mL の 7.4 M 水酸化アンモニウム水溶液で 1 時間かけて処理すると、pH が 1.7 から pH 8.4 へと増加した。スラリーを室温で一晩攪拌し、次いで、空気の下、オープン中で 120 で乾燥させた。次いで、乾燥固体を空气中 900 で 20 時間か焼すると、得られた固体の重量は 70.06 g であった。触媒をペレット化し (- 12 ~ + 20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) ; および実施例 1 および 2 で 25.3 g (14 mL) を使用した。

40

【 0069 】

50

(調製例 5)

(98%クロム / 2%亜鉛触媒の調製 (900))

1000 mL の脱イオン水中で、392.15 g の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 [9(\text{H}_2\text{O})]$ (0.980 モル) および 5.94 g の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 [6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.020 モル) の溶液を調製した。この溶液を 450 mL の 7.4 M 水酸化アンモニウム水溶液で 0.58 時間かけて処理すると、pH が 1.67 から pH 8.35 へと増加した。スラリーを室温で一晩攪拌し、次いで、空気の下、オープン中で 120 で乾燥させた。次いで、乾燥固体を空气中 900 で 21 時間焼すると、得られた固体の重量は 66.00 g であった。触媒をペレット化し (-12 ~ +20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) ; および実施例 7 および 8 で 44.9 g (23 mL) を使用した。

10

【0070】

(調製例 6)

(クロム酸化物上に担持された 10% 塩化亜鉛の調製)

170 mm x 90 mm のガラス皿中に含有される 300 mL の脱イオン水中 6.0 g の ZnCl_2 (44 ミリモル) の溶液を、60.00 g (0.357 モル) の 12 ~ 20 メッシュ Cr_2O_3 で処理した。この皿を加温されたホットプレート上に置き、および時々攪拌しながらスラリーを乾燥させた。次いで、得られた固体を一晩 130 で乾燥させると、得られた固体の重量は 65.02 g であった。触媒をペレット化し (-12 ~ +20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) ; および実施例 10 および 11 で 37.5 g (25 mL) を使用した。

20

【0071】

(調製例 7)

(98.1%クロム / 1.9%亜鉛触媒の調製 (550))

ホットプレート上で静止している 1 L ビーカー中、500 mL の脱イオン水中で、516.46 g の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 [9(\text{H}_2\text{O})]$ (1.29 モル) および 7.31 g の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 [6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.0246 モル) の溶液を調製した。次いで、この混合物をパイレックス (Pyrex) (商標) 容器に移し、および容器を炉の中に配置した。10 / 分で容器を室温から 125 まで加熱し、次いで 6 時間 125 で保持した。1 / 分で容器を 125 から 350 まで加熱し、次いで 6 時間 350 で保持した。1 / 分で容器を 350 から 550 まで加熱し、次いで 24 時間 550 で保持した。触媒をペレット化し (-12 ~ +20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) ; および実施例 12 で 29.9 g (20 mL) を使用した。

30

【0072】

(調製例 8)

(80%クロム / 20%亜鉛触媒の調製 (900))

1000 mL の脱イオン水中で、320.12 g の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 [9(\text{H}_2\text{O})]$ (0.800 モル) および 59.49 g の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 [6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.200 モル) の溶液を調製した。この溶液を 450 mL の 7.4 M 水酸化アンモニウム水溶液で 1 時間かけて処理すると、pH が 1.7 から pH 8.4 へと増加した。スラリーを室温で一晩攪拌し、次いで、空気の下、オープン中で 120 で乾燥させた。次いで、乾燥固体を空气中 900 で 22 時間焼すると、得られた固体の重量は 75.80 g であった。触媒をペレット化し (-12 ~ +20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) ; および実施例 3 で 41.7 g (25 mL) を使用した。

40

【0073】

(実施例 1 ~ 13 および比較例 1 ~ 4)

(クロロフルオロ化に関する一般手順)

計量された量のペレット化された触媒を、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) ニッケル合金反応管中に配置した。窒素流 (50 cc / 分; $8.3(10)^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$) 中で約 1 時間かけて、管を 50 から 175 まで加熱した。次いで、50 cc / 分 ($8.3(10)^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$) の

50

流速でHFを反応器に加えた。0.5～2時間後、窒素流を20cc/分($3.3(10)^{-7} \text{ m}^3/\text{秒}$)まで減少させ、HF流を80cc/分($1.3(10)^{-6} \text{ m}^3/\text{秒}$)に増加させ、この流れを約1時間維持した。次いで、3～5時間かけて、徐々に反応器温度を400℃まで増加させた。この期間の終わりに、HF流を停止し、および20scm($3.3(10)^{-7} \text{ m}^3/\text{秒}$)の窒素流の下で反応器を300℃まで冷却させた。ポンプから、約118℃に維持された蒸発器までCFC-1213xaを供給した。モネル(Monel)(商標)ターニングによって充填された直径0.5インチ(1.27cm)のモネル(Monel)(商標)ニッケル合金管において、CFC-1213xa蒸気を適切なモル比のHFおよび Cl_2 と組み合わせた。次いで、反応剤の混合物を反応器に加えた。特記されない限り、接触時間は30秒であった。1気圧の公称圧力で全反応を実行した。いくつかの触媒上でクロロフルオロ化されたCFC-1213xaの結果を表1に示す。分析データはGC面積%の単位で与えられる。

