

(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2004-504284

(P2004-504284A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 17/354	C O 7 C 17/354	4 H O O 6
C07C 17/18	C O 7 C 17/18	4 H O 3 9
C07C 17/20	C O 7 C 17/20	
C07C 21/185	C O 7 C 21/185	
// C07B 61/00	C O 7 B 61/00 3 0 0	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)		

(21) 出願番号	特願2002-512101 (P2002-512101)	(71) 出願人	500575824
(86) (22) 出願日	平成13年7月17日 (2001.7.17)		ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成15年1月17日 (2003.1.17)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07962, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/022376		
(87) 国際公開番号	W02002/006194	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成14年1月24日 (2002.1.24)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	09/617, 634	(74) 代理人	100076691
(32) 優先日	平成12年7月17日 (2000.7.17)		弁理士 増井 忠次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ハイドロフルオロカーボン類の製造方法

(57) 【要約】

アルデヒドを主要反応体として用いることによる、ハイドロフルオロカーボンの製造法、およびハイドロフルオロカーボン製造の副生成物として形成される他の商業的に魅力的な化合物の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の工程：

- (a) アルデヒドを塩素化して塩素化アルデヒドを生成すること；
- (b) 該塩素化アルデヒドをフッ素化してフッ素化アルデヒドを生成すること；
- (c) 該フッ素化アルデヒドをジフルオロカルベンと反応させてカルベン反応生成物を生成すること；および
- (d) 該カルベン反応生成物を還元してハイドロフルオロカーบอนを生成することを含むハイドロフルオロカーบอนの製造方法。

【請求項 2】

塩素化工程 (a) が、十分に塩素化されたアルデヒドと部分的に塩素化されたアルデヒドとの混合物を含む反応体流を生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該部分的に塩素化されたアルデヒドの少なくとも一部を該反応体流から分離する工程、および該部分的に塩素化されたアルデヒドの該分離された部分を該塩素化工程 (a) へ再循環させる工程をさらに含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

フッ素化工程 (b) が、十分にフッ素化されたアルデヒドと部分的にフッ素化されたアルデヒドとの混合物を含む反応体流を生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

該部分的にフッ素化されたアルデヒドの少なくとも一部を該反応体流から分離する工程、および該部分的にフッ素化されたアルデヒドの該分離された部分をさらなる反応体として該フッ素化工程 (b) で用いる工程をさらに含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

カルベン反応工程 (c) が、フッ素化アルデヒドとカルベン反応生成物との混合物を含む反応体流を生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

該カルベン反応生成物が、高度にフッ素化されたケトン、高度にフッ素化されたアルケン、および高度にフッ素化されたケトンと高度にフッ素化されたアルケンとの混合物よりなる群から選択される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

該フッ素化アルデヒドの少なくとも一部を該反応体流から分離する工程、および該フッ素化アルデヒドの分離された部分をさらなる反応体として該カルベン反応工程 (c) で用いる工程をさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

還元工程 (d) が、ハイドロフルオロカーボンとカルベン反応生成物との混合物を含む反応体流を生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

該カルベン反応生成物の少なくとも一部を該反応体流から分離する工程、および該カルベン反応生成物の該分離された部分をさらなる反応体として該還元工程 (d) で用いる工程をさらに含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

塩素化工程 (a) が、次式 (I)：



(式中、 $a + b = 3$ であり、各 X は、ハロゲン、または塩素に入れ代わりうる他の化学的部分よりなる群から独立して選択される)

で表される化合物を塩素化することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

塩素化工程 (a) が、b が 0 または 1 のいずれかである化合物を塩素化することを含む、請求項 11 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

該化合物がアセトアルデヒドである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

フッ素化工程 (b) が、十分に塩素化されたアルデヒドをフッ素化して十分にフッ素化されたアルデヒドを生成することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

塩素化工程 (a) が、次式 (I) :



(式中、 $a + b = 3$ であり、各 X は、ハロゲン、または塩素に入れ代わりうる他の化学的部分よりなる群から独立して選択される)

で表される化合物を塩素化して、十分に塩素化されたアルデヒドを生成することを含む、請求項 14 に記載の方法。

10

【請求項 16】

塩素化工程 (a) が、b が 0 または 1 のいずれかである化合物を塩素化することを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

該化合物がアセトアルデヒドである、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

カルベン反応工程 (c) が、該十分にフッ素化されたアルデヒドをジフルオロカルベンと反応させて C_3 カルベン反応生成物を形成することを含む、請求項 17 に記載の方法。

20

【請求項 19】

還元工程 (d) が、該 C_3 カルベン反応生成物を還元して C_3 ハイドロフルオロカーボンを形成することを含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

該ハイドロフルオロカーボンに 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンが含まれる、請求項 1 に記載の方法であって、該塩素化工程 (a) がアセトアルデヒドを塩素化してトリクロロアセトアルデヒドを生成することを含み、該フッ素化工程 (b) が該トリクロロアセトアルデヒドをフッ素化してトリフルオロアセトアルデヒドを生成することを含み、該カルベン反応工程 (c) が該トリフルオロアセトアルデヒドを反応させてペンタフルオロアセトンとペンタフルオロプロペンとの混合物を生成することを含み、そして該還元工程 (d) がペンタフルオロアセトンとペンタフルオロプロペンとの該混合物を還元して 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを生成することを含む方法。

30

【請求項 21】

該塩素化工程 (a) が、該アセトアルデヒドを塩素化剤と反応させてトリクロロアセトアルデヒドを生成することをさらに含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

該塩素化剤が、元素塩素、不活性ガスで希釈された元素塩素、金属塩化物、塩酸、塩酸と酸素との混合物、塩酸と空気との混合物、次亜塩素酸塩、およびこれらの混合物よりなる群から選択される、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

該塩素化剤が元素塩素である、請求項 22 に記載の方法。

40

【請求項 24】

該フッ素化工程 (b) が、該トリクロロアセトアルデヒドをフッ素化剤と反応させてトリフルオロアセトアルデヒドを生成することをさらに含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 25】

該フッ素化剤が、実質的に無水のフッ化水素、水性フッ化水素、金属フッ化物、ハロゲンフッ化物、元素フッ素、フッ化硫黄、およびこれらの混合物よりなる群から選択される、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

該フッ素化剤が実質的に無水のフッ化物である、請求項 25 に記載の方法。

50

【請求項 27】

該カルベン反応工程（c）が、該トリフルオロアセトアルデヒドをジフルオロカルベン剤と反応させてペンタフルオロアセトンとペンタフルオロプロペンとの混合物を生成することをさらに含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 28】

該ジフルオロカルベン剤が、クロロジフルオロメタン、トリフルオロメタン、およびこれらの混合物よりなる群から選択される、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

該ジフルオロカルベン剤がクロロジフルオロメタンである、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

次の工程：

（a）アルデヒドを塩素化して塩素化アルデヒドを生成すること；

（b）該塩素化アルデヒドをフッ素化してフッ素化アルデヒドを生成すること；および

（c）該フッ素化アルデヒドをハイドロフルオロカーボンに変えること

を含むハイドロフルオロカーボンの製造方法。

【請求項 31】

塩素化工程（a）が、十分に塩素化されたアルデヒドと部分的に塩素化されたアルデヒドとの混合物を含む反応体流を生成する、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

該部分的に塩素化されたアルデヒドの少なくとも一部を該反応体流から分離する工程、および該部分的に塩素化されたアルデヒドの該分離された部分を該塩素化工程（a）へ再循環させる工程をさらに含む、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】

塩素化工程（a）が、次式（I）：



（式中、 $a + b = 3$ であり、各 X は、ハロゲン、または塩素に入れ代わりうる他の化学的部分よりなる群から独立して選択される）

で表される化合物を塩素化して、十分に塩素化されたアルデヒドを生成することを含む、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 34】

次の工程：

（a）アルデヒドを塩素化して塩素化アルデヒドを生成すること；

（b）該塩素化アルデヒドをカルベン反応生成物に変えること；および

（d）該カルベン反応生成物を還元してハイドロフルオロカーボンを生成すること

を含むハイドロフルオロカーボンの製造方法。

【請求項 35】

塩素化工程（a）が、十分に塩素化されたアルデヒドと部分的に塩素化されたアルデヒドとの混合物を含む反応体流を生成する、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 36】

該部分的に塩素化されたアルデヒドの少なくとも一部を該反応体流から分離する工程をさらに含む、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 37】

塩素化工程（a）が、次式（I）：



（式中、 $a + b = 3$ であり、各 X は、ハロゲン、または塩素に入れ代わりうる他の化学部分よりなる群から独立して選択される）

で表される化合物を塩素化して、十分に塩素化されたアルデヒドを生成することを含む、請求項 34 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はハイドロフルオロカーボン（HFC）の製造法に関する。

【0002】

【産業上の利用分野】

HFCは極めて有用なクロロフルオロカーボン（CFC）（chlorofluorocarbon）とハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）（hydrochlorofluorocarbon）のための潜在的な代替品として特に関心がある。CFCとHCFCに似ずに、HFCは塩素を含んでなく、従ってオゾン層の破壊を引き起こすと考えられている塩素を含有する化学種を生じる分解をしない。HFCが従ってそのような塩素含有化合物の主な不利益を回避しているにもかかわらず、これらHFCはこれらの化合物の多くの有益な特性を所有している。例えば、HFCは熱伝達剤、膨張剤、抛物剤としてHCFCとCFCの代わりに有用に使用されてきた。従って、HFCは化学合成の好ましい目標である。

