

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4773602号
(P4773602)

(45) 発行日 平成23年9月14日 (2011.9.14)

(24) 登録日 平成23年7月1日 (2011.7.1)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 37/26 (2006.01)

B O 1 J 37/26

B O 1 J 27/12 (2006.01)

B O 1 J 27/12 Z

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 O O

C O 7 C 17/20 (2006.01)

C O 7 C 17/20

C O 7 C 19/08 (2006.01)

C O 7 C 19/08

請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-127392 (P2000-127392)
 (22) 出願日 平成12年4月27日 (2000.4.27)
 (65) 公開番号 特開2001-46887 (P2001-46887A)
 (43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)
 審査請求日 平成19年4月6日 (2007.4.6)
 (31) 優先権主張番号 09/369307
 (32) 優先日 平成11年8月3日 (1999.8.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 500307340
 アークマ・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国19103ペンシルベニア
 州フィラデルフィア、マーケット・ストリ
 ート2000
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 マー・ユーセフ・エルシャイク
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州ウェイン
 、ノース・ウェイン・アベニュー784
 (72) 発明者 ビン・チャン
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州ウェイン
 、ヘイワード・ロード1197

審査官 岡田 隆介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属フッ素化触媒用の担体として使用するための活性炭の製造方法であって、該金属がアンチモン(V)、チタン(IV)、スズ(IV)、ニオブ(V)及びタンタル(V)よりなる群の1種以上から選択され、該方法が、該金属フッ素化触媒を適用する前に、該活性炭を乾燥させ、そしてフッ素化剤で処理することからなる該活性炭の製造方法。

【請求項 2】

前記フッ素化剤がフッ化水素である、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化水素(ハロゲン化されたもの又は不飽和のもの)のフッ素化のためのプロセスに有用な新規触媒に関するものであり、特にそのようなフッ素化プロセスで高温で有用なフッ素化炭素上のアンチモンのような担持されたルイス酸触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

この技術(例えば、米国特許5,449,842号、5,208,395号、及び2,749,374号)は、アンチモン(V)のようなルイス酸触媒の用途を開示しており、かかる触媒は、HFの不飽和炭化水素への求電子的付加又はハロゲン化炭化水素の(非フッ素の)ハロゲン原子のフッ素化原子への置換を伴うフッ素化プロセスを触媒するものである

。しかしながら、反応温度が150よりも高温のプロセスにおいては、アンチモンVはアンチモンIIIに還元されて、その結果触媒は失活する。この問題に対処する試み(上記米国特許2,749,374号におけるように)は、アンチモン触媒を+5酸化状態に維持するために低レベルの塩素の連続的供給を伴うものであったが;これは、しかしながら、分離及びこれによる追加的処理による複雑化を要求する好ましくない塩素化副産物の形成の原因となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

望まれるものは、塩素のような追加的コフィード(cofeed)を導入する必要なく、高温に耐えることができる、フッ素化プロセスにおいて使用するための触媒である。

10

【0004】

【課題を解決するための手段】

発明の概要

フッ素化プロセスにおいて有用な担持された金属触媒を提供し、そのような担持された金属触媒を用いる触媒作用を利用したフッ素化方法も提供する。その金属は、アンチモン、チタン、スズ、ニオブ及びタンタル(好ましくはアンチモン)の内の一種以上から選ぶ。担体は、フッ素化処理された水分のない活性炭であり、触媒は、使用前にフッ化水素を用いて活性化する。

【0005】

【発明の実施の形態】

20

発明の具体的な説明

ルイス酸触媒をフッ素化処理された水分のない活性炭支持体上に取り込むことは、フッ素化が高温(例えば185)で触媒の失活もなくかつ塩素のような追加的反応物をフッ素化プロセスに導入する必要がなく作用することができる触媒をもたらすということが、今現在発見されている。

【0006】

好ましい触媒金属は、+5酸化状態のアンチモンであるが、金属はまた、チタンIV、スズIV、ニオブV又はタンタルVであってもよい。それらの金属の1種以上の混合物を採用してもよい。金属濃度は、触媒1グラム当たり0.0001~0.1モルの範囲の間、好ましくは0.001~0.1モル/グラムの範囲の間を取るのが典型的である。

30

【0007】

活性炭支持体を加熱して乾燥状態にし(約180で窒素のような不活性ガス流れであるのが典型的である。)フッ素化処理する。「フッ素化処理」は、乾燥活性炭をフッ化水素、 SF_4 、 SeF_4 、窒素のような不活性ガスで希釈したフッ素又はCIF、IF若しくは BrF_3 のようなハロゲン間フッ素化合物のようなフッ素化剤と接触させることを意味する。フッ素化剤を、気相若しくは液相中に回分式若しくは連続式で添加することができる。添加温度は、臨界的なものではなく、例えば室温(約20)~200の間の範囲を取ることができる。不活性ガスをフッ素化剤とともに用いることができるが、臨界的なものではない。用いられるフッ素化剤の濃度は、触媒1グラムに対して0.01~10グラムであるのが典型的である。

40

【0008】

触媒は、フッ素化プロセスにおける使用の前に通常の活性化操作(例えば触媒上約50で24時間HFを供給することによるような)を受ける。

【0009】

本発明の触媒は、典型的な接触時間が0.1~60秒である連続式の気相フッ素化及び典型的な接触時間が1~5時間である液相回分式のフッ素化のような標準的なフッ素化プロセスにおいて有用であり、かかるプロセスで、今高温の使用が可能になり、このことを以下の非限定的な例において以下に示す。

【0010】

【実施例】

50

例 1 . フッ素化された乾燥活性炭担体上のアンチモン触媒の調整 :

活性炭 (C a l g o n C P G , 25 グラム) を、リアクター中に加えて窒素流れ中 24 時間 180 で加熱した。次いで、リアクター温度を 120 に下げた、そしてリアクター温度を 50 に下げた後に液体 H F を 0 . 11 グラム / 分の速度で窒素ガス (100 c c m) と共に 24 時間供給した。次いで、窒素を 40 c c m で、0 . 53 c c m 塩化アンチモン (V) とともに 10 分間 (12 . 6 グラム) 供給した。次いで、触媒を 50 で H F を用いて活性化してフッ素化プロセスにおける使用のために調整した。

【 0 0 1 1 】

例 2 . 例 1 の活性化触媒を用いた低温及び高温での 142 b (1 - クロロ - 1 , 1 - ジフルオロエタン) の 143 a (1 , 1 , 1 - トリフルオロエタン) へのフッ素化 :

10

H F (285 c c m) 及び 142 b (36 c c m) のガス状混合物を活性化触媒に 110 で供給して接触時間を 3 . 5 秒とした。転化率は、安定しており (90 %) しかも 143 a に関する選択率は、100 % であった。温度を 185 に上昇させた場合には (接触時間 7 . 5 秒) 、転化率は 98 % であり 143 a に関する選択率は相変わらず 100 % であった。その後温度を、110 に下げ戻すと (接触時間 3 . 5 秒) 、転化率は再度 90 % に低下した。このことは、高温での使用の結果としての触媒表面からのアンチモン V の損失がないこと又はアンチモン V からアンチモン III の還元がなかったことを示す。また、リアクターを開けて触媒を調べたところ、析出した S b F₃ の形跡を見出さなかった。

フロントページの続き

(56)参考文献 欧州特許出願公開第00712826 (EP, A1)

特公昭40-004805 (JP, B1)

米国特許第05208395 (US, A)

特公昭46-014722 (JP, B1)

国際公開第97/049655 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

WPI

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)