

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4693811号
(P4693811)

(45) 発行日 平成23年6月1日 (2011.6.1)

(24) 登録日 平成23年3月4日 (2011.3.4)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 17/25 (2006.01)

C O 7 C 21/18 (2006.01)

B O 1 J 27/135 (2006.01)

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 C 17/25

C O 7 C 21/18

B O 1 J 27/135 Z

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-146981 (P2007-146981)	(73) 特許権者	000002200
(22) 出願日	平成19年6月1日 (2007.6.1)		セントラル硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2008-19243 (P2008-19243A)		山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(43) 公開日	平成20年1月31日 (2008.1.31)	(74) 代理人	100145632
審査請求日	平成22年2月18日 (2010.2.18)		弁理士 小出 誠
(31) 優先権主張番号	特願2006-163485 (P2006-163485)	(72) 発明者	佐久 冬彦
(32) 優先日	平成18年6月13日 (2006.6.13)		埼玉県川越市今福中台2805番地 セン
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	日比野 泰雄
			埼玉県川越市今福中台2805番地 セン
			トラル硝子株式会社化学研究所内
			審査官 品川 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気相中、触媒存在下、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを脱フッ化水素反応させて1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを製造する方法において、ジルコニウム化合物を金属酸化物又は活性炭に担持したジルコニウム化合物担持触媒を用いることを特徴とする、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造方法。

【請求項 2】

金属酸化物がアルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシアからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項 1 に記載の1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造方法。

【請求項 3】

ジルコニウム化合物が、酸化物、フッ化物、塩化物、フッ化塩化物、オキシフッ化物、オキシ塩化物、オキシフッ化塩化物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造方法。

【請求項 4】

気相中、触媒存在下、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを脱フッ化水素反応させて1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを製造する方法において、触媒としてジルコニアを用いることを特徴とする、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンの製造方法。

【請求項 5】

金属酸化物が、フッ化水素、塩化水素、又は塩素化フッ素化炭化水素で修飾処理されたものであることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンの製造方法。

【請求項 6】

1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンの脱フッ化水素反応により得られた、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを含む生成物からフッ化水素を分離し、分離後の該生成物を水またはアルカリ性水溶液で洗浄して酸性物質を除去し、乾燥の後、蒸留に付して有機不純物を除くことを特徴とする、請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、医農薬、機能性材料の中間原料あるいは冷媒、溶融マグネシウム / マグネシウム合金製造防燃保護ガスなどとして有用な 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンの製造方法としては、従来、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - ヨウ化プロパンをアルコール性水酸化カリウムにより脱ヨウ化水素する方法（非特許文献 1）、または 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンをジブチルエーテル中で水酸化カリウムにより脱フッ化水素する方法（非特許文献 2）などが知られている。また、特許文献 1 では 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンをクロム / 活性炭触媒で脱フッ化水素する方法が、特許文献 2 ではクロムベースの触媒との接触により 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンから 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを得る方法が開示されている。

【0003】

一方、一般的なフルオロアルカン化合物における、気相中での脱フッ化水素反応の例として、特許文献 3 に 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンをガス状態にして活性炭又は酸化クロム触媒と接触させることで、対応するプロペンを製造する方法、そして特許文献 4 ではフルオロエタンを活性炭と接触させて熱分解する方法が開示されている。

【特許文献 1】特開平 11 - 140002 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 63300 公報

【特許文献 3】特開平 9 - 67281 号公報

【特許文献 4】米国特許 2480560 号明細書

【非特許文献 1】R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1953, 1199 - 1206; CA 48 5787f

【非特許文献 2】I. L. Knunyants, Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk, 1960, 1412 - 18; CA 55, 349f

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記、非特許文献 1 や非特許文献 2 のような水酸化カリウムにより脱ハロゲン化水素する方法は、反応率および選択率に優れた方法ではあるが、溶媒を用いなければならないこと、水酸化カリウムが化学量論量以上必要であること、また反応の結果生成するカリウム塩が多量となること等から工業的に適用するには困難な点が多かった。

【0005】

また、気相中でのフルオロアルカン化合物の脱フッ化水素反応は、反応条件が過酷である割には、転化率がそれほど高くないのが一般的であった。例えば特許文献 3 の方法は、

