

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3874792号
(P3874792)

(45) 発行日 平成19年1月31日(2007. 1. 31)

(24) 登録日 平成18年11月2日(2006. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

C07C 19/08 (2006.01)
C07C 17/087 (2006.01)
C07C 17/21 (2006.01)
C07C 17/35 (2006.01)
C07C 19/12 (2006.01)

C O 7 C 19/08
 C O 7 C 17/087
 C O 7 C 17/21
 C O 7 C 17/35
 C O 7 C 19/12

請求項の数 10 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-530542
 (86) (22) 出願日 平成7年5月25日(1995. 5. 25)
 (65) 公表番号 特表平10-500956
 (43) 公表日 平成10年1月27日(1998. 1. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1995/006646
 (87) 国際公開番号 W01995/032168
 (87) 国際公開日 平成7年11月30日(1995. 11. 30)
 審査請求日 平成14年5月8日(2002. 5. 8)
 (31) 優先権主張番号 08/248, 981
 (32) 優先日 平成6年5月25日(1994. 5. 25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 391037434
 アライドシグナル インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O
 7 9 6 2 - 1 0 5 7 モーリスタウン コ
 ロムビア ロード 1 0 1
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠武
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペルクロロエチレンからヒドロフルオロカーบอนを製造するための一段法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応容器中で、フッ素化触媒の存在下において、ペルクロロエチレンとフッ化水素とを気相で反応させ；次いで反応生成物を蒸留して HCl 、 CHClFCF_3 、 $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ 及び CHF_2CF_3 および少量の HF からなる留出物、並びにペルクロロエチレン、フッ化水素及び有機副生物からなる塔底生成物を製造し；次いでその塔底生成物の相分離を行ってペルクロロエチレンと有機副生物との混合物からフッ化水素を実質的に分離することからなる、 CHClFCF_3 、 $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ 及び CHF_2CF_3 の 1 種又はそれ以上を製造する方法。

【請求項 2】

留出物を、 HCl と HF から CHClFCF_3 、 $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ 及び CHF_2CF_3 を分離するために処理する後続工程を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

CHClFCF_3 、 $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ 及び CHF_2CF_3 の各々を蒸留で分離する後続工程を更に含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

CHClFCF_3 及び $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ を供給原料として反応容器にリサイクルする後続工程を更に含む、そして反応の生成物が CHF_2CF_3 を過半量で含んでいる、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

相分離により生じるペルクロロエチレンと有機副生物との混合物及びフッ化水素を供給原料として反応容器に別々にリサイクルさせる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

塔底生成物の有機副生物の部分が CHClFCF_3 及び $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ の 1 種又はそれ以上からなり、反応の生成物が CHF_2CF_3 を過半量で含んでいる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

酸素又は空気の流れを反応の間触媒に導く、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

フッ素化触媒をクロム、アルミニウム、コバルト、マンガン、ニッケル及び鉄の酸化物、ハロゲン化物、オキシハライド及び無機塩、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 Cr_2O_3 /炭素、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 及び $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ よりなる群から選ぶ、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

反応を $300 \sim 400$ の温度、 $7.031 \text{ kgf/cm}^2 \sim 17.58 \text{ kgf/cm}^2$ の圧力で行い；反応体がフッ素化触媒に $10 \text{ 秒} \sim 60 \text{ 秒}$ の接触時間接触し；フッ化水素対ペルクロロエチレンのモル比が $6:1 \sim 20:1$ の範囲であり；酸素又は空気の流れを反応の間触媒に、反応せしめられるペルクロロエチレンの量に基づいて $0.01 \sim 30$ モル % の O_2 量で導き；蒸留を $3.515 \text{ kgf/cm}^2 \sim 21.09 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲の圧力で行い；そしてフッ素化触媒をクロム、アルミニウム、コバルト、マンガン、ニッケル及び鉄の酸化物、ハロゲン化物、オキシハライド及び無機塩、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 Cr_2O_3 /炭素、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 及び $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ よりなる群から選ぶ、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

