

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5536359号
(P5536359)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 17/25 (2006.01) C O 7 C 17/25
C O 7 C 21/18 (2006.01) C O 7 C 21/18
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 2 外国語出願 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2009-104062 (P2009-104062)	(73) 特許権者	500575824
(22) 出願日	平成21年4月22日 (2009. 4. 22)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(65) 公開番号	特開2009-263365 (P2009-263365A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245
(43) 公開日	平成21年11月12日 (2009. 11. 12)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成24年4月16日 (2012. 4. 16)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	61/047, 613	(74) 代理人	100089705
(32) 優先日	平成20年4月24日 (2008. 4. 24)		弁理士 社本 一夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	12/419, 002		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成21年4月6日 (2009. 4. 6)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパンの1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンへの脱フッ化水素化の方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを作るための方法であって、触媒の存在下で脱フッ化水素化をもたらすのに十分な条件の下で3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパンを脱フッ化水素化することを含み、

触媒が (i) 1種またはそれより多いハロゲン化された3価またはより多価の金属酸化物、 (i i) 1種またはそれより多い天然黒鉛または合成黒鉛、および (i i i) それらの組み合わせからなる群から選択される、前記方法。

【請求項2】

脱フッ化水素化が気相で実施され、触媒の金属イオンが Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ce^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、脱フッ化水素化が 100 から 600 までの温度で実施され、脱フッ化水素化が 1 atm (1×10^5 Pa) から 20 atm (2×10^6 Pa) までの圧力で実施され、脱フッ化水素化が 0.5秒から 600秒 までの滞留時間で実施される、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2008年4月24日に出願された米国仮出願第61/047, 613号か

ら優先権を主張し、本明細書にその全体を援用する。

本発明はハロゲンを含む化合物の脱ハロゲン化水素化の方法に関する。本発明はさらに3-クロロ-1,1,1,3-テトラフルオロプロパンの1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンへの脱フッ化水素化の方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFC-1233zd、これは2種類の異性体、トランスCHCl=CHCF₃およびシスCHCl=CHCF₃を有する)は冷媒、発泡剤、溶媒、清浄剤として、ならびに重合体物質および他のフッ素化された化合物をはじめとする高分子化合物の合成における単量体として用いることができる。

10

【0003】

先行技術はHCFC-1233zdを作るための様々な方法を開示している。米国特許第5,710,352号は、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンをフッ素化触媒の存在下でフッ化水素と反応させることにより1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンおよびHCFC-1233zdを作るための気相法を開示している。米国特許第6,844,475号は、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパンをルイス酸触媒または複数のルイス酸触媒の混合物の存在下でフッ化水素と反応させることによりHCFC-1233zdを作るための低温液相法を開示している。

【0004】

高い選択率でHCFC-1233zdを作るための効率的な方法があるのが望ましいであろう。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第5,710,352号

【特許文献2】米国特許第6,844,475号

【発明の概要】

【0006】

本発明によれば、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFC-1233zd)を作るための方法が提供される。この方法は次の：触媒の存在下で脱フッ化水素化をもたらすのに十分な条件の下で、3-クロロ-1,1,1,3-テトラフルオロプロパン(244fa)を脱フッ化水素化する、工程を有する。好ましい触媒は、(i)1種またはそれより多いハロゲン化された3価またはより多価の金属酸化物、(ii)1種またはそれより多い3価またはより多価の金属ハロゲン化物、および(iii)1種またはそれより多い天然黒鉛または合成黒鉛からなる群から選択される。

30

【発明を実施するための形態】

【0007】

HCFC-1233zdは、244faから触媒の存在下で製造することができる。好ましい触媒を選択すれば、この反応は高い選択率で実施することができる。この反応は、2種類の異性体、トランスCHF=CHCF₃およびシスCHF=CHCF₃を有するHCFC-1234zeへの競合する脱塩化水素化反応と比較して選択的である。