10

20

30

40

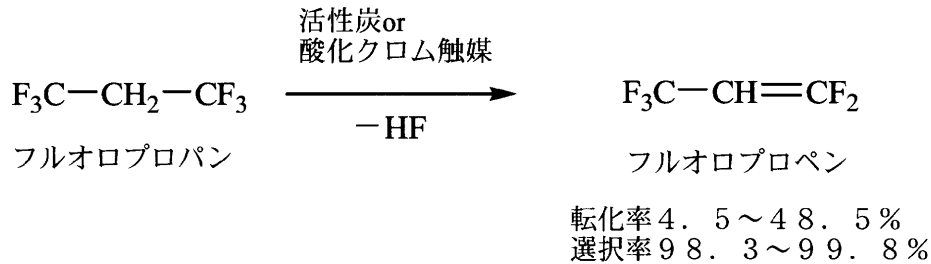
50

1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンを、ガス状態にして活性炭または酸化クロム触媒によって行う方法であるが、選択率はほぼ定量的であるが、転化率が4%～50%程度であった。

【0006】

【化1】

<特許文献3>



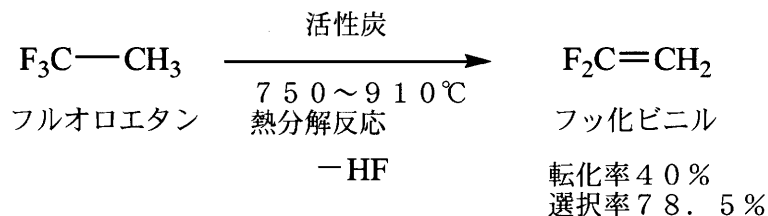
【0007】

また、特許文献4では、750～900 程度の、かなりの高温にて熱分解を行っているが、この方法でも転化率も40%程度である。

【0008】

【化2】

<特許文献4>



【0009】

上述のような脱ハロゲン化水素において、転化率を向上させるには反応条件をさらに過酷なものにしなければならず、また、高温での反応であることから、生成物のタール化、炭化、反応器の耐久性等、工業的に製造することは相当な困難を強いられることが予想される。

【0010】

これらのことから、本発明の目的物である1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンの製造方法に関しては、かなり困難であり、該目的物を工業的規模で効率的に、かつ高収率で得る製造方法の確立が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討したところ、気相中、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを脱フッ化水素反応させて1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを製造する方法において、触媒としてジルコニウム系化合物を用いることが特に好適であることを見だし、本発明に到達した。

【0012】

ここで本発明は、触媒としてジルコニウム系化合物、すなわち、ジルコニウム化合物を金属酸化物又は活性炭に担持したジルコニウム化合物担持触媒又はジルコニアを用いることが特徴である。ジルコニウム化合物を担持せずに、他の金属を担持した触媒を用いた場合には、高選択率で該目的物である1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンは得られるが、従来技術と同様、転化率は非常に低かった（後述の比較例1 - 8 参照）。

【0013】

ところが本発明者らは、触媒としてジルコニウム化合物を担持した触媒又はジルコニア

10

20

30

40

50

を用いたところ、比較例と比べても高選択率かつ高転化率で該目的物を得るといった、工業的規模で製造する上で非常に効率的で、かつ実用的に有利な知見を得た（後述の実施例 1 - 3 参照）。

【0014】

また、本発明者らは、詳細は後述するが、反応条件を適宜調整することで、副生成物の生成をさらに抑える知見も得た。

【0015】

クロム系触媒では微量ではあるが目的化合物の沸点に近い副生成物が生成し、蒸留精製の負荷が大きくなるが、ジルコニア系触媒では殆ど副生成物が見られず、蒸留精製の負荷が小さいという特徴がある。これは、クロム系触媒では異性化、不均化反応活性等が知られており、副生成物が生成しやすいことによるものと推定される。

10

【0016】

このように、従来の液相での反応や気相での反応と比べ、ジルコニウム化合物担持触媒又はジルコニアを用いることで、従来技術よりも高収率で目的化合物を製造することができることとなった。生産性にも負荷がかからず、非常に優れた方法である。

【0017】

すなわち、本発明は、気相中、触媒存在下、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを脱フッ化水素反応させて 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンを製造する方法において、ジルコニウム化合物を金属酸化物又は活性炭に担持したジルコニウム化合物担持触媒を用いることを特徴とする、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンの製造方法である。

20

【0018】

上記製造方法において、金属酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシアからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である。また、ジルコニウム化合物は、酸化物、フッ化物、塩化物、フッ化塩化物、オキシフッ化物、オキシ塩化物、オキシフッ化塩化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である。

【0019】

また、本発明は、気相中、触媒存在下、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを脱フッ化水素反応させて 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンを製造する方法において、触媒としてジルコニアを用いることを特徴とする、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンの製造方法である。