【0003】

HFCを製造するための公知の方法は一般的には出発物質として、例えば、ビニリデンクロライド、四塩化炭素、過塩素化エチレンのようなハロゲン化アルカン、アルケンを使用している。例えば、van Der PuyらによるUS特許、5,574,192は1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）を製造する方法を開示しており、その中ではビニルクロライドは四塩化炭素と反応し、その後にフッ素化して、目的とするHFCを製造する。Van Der PuyらによるUS特許5,728,904は四塩化炭素とビニリデンクロライドとの反応、フッ素化、その後の還元の3段階方法を開示しており、その結果希望するHFCを製造する。

【0004】

本発明者はこのような先行方法は種々の理由によって不利であることを認識することに到達した。その一つの不利な点は四塩化炭素のような多くのハロゲン化合物の利用可能性には限度があり、出発物質としてのその使用は極めて高価になる傾向である。他の不利な点はこれらの先行方法は柔軟性がなく、単一の製品としてHFC-245faを製造することである。どんな中間体も副生成物も一緒に製造することはなかった。したがって、従来技術で製造したHFC-245faは比較的高い製造コスト並びに比較的高い資本コストとを持っている。

【0005】

従来技術のこれらおよびその他の欠点を考慮して、本発明者はHFCの廣範囲の製造のための新規な、効率的な、より好ましい方法のための必要性を感じた。これらおよび他の目的を以下に記載した様な本発明によって達成した。

【0006】

【発明と好ましい実施態様の記載】

本発明はハイドロフルオロカーボン（HFC）を製造する方法と本発明の副生成物として製造されるその他の市販品として魅力ある化合物を製造する方法を志向している。本発明の重要な面は主たる反応物としてアルデヒドを使用することによってHFCを有利に製造することができることを発見したことである。一般的にアルデヒドは本発明の長所を提供していると考えられているが、特に好ましいアルデヒドを以下の式Iの中で示す。

【0007】



この式中では $a+b=3$ であり、各Xはハロゲンまたは、例えば、水酸基、アルコキシ、アセテート、アミノ、チオまたはリン酸基のような塩素と置換可能なその他の化学成分である。

【0008】

式Iに従う多数のアルデヒドは、例えば、アセトアルデヒド、ジアセテートアルデヒドなどを含んだ市販品として入手可能である。加えて、本発明中での使用のために容易にアルデヒドを形成するために使用できる多数のアルデヒド誘導体は市販品として入手可能であり、例えば、ジメチルアセタール、ヘミアセタールなどを含む。更に、式Iの多くの化合

10

20

30

40

50

物は文献公知であり、当業界公認の方法で入手可能である。

【0009】

化合物のクラスとしてのアルデヒドをアルデヒド、更に好ましくは式 I に従うアルデヒドをハイドロフルオロカーボンに変換することを含む方法の中で大きな有利さを伴って使用できることを出願人は発見した。そのような変換操作を利用する方法が少なくとも 2 面で極めて有利であることを出願人は発見した。第一に、このアルデヒド変換方法に従う H F C 製造コストは在来の H F C 製造技術に比べて大いに減額している。第二に、このアルデヒド変換方法の好ましい形態はこの方法の全体としての好適性を増強する価値ある副生成物を製造することにも適している。

【0010】

本発明の好ましい実施態様に従えば、アルデヒドを H F C に変換する工程は (a) アルデヒド、好ましくはアセトアルデヒドを塩素化して、塩素化アルデヒドを製造すること、(b) この塩素化アルデヒドを H F C に変換する工程を含んでいる。好ましくは、その塩素化工程は高塩素化アルデヒド、更により好ましくは完全塩素化アルデヒドさえも製造し、すなわち、これはアルデヒド官能機能 (C H O) はそのままであるが、そこから伸びる炭素鎖が過塩素化されているアルデヒド分子である。ここで使用している「高塩素化アルデヒド」とは一般的にはアルデヒド官能機能から伸びている炭素鎖が少なくとも 65% は塩素化されているアルデヒドを意味しており、ただしその百分率は伸びている炭素鎖の過塩素化 100% に比較した塩素化の相対度を意味する。

【0011】

出願人は操作のいかなる理論に拘束されることまたは従わされることを欲しないが、本発明の好ましい面に従う方法は以下に示す反応段階を含むと考えられる。

【0012】

【化 1】

10

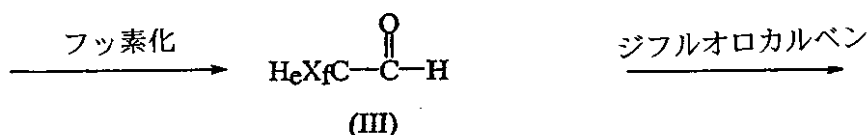
20



$a+b=3$ 、Xは独立してハロゲン
または塩素と交換可能なその他
の成分から選択される。

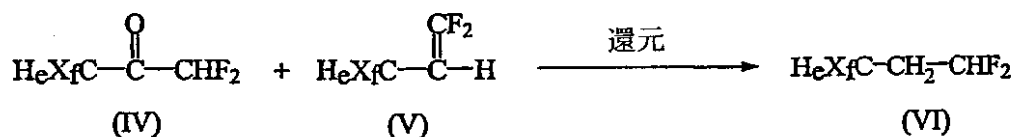
$c+d=3$ 、その中で、cはaより小さいか、
同じであり、そして、Xは独立してハロゲン
の群から、または塩素と交換可能な他の成分
から選択される。ただし式IIは式Iよりも
少なくとも1以上の塩素X基を有している。

10



$e+f=3$ 、その中で、eはcより小さいか、
同じであり、そして、Xは独立してハロゲン
の群から、または塩素と交換可能な他の成分
から選択される。ただし式IIの少なくとも
1個の塩素基はフッソで置換されている。

20



30

【0013】

そのアルデヒド塩素化工程は、アルデヒドと塩素化剤とを、その反応体流 (reactant steam) 中でアルデヒドの少なくとも一部分、好ましくはその反応体流中のアルデヒドの主要な部分の塩素化を達成するのに有効な条件下で反応させることを好ましくは含んでいる。本明細書に含まれる教示の観点から、当業者は、あらゆる特定のアルデヒドまたはアルデヒドの混合物、並びに所望の結果を得るために有効な条件での使用に適した塩素化剤を容易に選択することが出来ると期待される。一般的には、適当な塩素化剤は反応中に塩素を供給できるいかなる材料でもよく、単体状塩素、窒素またはヘリウムのような不活性ガスで希釈された単体状塩素、金属の塩化物、塩酸 (HCl)、HClと酸素の混合物、HClと空気の混合物、次亜塩素酸塩を含む。好ましい塩素化剤は単体状塩素を含む。

40

【0014】

当業者は本方法にしたがって使用する塩素化剤の量は、塩素化する特定のアルデヒド、希望する塩素化度、塩素化反応からの希望する収量を含む多くの変数によって変動することを認識している。好ましくは、使用する塩素化剤の量はアルデヒド出発物質の90%より多くを十分に塩素化したアルデヒドに変換を達成することに有効な量である。例えば、アルデヒドがアセトアルデヒド、十分に塩素化したアルデヒドがトリクロロアセトアルデヒドである好ましい方法では、アルデヒド出発材料と単体状の塩素とのモル比は好ましくは

50

約 1 : 3 から約 1 : 12、より好ましくは約 1 : 4 から約 1 : 10、更により好ましくは約 1 : 5 から 1 : 8 である。

【0015】

本発明の好ましい態様によれば、アルデヒドは塩素化剤と反応し、塩素化したアルデヒドを含む流れを生ずる。その様な態様では、アルデヒドと、塩素化剤を含む 1 以上の反応体流とが反応して、塩素化したアルデヒドを含む流れを生ずる。それら反応体は、個別にまたは混合物として塩素化反応器に供給してもよいし、窒素またはアルゴンのような不活性素材または過塩素化した材料で希釈してもよい。反応が途中である場合には、反応物を連続して、反応を継続するために必要な追加の反応量を供給するために加圧して添加してもよい。

10

【0016】

期待した通りに、塩素化剤とアルデヒドを含む 1 以上の反応物を反応器に供給する前に少なくとも 1 個の蒸発器内で事前加熱してもよい。事前加熱という用語は反応物を蒸発、または過熱することも意味する。事前過熱のための適当な温度は約 30℃ から約 300℃、好ましくは約 50℃ から約 200℃ の範囲である。この方法で使用する蒸発器並びにその他の容器は何らかの適当な耐腐蝕性素材から出来ている。

【0017】

当業者は圧力、温度、反応時間を含む塩素化反応が起こる条件は使用する特定の出発物質と希望する塩素化アルデヒドを含む多くの要因で変動することを認めている。本件の教える観点では、当業者は特定の希望した結果を達成するための適当な反応条件を選択することが出来る。アルデヒド反応物がアセトアルデヒドであり、希望した塩素化アルデヒドがトリクロロアセトアルデヒドであるような好ましい態様では、塩素化反応を好ましくは約 50℃ から約 400℃、より好ましくは約 80℃ から約 325℃、更に好ましくは約 100℃ から約 250℃ の温度で実行する。反応圧は決定的ではないが、反応は好ましくは過圧でおこる。

20

【0018】

多くの態様では、塩素化反応の中で製造された塩素化アルデヒド流は塩素化アルデヒドのみならず、副生成物と不純物も含んでいる。選択工程として、希望した程度に既に塩素化したアルデヒドを蒸留のような在来の方法でこの流れから分離してもよい。随意に、しかし好ましくは希望した程度に塩素化されなかったおよび／またはそのような分離工程から回収された未反応出発物質を更なる反応の為に反応器にリサイクルする。そのような低塩素化アルデヒドおよび未反応出発物質をリサイクルすることは一般的にはより高い全収量と希望した塩素化反応の選択性になって現われる。

