(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月3日(03.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/003848 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 17/25 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/021834

(22) 国際出願日： 2018年6月7日(07.06.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-128292 2017年6月30日(30.06.2017) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 岡本 正宗 (OKAMOTO Masamune); 〒3501159 埼玉県川越市中台２丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 住田 康平(SUMIDA Kohei); 〒3501159 埼玉県川越市中台２丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 松永 佳(MATSUNAGA Kei); 〒3501159 埼玉県川越市中台２丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 西口 祥雄(NISHIGUCHI Yoshio); 〒3501159 埼玉県川越市中台２丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 岡本 覚 (OKAMOTO Satoru); 〒3501159 埼玉県川越市中台２丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ (TAKAHASHI, HAYASHI AND PARTNER PATENT ATTORNEYS, INC.); 〒1440052 東京都大田区蒲田５－２４－２ 損保ジャパン日本興亜蒲田ビル９階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2019/003848 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING 1,3-DICHLORO-3,3-DIFLUOROPROPENE

(54) 発明の名称： １，３－ジクロロ－３，３－ジフルオロプロペンの製造方法

$$CF_aCl_{3-a}-CH_2-CHF_bCl_{2-b} \qquad (1)$$

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing 1,3-dichloro-3,3-difluoropropene (1232zd). This production method contains a reaction in which a halogenated hydrocarbon compound having three carbons and represented by general formula (1) is heated. In formula (1), a is an integer from 0 to 2; when a = 0, b is 1 or 2; when a = 1, b is 0 or 1; and when a = 2, b is 0.

(57) 要約： １，３－ジクロロ－３，３－ジフルオロプロペン（１２３２ｚｄ）の製造方法が提供される。この製造方法は、一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物を加熱する反応を含む。【化１】（１）式中、ａは０～２の整数であり、ａ＝０のとき、ｂは１か２であり、ａ＝１のとき、ｂは０か１であり、ａ＝２のとき、ｂは０である。

明　細　書

発明の名称 ：

１，３－ジクロロ－３，３－ジフルオロプロペンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、１，３－ジクロロ－３，３－ジフルオロプロペン（以下、１２３２ｚｄともいう）の製造方法に関する。

背景技術

[0002] １２３２ｚｄは公知の化合物である。地球温暖化係数（ＧＷＰ）が低いハイドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）の一種であり、熱サイクル用作動媒体などの用途が期待される。

[0003] １２３２ｚｄの製造方法としては、例えば、１，１，３，３，３－ペンタクロロプロパン（以下、２４０ｆａともいう）を気相でフッ化水素存在下、フッ素化する方法（特許文献１）が知られている。また、１，１，３，３－テトラクロロプロペン（以下、１２３０ｚａともいう）を気相中、塩素とフッ化水素で塩素フッ素化する方法も知られている（特許文献２）。いずれの方法でも１２３２ｚｄを得ることができるものの、化学量論以上のフッ化水素の使用が必要となる。多量のフッ化水素の使用は、人身への事故が発生するリスクを高め、また、漏えい時のリスク管理に大きな労力がかかる。

[0004] 工業的に採用容易な１２３２ｚｄの製造方法が、なお求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１２－２０９９２号公報

特許文献2：特開平１０－３０９４６４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、１，３－ジクロロ－３，３－ジフルオロプロペン（１２３２ｚｄ）の効率的な（工業的に採用容易な）製造方法を提供することを課題とす

る。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った。その結果、炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物を加熱することにより、１２３２ｚｄを製造することができることを見出し、本発明を完成させた。本発明は以下に述べる実施形態によって具現化される。

[0008] すなわち、本発明の実施形態の一つは１，３－ジクロロ－３，３－ジフルオロプロペンの製造方法であり、この製造方法は、一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物を加熱する反応を含む。