30

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを原料とし、触媒としてジルコニウム化合物担持触媒又はジルコニアを用いて反応させることで、穏和な条件下で高収率及び高選択率で 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンが得られることが可能である。また、連続的に 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパンを製造できるので、工業的な製造法としても有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明に使用する原料である 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン（HFC - 245fa）は、硬質ポリウレタンフォームの発泡剤等として工業的に生産されており容易に入手できる物質である。

40

【0022】

本発明にかかるジルコニウム系触媒は、ジルコニウム化合物を金属酸化物または活性炭に担持したジルコニウム化合物担持触媒、もしくはジルコニアである。ジルコニウム化合物担持触媒の調製時に用いられるジルコニウム化合物は、ジルコニウムの酸化物、フッ化物、塩化物、フッ化塩化物、オキシフッ化物、オキシ塩化物、オキシフッ化塩化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である。

【0023】

50

また、担体として有用な金属酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシアからなる群より選ばれる少なくとも一種である。また、もう一つの担体として有用な活性炭は、各種のものが市販されているのでそれらのうちから選んで使用すればよい。例えば、瀝青炭から製造された活性炭（例えば、カルゴン粒状活性炭 C A L（東洋カルゴン（株）製）、椰子殻炭（例えば、武田薬品工業（株）製）などを挙げることができるが、当然これらの種類、製造業者に限られることはない。

【 0 0 2 4 】

本発明にかかるジルコニウム化合物担持触媒を調製する方法は限定されないが、担体として用いられる金属酸化物、活性炭、またはそれらを予めフッ化水素、塩化水素、塩素化フッ素化炭化水素などによりハロゲンで修飾処理した化合物に、ジルコニウムの可溶性化合物を溶解した溶液を含浸するか、スプレーすることで調製できる。

【 0 0 2 5 】

ジルコニウム化合物担持量は、担体との合計量に占める割合が、0 . 1 ~ 8 0 w t %、好ましくは 1 ~ 4 0 w t % が適当である。担体に担持させるジルコニウムの可溶性化合物としては、水、塩酸、アンモニア水、エタノール、アセトンなどの溶媒に溶解する該当金属の硝酸塩、リン酸塩、塩化物、酸化物、オキシ塩化物、オキシフッ化物、などが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

担持させる金属化合物として、ジルコニウムのほかに、クロム、チタン、アルミニウム、マンガン、ニッケル、コバルト、鉄、モリブデン、ニオブ、タンタル、イリジウム、錫、ハフニウム、バナジウムの中から選ばれる少なくとも 1 種の金属化合物をジルコニウムと共存させて担持することができる。

【 0 0 2 7 】

何れの方法で金属を担持した触媒も、使用の前に所定の反応温度以上の温度で予めフッ化水素、フッ素化炭化水素などのフッ素化剤で処理し、触媒の活性化を行うことが有効である。触媒の活性化においては、あらかじめ塩素化炭化水素で処理後、フッ素化する方法を用いることもできる。また、反応中に酸素、塩素、フッ素化または塩素化炭化水素などを反応器中に供給することは触媒寿命の延長、反応率、反応収率の向上のため有効な手段である。

【 0 0 2 8 】

反応温度は 2 0 0 ~ 6 0 0 、好ましくは 2 0 0 ~ 5 0 0 であり、より好ましくは 2 0 0 ~ 4 0 0 である。反応温度が 2 0 0 よりも低ければ反応は遅く実用的ではない。反応温度が 6 0 0 を超えると触媒寿命が短くなり、また、反応は速く進行するが分解生成物などが生成し、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンの選択率が低下するので好ましくない。

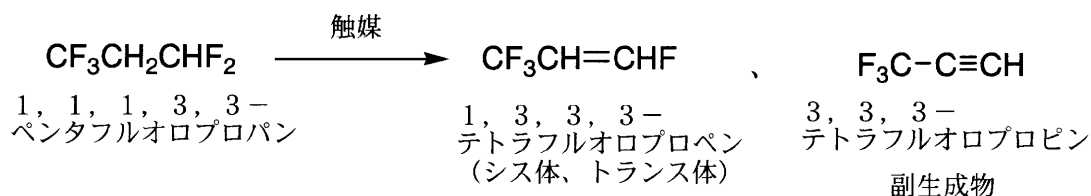
【 0 0 2 9 】

なお、本発明では目的物である 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンの他に、これがさらに脱ハロゲン化水素反応が進行した 3, 3, 3 - トリフルオロプロピンが、反応系内に副生成物として生成することもある。