30

【0019】

上記の通り、本発明も好ましくは塩素化アルデヒドを HFC に変換する工程を含んでいる。塩素化アルデヒド変換工程は好ましくは以下の工程を含んでいる、(i) 塩素化アルデヒドをフッ素化して、フッ素化アルデヒドを生成する、(ii) そのフッ素化アルデヒドを HFC に変換する。好ましくは、フッ素化工程は高フッ素化アルデヒドを、更に好ましくは、高フッ素化アルデヒド、更に好ましくは完全フッ素化アルデヒド、すなわち、実質的に過フッ素化アルデヒドを生産する。「高フッ素化アルデヒド」とはアルデヒド官能基から伸びている炭素鎖が少なくとも 65% フッ素化されていることを意味する。ただしその百分率は 100% の過フッ素化と比較したフッ素化程度であることを意味する。フッ素化工程は好ましくはフッ素化触媒の存在中でフッ素化剤と塩素化アルデヒドを反応させることを含んでいる。好ましい態様では、フッ素化反応を反応器内で行い、フッ素化アルデヒド流を生ずる。

40

【0020】

一般的には、適当なフッ素化剤はフッ素を反応に提供することが出来るいかなる素材も含んでいる。適当なフッ素化剤の例は実質的に無水の弗化水素、水性弗化水素液、金属弗化物、ハロゲン弗化物、単体のフッ素、弗化硫黄である。好ましい弗化剤は実質的に無水の弗化水素 (HF) である。無水の弗化水素は反応中の水分の存在が弗化触媒を不活性化す

50

る傾向にあるから好ましい。ここで使用している「実質的に無水の」という用語はHFは約0.05重量%より少ない水分を含んでおり、好ましくは0.02重量%より少ない水分を含んでいることを意味する。しかしながら、触媒中の水分の存在が使用した触媒量を増加することによって相殺することもあることも理解しなくてはならない。

【0021】

好ましくは、使用するフッ素化剤の量は塩素化アルデヒドをフッ素化アルデヒドに90%より大きな変換を実行できる有効な量である。例えば、塩素化アルデヒドがトリクロロアセトアルデヒドを含み、フッ素化するアルデヒドがトリフルオロアセトアルデヒドを含む特に好ましい態様では、塩素化アルデヒド対HFのモル比は好ましくは約1:20、特に好ましくは約1:12、さらに好ましくは約1:7からである。

10

【0022】

期待したように、フッ素化剤と塩素化アルデヒドを含む1以上の反応物を反応器に供給する前に少なくとも1蒸発器内で事前加熱してもよい。事前加熱のための適当な温度は約125℃から約400℃、好ましくは約150℃から約350℃、更に好ましくは約175℃から約275℃の範囲である。反応器に反応物を供給する前にフッ素化反応器にはフッ素化触媒を充填する。フッ素化触媒は好ましくは塩素化した有機分子中の塩素に代わってフッ素置換を含む反応を促進する無機の金属触媒を含んでいる。多くのフッ素化触媒は当業者には公知である。例としての触媒は、限定なく、クロム、銅、アルミニウム、コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、鉄の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、酸素ハロゲン化物、これらの無機塩、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ 、 Cr_2O_3 /炭素、 $\text{CoCl}_2\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2\text{AlF}_3$ 、 $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ である。追加として、ニッケル、コバルト、亜鉛、鉄のような担持された金属触媒とクロム、マグネシウムまたはアルミナ上に担持された銅を使用しても良い。その様な酸化クロム/酸化アルミニウム触媒は公知であり、例えば、本件に文献として引用されているUS特許No. 5, 155, 082の中に記述されている。好ましくは、酸化クロム(Cr_2O_3)、市販の触媒を使用する。

20

【0023】

フッ素化反応器に反応物を添加する前に、フッ素化を促進する活性サイトを生ずるために、触媒を化学的および/または物理的に事前加熱することが好ましい。例えば、窒素のような不活性ガスの流動中で、フッ素化反応の温度に比肩できるまたはそれより高い温度で触媒をか焼することによって事前加熱することもある。その後、か焼した触媒をフッ素化剤に、単独でまたは約5から約99重量%までの不活性ガスとの組み合わせで、約25℃から約450℃の温度で少なくとも約1時間曝す。

30

【0024】

使用触媒量は広範囲に変えることができ、本技術分野における当業者であれば実験を行うことなく決定することができる。その量は、使用触媒、反応体および他の工程変数を含めた多くの要素によって決まる。バッチ法では、塩素化アルデヒド対使用触媒のモル比は、好ましくは約1:1以上、より好ましくは約2:1以上、さらにより好ましくは約10:1以上である。

【0025】

反応体は別個にまたは混合物として反応器へ供給しても、あるいは窒素もしくはアルゴンのような不活性物質、またはペルハロゲン化合物で希釈してもよい。いったん反応が進行すると、反応体を加圧下で連続的に加えて、工程を続けるのに必要な追加量の反応体を供給する。

40

【0026】

フッ素化反応を行う温度および反応時間は、出発物質、使用量、および使用触媒によって決まる。本発明の教示を考慮して、本技術分野における当業者であれば、反応パラメータを、個々の望ましい結果が得られるように、多数の出発物質および望ましいHFCに合うようにすることはできるであろう。トリクロロアセトアルデヒドを塩素化アルデヒドとして用いる方法の場合、フッ素化反応器内の温度は、好ましくは約125～約425℃、

50

より好ましくは約 200～約 375℃、さらにより好ましくは約 275～約 350℃である。圧力は限定されない。大気圧、大気圧より下、または大気圧より上でもよい。

【0027】

連続法では、反応体流の接触時間は、約 1～約 300 秒、好ましくは約 5～約 200 秒、より好ましくは約 10～約 120 秒である。

多くの態様では、フッ素化反応で生成されるフッ素化アルデヒド流は、フッ素化アルデヒドばかりでなく、副生成物および不純物も含む。任意工程として、少なくとも一部の十分にフッ素化されたアルデヒドをフッ素化アルデヒド流から、一般的な精製手段、例えば蒸留によって分離してもよい。別の任意工程として、フッ素化アルデヒド流から回収されるアルデヒドを、さらにフッ素化するために反応器へ戻してもよい。

10

【0028】

本発明の好ましい方法は、十分にフッ素化されたアルデヒドを HFC に変えることも含む。出願人は、ここに含まれる教示によって、本技術分野における当業者が各種フッ素化アルデヒド変換技術を本発明での使用に合うように変えることができると考えるが、フッ素化アルデヒドの HFC への変換は、次の工程：(a) フッ素化アルデヒドをジフルオロカルベンと反応させてカルベン反応生成物を生成する工程；および (b) 少なくとも一部のカルベン反応生成物を HFC に変える工程を含むのが好ましい。

【0029】

出願人は、特定の操作理論に結びつけられたりまたは結びつけることを望まないが、フッ素化アルデヒドをジフルオロカルベンと反応させることによって形成されたカルベン反応生成物は、高度にフッ素化されたケトン、高度にフッ素化されたアルケンまたはこれらの混合物を含むと考える。「高度にフッ素化されたケトン」とは、ケトン官能基の周りの炭素鎖が少なくとも 80% フッ素化されているケトンを一般に指し、ここで、百分率はフッ素化の程度を指し、100% はペルフッ素化である。「高度にフッ素化されたアルケン」とは、炭素鎖が少なくとも 80% フッ素化されているアルケンを一般に指し、ここで、百分率はフッ素化の程度を指し、100% はペルフッ素化アルケンである。

20

【0030】

高度にフッ素化されたケトンおよび高度にフッ素化されたアルケン本発明に従って HFC に変換することができるので、いずれもカルベン反応の望ましい生成物である。本発明の特定の態様では、高度にフッ素化されたケトンまたは高度にフッ素化されたアルケンのみを生成または単離するのが望ましいが、好ましい態様では、ケトンとアルケンとの混合物を用いることもできる。従って、ここで用いるように、「カルベン反応生成物」は、高度にフッ素化されたケトンまたは高度にフッ素化されたアルケンのみ、あるいは高度にフッ素化されたケトンとアルケンとの混合物のいずれかを含む生成物を一般に指す。

30

【0031】

カルベン反応工程は、好ましくは、フッ素化アルデヒドをジフルオロカルベンと反応させることを含む。好ましい態様では、カルベン反応工程は反応容器中で行ってカルベン反応生成物を生成する。

【0032】

一般に、適したジフルオロカルベン剤には、ジフルオロカルベン成分がフッ素化アルデヒドと反応してカルベン反応生成物を生成する反応を提供することができる物質が含まれる。好ましいジフルオロカルベン剤には、クロロジフルオロメタン、トリフルオロメタンなどが含まれる。特に好ましいジフルオロカルベン剤には、クロロジフルオロメタンが含まれる。

40

【0033】

本技術分野における当業者であれば、本発明に従って用いられるジフルオロカルベン剤の量が、出発物質として用いられる個々のアルデヒドおよびカルベン反応からの望ましい収量を含めた多くの変数によって決まることは理解されるであろう。好ましくは、ジフルオロカルベン剤の使用量は、フッ素化アルデヒドのカルベン反応生成物への変換率が 90% を越えるのに有効な量である。フッ素化アルデヒドがトリフルオロアセトアルデヒドを含