相分離によって生じたペルクロロエチレンと有機副生物との混合物及びフッ化水素を供給原料として反応容器に別々にリサイクルさせる、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明はヒドロクロロフルオロカーボン及びヒドロフルオロカーボンを製造する方法に関する。本発明は、特に、一段反応器内でペルクロロエチレンから CHClFCF_3 (HCFC-124)、 $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ (HCFC-124a) 及び CHF_2CF_3 (HFC-125) を製造する方法に関する。これらの化合物は発泡剤、冷媒、殺菌性ガス及び溶媒用途を含めてさまざまな工業用途で有用である。

発明の背景

多数のクロロフルオロカーボン (CFC) に冷媒、溶媒及び吹き付け用途のような用途を含めて工業用途及び家庭内用途があることはこの技術分野で知られているが、それらは地球の保護オゾン層に有害であると考えられている。CFC 類による大気中のオゾンに対する潜在的な危険性のために、実質的に同じように機能するが、本質的にオゾンを増やさない代替物を開発することが望まれている。数種のそのような代替材料として、1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタン (HCFCl-124)、1-クロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロクロロエタン (HCFCl-124a) 及びペンタフルオロエタン (HFC-125) が挙げられる。これら材料に対する需要は将来劇的に高まると予想され、したがってこれら材料を製造するための、商業的に実行可能な方法が有利である。HCFCl 類及び HFC 類の製造のための方法がこの技術分野で多数知られている。これらの方法の多くは、あまり選択性でなく、しかも所望の材料を製造することに加えてさまざまな望ましくない副生物も生成される触媒を使用している。触媒のあるものは寿命が非常に短かく、したがって商業用途には非実用的である。その上、この技術に記載される運転条件は商業的生産を非実用的にした。以下は従来技術による方法の典型的なものである。

米国特許第 3,258,500 号明細書には、フッ素化触媒の存在下でテトラクロロエチレンと無水のフッ化水素とを反応させて HCFCl-124 及び HFC-125 を製造するための 1

10

20

30

40

50

段法が記載される。触媒はアルミナ上の活性化された無水酸化クロムである。この方法は選択性と収率が非常に低い。米国特許第4,843,181号明細書には、酸化クロムの存在下でテトラクロロエチレンとフッ化水素を反応させる気相1段法が記載される。所望の生成物を得るためには、極端に長い接触時間が触媒と反応体との間に必要とされる。米国特許第4,967,023号明細書には、 AlF_3 触媒上でペルククロロエチレンをクロミアによってヒドロフルオロ化する1段法が開示される。反応体の転化が少ないことが認められている。同様の1段法と低収率が米国特許第4,766,260号明細書に記載されている。ペルククロロエチレンの他のHCFCl類への気相、1段転化法が米国特許第5,091,601号明細書に示されている。

米国特許第5,155,082号明細書には、クロロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン又はヒドロフルオロカーボンを製造する、ハロゲン化脂肪族炭化水素のヒドロフルオロ化のための一部フッ素化されたアルミニウム/酸化クロム触媒が記載される。この特許によれば、HCFCl-124が所望とされるヒドロフルオロカーボンであるとき、好ましい出発物質はHCFCl-123又はHCFCl-123aである。代わって、HCFCl-123又はHCFCl-123aは、好ましくは、出発物質としてのペルククロロエチレンから製造される。これは2反応器系を要する。フッ素化反応の進行の間に形成される副生物の多くは、ヒドロクロロフルオロカーボンを更に生成させるためにリサイクルさせることができ、そしてHCFCl-124はペルククロロエチレンからHCFCl-123を製造する際の副生物の一つと特に考えられると言われているけれども、1段反応によってペルククロロエチレンから主要生成物としてHCFCl-124、HCFCl-124aまたはHFC-125を得るいかなる方法も開示されていない。本発明以前は、HCFCl-124の製造は2つの別個の反応段階を含むものであって。即ち、まず、ペルククロロエチレンをヒドロフルオロ化してHCFCl-123及びHCFCl-123aを生成させ、次いで別個の反応系で、HCFCl-123及びHCFCl-123aをヒドロフルオロ化してHCFCl-124を生成させた。本発明によれば、今や、2つの別個の反応段階、及びそのような2段方式が必要になる全ての追加の設備の必要はもはや全くない。本発明の方法は、単一反応段階で、ペルククロロエチレンから、HCFCl-124a及びHFC-125のみならず、主要生成物としてHCFCl-124を製造するものである。従って、特にただ1個の反応容器が必要であるだけであるから、一つの意義のある利点は必要とされる設備が少ないということである。

