

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-200907

(P2017-200907A)

(43) 公開日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 17/357 (2006.01)	C O 7 C 17/357	4 H O O 6
C O 7 C 21/18 (2006.01)	C O 7 C 21/18	4 H O 3 9
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 有 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2017-85023 (P2017-85023) (22) 出願日 平成29年4月24日 (2017. 4. 24) (62) 分割の表示 特願2015-230340 (P2015-230340) の分割 原出願日 平成23年6月22日 (2011. 6. 22) (31) 優先権主張番号 12/822, 365 (32) 優先日 平成22年6月24日 (2010. 6. 24) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド Honeywell International Inc. アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モリス・ブレインズ, テイバー・ロード 115 115 Tabor Road Morris Plains NJ 07950 United States of America (74) 代理人 100140109 弁理士 小野 新次郎
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化オレフィンの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】式 (I) で表される少なくとも 1 種類の化合物と式 (I I) で表わされる少なくとも 1 種類の化合物に転化させることを含む、フッ素化有機化合物の製造方法の提供。 $C H_2 X C H Z C F_3 \cdots (I) C H X = C Z C F_3 \cdots (I I)$ (X 及び Z は各々独立に H 又は F、X 及び Z は同一ではない)

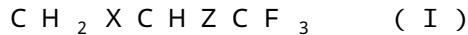
【解決手段】式 (I) で表わされる化合物を、1 種類以上の金属オキシフッ化物触媒、金属フッ化物又は金属オキシフッ化物担体上の第 V I I I 族貴金属、及びこれらの組み合わせから選択される脱水素化触媒又は複数の脱水素化触媒の組み合わせに曝露して、脱水素化して式 (I I) で表わされる化合物を生成させる、フッ素化有機化合物の製造方法。前記工程が式 (I) で表わされる化合物を O_2 、 $C O_2$ 、 $N_2 O$ 又はこれらの混合物から選択される 1 種類以上の酸化剤に暴露することを更に含む、方法。

【選択図】 なし

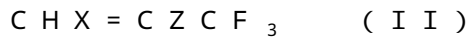
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :



の少なくとも 1 種類の化合物を式 (II) :



(上式中、X 及び Z は、それぞれ独立して H 又は F であり、但し X と Z は同一ではない) の少なくとも 1 種類の化合物に転化させることを含み、

転化工程が、式 (I) の化合物を、1 種類以上の金属オキシフッ化物触媒、金属フッ化物又は金属オキシフッ化物担体上の第 VII 族貴金属、及びこれらの組合せからなる群から選択される脱水素化触媒又は複数の脱水素化触媒の組合せに曝露することを含む、フッ素化有機化合物の製造方法。

10

【請求項 2】

1 種類以上の第 VII 族貴金属が、Pt、Rh、Ru、Pd、Ir、及びこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

金属フッ化物及び金属オキシフッ化物が、Ni、Co、Mg、Zr、Al、Ga、Cr、La、Y、Fe、及びこれらの組合せのフッ化物及びオキシフッ化物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 4】

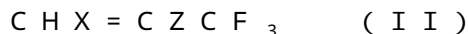
金属フッ化物及び金属オキシフッ化物触媒が、Ni、Co、Mg、及びこれらの組合せのフッ化物及びオキシフッ化物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

転化工程が、式 (I) の化合物を、 O_2 、 CO_2 、 N_2O 、及びこれらの混合物からなる群から選択される 1 種類以上の酸化剤に曝露することを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

少なくとも 1 種類のペンタフルオロプロペンを含む第 1 の反応流を、式 (II) :



(式中、X 及び Z は、それぞれ独立して H 又は F であり、但し X と Z は同一ではない) の少なくとも 1 種類の化合物を含む最終生成物流に転化させる方法であって、第 1 の反応流を、少なくとも 1 種類のペンタフルオロプロペンを式 (II) の少なくとも 1 種類の化合物に転化させるのに有効な条件下で処理することを含み、

30

かかる条件が、最終生成物流中に形成される 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンの濃度を約 40 ppm 未満に実質的に制限するのに有効なものであり、

処理工程が、

(a) 少なくとも 1 種類のペンタフルオロプロペンを反応させて、少なくとも 1 種類のペンタフルオロプロパン及び式 (I) :



(式中、X 及び Z は、それぞれ独立して H 又は F であり、但し X と Z は同一ではない) の少なくとも 1 種類の化合物を含む第 1 の生成物流を得て；そして

40

(b) 式 (I) の少なくとも 1 種類の化合物を第 1 の生成物流から分離して、分離された生成物流及び第 2 の反応流を得る；ことを含み、ここで、分離された生成物流は第 2 の反応流よりも高い重量 % の式 (I) の少なくとも 1 種類の化合物を含む上記方法。