[化1]

$$CF_aCl_{3-a}-CH_2-CHF_bCl_{2-b} \qquad (1)$$

式中、ａは０～２の整数であり、ａ＝０のとき、ｂは１か２であり、ａ＝１のとき、ｂは０か１であり、ａ＝２のとき、ｂは０である。

[0009] この反応は、気相中で行うことができる。また、この反応は金属触媒の存在下、または非存在下で行ってもよい。金属触媒は、アルミニウム、バナジウム、クロム、チタン、マグネシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、スズ、アンチモン、亜鉛、ランタン、タンタルおよびタングステンから選ばれる少なくとも１種の金属を含むことができる。金属触媒は、金属の酸化物、金属のオキシハロゲン化物または金属のハロゲン化物から選択することができる。また、金属触媒は、少なくともフッ素原子を有してもよい。

[0010] 金属触媒は担持触媒、または非担持触媒でもよい。担持触媒の担体は、炭素、金属の酸化物、金属のオキシハロゲン化物もしくは金属のハロゲン化物から選択することができる。

[0011] この反応は、充填材の存在下または非存在下で行うことができる。充填材

は、炭素、プラスチック、セラミックスおよび金属から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。

[0012] この反応は、１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、１，１，３，３－テトラフルオロプロペンおよび１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパンから選ばれる少なくとも１種の存在下で行ってもよい。

[0013] この反応においては、１，３－ジクロロ－３，３－ジフルオロプロペンとともに、１，１，３，３－テトラクロロプロペン、１，３，３－トリクロロ－３－フルオロプロペンまたは１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンが生成されてもよい。

[0014] この反応は、１００℃～５００℃の温度で行うことができる。である、発明１～１１のいずれかに記載の方法。

[0015] この反応は、液相中で行ってもよい。また、この反応は塩基の存在下で行ってもよい。

[0016] この反応では、実質的にフッ化水素を供給しなくてもよい。

発明の効果

[0017] 本発明の実施形態によれば、１，３－ジクロロ－３，３－ジフルオロプロペン（１２３２ｚｄ）の効率的な（工業的に採用容易な）製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態に係る方法について説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施形態及び実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。

[0019] 本発明の実施形態に係る方法は、一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物を加熱する反応を含む。

[化2]

$$CF_aCl_{3-a}-CH_2-CHF_bCl_{2-b} \qquad (1)$$

[0020] 一般式（１）中、ａは０～２の整数であり、ａ＝０のとき、ｂは１か２であり、ａ＝１のとき、ｂは０か１であり、ａ＝２のとき、ｂは０である。

[0021] 一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物としては、具体的には、１，１，３，３－テトラクロロ－１－フルオロプロパン（以下、２４１ｆａともいう）、１，１，１，３－テトラクロロ－３－フルオロプロパン（以下、２４１ｆｂともいう）、１，３，３－トリクロロ－１，１－ジフルオロプロパン（以下、２４２ｆａともいう）、１，１，３－トリクロロ－１，３－ジフルオロプロパン（以下、２４２ｆｂともいう）、１，１，１－トリクロロ－３，３－ジフルオロプロパン（以下、２４２ｆｃともいう）が挙げられ、これらは単独であってもよいし、複数を併用してもよい。これらの中でも、１２３２ｚｄが優先的に生成することから、２４２ｆａ、２４２ｆｂ、２４２ｆｃが特に好ましい。これらの化合物は、公知の方法により製造することができる公知の化合物である。

[0022] 本反応は、気相中で行なってもよいし、液相中で行なってもよい。

[0023] 本反応は、気相中、触媒の存在下または非存在下で行なってもよい。触媒としては金属触媒を用いることができる。金属触媒は、具体的には、アルミニウム、バナジウム、クロム、チタン、マグネシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、スズ、アンチモン、亜鉛、ランタン、タンタルおよびタングステンから選ばれる少なくとも１種の金属を含み、上記金属の化合物が好ましく、上記金属の酸化物、オキシハロゲン化物、ハロゲン化物がより好ましい。ハロゲン化合物のハロゲンは、沃素、臭素、塩素、フッ素のいずれでも良い。金属触媒としては、上記金属の部分ハロゲン化物または全ハロゲン化物がさらに好ましく、上記金属の部分フッ化物または全フッ化物が特に好ましい。