40

【0008】

この反応は3種の分類の触媒のいずれかの存在下において高い選択率で実施することができる。その触媒は、(i)ハロゲン化された3価およびより多価の金属酸化物、(ii)3価およびより多価の金属ハロゲン化物、ならびに(iii)天然黒鉛および合成黒鉛である。その分類内および分類間での触媒の組み合わせも可能である。

【0009】

ハロゲン化された3価およびより多価の金属酸化物の触媒およびそれらの組み合わせに関して、適切な金属イオン(複数の場合もある)としてはAl³⁺、Ga³⁺、In³⁺、Sc³⁺、Y³⁺、La³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺、Co³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、

50

Ce^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Nb^{5+} 、および W^{6+} が挙げられるが、これらに限られない。金属酸化物をハロゲン化して触媒を形成するのに有用な物質としては HF 、 F_2 、 HCl 、 Cl_2 、 HBr 、 Br_2 、 HI 、および I_2 が挙げられるが、これらに限られない。触媒は基体上に担持されていなくても、担持されていてもよい。有用な触媒担体としては活性炭、黒鉛、シリカ、アルミナ、フッ化アルミナ、およびフッ化黒鉛が挙げられるが、これらに限られない。

【0010】

3価およびより多価の金属ハロゲン化物およびそれらの組み合わせに関して、触媒に含まれる金属イオンは Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ce^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Nb^{5+} 、および W^{6+} であることができるが、これらに限られない。触媒に含まれるハロゲン(X)はF、Cl、Br、またはIであることができる。触媒は基体上に担持されていないか、または担持されているかのいずれかである。有用な担体としては活性炭、黒鉛、シリカ、アルミナ、フッ化アルミナ、およびフッ化黒鉛が挙げられるが、これらに限られない。

10

【0011】

有用な黒鉛触媒としては天然黒鉛および合成黒鉛の両方が挙げられる。有用な天然黒鉛としては鱗片状黒鉛、土状黒鉛、および塊状黒鉛が挙げられるが、これらに限られない。

触媒は望ましい活性レベルを維持する必要に応じて再生してもよい。再生は当技術分野において知られる任意の現場処理により成し遂げてよい。一つの処理は、酸素流または窒素で希釈した酸素を、約200 から約600 まで、好ましくは約350 から約450 までの温度において、約0.5時間から約3日間までの間触媒の上を通過させることである。酸素を含有するガスの通過の次に、約200 から約600 まで、好ましくは約300 から約400 までの温度における HF による処理が続く。上記の処理は、ハロゲン化された3価またはより多価の金属酸化物触媒および3価またはより多価の金属ハロゲン化物触媒に特に有用である。

20

【0012】

脱フッ化水素化反応は、触媒の存在下で気相において実施するのが好ましい。それほど好ましくない態様において、この反応は液相において実施することが可能である。

244faの転化率および1233zdの選択率の望ましいレベルは、反応温度、圧力、および滞留時間のような条件を含む作動パラメーターに影響され得る。反応は脱フッ化水素化をもたらすのに十分な条件において実施する。好ましい触媒を用いた $HCFCl-1233zd$ への脱フッ化水素化反応に関する選択率は、約50%またはそれより高く、より好ましくは約70%またはそれより高く、最も好ましくは約95%またはそれより高い。244faの転化率は、好ましくは約10%またはそれより高く、より好ましくは約50%またはそれより高く、最も好ましくは約90%またはそれより高い。

30

【0013】

脱フッ化水素化は望ましい転化率のレベルを得るに十分な温度において実施する。反応温度は触媒床における平均温度のことを指す。反応温度は、好ましくは約100 から約600 まで、より好ましくは約250 から約450 まで、さらにより好ましくは約300 から約400 まで、最も好ましくは約300 から約350 までの範囲にわたる。