【請求項 7】

(c) 第 2 の反応流を、式 (II) の少なくとも 1 種類の化合物を生成させるのに有効な条件下で反応させることを更に含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

(d) 分離された生成物流を、式 (II) の少なくとも 1 種類の化合物を生成させるのに有効な条件下で反応させることを更に含み、反応工程 (d) は、式 (I) の少なくとも

50

1 種類の化合物を、1 種類以上の金属オキシフッ化物触媒、金属フッ化物又は金属オキシフッ化物担体上の第 V I I I 族貴金属、及びこれらの組合せからなる群から選択される脱水素化触媒又は複数の脱水素化触媒の組合せに曝露することを含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

1 種類以上の第 V I I I 族貴金属が、Pt、Rh、Ru、Pd、Ir、及びこれらの組合せからなる群から選択され、金属フッ化物及び金属オキシフッ化物が、Ni、Co、Mg、Zr、Al、Ga、Cr、La、Y、Fe、及びこれらの組合せのフッ化物及びオキシフッ化物からなる群から選択される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

反応工程 (d) が、式 (I) の少なくとも 1 種類の化合物を、 O_2 、 CO_2 、 N_2O 、及びこれらの混合物からなる群から選択される 1 種類以上の酸化剤に曝露することを更に含む、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2010 年 6 月 24 日出願の米国出願 12/822,365 (その開示事項はその全部を参照として本明細書中に包含する) に対する 35 USC § 119 (e) に基づく優先権を主張する。

【0002】

[0001] 本発明は、フッ素化有機化合物の新規な製造方法、特にフッ素化オレフィンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

[0002] ヒドロフルオロカーボン (HFC)、特にテトラフルオロプロペン (2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234yf) 及び 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234ze) など) のようなヒドロフルオロオレフィン (HFO) は、有効な冷媒、消火剤、熱伝達媒体、噴射剤、起泡剤、発泡剤、気体状誘電体、滅菌剤キャリア、重合媒体、粒状物除去流体、キャリア流体、パフ研磨剤、置換乾燥剤、及び動力サイクル作動流体であることが開示されている。クロロフルオロカーボン (CFC) 及びヒドロクロロフルオロカーボン (HCFC) (いずれも地球オゾン層を損傷する可能性がある) とは異なり、HFC は塩素を含まず、したがってオゾン層を脅威にさらさない。

【0004】

[0003] フッ素化アルカンからフッ素化オレフィンを製造するための幾つかの方法が公知である。例えば、米国特許 7,560,602 においては、 $CF_3CHF=CHF$ (HFO - 1225ye) 及び HFO - 1234yf を、1 種類以上のフッ素化金属酸化物、金属フッ化物、炭素担持遷移金属、及びこれらの組合せからなる群から選択される脱フッ化水素化触媒上で、それぞれ $CF_3CHFCHF_2$ 及び CF_3CHFCH_2F を気相脱フッ化水素化することによって製造することができることが開示されている。米国公開 2009/0099395 においては、ジルコニウム化合物担持触媒を用いる接触プロセスによる $CF_3CH_2CHF_2$ の気相脱フッ化水素化によって HFO - 1234ze を製造することができることが開示されている。米国公開 2009/0043138 においては、HFO - 1234ze 及び $CF_3CH=CF_2$ (HF - 1225zc) を、マグネシウム、亜鉛、及びマグネシウムと亜鉛の混合物の酸化物、フッ化物、及びオキシフッ化物を用いる $CF_3CH_2CHF_2$ 及び $CF_3CH_2CF_3$ の脱フッ化水素化から製造することができることが開示されている。

【0005】

[0004] アルカンをアルケンへ脱水素化する方法は公知である。1 つのかかる方法は、脱水素化触媒として混合金属酸化物を用いる。例えば、米国特許 2,500,920 におい

10

20

30

40

50

ては、アルミナ担体上の酸化クロム触媒によってアルカンのアルケンへの脱水素化を触媒することができることが開示されている。同様に、米国特許 6, 239, 325 によって開示されているように、Mo - Sb - W 又は Cr - Sb - W、並びに V、Nb、K、Mg、Sn、Fe、Co、及び Ni からなる群から選択される少なくとも 1 種類の金属を有する混合金属酸化物触媒によって、プロパンのプロペンへの酸化的脱水素化を促進することができる。