[0024] 金属触媒は、担持触媒であってもよいし、非担持触媒であってもよい。担持触媒の場合の担体は特に限定されないが、炭素や、前述の金属の酸化物、オキシハロゲン化物（好ましくはオキシフッ化物）、ハロゲン化物（フッ化

物）などを採用することが好ましい。このような担体の中でも特に好ましくは、活性炭または、アルミニウム、クロム、ジルコニウムおよびチタニウムから選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物、オキシハロゲン化物（特に好ましくはオキシフッ化物）、ハロゲン化物（特に好ましくは、フッ化物）である。担持触媒の場合、担体に担持される担持物は前述の金属の化合物であり、例えば、前述の金属のフッ化物、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、硝酸化物などとして担体に担持される。このような金属の化合物を単独で担持させてもよいし、２種以上を併せて担持させてもよい。具体的な担持物としては、硝酸クロム、三塩化クロム、重クロム酸カリウム、三塩化チタン、硝酸マンガン、塩化マンガン、塩化第二鉄、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、硝酸コバルト、塩化コバルト、五塩化アンチモン、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩化銅（ＩＩ）、塩化亜鉛（ＩＩ）、硝酸ランタン、四塩化スズなどを用いることができる。

[0025] 金属触媒は、フッ素化処理を施した後に本反応に用いることが好ましい。フッ素化処理の方法は特に限定されないが、一般的には、フッ化水素、フッ素化炭化水素、フッ素化塩素化炭化水素などのフッ素化剤と金属触媒とを接触させることにより行う。フッ素化処理温度は特に限定されないが、例えば２００℃以上で行う。フッ素化処理温度の上限は特にないが、実用的には６００℃以下で行うのが好ましい。

[0026] 本反応は、充填材の存在下または非存在下で行ってもよい。このような充填材としては、活性炭などの炭素や、耐熱プラスチック、セラミックス、ステンレス鋼などの金属が挙げられる。中でも、活性炭が特に好ましい。本反応は、炭素、耐熱プラスチックおよびセラミックスから選ばれる少なくとも一種の存在下で行うことができる。

[0027] 本反応工程において、加熱温度（反応温度）は、目的物が生成できれば特に限定されない。本反応は、気相中、１００～５００℃で行うことができ、反応温度は１５０～４３０℃が好ましく、１５０～３８０℃が特に好ましい

。あるいは本反応は、液相中、０～１００℃で行うことができ、この場合反応温度は２０～９０℃がより好ましい。

[0028] 本反応において、反応圧力は特に限定されず、本反応を減圧下、常圧下（大気圧下）、加圧下のいずれで行ってもよい。本反応は０．０１～１０ＭＰａＧ（ゲージ圧をいう。以下同じ。）で行うことができ、圧力は０．０１～１ＭＰａＧが好ましく、大気圧がより好ましい。１０ＭＰａＧを超えると反応器の耐圧設計にかかる費用が増大するため、経済的に好ましくない。

[0029] 気相流通方式の反応の場合、反応ゾーンの容積Ａ（ｍＬ）を原料供給速度Ｂ（ｍＬ／秒）で除した値（秒）で、生産性を議論することが多く、これを接触時間と呼ぶ。反応ゾーンに触媒を備える場合には、触媒の見掛け容積（ｍＬ）を上記Ａとみなす。なお、Ｂの値は「一秒あたりに反応器に導入される原料気体の容積」を示すが、この場合、原料気体を理想気体とみなして、原料気体のモル数、圧力および温度からＢの値を算出する。反応器中では、原料や目的物以外の他の化合物の副生や、モル数の変化も起こり得るが、「接触時間」の計算に際しては考慮しないものとする。