40

【0014】

圧力は特に重要な反応条件ではないため、脱フッ化水素化は広い範囲の圧力で実施することができる。反応器の圧力は大気圧より高い、大気圧、または真空下であることができる。しかし、好ましい態様においては、反応は約1から約20 atm ($1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ Pa)まで、より好ましくは約2から約6 atm ($2 \times 10^5 \sim 6 \times 10^5$ Pa)までの範囲の圧力条件下で実施する。

【0015】

滞留時間は特に重要な反応条件ではないため、脱フッ化水素化は広い範囲の滞留時間で

50

実施することができる。しかし、好ましい態様においては、滞留時間は約 0.5 秒から約 600 秒まで、より好ましくは約 10 から約 60 秒までの範囲にわたってよい。

【0016】

脱フッ化水素化は一般に、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンおよび1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン以外の1種またはそれより多い化合物を有する反応生成物を生じる。反応生成物は一般に次に述べる：反応していない出発物質、例えば244fa；目的生成物、例えばHCFCl-1233zd；ならびに副産物、例えばHF、HCl、HFC-1234ze、および1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(245fa)の混合物の形をとる。HCFCl-1233zdはシスおよびトランス異性体のいずれかまたは両方として反応生成物から回収することができる。

10

【0017】

反応生成物からの化合物の回収は、当技術分野において知られる任意の手段、例えば抽出によって、好ましくは蒸留によって行ってもよい。例えば、蒸留は標準的な蒸留カラムで約300psig(2×10⁶Pa)未満、好ましくは150psig(1×10⁶Pa)未満、最も好ましくは100psig(7×10⁵Pa)未満の圧力において実施してよい。蒸留カラムの圧力は本質的に蒸留の作動温度を決定する。HClは蒸留カラムを約-40から約25まで、好ましくは約-40から約-20までにおいて作動させることにより回収できる。HCFCl-1233zdおよびHFC-1234zeは、蒸留カラムを約-10から約60までにおいて作動させることにより回収できる。1個または多数の蒸留カラムを使用してもよい。もし望まれるなら、HCFCl-1233zdのトランスCHCl=CHF₃およびシスCHCl=CHF₃成分を当技術分野において知られる手段、例えば抽出および蒸留により互いから分離してよい。

20

【0018】

好ましい態様においては、HClを反応生成物から除去する。より好ましくは、HClを反応生成物の混合物からHCFCl-1233zdを回収する前に除去する。場合により、しかし好ましくは、HFを回収してよい。HFの回収は、残った生成物の混合物を硫酸抽出器を通してHFを分離し、続いて抽出したHFを硫酸から脱着し、次いで脱着したフッ化水素を蒸留することにより実施することができる。

【実施例】

【0019】

実施例1：フッ素化された金属酸化物触媒上での244faの脱ハロゲン化水素化

実施例1では、フッ素化Cr₂O₃を脱フッ化水素化触媒として用いた。20ccの触媒を3/4インチ(2×10⁻²m)モネル(Monel)反応器中に充填した。244faの供給材料を、12グラム/時の速度で350の温度において触媒を通過させた。

30

【0020】

表1に示したように、フッ素化Cr₂O₃触媒は約75%の1233zd選択率および約20%の1234ze選択率を与えた。従って、Cr₂O₃触媒は244faの脱塩化水素化に関してよりも脱フッ化水素化に関してはるかに活性がある(選択的)。全ての244faが反応の間に転化された。

【0021】

【表1】

40

表1

350℃におけるフッ素化された金属酸化物触媒上での244faの脱ハロゲン化水素化

触媒	転化率 (%) 244fa	選択率 (%)			
		t/c- 1234ze	245fa	t/c- 1233zd	その他
フッ素化 Cr ₂ O ₃	100.0	20.7	0.0	74.6	4.7