【0006】

[0005] しかしながら、本出願人らは、上記で言及した混合金属酸化物は、ヒドロフルオロカーボンと反応して金属酸化物が金属オキシフッ化物又は更には金属フッ化物に転化して触媒構造が崩壊するそれらの傾向のために、ヒドロフルオロカーボンの脱水素化において用いるのには好適ではないことを認識するに至った。

10

【0007】

[0006] 本出願人らはまた、上述の方法に関連して大きな欠点が存在し、かかる方法は、特定のフッ素化アルカン及びアルケンから HFO - 1234yf 及び HFO - 1234ze のような HFO を製造するためには好適ではないことも認識するに至った。例えば、本出願人らは、これらの触媒の存在下で 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン (HFO - 254eb) 及び 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン (HFO - 254fb) を脱フッ化水素化することによって、副生成物の 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (HFO - 1234zf) が形成されることを見出した。HFO - 1234zf は可燃性の気体であるので、かかる化合物を HFO - 1234yf 又は HFO - 1234ze のような所望の生成物と混合することは好ましくない。本出願人らはまた、HFO - 1234zf は HFO - 1234yf と近い沸点を有し、特定の条件下で共沸性又は共沸混合物様の組成物を形成することも認識するに至った。したがって、HFO - 1234yf から HFO - 1234zf を分離することは困難であり、HFO - 1234yf への精製中に収率損失を引き起こす可能性を有する。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】米国特許 7, 560, 602

【特許文献 2】米国公開 2009 / 0099395

30

【特許文献 3】米国公開 2009 / 0043138

【特許文献 4】米国特許 2, 500, 920

【特許文献 5】米国特許 6, 239, 325

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

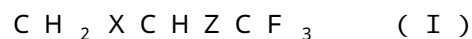
[0007] したがって、本出願人らは、フッ素化アルカンから HFO を製造する方法、特に HFC - 254eb 及び HFC - 254fb から HFO - 1234yf 及び HFO - 1234ze を製造し、HFO - 1234zf の形成を大きく制限する方法に対する必要性が存在することを認識するに至った。本発明はとりわけこの必要性を満足する。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

[0008] 本発明の一形態において、本出願人らは、好ましくは式 (I) :



の少なくとも 1 種類の化合物を、式 (II) :



(上式中、X 及び Z は、独立して H 又は F であり、但し X と Z は同一ではない)

の少なくとも 1 種類の化合物に転化させることを含む、一般に HFO、特定の態様においてはテトラフルオロプロペンなどのフッ素化有機化合物を製造する方法を開発した。

【0011】

50

[0009]幾つかの態様においては、本発明の転化工程は、式(I)の少なくとも1種類の化合物を、好ましくは脱水素化又は酸化的脱水素化によって接触反応させることを含む。接触反応工程は、好ましくは、式(I)の少なくとも1種類の化合物を、好ましくは金属フッ化物又は金属オキシフッ化物担体上に担持されている1種類以上の第V I I I族貴金属を含む脱水素化触媒又は複数の脱水素化触媒の組合せに曝露することを含む。幾つかの好ましい態様においては、転化工程は、式(I)の少なくとも1種類の化合物を、好ましくは O_2 、 CO_2 、 N_2O 、及びこれらの混合物からなる群から選択される1種類以上の酸化剤に曝露することを更に含む。

【0012】

[0010]他の形態においては、本発明は、少なくとも1種類のペンタフルオロプロパンを含む反応流を、少なくとも1種類のペンタフルオロプロパン及び式(I)の化合物の混合物を含む生成物流に転化させ、式(I)の化合物の少なくとも一部を生成物流から分離し、生成物流から分離される式(I)の化合物を式(II)の少なくとも1種類の化合物に転化させることを含むフッ素化有機化合物の製造方法に関する。好ましい態様においては、この方法は、式(I)の化合物の3, 3, 3-トリフルオロプロパンへの転化を実質的に最小にし、好ましくは実質的に排除することを更に含む。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

[0011]本発明の一形態は、脱水素化又は酸化的脱水素化によって、隣接する炭素上に少なくとも2つの水素を有するヒドロフルオロカーボンからHFOを製造する方法に関する。1つの好ましい形態においては、本発明は、接触脱水素化又は接触酸化的脱水素化によってテトラフルオロプロパンをテトラフルオロプロパンへ転化させることに関する。本発明方法は、好ましくは、式(I)の化合物をHFO、好ましくは C_3 -HFO、より好ましくは式(II)の化合物に転化させることを含む。非常に好ましい態様においては、本発明は、HFC-254eb及び/又はHFC-254fbをHFO-1234yf及び/又はHFO-1234zeに転化させることを含む。