[0030] 接触時間の決定に関しては、本反応に用いる原料、反応温度、触媒の種類などに依存する。そのため、原料、反応装置の設定温度、触媒の種類ごとに原料の供給速度を適宜調整し、接触時間を最適化することが望ましい。

[0031] 本反応において、接触時間は０．１～３００秒とすることができ、好ましくは５～１５０秒、より好ましくは１０～１００秒である。この接触時間は反応圧力に応じて適宜変更されてもよい。

[0032] 本反応を液相中で行う場合、塩基の存在下で行うことが好ましい。このような塩基としては、アルキルアミン類、ピリジン類、アニリン類、グアニジン類、ピリジン類、ルチジン類、モルホリン類、ピペリジン類、ピロリジン類、ピリミジン類、ピリダジン類などの有機塩基や、アンモニア、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物などの無機塩基が挙げられる。塩基は１種または２種以上を組み合わせて用いてもよい。塩基の使

用量は特に限定されないが、一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物１モルに対し、１～１０モル使用することができ、好ましくは１～４モルであり、さらに好ましくは１～３モルである。

[0033] 本反応を液相中で行う場合、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒は１種または２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、必要に応じて１種または２種以上の相間移動触媒を用いてもよい。

[0034] 本発明に係る反応において、反応器は特に限定されないが、反応形式に応じて、気相反応器または液相反応器を用いることが好ましい。気相反応器は、耐熱性、耐酸性を有する材質で形成されたものが好ましく、例えば、ステンレス鋼、ハステロイ（ＴＭ）、モネル（ＴＭ）、白金、ニッケル、炭素、フッ素樹脂、またはこれらをライニングした材質で形成されたものが挙げられるが、これらに限定されない。液相反応器は、耐熱性、耐酸性を有する材質で形成されたものが好ましく、例えば、ステンレス鋼、ハステロイ（ＴＭ）、モネル（ＴＭ）、白金、ニッケル、炭素、フッ素樹脂、ガラス、またはこれらをライニングした材質で形成されたものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0035] 本反応は、１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（以下、１２３４ｚｅともいう）、１，１，３，３－テトラフルオロプロペン（以下、１２３４ｚｃともいう）および１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（以下、２４５ｆａともいう）から選ばれる少なくとも１種のフルオロカーボン化合物の存在下で行ってもよい。

[0036] 本反応において、フッ化水素を反応器に供給してもよいし、供給しなくてもよいが、供給しないことが好ましい。本反応では、フッ化水素を反応器に実質的に供給することなく、一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物を加熱してもよい。

[0037] フルオロカーボン化合物は、単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。中でも、２４５ｆａ、１２３４ｚｅが好ましい。なお、１２３４ｚｅは、シス体（以下、１２３４ｚｅ（Ｚ）ともいう）、トランス体（以下、

１２３４ｚｅ（Ｅ）ともいう）のどちらでもよいし、これらの混合物であってもよい。これらの化合物は、公知の方法により製造することができる公知の化合物である。

[0038] フルオロカーボン化合物の使用量は特に限定されない。一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物に対して、５～５００モル％が好ましく、１０～３００モル％が特に好ましい。

[0039] 本反応工程においては、金属触媒の活性の維持、向上などの観点から、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスや、塩素、酸素、空気などの酸化性ガスを反応器に供給してもよい。このようなガスは単独で反応器に供給してもよいし、一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物やフルオロカーボン化合物とともに反応器に供してもよい。また、このようなガスは単独であってもよく混合ガスであってもよい。反応器への供給量は特に限定されないが、一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物に対して０．０００１～２００モル％が好ましく、０．００１～１００モル％がより好ましく、０．１～１０モル％が特に好ましい。