50

【0022】

実施例2：担持および非担持の金属ハロゲン化物触媒上での244faの脱ハロゲン化水素化

実施例2では、2種類の3価金属ハロゲン化物および1種類の4価金属フッ素化物を脱フッ化水素触媒として用いた。20ccのそれぞれの触媒を3/4インチ(2×10⁻²m)モネル反応器中に充填した。244faの供給材料を、12グラム/時の速度で350の温度において触媒を通過させた。表2に示したように、3種類の触媒全てに関して、1233zdが主な生成物として生成した。さらに、FeCl₃およびAlF₃触媒上ではほぼ全ての244faが転化し、一方CeF₄触媒上では約68%の244faが転化した。

【0023】

【表2】

表2

350℃における担持および非担持の金属ハロゲン化物触媒上での

244faの脱ハロゲン化水素化

触媒	転化率 (%) 244fa	選択率 (%)			
		t/c- 1234ze	245fa	t/c- 1233zd	その他
10重量% FeCl ₃ /炭素	99.4	7.1	15.1	77.3	0.4
AlF ₃	100.0	21.8	0.0	77.3	0.9
CeF ₄	68.4	5.1	19.2	66.4	9.3

【0024】

実施例3：黒鉛触媒上での244faの脱ハロゲン化水素化

実施例3では、アルファ・アエザル(Alpha Aesar)の片状黒鉛を脱フッ化水素化触媒として用いた。20ccの触媒を3/4インチ(2×10⁻²m)モネル反応器中に充填した。244faの供給材料を、12グラム/時の速度で350の温度において触媒を通過させた。表3に示したように、黒鉛触媒は約95%の1233zd選択率および5%未満の1234ze選択率を与えた。従って、黒鉛触媒は244faの脱塩化水素化に関してよりも脱フッ化水素化に関してはるかに活性がある。約27%の244faが反応の間に転化された。

【0025】

【表3】

表3

350℃における黒鉛触媒の存在下での244faの脱ハロゲン化水素化

触媒	転化率 (%) 244fa	選択率 (%)			
		t/c- 1234ze	245fa	t/c- 1233zd	その他
アルファ・ アエザルの 片状黒鉛	27.3	3.2	0.0	95.5	1.3

【0026】

上記の記述が単に本発明を説明するだけのものであることは理解されるべきである。当業者により本発明から逸脱することなく様々な代替手段および修正が考案され得る。従って、本発明は添付した特許請求の範囲内に入る全てのその代替手段、修正および相違を含むことを意図するものである。

本発明は以下の態様を含む。

10

20

30

40

50

[1] 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペンを作るための方法であって、触媒の存在下で脱フッ化水素化をもたらすのに十分な条件の下で 3 - クロロ - 1 , 1 , 1 , 3 - テトラフルオロプロパンを脱フッ化水素化することを含む、前記方法。

[2] 触媒が (i) 1 種またはそれより多いハロゲン化された 3 価またはより多価の金属酸化物、 (i i) 1 種またはそれより多い 3 価またはより多価の金属ハロゲン化物、 (i i i) 1 種またはそれより多い天然黒鉛または合成黒鉛、および (i v) それらの組み合わせからなる群から選択される、 [1] に記載の方法。

[3] 脱フッ化水素化が気相で実施され、触媒の金属イオンが Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ce^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、脱フッ化水素化が約 100 から約 600 までの温度で実施され、脱フッ化水素化が約 1 atm (1×10^5 Pa) から約 20 atm (2×10^6 Pa) までの圧力で実施され、脱フッ化水素化が約 0.5 秒から約 600 秒までの滞留時間で実施される、 [1] または [2] に記載の方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100123548

弁理士 平山 晃二

(72)発明者 ハイユー・ワン

アメリカ合衆国ニューヨーク州14228, アムハースト, キャンベル・ブルヴァード 811

(72)発明者 シュー スン・タウン

アメリカ合衆国ニューヨーク州14068, ゲッツヴィル, ヴァッサー・ドライブ 16

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 米国特許出願公開第2007/0129579(US, A1)

特表2007-501843(JP, A)

特開2000-095714(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/25

C07C 21/18

C07B 61/00

CAplus/REGISTRY(STN)