20

【0014】

式(I)の化合物の転化：

[0012]本発明の1つの有利な面は、比較的高い転化率及び高い選択率の反応を達成する能力をもって、式(I)の化合物のようなヒドロフルオロカーボンを式(II)の化合物のようなHFOに転化させることができることである。本発明の好ましい転化工程は、式(I)の化合物の転化、好ましくは少なくとも約15%、より好ましくは少なくとも約30%、更により好ましくは少なくとも約50%、更により好ましくは約90%の転化を達成するのに有効な条件下で行う。また、転化工程によって、式(II)の化合物への少なくとも約50%の選択率、より好ましくは少なくとも約70%の選択率、更により好ましくは少なくとも約90%の選択率を有する反応生成物を達成することができる。幾つかの態様においては、少なくとも約95%のテトラフルオロプロパンへの選択率を達成することができる。

30

【0015】

[0013]転化工程は、液相中、又は気相中、或いは気相と液相の組合せの中で行うことができ、反応は、バッチ式、連続式、又はこれらの組合せで行うことができると意図される。好ましくは、幾つかの態様においては、反応は気相反応として行う。転化工程は単一又は多重管であってよい任意の好適な反応容器又は反応器内で行うことができると意図される。好ましい態様においては、転化工程は固定床反応器内で行う。

40

【0016】

[0014]気相反応は、例えば気体形態の式(I)の化合物、好ましくはHFC-254eb、HFC-254fb、及びこれらの混合物を、好適な反応容器又は反応器中に導入することによって行うことができる。好ましくは、容器は、ハステロイ、インコネル、モネル、及び/又はステンレススチールのような耐腐食性の材料で構成する。好ましい態様においては、容器は、触媒、好ましくは脱水素化又は酸化的脱水素化触媒を含み、反応混合

50

物を所望の反応温度に加熱するのに好適な手段が取り付けられている。

【0017】

[0015] 好ましい態様においては、式 (I) の少なくとも 1 種類の化合物は、当業者に容易に明らかであるように、純粋形態、不純形態のいずれかで、又は窒素、アルゴンなどのような随意的な不活性ガス希釈剤と一緒に反応器中に導入する。好ましくは、式 (I) の少なくとも 1 種類の化合物は、反応器に導入する前に予め気化するか又は予め加熱する。或いは、式 (I) の化合物は反応器の内部で気化させることができる。

【0018】

接触脱水素化：

[0016] 本発明の一形態においては、転化工程は、式 (I) の少なくとも 1 種類の化合物を、脱水素化触媒又は複数の脱水素化触媒の組合せに曝露する脱水素化によって行う。好ましくは、式 (I) の化合物を含む供給流を、場合によっては水素流と一緒に、脱水素化触媒を充填した脱水素化反応器中に、式 (II) の少なくとも 1 種類の化合物を含む生成物流を生成させるのに有効な条件下で供給する。

10

【0019】

[0017] 好ましくは、脱水素化触媒は、(1) 金属フッ化物又は金属オキシフッ化物担体に担持されている 1 種類以上の第 V I I I 族貴金属、又は (2) 1 種類以上の金属オキシフッ化物触媒を含む。第 V I I I 族貴金属の非限定的な例としては、当業者に明らかなように、Pt、Rh、Ru、Pd、Ir などが挙げられる。幾つかの態様においては、触媒は、約 0.05 ~ 約 10 重量%、好ましくは約 0.1 ~ 約 5 重量%、より好ましくは約 0.2 ~ 約 1 重量%の量の貴金属を含む。有用な金属フッ化物及び金属オキシフッ化物の非限定的な例としては、Ni、Co、Mg、Zr、Al、Ga、Cr、La、Y、Fe、及びこれらの混合物のフッ化物及びオキシフッ化物が挙げられる。幾つかの好ましい態様においては、本発明の金属フッ化物及び金属オキシフッ化物は、Mg、Ni、Co、及びこれらの組合せからなる群から選択される。本明細書に含まれる教示を考慮して、特定の態様の要求事項に応じて多くの他の触媒を用いることができる。これらの触媒の 2 以上、又はここで挙げていない他の触媒を組み合わせる用いることができる。

20

【0020】

[0018] 理論に縛られることは望まないが、幾つかの金属フッ化物及び金属オキシフッ化物、特に Mg、Ni、及び Co のフッ化物及びオキシフッ化物は、脱ハロゲン化水素化触媒としての制限された活性を有する脱水素化触媒として作用すると考えられる。したがって、本発明の触媒は、HFC-254eb 及び / 又は HFC-254fb の HFO-1234zf への脱フッ化水素化を制限しながら、HFC-254eb 及び / 又は HFC-254fb を HFO-1234yf 及び / 又は HFO-1234ze に脱水素化するのに有用である。