50

む好ましい工程の場合、フッ素化アルデヒド対クロロジフルオロメタンのモル比は約 5 : 1、好ましくは約 3 : 1、より好ましくは約 1 : 1 である。

【0034】

望ましいならば、ジフルオロカルベン剤およびフッ素化アルデヒドを含む 1 種以上の反応体は、反応器へ供給する前に、少なくとも 1 つの蒸発器中で予備加熱してもよい。予備加熱に適した温度は約 25 ~ 約 800 °C、好ましくは約 100 ~ 約 500 °C、より好ましくは約 200 ~ 約 400 °C である。

【0035】

反応体は別個にまたは混合物として反応器へ供給することができる。いったん反応が進行すると、反応体を加圧下で連続的に加えて、工程を続けるのに必要な追加量の反応体を供給する。

10

【0036】

カルベン反応を行う温度および反応時間は、出発物質および使用量によってある程度決まる。本発明の教示を考慮して、本技術分野における当業者であれば、反応パラメーターを、個々の望ましい結果が得られるように、多数の出発物質および望ましい HFC に合うようにすることはできるであろう。フルオロアセトアルデヒドをフッ素化アルデヒドとして用いる方法の場合、カルベン反応器内の温度は、好ましくは約 125 ~ 約 475 °C、より好ましくは約 200 ~ 約 425 °C、さらにより好ましくは約 275 ~ 約 375 °C である。反応圧力は重要であるとは考えないが、反応は大気圧より上で行うのが好ましい。

【0037】

20

多くの態様では、カルベン反応で生成されるカルベン反応生成物流は、カルベン反応生成物ばかりでなく、副生成物および不純物も含む。任意工程として、望ましいカルベン反応生成物の少なくとも一部をフッ素化ケトン流から、一般的な精製手段、例えば蒸留によって分離してもよい。別の任意工程として、フッ素化ケトン流から回収されるアルデヒドを、さらにカルベン反応を行うために反応器へ再循環させてもよい。

【0038】

上述のように、本発明の好ましい方法は、カルベン反応生成物を HFC に変えることを含む。出願人は、ここに含まれる教示によって、本技術分野における当業者が各種フッ素化アルデヒド変換技術を本発明での使用に合うように変えることができると考えるが、カルベン反応生成物変換工程は、カルベン反応生成物を HFC に還元することを含むのが好ましい。

30

【0039】

好ましい態様では、本発明の還元工程は、カルベン反応生成物を HFC に還元する触媒の存在下で、カルベン反応生成物を水素と反応させることを含む。好ましい態様では、還元反応は反応容器中で行って HFC 含有流を生成する。一般に、還元反応に適した水素源には、反応に水素を提供することができるあらゆる物質が含まれる。好ましい水素源は元素水素である。

【0040】

好ましくは、水素量の使用量は、再循環カルベン反応生成物を含めたカルベン反応生成物の相当する HFC への変換率が 90 % を越えるのに有効な量である。カルベン反応生成物がペンタフルオロアセトンとペンタフルオロプロペンとの混合物を含む態様の場合、カルベン反応生成物対水素のモル比は、好ましくは約 1 : 10、より好ましくは約 1 : 5、さらにより好ましくは約 1 : 3 である。

40

【0041】

還元反応器には、反応体を反応器へ供給する前に、還元触媒を入れるのが好ましい。ここで用いるように、「還元触媒」とは、カルボニル部分を有する分子および／または不飽和二重結合を有する分子の飽和有機分子への変換にかかわる反応を促進する無機金属触媒を指す。そのような還元触媒は、例えば、金属、例えばこれらに限定されないが、白金、パラジウム、ニッケル、およびルテニウムの、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物および無機塩である。さらに、担持金属触媒、例えばパラジウム担持炭素 (P

50

d / C) またはパラジウム担持アルミナ ($\text{Pd} / \text{Al}_2\text{O}_3$) を用いることができる。好ましくは、 Pd / C 触媒が用いられる。

【0042】

望ましいならば、カルベン反応生成物は、還元反応器へ供給する前に、少なくとも1つの蒸発器中で予備加熱してもよい。予備加熱に適した温度は約25～約400℃、好ましくは約100～約200℃である。

【0043】

反応を行う温度および圧力並びに反応時間は、出発物質および使用量によって決まる。本発明の教示を考慮して、本技術分野における当業者であれば、反応パラメーターを、個々の望ましい結果が得られるように、多数の出発物質および望ましいHFCに合うようにすることはできるであろう。ペンタフルオロアセトンとペンタフルオロプロペンとの混合物をカルベン反応生成物として用いる方法の場合、還元反応器内の温度は、好ましくは約25～約400℃、より好ましくは約50～約300℃、さらにより好ましくは約100～約200℃である。そのような態様の場合、反応器圧は、好ましくは約1～約400気圧(atm)、より好ましくは約5～約300 atm、さらにより好ましくは約10～約200 atmである。

10

【0044】

本発明により製造される生成物は、広い範囲の用途におけるフルオロカーボン、クロロフルオロカーボンおよびハイドロクロロフルオロカーボンの代替物として特に有用である。例えば、反発明の生成物はエーロゾル、冷媒、発泡剤、および消火剤配合物として用いることができる。

20

【0045】

実施例1

限定するものではなく、説明のために、本発明を次の実施例に関連して説明する。実施例では、アセトアルデヒドからの1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造について記載する。

【0046】

1 / 2 " × 3 ' の寸法を有する、ニッケルメッシュが詰まったインコネル合金蒸気相プラグ流反応器に、1 g / 分のアセトアルデヒドおよび10 g / 分の元素塩素を供給して、約250℃、大気圧で反応させる。インラインガスクロマトグラフを備えて、オンライン試料を定期的に採取する。

30

【0047】

オンライン試料の分析は、シングルーパス選択率が約60%のトリクロロアセトアルデヒド並びにそれより少なく塩素化されたアセトアルデヒド生成物の形成を示す。より少なく塩素化されたアセトアルデヒドは蒸留によりトリクロロアセトアルデヒドから分離し、さらにトリクロロアセトアルデヒドをつくるために蒸気相プラグ流反応器へ再循環させる。全体選択率は約90%である。

【0048】

その後、100 ml の酸化クロム (Cr_2O_3) 触媒を、上記プラグ流反応器と似た寸法の蒸気相反応器に詰める。次に、この触媒を1 L / 分窒素で16分間、375℃にて加熱処理し、次いで、350℃で4時間フッ化水素(「HF」)処理する。HF流量は、250 ml / 分窒素中で、1 ml / 分である。

40

【0049】

触媒予備処理の完了後、43 g / 時間のトリクロロアセトアルデヒドおよび45 g / 時間の無水HFを反応器へ供給する。反応は大気圧および約325℃で行う。インラインガスクロマトグラフを備えて、オンライン試料を定期的に採取する。

【0050】

オンライン試料の分析は、シングルーパス選択率が約60%を越えるトリフルオロアセトアルデヒド並びにそれより少なくフッ素化されたアセトアルデヒド生成物の形成を示す。より少なくフッ素化されたアセトアルデヒドは蒸留によりトリフルオロアセトアルデヒド

50

から分離し、さらにトリフルオロアセトアルデヒドをつくるために蒸気相プラグ流反応器へ再循環させる。全体選択率は約90%である。

【0051】

次に、50g/時間のトリフルオロアセトアルデヒドおよび50g/時間のクロロジフルオロメタンを、ニッケルメッシュを詰めた上記プラグ流反応器と似た寸法の蒸気相反応器へ同時に供給する。反応は、大気圧および350℃で行う。反応器からの流出流はインラインガスクロマトグラフを用いて分析する。

【0052】

オンライン試料の分析は、一緒にしたペンタフルオロアセトンおよびペンタフルオロプロペンの選択率が約60%であることを示す。未反応トリフルオロアセトアルデヒドは蒸留によりペンタフルオロアセトンおよびペンタフルオロプロペン混合物から分離し、さらにペンタフルオロアセトンおよびペンタフルオロプロペンをつくるために蒸気相プラグ流反応器へ再循環させる。全体選択率は約85%である。

10

【0053】

次に、約100ccのPd/C触媒を1/2"直径パイプ反応器に詰める。約1mg/分のペンタフルオロアセトンおよびペンタフルオロプロペン混合物並びに500cc/分水素ガスを、10atmおよび180℃で反応器へ供給する。1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンは90%を越える収率で生成される。

【0054】

本発明のいくつかの具体的な態様を説明してきたが、さまざまな変更、変形および改良を行うことは本技術分野における当業者にとって容易であろう。本発明の開示によって明らかになされたそのような変更、変形および改良は、ここに明白に述べられていないが、本明細書の一部であり、本発明の精神および範囲に入るものと考えられる。従って、上述の記載は説明のためのものにすぎず、これらによって限定されない。本発明は請求項およびそれに相当するものにおける限定どおりに制限されるだけである。

20

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
24 January 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/06194 A2

- (51) International Patent Classification: C07C 19/08, 17/354, 17/35, 45/00, 17/26, 45/63
- (21) International Application Number: PCT/US01/22376
- (22) International Filing Date: 17 July 2001 (17.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/617,634 17 July 2000 (17.07.2000) US
- (71) Applicant: HONEYWELL INTERNATIONAL INC. [US/US]; 101 Columbia Avenue, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07960 (US).
- (72) Inventors: TUNG, Hsueh, Sung; 16 Vasser Drive, Getzville, NY 14068 (US); WEDINGER, Robert, Scott; 44 Barbara Drive, Randolph NJ 07869 (US).
- (74) Agents: ROGER, H. Criss et al.; Honeywell International Inc., 101 Columbia Avenue, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07960 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, 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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/06194 A2

(54) Title: METHOD OF MAKING HYDROFLUOROCARBONS

(57) Abstract: A method of producing hydrofluorocarbons and methods of producing other commercially attractive compounds formed as by-products of hydrofluorocarbon production by using aldehydes as a principal reactant.