発明の概要

本発明は、反応容器中で、フッ素化触媒の存在下において、ペルククロロエチレンとフッ化水素とを気相で反応させることからなる、 $CHCl_2CF_3$ 、 CHF_2CClF_2 、及び CHF_2CF_3 の1種又はそれ以上の製造方法を提供するものである。その後、反応生成物を蒸留してHCl、 $CHCl_2CF_3$ 、 CHF_2CClF_2 及び CHF_2CF_3 並びに少量のHFからなる留出物、並びにペルククロロエチレン、フッ化水素及び有機中間体からなる塔底生成物を得る。次いで、塔底生成物の相分離を行ってペルククロロエチレンと有機中間体との混合物からフッ化水素を実質的に分離する。

【図面の簡単な説明】

図1は本発明の方法を模式図として示すものである。

発明の詳細な説明

本発明の方法は、1工程として、ペルククロロエチレンと無水のフッ化水素とを触媒の存在下で反応させる。反応は任意、適当な反応容器内で行うことができるが、その容器はハスタロイ(HASTALLOY)、インコネル(INCONEL)及びモネル(MONEL)のようなフッ化水素の腐食作用に抵抗性がある材料によって構成されるべきである。フッ化水素とペルククロロエチレンとのモル比は約2:1~約50:1、好ましくは約5:1~約40:1、最も好ましくは約6:1~約20:1となるように調節される。反応が行なわれる温度は、反応器中で、好ましくは約200~約600、更に好ましくは約250~約500、最も好ましくは約300~約400の範囲である。反応器は、フッ素化触媒で満たされた断熱反応器であるのが好ましい。有機質の蒸気は約0.5~約120秒、更に好ましくは約2~約90秒、最も好ましくは約10~約60秒間フッ素化

触媒と接触せしめられる。本発明の目的には、接触時間は、触媒床が空げき率 100% であると仮定して、ガス状反応体が触媒床を通過するのに必要とされる時間である。反応圧は、好ましくはおおそ大気圧～約 400 psig、好ましくは約 50～約 300 psig、最も好ましくは約 100～約 250 psig の範囲である。この技術分野で知られているフッ素化触媒がいずれも使用できる。そのようなフッ素化触媒としては、他を除外するものではないが、クロム、アルミニウム、コバルト、マンガン、ニッケル及び鉄の酸化物、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物及び無機塩、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 Cr_2O_3 /炭素、 $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ 及び $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ が挙げられる。酸化クロム/酸化アルミニウム触媒が米国特許第 5,155,082 号明細書に記載されており、その開示をここに引用し、参照するものとする。酸化クロムは結晶性の酸化クロム又は無定形の酸化クロムであることができる。無定形酸化クロムが好ましい。酸化クロム (Cr_2O_3) は市販の物質であって、さまざまな粒度で購入できる。酸化クロムは、例えばコロラド州 (Colorado)、ゴールドデン (Golden) のグレート・ウェスタン・インオーガニクス社 (Great Western Inorganics) 及びミズリー州 (Missouri)、セントルイス (St. Louis) のマリנקロツツ・スペシャリティー・ケミカルズ社 (Mallinckrodt Specialty Chemicals Company) から購入できる。好ましい態様では、少量のガス状酸素又は空気が触媒の活性を維持するために酸化クロムを貫流するようになっている。反応器に供給される空気又は酸素の量は、好ましくは反応器に供給される全有機物に対して約 0.01～約 30 モル% の酸素である。より好ましい量は約 0.05～約 20 モル% の範囲であり、そして最も好ましくは約 0.1～約 10 モル% の範囲である。得られる生成物の混合物は HCFCl_2 、 HCFCl_2a 、 HCFCl_2b 、更には 1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン (HCFCl_3)、1,1,2-トリクロロ-2,2-ジフルオロエタン (HCFCl_2F_2)、トリクロロフルオロエチレン (HCFCl_2F)、塩化水素及び未反応のフッ化水素とペルクロロエチレンを含む。