30

【0021】

[0019] 用いる触媒及び最も望ましい反応生成物のような関連するファクターに応じて広範囲の反応温度を用いることができると意図されるが、反応温度は約 400 ~ 約 800 であることが一般に好ましい。好ましい反応温度は、約 500 ~ 約 700、より好ましくは約 550 ~ 約 650 の範囲であってよい。

40

【0022】

[0020] 一般に、用いる具体的な触媒及び最も望ましい反応生成物のような関連するファクターに応じて広範囲の反応圧力を用いることができるとも意図される。反応圧力は、例えば大気圧以上、大気圧、又は真空下であってよく、幾つかの好ましい態様においては約 0.1 ~ 約 5 気圧である。

【0023】

[0021] 同様に、用いる触媒及び最も望ましい反応生成物のような関連するファクターに応じて広範囲の反応物質と触媒との接触時間を用いることができると意図される。しかしながら、幾つかの好ましい態様においては、反応時間は約 0.5 秒間 ~ 約 120 秒間の範囲であってよい。

50

【 0 0 2 4 】

接触酸化的脱水素化：

[0022]本発明の一形態においては、転化工程は、式(Ⅰ)の少なくとも1種類の化合物を酸化的脱水素化触媒又は複数の酸化的脱水素化触媒の組合せに曝露する酸化的脱水素化によって行う。好ましくは、式(Ⅰ)の化合物を含む供給流を、純粋か又は希釈した酸化剤の流れと一緒に、酸化的脱水素化触媒を含む脱水素化反応器中に、式(ⅠⅠ)の少なくとも1種類の化合物を含む生成物流を生成させるのに有効な条件下で供給する。

【 0 0 2 5 】

[0023]好ましくは、酸化的脱水素化触媒は、金属フッ化物又は金属オキシフッ化物担体上に担持されている1種類以上の第ⅤⅠⅠⅠ族貴金属、又は1種類以上の金属オキシフッ化物触媒を含む。かかる触媒の非限定的な例は上記に記載しており、当業者には明らかである。幾つかの態様においては、触媒は、約0.05～約10重量%、好ましくは約0.1～約5重量%、より好ましくは約0.2～約1重量%の量の貴金属を含む。

【 0 0 2 6 】

[0024]酸化剤としては、酸素原子を速やかに移動させる化合物、又はレドックス化学反応において電子を獲得する物質が挙げられる。酸化剤の非限定的な例としては、当業者に明らかなように、 O_2 、 CO_2 、及び N_2O などが挙げられる。幾つかの態様においては、供給材料中の酸化剤の濃度は、約0.1～20重量%、好ましくは約0.5～10重量%、より好ましくは約1～5重量%、更により好ましくは約2～約3重量%の範囲である。

【 0 0 2 7 】

[0025]本明細書に含まれる教示を考慮して、特定の態様の要求事項に応じて多くの他の触媒を用いることができると予測される。勿論、これらの触媒の2以上、又はここに挙げていない他の触媒を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 2 8 】

[0026]用いる触媒及び最も望ましい反応生成物のような関連するファクターに応じて、接触酸化的脱水素化において広範囲の反応温度を用いることができると意図されるが、反応温度は約300～約700であることが一般に好ましい。好ましい反応温度は、約400～約600、より好ましくは約450～約550の範囲であってよい。

【 0 0 2 9 】

[0027]一般に、ここでも用いる具体的な触媒及び最も望ましい反応生成物のような関連するファクターに応じて広範囲の反応圧力を用いることができるとも意図される。反応圧力は、例えば大気圧以上、大気圧、又は真空中であってよく、幾つかの好ましい態様においては約0.1～約5気圧である。

【 0 0 3 0 】

[0028]同様に、用いる触媒及び最も望ましい反応生成物のような関連するファクターに応じて広範囲の反応物質と触媒との接触時間を用いることができると意図される。しかしながら、幾つかの好ましい態様においては、反応時間は約0.5秒間～約120秒間の範囲であってよい。

【 0 0 3 1 】

触媒の製造：

[0029]本発明の触媒の製造は当該技術において公知の任意の手段によって行うことができると意図されるが、一態様においては、触媒は好ましくは、(a)少なくとも1種類の金属塩、少なくとも1種類の溶媒、及び金属フッ化物又は金属オキシフッ化物を接触させてスラリーを形成し；(b)スラリーから溶媒を除去して溶媒を含まない粉末を形成し；(c)場合によっては粉末をか焼し；(d)粉末を担持触媒に変形し；そして(e)担持触媒を、 H_2 を含む気体組成物と接触させて担持触媒を活性化する(ここで、活性化担持触媒は、約90～約99.5重量%の金属フッ化物又は金属オキシフッ化物、及び約0.05～約10重量%の金属塩から誘導されるゼロ価の金属を含む)；工程を含む方法によって製造する。好ましい態様においては、この方法は、(a)金属成分の塩(例えば、P