10

【0074】

(実施例14～17)

(CFC₃CCl₂CClF₂のヒドロ脱塩素化)

炭素上に担持された0.5%Pd触媒上でのCFC₃CCl₂CClF₂混合物のヒドロ脱塩素化の結果を表2に示す。生成物の分析データはGC面積%の単位で与えられる。公称触媒床体積は15mLであり、接触時間は30秒であった。ヒドロ脱塩素化を開始する前に、300℃で水素流中で触媒を還元した。

【0075】

20

(実施例18～19)

(CFC₃CClFCCl₂Fのヒドロ脱塩素化)

実施例14～17で使用された炭素上0.5%Pd触媒上でのCFC₃CClFCCl₂Fのヒドロ脱塩素化の結果を表3に示す。生成物の分析データはGC面積%の単位で与えられる。

【0076】

【表 2】

表 1

実施例番号	HF:1213:Cl ₂	T °C	触媒	1215xc	217ba	226da	216aa	216ba	215aa	215bb	214ab
1	30:1:10	280	Cr/Zn 95/5 900°C	0.03	4.7	0.1	7.2	13.1	42.6	27.1	3.3
2	30:1:10	320	Cr/Zn 95/5 900°C	0.05	7.5	0.2	16.2	18.4	33.5	21.7	0.5
3	20:1:4	280	Cr/Zn 80/20 900°C	1.6	0.3	0.4	11.0	10.5	34.8	38.6	1.0
4	20:1:4	280	Cr/Zn 90/10 900°C	0.3	0.4	0.8	15.5	4.3	53.1	30.2	4.0
5	20:1:4	300	Cr/Zn 90/10 900°C	0.3	0.6	1.0	21.8	8.6	52.4	13.8	0.2
6	30:1:10	300	Cr/Zn 90/10 900°C	0.1	0.8	0.5	16.9	10.3	54.9	15.2	0.2
7	20:1:4	280	Cr/Zn 98/2 900°C	0.2	3.7	0.7	15.3	2.7	41.2	16.8	18.0
8	20:1:4	330	Cr/Zn 98/2 900°C	0.1	11.2	0.5	28.0	22.7	28.9	6.6	0.03
9	20:1:4	260	Cr/ZnCl ₂ 2%	0.6	0.9	0.8	9.0	3.7	75.9	7.3	0.8
10	20:1:4	280	Cr/ZnCl ₂ 10%	-	-	-	4.7	-	24.9	18.3	50.8
11	20:1:4	320	Cr/ZnCl ₂ 10%	0.3	0.2	0.1	10.8	3.9	47.4	26.0	9.5
12 ^a	20:1:4	300	Cr/Zn 98/2 550°C	1.6	6.8	1.3	24.1	10.2	39.2	14.8	0.5
13	20:1:4	280	Cr/Zn 95/5 450°C	0.3	0.1	1.8	10.2	3.4	77.7	5.0	0.3
比較例 1	20:1:4	280	Zn/Al ₂ O ₃	0.5	-	29.1	4.0	0.3	65.3	-	0.05
比較例 2 ^c	20:1:4	300	Cr ₂ O ₃ 900°C	0.6	5.9	0.3	22.5	15.4	26.8	25.8	0.2
比較例 3 ^a	20:1:4	320	Cr ₂ O ₃	0.2	12.4	2.4	30.3	18.0	34.5	-	0.02
比較例 4 ^d	20:1:4	300	Cr ₂ O ₃ HSA	0.9	0.1	11.7	25.9	1.6	59.2	-	-

^a 接触時間は 15 秒であった^b 接触時間は 5 秒であった^c 熱分解ニクロム酸アンモニウムから調製され、900°C で焼かれた触媒 (米国特許第 5,036,036 号を参照)
一般手順に従って HF で前処理されたもの^d 商業的供給源から得られた、高表面積酸化クロム
一般手順に従って HF で前処理されたもの

【 0 0 7 7 】

【表 3】

表 2

実施例番号	H ₂ :215aa	T °C	CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈	226da	263fb	1225zc	236fa	245fa	1215xc	235fa	235da	1224	225da	215aa
14	4:1	100	0.02	0.5	-	63.1	-	9.5	3.9	0.3	4.8	0.3	16.6	0.05
15	6:1	175	0.02	0.4	-	0.4	-	90.3	0.01	3.4	5.3	-	0.08	-
16	6:1	225	0.03	0.03	0.2	-	0.2	97.2	0.01	1.9	-	-	-	-
17	6:1	275	0.07	-	1.1	0.1	0.2	95.8	0.01	1.5	-	-	-	-