次いで、生成物の混合物を蒸留に付して留出物部分と缶出液部分を生成させる。蒸留の第 1 の目的は、フッ化水素から HCFCl_2 を分離することである。この分離には、別のタイプの分離ではなく、蒸留が必要である。 HCFCl_2 がフッ化水素に溶解することが分かったからである。蒸留は約 5 Psig～約 500 Psig、好ましくは約 10～約 400 Psig、最も好ましくは約 50～約 300 Psig の範囲の圧力で行うのが好ましい。蒸留塔の圧力は蒸留操作温度を本来的に決定する。留出物部分は実質的に全ての HCFCl_2 、 HCFCl_2a 、 HCFCl_2b 、塩化水素及び生成物の混合物中に存在する空気又は酸素、更には少量のフッ化水素を含む、缶出液部分は実質的に全てのフッ化水素、ペルクロロエチレン、 HCFCl_3 、 HCFCl_2F_2 及び生成物の混合物中に存在する HCFCl_2F を含む。場合によっては、 HCl 、及び空気又は酸素のような非凝縮物を除去するために、追加の蒸留塔を上記の蒸留塔に先立って使用することができる。

好ましい態様において、塩化水素及びフッ化水素が、次いで、常用のスクラバーによって留出物部分から実質的に除去され、 HCFCl_2 、 HCFCl_2a 及び HCFCl_2b を後に残す。所望によっては、 HCFCl_2 、 HCFCl_2a 及び HCFCl_2b は、当業者によく知られている従来の蒸留法によって個々に分離してもよい。

缶出液部分は、フッ化水素をペルクロロエチレン、 HCFCl_3 、 HCFCl_2F_2 及び HCFCl_2F を含む有機部分から分離する相分離に付される。相分離機は、 HF が頂部へ移動し、他の成分が塔底に沈降する保持タンクであることができる。 HF と缶出液成分は、次いで、個別にポンプで抜き取られる。フッ化水素と有機質部分は、次いで、新しいフッ化水素及びペルクロロエチレンと反応するように、リサイクルされる。両流出物の流れは反応器へ戻るようにリサイクルされるけれども、相分離機は反応材料のモル比を制御し、そして新しい供給原料をどれくらい添加する必要があるかを決定するために必要である。本発明の臨界的な特徴は、相分離機を蒸留塔の前に逆に配置すると、所望の機能を果すプロセスとはならないことである。これは、 HCFCl_2 がフッ化水素に

10

20

30

40

50

可溶であるからである。それらは蒸留塔で分離できるが、相分離機中ではできない。それゆえ、逆の順序が使用されているならば、H C F C - 1 2 4 はフッ化水素中に溶解したままとなってしまうのである。より高い割合の H C F C - 1 2 5 が主要生成物として所望される場合、H C F C - 1 2 4 と H C F C - 1 2 4 a をリサイクル用の塔底流出液を経て出し、そして反応器に戻すために、蒸留塔をより低い凝縮器温度で運転することができる。代わりに、H C F C - 1 2 4 及び H C F C - 1 2 4 a はリサイクルのために戻され、そしてスクラバーを出た後に反応器に戻ることができる。

図 1 は、本発明の 1 つの好ましいプロセスフローを模式図として示すものである。新しい、ガス状のフッ化水素供給原料流 2 と、新しいガス状のペルクロロエチレン供給原料流 4 とが混合されて反応器供給原料流 6 を生成し、それが反応器 8 へと供給される。反応器からの流出液 10 は生成物の混合物の流れであって、蒸留塔 12 に入る。流出物の流れ 14 は、主要生成物として H C F C - 1 2 4 を含み、更には H C F C - 1 2 4 a、H F C - 1 2 5、H C l、空気又は酸素及び少量の H F を含む。好ましい態様においては、留出物の流れ 14 は、H F と H C l を除去するために、常用のスクラバー 16 のような追加の分離及び/又は精製装置に供給される。別の蒸留塔（図示せず）が成分 H C F C - 1 2 4、H C F C - 1 2 4 a 及び H C F C - 1 2 5 を分離する。そのようなスクラバーはこの技術分野でよく知られており、通常残留酸性度を中和するのに十分な条件下で N a O H 又は K O H 水溶液により苛性有機相洗浄することからなる。