10

20

30

40

50

d (NO_3)₂、PdCl₂、又はPd)を好適な溶媒中に溶解して溶液を形成し；(b)好適な量の金属オキシフッ化物又は金属フッ化物を溶液に加えてスラリーを形成し；(c)スラリーから溶媒を除去してペーストを形成し；(d)ペーストを乾燥して溶媒を含まない粉末を形成し；(e)溶媒を含まない粉末を、N₂流中、約300～約500において約2～約8時間か焼し；(f)か焼した粉末を微粉碎状態に粉碎し；(g)微細粉末を錠剤にペレット化し；そして(h)使用前に、触媒ペレットを、H₂又は希釈H₂流中、約150～約250において約2～約4時間還元する；工程を含む。

【0032】

[0030]金属オキシフッ化物触媒組成物を製造する方法は、(a)金属の水酸化物、酸化物、又は炭酸塩の1以上を水と混合してスラリーを形成し；(b)スラリーから水を実質的に除去して固体残渣を形成し；(c)固体残渣組成物を、実質的なか焼を行うのに十分な条件においてか焼し；(d)か焼した試料を微細粉末に粉碎し；(e)微細粉末をペレット化してペレットを形成し；そして(G)ペレットを、金属の水酸化物、酸化物、又は炭酸塩の1以上を金属オキシフッ化物に転化するのに十分な条件下でHFと接触させる；ことを含む。

10

【0033】

[0031]幾つかの態様においては、接触脱水素化又は接触酸化的脱水素化を金属フッ化物触媒の存在下で進行させることができると考えられる。金属フッ化物触媒を製造する方法は、(a)金属の水酸化物、酸化物、又は炭酸塩の1以上を、フッ化水素の水溶液に加え、反応させて金属フッ化物のスラリーを形成し；(b)スラリーから水を実質的に除去して固体残渣を形成し；(c)固体残渣組成物を、実質的なか焼を行うのに十分な条件下でか焼し；(d)か焼した試料を微細粉末に粉碎し；そして(e)微細粉末をペレット化して触媒組成物のペレットを形成する；ことを含む。

20

【0034】

触媒の再生：

[0032]接触脱水素化又は接触酸化的脱水素化のいずれにおいても、用いる触媒の量はそれぞれにおいて存在する特定のパラメーターに応じて変化すると考えられる。また、転化工程において一定時間使用した後は、触媒の活性が低下する可能性があるとも考えられる。これが起こる場合には、触媒を再生することができる。触媒の再生は当該技術において公知の任意の手段によって行うことができると意図されるが、触媒は、好ましくは、空気又は窒素で希釈した酸素を、約200～約600、好ましくは約350～約450の温度において、約0.5時間～約3日間通し、場合によってはその後(1)金属オキシフッ化物触媒に関しては、約100～約400、好ましくは約200～約350の温度におけるHFによる処理、又は(2)第VII族貴金属触媒に関しては、約100～約400、好ましくは約200～約350の温度におけるH₂による処理のいずれかにかけることによって再生する。幾つかの態様においては、再生のために用いる酸素/窒素流中の酸素濃度は、約0.1～約25重量%、好ましくは約0.5～約10重量%、より好ましくは約1～約5重量%、更により好ましくは約2～約3重量%の範囲であってよい。

30

【0035】

3, 3, 3 - トリフルオロプロペンの製造を実質的に制限しながらのペンタフルオロプロペンの式(II)の化合物への転化：

[0033]本発明は、一形態においては、(a)少なくとも1種類のペンタフルオロプロペン、好ましくはCF₃CF=CHF(HFO-1225y)を、水素化触媒の存在下で、少なくとも1種類のペンタフルオロプロパン、好ましくはCF₃CHFCH₂F(HFC-254eb)を含む第1の反応生成物に転化させ；そして(b)かかる少なくとも1種類のペンタフルオロプロパンを、脱フッ化水素化触媒の存在下で、式(II)の少なくとも1種類の化合物に転化させる；ことを含む、ペンタフルオロプロペンを式(II)の少なくとも1種類の化合物に転化させる方法を包含する。本出願人は、かかる第1の反応生成物は、工程(a)においてかかるペンタフルオロプロパンの水素化脱フッ素化によ