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

【表 4】

表 3

実施例番号	H ₂ :215bb	T °C	226da	254eb	235	245eb	235bb	225ba	215bb
18	6:1	175	0.2	8.5	1.2	82.3	5.8	2.0	-
19	61	225	0.6	10.7	1.4	87.2	0.1	0.1	-

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Appl. No. PCT/US2004/034454
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C19/08 C07C17/21 C07C17/04 C07C17/23		
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) IPC 7 C07C B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 982 281 A (JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECTOR GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL; NIPP) 1 March 2000 (2000-03-01) example 5	1
A	EP 0 703 208 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 27 March 1996 (1996-03-27) page 3, line 27 - line 35 examples 4,16	1
A	WO 98/10862 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC; SCOTT, JOHN, DAVID; WATSON, MICHAEL,) 19 March 1998 (1998-03-19) page 1, line 9 - line 13 page 2, line 4 - page 4, line 6 page 7, line 25 - line 30	1
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 February 2005		09/03/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP2004/034454

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 657 408 A (ELF ATOCHEM S.A) 14 June 1995 (1995-06-14) page 2, line 1 - line 3 page 6-8, catalyst 11	1
A	EP 0 502 605 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 9 September 1992 (1992-09-09) the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

 International Application No
PCT/US2004/034454

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0982281	A	01-03-2000	JP 10316597 A	02-12-1998
			EP 0982281 A1	01-03-2000
			US 6403846 B1	11-06-2002
			WO 9851650 A1	19-11-1998
EP 0703208	A	27-03-1996	DE 69417746 D1	12-05-1999
			DE 69417746 T2	11-11-1999
			EP 0703208 A1	27-03-1996
			JP 3498314 B2	16-02-2004
			US 5714655 A	03-02-1998
			AT 178577 T	15-04-1999
			ES 2132404 T3	16-08-1999
			WO 9429252 A1	22-12-1994
WO 9810862	A	19-03-1998	CA 2263711 A1	19-03-1998
			EP 0925112 A1	30-06-1999
			WO 9810862 A1	19-03-1998
			JP 2001500059 T	09-01-2001
			US 2001011061 A1	02-08-2001
EP 0657408	A	14-06-1995	FR 2713633 A1	16-06-1995
			AU 8034094 A	15-06-1995
			CA 2136938 A1	10-06-1995
			CN 1107827 A	06-09-1995
			DE 69406525 D1	04-12-1997
			DE 69406525 T2	07-05-1998
			EP 0657408 A1	14-06-1995
			ES 2110201 T3	01-02-1998
			GR 3025863 T3	30-04-1998
			JP 7206728 A	08-08-1995
EP 0502605	A	09-09-1992	AT 140399 T	15-08-1996
			AU 658161 B2	06-04-1995
			AU 1032492 A	10-09-1992
			BR 9200361 A	10-11-1992
			CA 2059983 A1	08-09-1992
			CN 1064628 A	23-09-1992
			CN 1130615 A ,C	11-09-1996
			CS 9200171 A3	16-09-1992
			DE 69212183 D1	22-08-1996
			DE 69212183 T2	05-12-1996
			DK 502605 T3	28-10-1996
			EP 1350564 A1	08-10-2003
			EP 0502605 A1	09-09-1992
			EP 0666105 A2	09-08-1995
			ES 2089381 T3	01-10-1996
			FI 920273 A	08-09-1992
			GR 3020970 T3	31-12-1996
			HU 63825 A2	28-10-1993
			IE 920163 A1	09-09-1992
			IN 185352 A1	06-01-2001
			JP 5220400 A	31-08-1993
			KR 217353 B1	01-09-1999
			MX 9200998 A1	01-09-1992
			NO 920299 A	08-09-1992
			PL 293283 A1	05-10-1992
			SG 50565 A1	20-07-1998
			RU 2032464 C1	10-04-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational Application No
PCT/US2004/034454

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0502605	A	US 5449656 A	12-09-1995
		US 5623092 A	22-04-1997
		US 5281568 A	25-01-1994
		ZA 9200396 A	25-11-1992

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ヴェッリユール ノット マリカルジュナ ラオ
アメリカ合衆国 1 9 8 0 9 デラウェア州 ウィルミントン ジョージタウン アベニュー 1

(72)発明者 アレン カブロン シーベルト
アメリカ合衆国 2 1 9 2 1 メリーランド州 エルクトン レット レーン 2 1 5

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BB06A BB06B BB08A BB08B BC35A BC35B BC58A BC58B

BD12B CB68 DA05 EA02Y

4H006 AA02 AC13 AC21 AC30 BA07 BA14 BA30 BA37 BA81 BC32

BD70 BE01 BE20 BE53

4H039 CA19 CA51 CA52 CD10 CD20 CF10