缶出液流 18 は相分離機 20 に供給される。この流れはフッ化水素のほとんど大部分、更には H C F C - 1 2 3、H C F C - 1 2 2、H C F C - 1 1 1 1、及びペルクロロエチレンの有機混合物を含有する。流れ 18 は、相分離機 20 により H F からなる第 1 のリサイクル流 22 と H C F C - 1 2 3、H C F C - 1 2 2、H C F C - 1 1 1 1、及びペルクロロエチレンを含有する第 2 のリサイクル流 24 に分割される。リサイクル流 22 と 24 は共にポンプ 26 と 28 を通過せしめられる。リサイクル流 30 と 32 は、次いで、反応器供給原料流 6 に合流せしめられる。

生成物の混合物の成分のそれぞれの量は使用される反応条件及び触媒に依存して変化することは容易に理解されるであろう。同様に、留出物と缶出液部分の成分の量も熟練した技術者であれば変え得るものである。

本発明のプロセスは、普通 10 ポンド / 時 / 立方フィートよりも大きい高生産性で主要生成物としての H C F C - 1 2 4 を得るための方法を提供する。本明細書中で使用されている用語「主要生成物」とは、反応系により最大量で生成される単一の生成物を意味する。本発明を次の非限定実施例により更に十分に説明する。

実施例 1

実質的に純粋なペルクロロエチレン (P C E) を 60 g / 時の速度でモネル製の 1 インチの反応器に供給する。反応器は無定形 $C r_2 O_3$ 触媒 110 ml を含んでいる。触媒のオンストリーム時間は 118 時間である。反応器温度は 330 ° で、圧力は 50 Psig である。無水フッ化水素 (H F) を同時に 58.2 g / 時の速度で反応器に供給する。H F と P C E のモル比は 8 である。同時に、空気も O_2 対 P C E のモル比約 2 モル % で反応器に供給する。接触時間は 11 秒である。反応器の流出物をオンラインのガスクロマトグラフを使用して分析する。結果を表 1 に示す。P C E の転化率は 67.1 % である。120 類の合計は約 96 % である。H C F C / H F C - 1 2 5 の比は 3 / 1 であった。H C F C - 1 2 4 及び H C F C - 1 2 4 a の生産性は 5.6 ポンド / 時 / 立方フィート - 触媒である。全非リサイクル性生成物は 3.8 % であった。主要生成物は H C F C - 1 2 3 及び H C F C - 1 2 3 a であって、これは H C F C - 1 2 4 を製造するための中間体である。

表 1

選 択 率 (%) :

HFC-125	10.5
HCFC-124	28.1
HCFC-124a	1.4
HCFC-123	43.0
HCFC-123a	3.3
HCFC-122	5.1
HCFC-121	0.1
HCFC-1111	<u>4.8</u>
120類の合計	96.3

非リサイクル性生成物 :

HCFC-133a	0.7
HCFC-1112又はHCFC-1112a	0
HFC-110類	3.1

生産性 (ポンド/時/立方フィート) :

HCFC-123及び123a	9.8
HCFC-124及び124a	5.6

実施例 2

中間体 HCFC - 123 のリサイクルについてそのシミュレーションを行うために、30 / 70 重量 % の PCE / HCFC - 123 の有機供給原料を実施例 1 で使用したのと同じ反応器に供給する。圧力は 200 P s i g であり、そして HF と有機物も HF 対有機物のモル比 7 . 6 で反応器に供給する。温度は 330 である。接触時間は 18 秒で触媒のオンストリーム時間は 282 時間である。同時に、空気も O₂ 対有機物 1 モル % で供給する。反応器の流出物をガスクロマトグラフを使用して分析する。結果を表 2 の第 1 欄に示す。HCFC - 124 及び HCFC - 124a の生産性は 11 . 5 ポンド / 時 / 立方フィート - 触媒まで増大する。120 類の合計は 97 . 8 % である。用語「120 類の合計」とは、所定のヒドロフルオロ化反応で生成した所望の生成物類並びにクロロフルオロカーボン類及び / 又はヒドロクロロフルオロカーボンよりなるリサイクル可能な副生物の合計選択率を意味する。HCFC - 124 / HFC - 125 比は 1 / 0 . 08 である。PCE 転化率は 81 . 6 % である。正味の転化率比 HCFC - 123 / HCFC - 123a は 3 . 7 であって、これは HCFC - 123 リサイクル率が約 70 % であることを示唆している。全非リサイクル性副生物は約 2 . 4 % である。