40

50

って生成する式 (I) の化合物を含むことを見出した。本出願人らは、工程 (b) において、式 (I) の少なくとも 1 種類の化合物の脱フッ化水素化によって注目すべき量の 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 z f) が副生成物として形成されることを更に認識するに至った。したがって、本発明の一形態は、ペンタフルオロプロペン、好ましくは H F O - 1 2 2 5 y e を式 (I I) の化合物に転化させ、H F O - 1 2 3 4 z f の生成を実質的に制限する方法に関する。

【0036】

[0034] 好ましい態様においては、本発明方法は、ペンタフルオロプロペン、好ましくは H F O - 1 2 2 5 y e を、式 (I I) の少なくとも 1 種類の化合物を含む最終生成物流に処理することを含み、かかる条件は最終生成物流中に存在する H F O - 1 2 3 4 z f の濃度を実質的に制限するのに有効なものである。好ましくは、かかる最終生成物流中の H F O - 1 2 3 4 z f の濃度は、約 1 0 0 p p m 未満、好ましくは約 4 0 p p m 未満、更により好ましくは約 2 0 p p m 未満の濃度を実質的に制限される。

10

【0037】

[0035] 幾つかの好ましい態様においては、かかる処理工程は、(a) かかる第 1 の反応流中のペンタフルオロプロペンを接触水素化して、ペンタフルオロプロペン、好ましくは H F C - 2 5 4 e b、及び式 (I) の少なくとも 1 種類の化合物を含む第 1 の中間体流を得て；そして (b) かかる第 1 の中間体流から式 (I) の少なくとも 1 種類の化合物を分離して、分離された中間体流及び第 2 の中間体流を得る（ここで、かかる分離された中間体流は、第 2 の中間体流よりも高い濃度の式 (I) の少なくとも 1 種類の化合物を含む）；工程を含む。幾つかの好ましい態様においては、この方法は、(c) かかる第 2 の中間体流を、式 (I I) の少なくとも 1 種類の化合物を生成するのに有効な条件下で脱フッ化水素化し；及び/又は (d) かかる分離された中間体流を、式 (I I) の少なくとも 1 種類の化合物を含む最終生成物流を生成するのに有効な条件下で転化させる；工程を更に含む。

20

【0038】

[0036] 好ましくは、かかる接触水素化工程 (a) は、ペンタフルオロプロペンを水素の存在下で担持水素化触媒に曝露することを含み、かかる担持水素化触媒は好ましくは担体上に堆積させたゼロ価の金属を含む。好適なゼロ価の金属の非限定的な例としては、P d、R u、P t、R h、I r、F e、C o、N i、C u、A g、R e、O s、A u、及びこれらの組合せが挙げられる。幾つかの態様においては、担持水素化触媒は、約 0.1 ~ 約 10 重量%の量のゼロ価の金属を含む。ゼロ価の金属が R u、R h、P d、P t、I r などのような貴金属を含む態様においては、担持水素化触媒は、約 0.1 ~ 約 5 重量%、好ましくは約 0.1 ~ 約 1 重量%の量のかかる金属を含む。好適な担体は、反応中の H F の攻撃に耐性であり、再生中の酸化剤の攻撃に耐性である特徴を有する。かかる担体の非限定的な例としては、 α -アルミナ（コランダムアルミナとしても知られる）、金属フッ化物、及び金属オキシフッ化物が挙げられる。用いる触媒のような関連するファクターに応じて広範囲の反応温度を用いることができると意図されるが、反応は、約 50 ~ 約 400、好ましくは約 100 ~ 約 300、より好ましくは約 150 ~ 約 250 の温度において行うことができる。また、用いる触媒のような関連するファクターに応じて広範囲の反応圧力を用いることができるとも意図されるが、反応は、大気圧、大気圧以上、又は真空下で変化する圧力において行うことができる。

30

40

【0039】

[0037] 好ましくは、かかる分離工程 (b) は、式 (I) の少なくとも 1 種類の化合物の少なくとも一部、好ましくは少なくとも約 50%、更により好ましくは少なくとも約 90%を、好ましくは蒸留によってかかる第 1 の中間体流から取り出すことを含む。幾つかの好ましい態様においては、蒸留工程は、標準的な蒸留カラム内において、大気圧、大気圧以上、又は真空において行う。好ましくは、圧力は約 300 p s i g 未満、より好ましくは約 150 p s i g 未満、更により好ましくは 100 p s i g 未満である。好適な蒸留運転温度は、本明細書に含まれる教示を考慮し、且つ蒸留カラムの圧力のようなこれらの運