WO 02/06194

PCT/US01/22376

METHOD OF MAKING HYDROFLUOROCARBONS

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to new methods for making hydrofluorocarbons (HFC's).

BACKGROUND OF THE INVENTION

HFCs are of particular interest as potential replacements for highly useful chlorofluorocarbons (CFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs). Unlike CFCs and HCFCs, HFCs do not contain chlorine and therefore do not decompose to form chlorine-containing chemical species, which are suspected of causing depletion of the ozone layer. While HFCs thus avoid the main disadvantage of such chlorine-containing compounds, they nevertheless possess many of the beneficial properties of those compounds. For example, HFCs have been used successfully in place of HCFCs and CFCs as heat transfer agents, blowing agents, and propellants. Thus, HFCs are desirable targets of chemical synthesis.

Known methods for forming HFC's generally use as starting materials halogenated alkanes and alkenes, such as, for example, vinylidene chloride, carbon tetrachloride and perchloroethylene. For example, U.S. Patent No. 5,574,192 - Van Der Puy et al discloses a method of making 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) in which vinyl chloride is reacted with carbon tetrachloride and then fluorinated to produce the desired HFC. U.S. Patent No. 5,728,904 - Van Der Puy et al discloses a three-step method of reacting carbon tetrachloride with vinylidene chloride, fluorinating and then reducing to make the desired HFC.

WO 02/06194

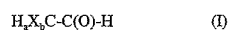
PCT/US01/22376

The present inventors have come to appreciate that such prior processes are disadvantageous for several reasons. One such disadvantage is that the availability of many halogenated compounds, such as carbon tetrachloride, is limited and their use as starting materials tends to be very expensive. Another disadvantage is that these prior art processes are not flexible and produce HFC-245fa as the sole product. No useful intermediates or by-products are co-produced. Thus, the HFC-245fa produced by the prior art processes have relatively high operating costs, as well as relatively high capital costs.

Recognizing these and other drawbacks of the prior art, the present inventors have perceived a need for a new, efficient and more desirable method for producing a wide range of HFCs. These and other objects are achieved by the present invention as described below.

DESCRIPTION OF THE INVENTION AND PREFERRED EMBODIMENTS

The present invention is directed to a method of producing hydrofluorocarbons (HFCs) and to methods of producing other commercially attractive compounds which are produced as by-products of the inventive process. An important aspect of the invention is the discovery that HFCs can be advantageously produced using aldehydes as a principal reactant. Although it is contemplated that aldehydes in general will provide the advantages of the present invention, particularly preferred aldehydes are illustrated in Formula I below:



wherein, $a+b=3$ and each X is a halogen or other chemical moiety replaceable by chlorine such as, for example, hydroxyl, alkoxy, acetate, amino, thio or phosphorus groups.

WO 02/06194

PCT/US01/22376

A large number of aldehydes in accordance with Formula I, are commercially available, including, for example, acetaldehyde, diacetate acetaldehyde and the like. In addition, a number of aldehyde derivatives, which can be used to form readily aldehydes for use in the present invention, are commercially available, including, for example, dimethyl acetal, hemiacetal and the like. Furthermore, many compounds of Formula I are known in the literature and are obtainable by art-recognized procedures.

Applicants have discovered that aldehydes as a class of compounds can be used with great advantage in a process which comprises converting the aldehyde, and preferably an aldehyde in accordance with Formula I, to a hydrofluorocarbon. Applicants have discovered that a process which utilizes such a conversion operation is highly advantageous in at least two respects. First, the cost of producing HFC's according to the present aldehyde conversion operation is greatly reduced relative to conventional HFC production techniques. Second, the preferred form of the present aldehyde conversion process can be adapted to also produce valuable by-products that enhance the overall desirability of the process.

According to preferred embodiments of the present invention, the step of converting the aldehyde to an HFC comprises the steps of: (a) chlorinating the aldehyde, preferably acetaldehyde, to produce a chlorinated aldehyde; and (b) converting said chlorinated aldehyde to an HFC. Preferably, the chlorinating step produces a highly-chlorinated aldehyde, and even more preferably a fully-chlorinated aldehyde, that is, an aldehyde molecule wherein the aldehyde functionality (CHO) remains intact but the carbon chain extending therefrom is perchlorinated. As used herein, the term "highly-chlorinated

WO 02/06194

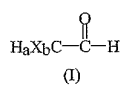
PCT/US01/22376

aldehyde" refers generally to an aldehyde in which the carbon chain extending from the aldehyde functionality is at least 65% chlorinated, wherein the percentage refers to the relative degree of chlorination, with 100% being perchlorination of the extending carbon chain.

Although applicants do not wish to be bound by or to any particular theory of operation, it is believed that the methods according to the preferred aspects of the present invention involve the reaction steps shown below.

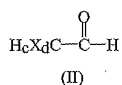
WO 02/06194

PCT/US01/22376



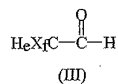
$a+b=3$, X is independently selected from halogens or other moieties replaceable by chlorine

chlorination



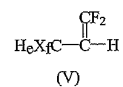
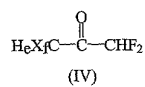
$c+d=3$, wherein c is less than or equal to a and X is independently selected from the group of halogens or other moieties replaceable by chlorine, provided that formula II has at least one more chlorine X group than formula I.

fluorination

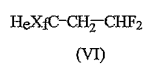


$e+f=3$, wherein e is less than or equal to c and X is independently selected from the group of halogens or other moieties replaceable by chlorine, provided that at least one chlorine group of formula II has been replaced by a fluorine group.

difluorocarbene



reduction



WO 02/06194

PCT/US01/22376

The aldehyde chlorination step preferably comprises reacting the aldehyde with a chlorinating agent under conditions effective to achieve chlorination of at least a portion of the aldehyde in the reactant stream, and preferably a substantial portion of the aldehyde in the reactant stream. It is contemplated that, in view of the teachings contained herein, those skilled in the art will be able to readily select suitable chlorinating agents for use with any particular aldehyde or mixture of aldehydes as well as the conditions effective for obtaining the desired results. In general, a suitable chlorinating agent is any material capable of providing chlorine in the reaction, including elemental chlorine, elemental chlorine diluted with inert gases, such as nitrogen or helium, metallic chloride, hydrochloric acid ("HCl"), HCl and oxygen mixtures, HCl and air mixtures, and hypochlorides. A preferred chlorinating agent comprises elemental chlorine.

Those skilled in the art will appreciate that the amount of chlorinating agent to be used according to the present process will depend on many variables, including the particular aldehyde being chlorinated, the degree of chlorination desired and the desired yield from the chlorination reaction. Preferably, the amount of chlorinating agent used is an amount effective to achieve a greater than 90% conversion of the aldehyde starting material to fully-chlorinated aldehyde. For example, in certain preferred processes in which the aldehyde is acetaldehyde and the fully-chlorinated aldehyde is trichloroacetaldehyde, the mole ratio of aldehyde starting material to elemental chlorine is preferably from about 1:3 to about 1:12, more preferably from about 1:4 to about 1:10 and even more preferably from about 1:5 to about 1:8.

According to preferred embodiments of the present process, the aldehyde is reacted

WO 02/06194

PCT/US01/22376

with a chlorinating agent to produce a stream comprising chlorinated aldehydes. In such embodiments, one or more reactant streams comprising an aldehyde and a chlorinating agent are reacted to produce a stream containing chlorinated aldehydes. The reactants can be fed individually or as a mixture to a chlorination reactor, or diluted with inert material, such as nitrogen or argon, or perchlorinated material. Once the reaction is under way, the reactants may be continuously added under pressure to supply the additional amounts of reactants needed to continue the process.

As desired, one or more of the reactants comprising the chlorination agent and the aldehyde may be preheated in at least one vaporizer before being feed to the reactor. The term "preheating" refers to vaporizing and optionally superheating the reactants. Suitable temperatures for preheating range from about 30°C to about 300°C, preferably from about 50°C to about 200°C. The vaporizer, as well as other vessels used in this process, may be made of any suitable corrosion resistant material.

Those skilled in the art will appreciate that the conditions under which the chlorination reaction occurs, including the pressure, temperature and period of reaction, will depend on numerous factors, including the particular starting materials used and the chlorinated aldehydes which are desired. In view of the teachings contained herein, those skilled in the art will be able to select the appropriate reaction conditions to achieve the particular desired result. For preferred embodiments in which the aldehyde reactant is acetaldehyde and the desired chlorinated aldehyde is trichloroacetaldehyde, the chlorination reaction is preferably carried out at temperatures of from about 50°C to about 400°C, more preferably from about 80°C to about 325°C, and even more preferably from about 100°C

WO 02/06194

PCT/US01/22376

to about 250°C. Reaction pressure is not believed to be critical, but the reaction preferably takes place in superatmospheric pressures.

In many embodiments, the chlorinated aldehyde stream produced in the chlorination reaction will comprise not only the chlorinated aldehydes, but also by-products and impurities. As an optional step, the aldehydes which have been chlorinated to the desired extent may be separated from this stream by conventional means, such as distillation. Optionally, but preferably, aldehydes that have not been chlorinated to the desired extent and/or unreacted starting material recovered from such a separation step are recycled to the reactor for further reaction. Recycling such under-chlorinated aldehydes and unreacted starting material generally results in higher overall yields and selectivity of the desired chlorination reaction.