【 0 0 3 0 】

【 化 3 】

(スキーム 1)



【 0 0 3 1 】

本発明者らは、上記反応温度で行うことにより、3, 3, 3 - トリフルオロプロピンの生成をさらに抑えることができることを見出した。例えば、実施例 1 - 3 において、反応温度を 300 ~ 350 にすることは、特に好ましい態様の一つである。

【0032】

本発明の方法において、反応領域へ供給する 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンは、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを同時に供給してもよい。また、フッ化水素を共存させてもよい。

【0033】

反応圧力は特に限定されないが、装置の面から 0.1 ~ 10 kg / cm²で行うのが好ましい。また、系内に存在する原料有機物とフッ化水素が、反応系内で液化しないような条件を選ぶことが望ましい。接触時間は、通常 0.1 ~ 300 秒、好ましくは 5 ~ 200 秒である。

【0034】

本発明で用いる反応器は、耐熱性とフッ化水素、塩化水素などに対する耐食性を有する材質で作られれば良く、ステンレス鋼、ハステロイ、モネル、白金などが好ましい。また、これらの金属でライニングされた材料で作ることもできる。

【0035】

本発明の方法により処理されて反応器より流出する 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを含む生成物は、公知の方法で精製されて製品となる。精製方法は限定されないが、例えば、予め回収されるべきフッ化水素を分離した生成物を最初に水またはアルカリ性水溶液で洗浄して塩化水素、フッ化水素などの酸性物質を除去し、乾燥の後、蒸留に付して有機不純物を除くことを行うことができる。

【0036】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらの実施態様に限られない。ここで、組成分析値の「%」とは、反応混合物を直接ガスクロマトグラフィー（特に記述のない場合、検出器は FID）によって測定して得られた組成の「面積%」を表す。

【0037】

「実施例」

[調製例 1] 4.5 g の特級試薬 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ をエタノールに溶かした。この溶液に直径 5 mm、球状アルミナ 50 ミリリットルを浸漬し、一昼夜放置した。次に溶媒を留去し 150 減圧下乾燥した。得られたジルコニウム担持アルミナを、電気炉を備えた直径 2 cm・長さ 40 cm の円筒形 SUS 316 製反応管に充填し、窒素ガスを流しながら 200 まで昇温し、水の流出が見られなくなった時点で、窒素ガスにフッ化水素を同伴させその濃度を徐々に高めた。充填されたジルコニウム化合物担持アルミナのフッ素化によるホットスポットが反応管出口端に達したところで反応器温度を 450 に上げ、その状態を 1 時間保ち触媒の調製を行った。

[調製例 2] 3.3 g の特級試薬 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ をエタノールに溶かした溶液に、直径 4 ~ 6 mm の粒状活性炭（武田薬品工業、粒状白鷺 GX）50 ミリリットルを浸漬し、一昼夜放置した。次に溶媒を留去し 150 減圧下乾燥した。得られたジルコニウム化合物担持活性炭を、電気炉を備えた直径 2 cm・長さ 40 cm の円筒形 SUS 316 製反応管に充填し、窒素ガスを流しながら 200 まで昇温し、水の排出が見られなくなった時点で、窒素ガスにフッ化水素を同伴させその濃度を徐々に高め、反応器温度を 450 に上げ、その状態を 1 時間保ち触媒の調製を行った。

[調製例 3] 特級試薬 $MoCl_5$ 、 $TiCl_4$ 、 $IrCl_4$ 、 $SnCl_4$ を用い、エタノール又は水に溶かした溶液にした他は、調整例 2 と同様の条件にて触媒の調製を行った。

【実施例 1】

【0038】

外部加熱装置により加熱する円筒形反応管からなる気相反応装置（SUS 316 製、直径 2 cm・長さ 40 cm）のおよそ中央に触媒として調製例 1 で調製した触媒を 40 ミリリットル充填した。約 200 ml / 分の流量で窒素ガスを流しながら反応管の温度を 30

10

20

30

40

50

0 に上げ、フッ化水素を約 0.2 g / 分の速度で 1 時間にわたり導入し続けた。フッ化水素および窒素ガスの導入を停止し、原料有機物として 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを予め気化させて 0.15 g / 分の速度で反応器へ供給開始した。

【 0 0 3 9 】

反応開始 1 時間後には反応は安定したので、反応器から排出する生成ガスを水中に吹き込み酸性ガスを除去した後、ドライアイス - アセトン - トラップで捕集した。捕集した有機物をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表 1 に示した。