実施例 3

HF 対有機物のモル比を 4 . 9 に変え、接触時間を 24 秒、触媒のオンストリーム時間を 337 時間とする以外は、実施例 2 におけると同じ反応器及び反応条件を使用する。結果を表 2 の第 2 欄に示す。HF 対有機物のモル比の変更は 120 類の選択率を 94 . 9 % まで低下させ、HCFC - 123 / HCFC - 123a の転化率を 19 . 7 まで増大させる

10

20

30

40

50

。PCE 転化率は 78.1% である。これらの結果は、低い HF 対有機物のモル比は反応に有益でなく、PCE と HF との反応は HCFC-123 と HF の反応よりも遅いようであることを示唆している。

実施例 4

より低い圧力 (100 Psig) を使用し、接触時間を 13 秒、触媒のオンストリーム時間を 354 時間とすること以外は、実施例 3 におけると同じ反応器及び反応条件を使用する。結果を表 2 の第 3 欄に示す。PCE の転化率は圧力の低下につれて 67.8% まで低下したが、HCFC-123 / HCFC-123a の転化率は 31.0% まで増大した。これらの結果は、高圧が 1 段法にとって好ましいことを示唆している。

表 2

選択率(%) :

	実施例 2	実施例 3	実施例 4
HCFC-125	5.8	8.9	15.8
HCFC-124	73.9	76.0	73.7
HCFC-124a	1.5	1.4	1.0
HCFC-122/HCFC-122a	13.9	6.6	3.8
HCFC-121	0.2	0.1	0.2
HCFC-111	2.5	1.9	2.0
120 類の合計	97.8	94.9	96.5

非リサイクル性生成物 :

HCFC-133a	0	0.1	0.1
HCFC-1112又はHCFC-1112a	0	0.01	0
CFC-100類	2.4	5.0	3.4

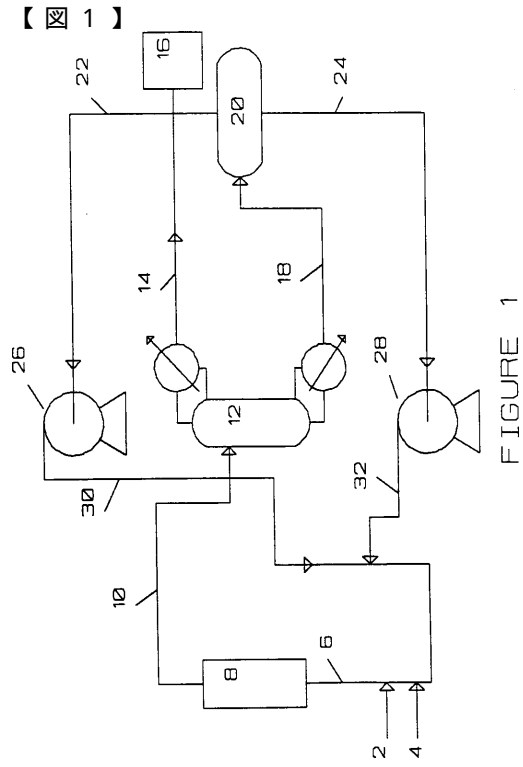
生産性 (ポンド/時/立方フィート) :

HCFC-124及び124a	11.5	16.2	18.1
HCFC-125	0.78	1.6	3.4

10

20

30



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 タン, スーチ・サン
アメリカ合衆国ニューヨーク州1 4 0 6 8, ゲッツビル, バッサー・ドライブ 1 6
- (72)発明者 スミス, アディッソン・マイルズ
アメリカ合衆国ニューヨーク州1 4 2 2 6, アムハースト, ベリーマン・ドライブ 8 0
- (72)発明者 スウェイン, チャールズ・フランシス
アメリカ合衆国ニューヨーク州1 4 2 2 1, ウィリアムズビル, オーバールック 4 5 2 5

審査官 品川 陽子

- (56)参考文献 特公昭3 9 - 0 1 7 2 6 3 (J P , B 1)
特開平0 5 - 1 4 8 1 7 0 (J P , A)
特開昭5 7 - 1 6 3 3 2 6 (J P , A)
特開平0 5 - 3 0 6 2 4 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C07C 19/08
C07C 17/087
C07C 17/21
C07C 19/12