As mentioned above, the present invention also preferably comprises the step of converting the chlorinated aldehyde to an HFC. This chlorinated aldehyde conversion step preferably comprises the steps of: (i) fluorinating the chlorinated aldehyde to form a fluorinated aldehyde; and (ii) converting said fluorinated aldehyde to an HFC. Preferably, the fluorinating step produces a highly-fluorinated aldehyde, and even more preferably a fully-fluorinated aldehyde, that is, a substantially per-fluorinated aldehyde. The term "highly-fluorinated aldehyde" refers to an aldehyde in which the carbon chain extending from the aldehyde functionality is at least 65% fluorinated, wherein the percentage refers to the degree of fluorination, with 100% being per-fluorination. The fluorination step preferably comprises reacting the chlorinated aldehyde with a fluorinating agent in the presence of a fluorination catalyst. In preferred embodiment, the fluorination reaction is

WO 02/06194

PCT/US01/22376

carried out in a reactor vessel to produce a fluorinated aldehyde stream.

In general, suitable fluorination agents includes any material capable of providing fluorine to the reaction. Examples of suitable fluorinating agents are substantially anhydrous hydrogen fluoride, aqueous hydrogen fluoride, metal fluorides, halogen fluorides, elemental fluorine and sulfur fluorides. A preferred fluorination agent is substantially anhydrous hydrogen fluoride (HF). Anhydrous hydrogen fluoride is preferred because the presence of water in the reaction tends to deactivate the fluorination catalyst. The term "substantially anhydrous", as used herein, means that the HF contains less than about 0.05 weight percent water and preferably contains less than about 0.02 weight percent water. It should be understood, however, that the presence of water in the catalyst can be compensated for by increasing the amount of catalyst used.

Preferably, the amount of fluorinating agent used is an amount effective to achieve a greater than 90% conversion of chlorinated aldehyde to fluorinated aldehyde. For example, in particularly preferred embodiments in which the chlorinated aldehyde comprises trichloroacetaldehyde and the fluorinated aldehyde comprises trifluoroacetaldehyde, the mole ratio of chlorinated aldehyde to HF is preferably from about 1:20, more preferably from about 1:12, and even more preferably from about 1:7.

As desired, one or more of the reactants comprising the fluorination agent and the chlorinated aldehyde may be preheated in at least one vaporizer before feeding the reactor. Suitable temperatures for preheating range from about 125°C to about 400°C, preferably from about 150°C to about 350°C, and more preferably from about 175°C to about 275°C.

The fluorination reactor is charged preferably with a fluorination catalyst before

WO 02/06194

PCT/US01/22376

feeding the reactants to the reactor. The fluorination catalyst preferably comprises an inorganic metal catalyst which promotes a reaction involving the substitution of fluorine for chlorine in a chlorinated organic molecule. Numerous fluorination catalysts are known to those skilled in the art. Exemplary catalysts include, without limitation, chromium, copper, aluminum, cobalt, magnesium, manganese, zinc, nickel and iron oxides, hydroxides, halides, oxyhalides and inorganic salts thereof, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{carbon}$, $\text{CoCl}_2\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoCl}_2\text{AlF}_3$ and $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$. Additionally, supported metal catalysts such as nickel, cobalt, zinc, iron, and copper supported on chromia, magnesia, or alumina may be used. Such chromium oxide/aluminum oxide catalysts are known and are described, for example, in U.S. Patent No. 5,155,082, which is incorporated herein by reference. Preferably, chromium oxide (Cr_2O_3), a commercially available catalyst, is used.

Before adding the reactants to the fluorination reactor, it may be preferable to pretreat the catalyst chemically and/or physically to create active sites which facilitate fluorination. For example, the catalyst can be pretreated by calcining it under a flow of inert gas, such as nitrogen, at a temperature comparable to or higher than that of the fluorination reaction. Next, the calcined catalyst is exposed to a fluorinating agent alone or in combination with up to about 5 to about 99 weight percent of inert gas at a temperature from about 25°C to about 450°C for at least about an hour.

The amount of catalyst used can vary widely and can be determined by one skilled in the art without undue experimentation. The amount depends on a number of factors including the catalyst employed, reactants and other process variables. In a batch process,

WO 02/06194

PCT/US01/22376

the mole ratio of chlorinated aldehyde to catalyst used is preferably no less than about 1:1, more preferably no less than about 2:1, and even more preferably no less than about 10:1.

The reactants can be fed individually or as a mixture to the reactor, or diluted with inert material, such as nitrogen or argon, or perhalogenated material. Once the reaction is underway, the reactants may be continuously added under pressure to supply the additional amounts of reactants needed to continue the process.

The temperature at which the fluorination reaction is conducted and the period of reaction will depend on the starting materials, amounts used, and catalyst used. In view of the present teachings, those skilled in the art will be able to adapt the reaction parameters to achieve the particular desired results for numerous starting materials and desired HFCs. For methods involving the use of trichloroacetaldehyde as the chlorinated aldehyde, temperatures in the fluorination reactor are preferably from about 125°C and about 425°C, more preferably from about 200°C to about 375°C, and even more preferably from about 275°C and about 350°C. Pressure is not critical. Atmospheric, sub- or super-atmospheric pressures can be used.

In a continuous process, the contact time for the reactants stream is from about 1 to about 300 seconds, preferably from about 5 to about 200 seconds, and more preferably from about 10 to about 120 seconds.

In many embodiments, the fluorinated aldehyde stream produced in the fluorination reaction will comprise not only fluorinated aldehydes, but also by-products and impurities. As an optional step, at least a portion of the fully-fluorinated aldehyde may be separated

WO 02/06194

PCT/US01/22376

from the fluorinated aldehyde stream via conventional purification means, such as distillation. As a further optional step, any aldehyde recovered from the fluorinated aldehyde stream may be recycled back to the reactor for further fluorination.

The preferred methods of the present invention also comprise converting fully-fluorinated aldehyde to an HFC. While applicants contemplate that the teachings contained herein will enable those skilled in the art to adapt various fluorinated aldehyde conversion techniques for use with the present invention, it is preferred that conversion of the fluorinated aldehyde to an HFC comprises the steps of: (a) reacting the fluorinated aldehyde with a difluorocarbene to form a carbene-reaction product; and (b) converting at least a portion of the carbene-reaction product to an HFC.

Although applicants do not wish to be bound by or to any particular theory of operation, it is believed that the carbene-reaction product formed by reacting the fluorinated aldehyde with difluorocarbene comprises a highly-fluorinated ketone, a highly-fluorinated alkene or a mixture thereof. The term "highly-fluorinated ketone" refers generally to a ketone in which the carbon chains surrounding the ketone functionality are at least 80% fluorinated, wherein the percentage refers to the degree of fluorination, with 100% being perfluorination. The term "highly-fluorinated alkene" refers generally to an alkene in which the carbon chain is at least 80% fluorinated, wherein the percentage refers to the degree of fluorination, with 100% being a perfluorinated alkene.

Highly-fluorinated ketones and highly fluorinated alkenes are both desirable products of the carbene reaction because they can be converted to HFCs according to the present invention. In certain embodiments of the present invention, it may be desirable to

WO 02/06194

PCT/US01/22376

produce or isolate only a highly-fluorinated ketone or a highly-fluorinated alkene, however, in preferred embodiments, a mixture of ketones and alkenes can be used. Accordingly, the term "carbene-reaction product", as used herein, refers generally to a product comprising either a highly-fluorinated ketone or highly-fluorinated alkene alone, or a mixture of highly-fluorinated ketones and alkenes.

The carbene-reaction step preferably comprises reacting the fluorinated aldehyde with a difluorocarbene. In preferred embodiment, the carbene reaction step is carried out in a reactor vessel to produce a carbene reaction product.

In general, suitable difluorocarbene agents include materials capable of providing to the reaction a difluorocarbene species which reacts with the fluorinated aldehyde to produce a carbene-reaction product. Preferred difluorocarbene agents include chlorodifluoromethane, trifluoromethane and the like. A particularly preferred difluorocarbene agent comprises chlorodifluoromethane.

Those skilled in the art will appreciate that the amount of difluorocarbene agent to be used according to the present invention will depend on many variables, including the particular aldehyde being used as starting material and the desired yield from the carbene reaction. Preferably, the amount of difluorocarbene agent used is an amount effective to achieve a greater than 90% conversion of the fluorinated aldehyde to a carbene-reaction product. For preferred processes in which the fluorinated aldehyde comprises trifluoroacetaldehyde, the mole ratio of fluorinated aldehyde to chlorodifluoromethane is from about 5:1, preferably from about 3:1, and more preferably from about 1:1.

WO 02/06194

PCT/US01/22376

As desired, one or more of the reactants comprising the difluorocarbene agent and the fluorinated aldehyde may be preheated in at least one vaporizer before feeding the reactor. Suitable temperatures for preheating range from about 25°C to about 800°C, preferably from about 100°C to about 500°C, and more preferably from about 200°C to about 400°C.

The reactants can be fed individually or as a mixture to the reactor. Once the reaction is underway, the reactants may be continuously added under pressure to supply the additional amounts of reactants needed to continue the process.

The temperature at which the carbene reaction is conducted and the period of reaction will depend in part on the starting materials and amounts used. In view of the present teachings, those skilled in the art will be able to adapt the reaction parameters to achieve the particular desired results for numerous starting materials and desired HFCs. For methods involving the use of fluoroacetaldehyde as the fluorinated aldehyde, temperatures in the carbene reactor are preferably from about 125°C and about 475°C, more preferably from about 200°C to about 425°C, and even more preferably from about 275°C and about 375°C. Reaction pressure is not believed to be critical, but the reaction preferably takes place at superatmospheric pressure.