【 実施例 2 】

【 0 0 4 0 】

外部加熱装置により加熱する円筒形反応管からなる気相反応装置 (S U S 3 1 6 製、直径 2 c m ・長さ 4 0 c m) のおよそ中央に触媒として調製例 2 で調製した触媒を 4 0 ミリリットル充填した。約 2 0 0 m l / 分の流量で窒素ガスを流しながら反応管の温度を 4 0 0 に上げ、フッ化水素を約 0.2 g / 分の速度で 1 時間にわたり導入し続けた。反応管の温度を 3 5 0 に下げ、フッ化水素および窒素ガスの導入を停止し、原料有機物として 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを予め気化させて 0.15 g / 分の速度で反応器へ供給開始した。結果を表 1 に示した。

【 実施例 3 】

【 0 0 4 1 】

外部加熱装置により加熱する円筒形反応管からなる気相反応装置 (S U S 3 1 6 製、直径 2 c m ・長さ 4 0 c m) に 3 × 6 m m の柱状に成形されたジルコニアを 4 0 ミリリットル充填した。約 4 0 0 m l / 分の流量で窒素ガスを流しながら反応管の温度を 4 0 0 に上げ、フッ化水素を約 0.2 g / 分の速度で 1 時間にわたり導入し続けた。反応管の温度を 3 5 0 に下げ、フッ化水素および窒素ガスの導入を停止し、原料有機物として 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを予め気化させて 0.15 g / 分の速度で反応器へ供給開始した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 4 2 】

10

20

【表 1】

表 1

原料純度:99.9%		PFP供給速 度 g/min	反応温度℃	生成物組成(%)			転化率* ¹⁾	選択率* ²⁾
				PFP	TeFP(t)	TeFP(c)		
実施例1		0.15	300	5.88	75.48	17.70	0.47	94.02
実施例2		0.15	350	15.08	68.69	16.01	0.00	84.82
実施例3		0.15	350	8.73	74.98	15.29	0.12	91.17
比較例1		0.15	300	59.16	33.71	7.14	0.00	40.74
比較例2		0.15	350	41.83	47.31	10.70	0.00	58.07
比較例3		0.15	300	87.28	10.05	2.53	0.01	12.61
比較例4		0.15	350	54.30	36.78	8.64	0.00	45.59
比較例5		0.15	300	73.96	21.61	4.33	0.00	25.94
比較例6		0.15	350	52.48	39.33	7.98	0.00	47.41
比較例7		0.15	300	88.98	8.53	2.19	0.00	10.92
比較例8		0.15	350	72.69	20.65	5.51	0.00	27.21

PFP : 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン

TeFP(t) : 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(トランス)

TeFP(c) : 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(シス)

TFPy : 3, 3, 3-トリフルオロプロピン

*¹⁾ 転化率(%)は、(99.9%-PFPの生成物(%))で算出した。*²⁾ 選択率(%)は、 $100 \times \{(\text{TeFP}(t) + \text{TeFP}(c)) / \text{転化率}\}$ で算出した。

例)実施例1の場合:

転化率=99.9%-5.88%=94.02%

選択率=100×{(75.48+17.70)/94.02}=99.11%

【0043】

このように、実施例1-3では、ジルコニウム化合物を金属酸化物又は活性炭に担持したジルコニウム化合物担持触媒を用いることで、比較例と比べて高転化率及び高選択率で該目的物を得ることができる。

[比較例1-8]

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを反応管の温度をそれぞれ300、350とし、調製例3で調整した触媒(比較例1-2; 5%Mo/C、比較例3-4; 5%Ti/C、比較例5-6; 5%Ir/C、比較例7-8; 5%Sn/C)を用いた他は、実施例2と同様に反応を行い、結果を同じく表1にそれぞれ示した。

【0044】

10

20

30

40

50

他の金属を担持した例では、選択率としては良好ではあるが、転化率がかなり低く、反応を良好に進行させるためには、反応条件をさらに過酷なものにしなければならず、工業的に製造する上でいくぶん難がある。

【産業上の利用可能性】

【0045】

医農薬、機能性材料の中間原料、プロペラント、マグネシウム製造の保護ガス、発泡剤、エアゾールあるいは冷媒等として有用な1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを製造できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2005/019142(WO,A1)
特開平11-140002(JP,A)
国際公開第2004/096737(WO,A1)
国際公開第2006/043946(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C07C 17/25
C07C 21/18
C07B 61/00
CA/REGISTRY/CASREACT(STN)