50

転条件を考慮して選択することができる。かかる分離方法の更なる例は当業者には明らかである。

【0040】

[0038]好ましくは、かかる脱フッ化水素化工程(c)は、かかる第2の中間体流を、強苛性溶液と、或いは脱フッ化水素化触媒の存在下で反応させることを含む。好ましい態様においては、第2の中間体流を、液相反応器内において、 KOH 、 NaOH 、 Ca(OH)_2 、及び CaO を含む苛性溶液中で昇温温度において反応させる。幾つかの態様においては、苛性溶液は液体(例えば溶液、分散液、エマルジョン、又は懸濁液など)である。幾つかの態様においては、苛性溶液の苛性物質濃度は、約2～約100重量%、好ましくは約5～約90重量%、より好ましくは約10～約80重量%である。用いる触媒のような関連するファクターに応じて広範囲の反応温度を用いることができると意図されるが、反応は、約20～約100、より好ましくは約40～約90、更により好ましくは約50～約70の温度で行うことができる。用いる触媒のような関連するファクターに応じて広範囲の反応温度を用いることができると意図されるが、反応は、大気圧、大気圧以上、又は真空下で行うことができる。他の好ましい態様においては、第2の中間体流を、気相反応器内において、フッ素化 Cr_2O_3 、フッ素化 Al_2O_3 、及び/又は AlF_3 を含む脱フッ化水素化触媒の存在下、昇温温度において反応させる。

10

【0041】

[0039]好ましくは、かかる転化工程(d)は、上記で詳細に記載した触媒及び条件を含む接触脱水素化又は接触酸化的脱水素化を含む。

20

【実施例】

【0042】

[0040]以下の実施例は本発明を例示する目的で与えるものであるが、その範囲を限定するものではない。

実施例1:

[0041]本実施例は、 $\text{HFC}-254\text{eb}$ の接触脱水素化を示す。ステンレススチール管状反応器($\text{OD}:0.75'' \times \text{ID}:0.625'' \times \text{L}:23.0''$)に、0.5重量%の $\text{Pt}/\text{AlO}_{0.75}\text{F}_{1.50}$ 触媒ペレット20ccを充填した。12"のスプリット管状炉によって反応器を加熱した。触媒床を通して挿入した多点熱電対を用いて、触媒床の温度を測定した。通常運転の運転条件は、0.25の $\text{HFC}-254\text{eb}$ に対する H_2 のモル比、30秒間の接触時間、大気圧、及び600の反応温度を含んでいた。オンラインGCによって流出流を分析して、 $\text{HFC}-254\text{eb}$ 転化率及び $\text{HFO}-1234\text{yf}$ 選択率を求めた。反応の2時間後、 $\text{HFC}-254\text{eb}$ 転化率及び $\text{HFO}-1234\text{yf}$ 選択率は、それぞれ31%及び94%と求められた。

30

【0043】

実施例2:

[0042]本実施例は、 $\text{HFC}-254\text{eb}$ の接触酸化的脱水素化を示す。ステンレススチール管状反応器($\text{OD}:0.75'' \times \text{ID}:0.625'' \times \text{L}:23.0''$)に、25重量%の $\text{MgO}_{0.33}\text{F}_{1.33}-75$ 重量%の $\text{AlO}_{0.75}\text{F}_{1.50}$ の触媒ペレット20ccを充填した。12"のスプリット管状炉によって反応器を加熱した。触媒床を通して挿入した多点熱電対を用いて、触媒床及び触媒床の頂部における温度を測定した。通常運転の運転条件は、0.5の $\text{HFC}-254\text{eb}$ に対する O_2 のモル比、30秒間の接触時間、大気圧、及び500の反応温度を含んでいた。オンラインGCによって流出流を分析して、 $\text{HFC}-254\text{eb}$ 転化率及び $\text{HFO}-1234\text{yf}$ 選択率を求めた。反応の2時間後、 $\text{HFC}-254\text{eb}$ 転化率及び $\text{HFO}-1234\text{yf}$ 選択率は、それぞれ15%及び51%と求められた。

40

フロントページの続き

(74)代理人 100118902

弁理士 山本 修

(74)代理人 100106208

弁理士 宮前 徹

(74)代理人 100120112

弁理士 中西 基晴

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 ウォン, ハイユー

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード
1 0 1, ピー・オー・ボックス 2 2 4 5, ハネウェル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

(72)発明者 トウン, シュー・スン

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリスタウン, コロンビア・ロード
1 0 1, ピー・オー・ボックス 2 2 4 5, ハネウェル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC12 BA06 BA09 BA26 BA30 BA37 BA61 BD70 BE30

EA03

4H039 CA20 CA21 CB10

【外国語明細書】
2017200907000001.pdf