In many embodiments, the carbene-reaction product stream produced in the carbene reaction will comprise not only carbene-reaction products, but also by-products and impurities. As an optional step, at least a portion of a desired carbene-reaction product may be separated from the fluorinated ketone stream via conventional purification means, such as distillation. As a further optional step, any aldehyde recovered from the fluorinated

WO 02/06194

PCT/US01/22376

ketone stream may be recycled back to the reactor for further carbene reaction.

As mentioned above, the preferred methods of the present invention comprise converting carbene-reaction product to HFC. While applicants contemplate that the teachings contained herein will enable those skilled in the art to adapt various carbene-reaction product conversion techniques for use with the present invention, it is preferred that the carbene-reaction product conversion step comprises reducing a carbene-reaction product to an HFC.

In a preferred embodiment, the reduction step of the present invention comprises reacting the carbene-reaction product with hydrogen in the presence of a catalyst to reduce the carbene reaction product to an HFC. In a preferred embodiment, the reduction reaction is carried out in a reactor vessel to produce a stream containing the HFC. In general, suitable sources of hydrogen for the reduction reaction include any material capable of providing hydrogen to the reaction. A preferred source of hydrogen is elemental hydrogen.

Preferably, the amount of hydrogen used is an amount effective to achieve a greater than 90% conversion of the carbene-reaction product, including any recycled carbene-reaction product, to the corresponding HFC. For embodiments in which carbene-reaction product comprises a mixture of pentafluoroacetone and pentafluoropropene, the mole ratio of carbene-reaction product to hydrogen is preferably about 1:10 or greater, more preferably about 1:5, and even more preferably about 1:3.

The reduction reactor is charged preferably with a reduction catalyst before feeding the reactants to the reactor. The term "reduction catalyst" as used herein refers to an

inorganic metal catalyst which promotes a reaction involving the conversion of a molecule having a carbonyl moiety and/or a molecule having an unsaturated double bond to a saturated organic molecule. Such reduction catalysts include, for example, oxides, hydroxides, halides, oxyhalides and inorganic salts of metals, not limited to, platinum, palladium, nickel, and ruthenium. Additionally, supported metal catalysts such as palladium supported on carbon (Pd/C) or palladium supported on alumina (Pd/Al₂O₃) can be used. Preferably, Pd/C catalyst is used.

As desired, the carbene-reaction product may be preheated in at least one vaporizer before feeding same to the reduction reactor. Suitable temperatures for preheating range from about 25°C to about 400°C, preferably from about 100°C to about 200°C.

The temperature and pressure at which the reaction is conducted and the period of reaction will depend on the starting materials and amounts used. In view of the present teachings, those skilled in the art will be able to adapt the reaction parameters to achieve the particular desired results for numerous starting materials and desired HFCs. For methods involving the use of a mixture of pentafluoroacetone and pentafluoropropene as the carbene-reaction product, temperatures in the reduction reactor are preferably from about 25°C to about 400°C, more preferably from about 50°C to about 300°C, and even more preferably from about 100°C and about 200°C. For such embodiments, the reactor pressure is preferably from about 1 to about 400 atmospheres (atm), more preferably from about 5 to about 300 atm, and still more preferably from about 10 to about 200 atm.

Products produced in accordance with the present invention find particular utility as replacements for fluorocarbons, chlorofluorocarbons and hydrochlorofluorocarbons in a

wide variety of applications. For example, the products of the present invention can be used as aerosols, refrigerants, blowing agents, and fire-extinguisher compounds.

Example 1

In order to illustrate, in a non-limiting manner, the present invention is described in connection with the following example, which describes the preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane from acetaldehyde.

To an Inconel alloy vapor phase plug flow reactor packed with nickel mesh and having the dimensions of 1/2" by 3' is fed 1 g/min of acetaldehyde and 10 g/min of elemental chlorine to react at about 250°C at atmospheric pressure. An in-line gas chromatograph is equipped to take on-line samples periodically.

Analysis of on-line samples indicates formation of trichloroacetaldehyde in about 60% single-pass selectivity as well as lesser-chlorinated acetaldehyde products. The lesser-chlorinated acetaldehydes are separated from the trichloroacetaldehyde via distillation and are recycled back into the vapor phase plug flow reactor for making more trichloroacetaldehyde. The overall selectivity is about 90%.

Subsequently, 100ml of chromium oxide (Cr_2O_3) catalyst is packed in a vapor phase reactor having dimensions similar to those of the aforementioned plug flow reactor. This catalyst is then heat-treated at 375°C in 1 L/min nitrogen for 16 hours, followed by hydrogen fluoride ("HF") treatment at 350°C for 4 hours. The HF flow rate is 1 ml/min in 250 ml/min nitrogen.

After catalyst pre-treatment is completed, 43 g/hr trichloroacetaldehyde and 45 g/hr anhydrous HF are fed to the reactor. The reaction is conducted at atmospheric pressure

WO 02/06194

PCT/US01/22376

and a temperature of about 325°C. An in-line gas chromatograph is equipped to take on-line samples periodically.

Analysis of on-line samples indicates formation of trifluoroacetaldehyde is greater than 60% single-pass selectivity as well as lesser-fluorinated acetaldehyde products. The lesser-fluorinated acetaldehydes are separated from the trifluoroacetaldehyde via distillation and are recycled back into the vapor phase plug flow reactor for making more trifluoroacetaldehyde. The overall selectivity is about 90%.

Next, 50 g/hr of trifluoroacetaldehyde and 50 g/hr of chlorodifluoromethane are fed simultaneously into a vapor phase reactor, having dimensions similar to those of the aforementioned plug flow reactor, packed with nickel mesh. The reaction is conducted at atmospheric pressure and a temperature of 350°C. Effluents from the reactor are analyzed using an in-line gas chromatograph.

Analysis of on-line samples indicates selectivity of the combined pentafluoroacetone and pentafluoropropene is about 60%. The unreacted trifluoroacetaldehydes are separated from the pentafluoroacetone and pentafluoropropene mixture via distillation and are recycled back into the vapor phase plug flow reactor for making more pentafluoroacetone and pentafluoropropene. The overall selectivity is about 85%.

Approximately 100cc of Pd/C catalyst is then packed into a ½" diameter pipe reactor. Approximately 1 g/min of the pentafluoroacetone and pentafluoropropene mixture and 500cc/min hydrogen gas is fed into the reactor at 10 atm and 180°C. 1,1,1,3,3-pentafluoropropane is produced in greater than 90% yield.

Having thus described a few particular embodiments of the invention, various

WO 02/06194

PCT/US01/22376

alterations, modifications and improvements will readily occur to those skilled in the art. Such alterations, modifications and improvements as are made obvious by this disclosure are intended to be part of this description though not expressly stated herein, and are intended to be within the spirit and scope of the invention. Accordingly, the foregoing description is by way of example only, and not limiting. The invention is limited only as defined in the following claims and equivalents thereto.

WO 02/06194

PCT/US01/22376

CLAIMS

What is claimed is:

1. A method for the preparation of a hydrofluorocarbon comprising the steps of:
 - (a) chlorinating an aldehyde to produce a chlorinated aldehyde;
 - (b) fluorinating said chlorinated aldehyde to produce a fluorinated aldehyde;
 - (c) reacting said fluorinated aldehyde with difluorocarbene to produce a carbene-reaction product; and
 - (d) reducing said carbene-reaction product to produce a hydrofluorocarbon.
2. The method of claim 1, wherein the chlorination step (a) produces a product stream comprising a mixture of fully-chlorinated aldehyde and partially-chlorinated aldehydes.
3. The method of claim 2, further comprising the steps of separating at least a portion of said partially-chlorinated aldehydes from said product stream and recycling said separated portion of said partially-chlorinated aldehydes to said chlorinating step (a).
4. The method of claim 1, wherein the fluorination step (b) produces a product stream comprising a mixture of fully-fluorinated aldehyde and partially-fluorinated aldehydes.

WO 02/06194

PCT/US01/22376

5. The method of claim 4, further comprising the steps of separating at least a portion of said partially-fluorinated aldehydes from said product stream and using said separated portion of said partially-fluorinated aldehydes as a further reactant in said fluorinating step (b).

6. The method of claim 1, wherein the carbene reaction step (c) produces a product stream comprising a mixture of fluorinated aldehydes and a carbene-reaction product.

7. The method of claim 6, wherein the carbene-reaction product is selected from the group consisting of a highly-fluorinated ketone, a highly-fluorinated alkene and a mixture of a highly fluorinated ketone and a highly-fluorinated alkene.

8. The method of claim 7, further comprising the steps of separating at least a portion of said fluorinated aldehydes from said product stream and using said separated portion of said fluorinated aldehydes as a further reactant in said carbene reaction step (c).

9. The method of claim 1, wherein the reduction step (d) produces a product stream comprising a mixture of hydrofluorocarbons and a carbene-reaction product.

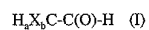
10. The method of claim 9, further comprising the steps of separating at least a portion of said carbene reaction product from said product stream and using said separated

WO 02/06194

PCT/US01/22376

portion of said carbene reaction product as a further reactant in said reduction step (d).

11. The method of claim 1, wherein the chlorination step (a) comprises chlorinating a compound having the formula (I) as follows:



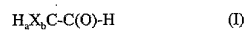
wherein $a+b=3$ and each X is independently selected from the group of halogens or other chemical moieties replaceable by chlorine.

12. The method of claim 11, wherein the chlorination step (a) comprises chlorinating a compound in which b is either 0 or 1.

13. The method of claim 12, wherein said compound is acetaldehyde.

14. The method of claim 1 wherein the fluorination step (b) comprises fluorinating a fully-chlorinated aldehyde to produce a fully-fluorinated aldehyde.

15. The method of claim 14 wherein the chlorination step (a) comprises chlorinating a compound having the formula (I) follows :



wherein $a+b=3$ and each X is independently selected from the group of halogens or other chemical moieties replaceable by chlorine, to produce a fully-chlorinated aldehyde.

WO 02/06194

PCT/US01/22376

16. The method of claim 15, wherein the chlorination step (a) comprises chlorinating a compound in which b is either 0 or 1.
17. The method of claim 16, wherein said compound is acetaldehyde.
18. The method of claim 17, wherein the carbene reaction step (c) comprises reacting said fully-fluorinated aldehyde with difluorocarbene to form a C₃ carbene reaction product.
19. The method of claim 18, wherein the reduction step (d) comprises reducing said C₃ carbene reaction product to form a C₃ hydrofluorocarbon.
20. The method of claim 1, wherein said hydrofluorocarbon comprises 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and, said chlorinating step (a) comprises chlorinating acetaldehyde to produce trichloroacetaldehyde, said fluorinating step (b) comprises fluorinating said trichloroacetaldehyde to produce trifluoroacetaldehyde, said carbene reaction step (c) comprises reacting said trifluoroacetaldehyde to produce a mixture of pentafluoroacetone and pentafluoropropene, and said reducing step (d) comprises reducing said mixture of pentafluoroacetone and pentafluoropropene to produce 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.
21. The method of claim 20, wherein said chlorinating step (a) further comprises

WO 02/06194

PCT/US01/22376

reacting said acetaldehyde with an with a chlorinating agent to produce trichloroacetaldehyde.

22. The method of claim 21, wherein said chlorinating agent is selected from the group consisting of elemental chlorine, elemental chlorine diluted with inert gas, metallic chlorides, hydrochloric acid, hydrochloric acid and oxygen mixtures, hydrochloric acid and air mixtures, hypochlorides, and mixtures thereof

23. The method of claim 22, wherein said chlorinating agent is elemental chlorine.

24. The method of claim 20, wherein said fluorinating step (b) further comprises reacting said trichloroacetaldehyde with an with a fluorinating agent to produce trifluoroacetaldehyde.

25. The method of claim 24, wherein said fluorinating agent is selected from the group consisting of substantially anhydrous hydrogen fluoride, aqueous hydrogen fluoride, metal fluorides, halogen fluorides, elemental fluorine, sulfur fluorides, and mixtures thereof

26. The method of claim 25, wherein said fluorinating agent is substantially anhydrous fluoride.

27. The method of claim 20, wherein said carbene reaction step (c) further

WO 02/06194

PCT/US01/22376

comprises reacting said trifluoroacetaldehyde with an with a difluorocarbene agent to produce a mixture of pentafluoroacetone and pentafluoropropene.

28. The method of claim 27, wherein said difluorocarbene agent is selected from the group consisting of chlorodifluoromethane, trifluoromethane, and mixtures thereof.

29. The method of claim 28, wherein said difluorocarbene agent is chlorodifluoromethane.

30. A method for the preparation of a hydrofluorocarbon comprising the steps of:

- (a) chlorinating an aldehyde to produce a chlorinated aldehyde;
- (b) fluorinating said chlorinated aldehyde to produce a fluorinated aldehyde; and
- (c) converting said fluorinated aldehyde to a hydrofluorocarbon.

31. The method of claim 30, wherein the chlorination step (a) produces a product stream comprising a mixture of fully-chlorinated aldehyde and partially-chlorinated aldehydes.

32. The method of claim 31, further comprising the steps of separating at least a portion of said partially-chlorinated aldehydes from said product stream and recycling said separated portion of said partially-chlorinated aldehydes to said chlorinating step (a).

WO 02/06194

PCT/US01/22376

33. The method of claim 30, wherein the chlorination step (a) comprises chlorinating a compound having the formula (I) as follows:



wherein $a+b = 3$ and each X is independently selected from the group of halogens or other chemical moieties replaceable by chlorine, to produce a fully-chlorinated aldehyde.

34. A method for the preparation of a hydrofluorocarbon comprising the steps of:

- (a) chlorinating an aldehyde to produce a chlorinated aldehyde;
- (b) converting said chlorinated aldehyde to a carbene reaction product; and
- (d) reducing said carbene reaction product to produce a hydrofluorocarbon.

35. The method of claim 34, wherein the chlorination step (a) produces a product stream comprising a mixture of fully-chlorinated aldehyde and partially-chlorinated aldehydes.

36. The method of claim 35, further comprising the step of separating at least a portion of said partially-chlorinated aldehydes from said product stream.

37. The method of claim 34, wherein the chlorination step (a) comprises chlorinating a compound having the formula (I) as follows:



WO 02/06194

PCT/US01/22376

wherein $a+b = 3$ and each X is independently selected from the group of halogens or other chemical moieties replaceable by chlorine, to produce a fully chlorinated aldehyde.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
24 January 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/06194 A3

- (51) International Patent Classification: C07C 19/08, 17/354, 17/35, 45/00, 17/26, 45/63
- (21) International Application Number: PCT/US01/22376
- (22) International Filing Date: 17 July 2001 (17.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/617,634 17 July 2000 (17.07.2000) US
- (71) Applicant: HONEYWELL INTERNATIONAL INC. [US/US]; 101 Columbia Avenue, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07960 (US).
- (72) Inventors: TUNG, Hsueh, Sung; 16 Vasser Drive, Getzville, NY 14068 (US). WEDINGER, Robert, Scott; 44 Barbara Drive, Randolph NJ 07869 (US).
- (74) Agents: ROGER, H., Criss et al.; Honeywell International Inc., 101 Columbia Avenue, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07960 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KB, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- (88) Date of publication of the international search report: 20 June 2002
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/06194 A3

(54) Title: METHOD OF MAKING HYDROFLUOROCARBONS

(57) Abstract: A method of producing hydrofluorocarbons and methods of producing other commercially attractive compounds formed as by-products of hydrofluorocarbon production by using aldehydes as a principal reactant.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/22376
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C19/08 C07C17/354 C07C17/35 C07C45/00 C07C17/26 C07C45/63		
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		
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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 059 728 A (SUKORNICK BERNARD ET AL) 22 October 1991 (1991-10-22) column 3, line 65 -column 5, line 35 ----	1,20-30
Y	US 2 615 049 A (PORTER DAVID J ET AL) 21 October 1952 (1952-10-21) column 2 ----	1,20-30
Y	US 4 579 976 A (CHEMINAL BERNARD ET AL) 1 April 1986 (1986-04-01) claim 1 ----	1,20-30
Y	US 4 839 390 A (NAUMANN KLAUS ET AL) 13 June 1989 (1989-06-13) column 2; table 2 ----- -/-	1,20-30
☒ 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 claims) or which is cited to establish the publication date of another citation of 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 ** 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 ** 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 *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 April 2002		Date of mailing of the international search report 23/04/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2340, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bonnevalle, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 01/22376

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 33756 A (DU PONT) 6 August 1998 (1998-08-06) claim 1 -----	1,20-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 01/22376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5059728	A	22-10-1991	AU 8188291 A 23-01-1992
		CA 2085222 A1 30-12-1991	
		CZ 9203943 A3 16-06-1993	
		DE 69108395 D1 27-04-1995	
		DE 69108395 T2 24-08-1995	
		EP 0536266 A1 14-04-1993	
		ES 2069895 T3 16-05-1995	
		HU 62848 A2 28-06-1993	
		RU 2104263 C1 10-02-1998	
		SK 394392 A3 10-08-1994	
		WO 9200263 A1 09-01-1992	
		US 5118359 A 02-06-1992	
US 2615049	A	21-10-1952	NONE
US 4579976	A	01-04-1986	FR 2556339 A1 14-06-1985
		AU 564901 B2 27-08-1987	
		AU 3657184 A 20-06-1985	
		CA 1213905 A1 11-11-1986	
		DE 3461175 D1 11-12-1986	
		EP 0145596 A2 19-06-1985	
		ES 538505 D0 01-11-1985	
		ES 8601833 A1 01-03-1986	
		JP 1467084 C 30-11-1988	
		JP 60185741 A 21-09-1985	
		JP 63015254 B 04-04-1988	
US 4839390	A	13-06-1989	DE 3618115 A1 03-12-1987
		AT 55536 T 15-09-1990	
		AU 604018 B2 06-12-1990	
		AU 7319987 A 03-12-1987	
		BR 8702784 A 01-03-1988	
		CA 1275117 A1 09-10-1990	
		DE 3764314 D1 20-09-1990	
		DK 275887 A 01-12-1987	
		EP 0247484 A1 02-12-1987	
		HU 46880 A2 28-12-1988	
		JP 62286937 A 12-12-1987	
		NZ 220454 A 27-10-1989	
		US 4968851 A 06-11-1990	
		ZA 8703871 A 27-01-1988	
WO 9833756	A	06-08-1998	DE 69801489 D1 04-10-2001
		EP 0968161 A1 05-01-2000	
		ES 2162417 T3 16-12-2001	
		JP 2001509806 T 24-07-2001	
		US 5945673 A 31-08-1999	
		WO 9833756 A1 06-08-1998	
		US 6093859 A 25-07-2000	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,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,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100075236

弁理士 栗田 忠彦

(72)発明者 タン, スエ・サン

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

(72)発明者 ウェディンガー, ロバート・スコット

アメリカ合衆国ニュージャージー州07869, ランドルフ, バーバラ・ドライブ 44

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC11 AC23 AC30 BA14 BA30

4H039 CA20 CA51 CA52 CB10 CB40