[0040] 本実施形態の方法の手順の一例を示す。反応器に一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物を導入し、上述した条件で加熱する。必要に応じてフルオロカーボン化合物も反応器に導入する。これらの原料は、別々の流路、あるいは同一の流路で反応器に導入される。触媒や充填物は、あらかじめ反応器に備えておくことが好ましい。気相で反応を行う場合、これらの原料は、反応器に導入される際にはガス状であることが好ましく、必要に応じて、これらの原料を気化器でガス状にし、反応きに導入する。その後反応器において、上述した条件下で反応を行う。

[0041] 本反応により得られた反応生成物から目的物を精製する方法は特に限定されない。必要に応じて、反応生成物中に含まれ得る塩素成分や酸成分などの除去処理を行ってもよい。また、脱水処理などを施して水分を除去してもよく、塩素成分や酸成分の除去処理と組み合わせて脱水処理を行ってもよい。例えば、反応生成物を冷却したコンデンサーに流通させて凝縮させ、水また

は／およびアルカリ性溶液で洗浄して塩素成分、酸成分などを除去し、ゼオライト、活性炭などの乾燥剤で乾燥後、蒸留操作によって、高純度の目的物を得ることができる。

[0042] 反応生成物中に未反応原料が存在する場合や、目的物以外の副生物が存在する場合、これらの化合物を蒸留などの精製操作により、反応生成物中から分離してそれぞれ回収することができる。分離された一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物やフルオロカーボン化合物は、本反応の原料として再利用することができ、また、その他の種々の用途に供することもできる。目的物以外の副生物についても、これらの化合物と同様に、必要に応じて本反応に供給してもよいし、種々の用途に利用してもよい。

[0043] 本実施形態により、１，３－ジクロロ－３，３－ジフルオロプロペン（１２３２ｚｄ）はシス体（以下、１２３２ｚｄ（Ｚ）ともいう）、トランス体（以下、１２３２ｚｄ（Ｅ）ともいう）またはその混合物として得られることがあるが、蒸留などの精製操作によりこれらのシス／トランス異性体をそれぞれ分離することができる。１２３２ｚｄはシス／トランス異性体の混合物を、あるいは、分離した両異性体をそれぞれ、種々の用途に供してもよい。

[0044] 本実施形態において、本反応により１，３，３－トリクロロ－３－フルオロプロペン（以下、１２３１ｚｄともいう）が生成することがある。この１２３１ｚｄはシス体（以下、１２３１ｚｄ（Ｚ）ともいう）、トランス体（以下、１２３１ｚｄ（Ｅ）ともいう）またはその混合物として得られることがあるが、蒸留などの精製操作によりこれらのシス／トランス異性体をそれぞれ分離することができる。１２３１ｚｄのシス／トランス異性体の混合物を、あるいは、分離した両異性体をそれぞれ種々の用途に供してもよい。１２３１ｚｄは地球温暖化係数（ＧＷＰ）が低いハイドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）の一種であり、代替フルオロカーボンとして期待される。

[0045] 本実施形態において、本反応により１，１，３，３－テトラクロロプロペン（１２３０ｚａ）が生成することがある。この１２３０ｚａは、種々の用

途に供してもよい。必要に応じて精製操作を施して高純度の１２３０ｚａを得ることができる。１２３０ｚａは各種ハイドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）化合物などの製造原料として有用である。

[0046] 本実施形態において、本反により１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（以下、１２３３ｚｄともいう）がシス体（以下、１２３３ｚｄ（Ｚ）ともいう）、トランス体（以下、１２３３ｚｄ（Ｅ）ともいう）またはその混合物として生成することがある。必要に応じて精製操作を施して高純度の１２３３ｚｄ、１２３３ｚｄ（Ｚ）、１２３３ｚｄ（Ｅ）を得ることができる。１２３３ｚｄは、洗浄剤、冷媒などとして有用である。

実施例

[0047] 以下、実施例によって本発明に係る実施形態を詳細に説明するが、本発明の実施形態は実施例に限定されるものではない。

[0048] 本明細書において、ＦＩＤ％とは、検出器がＦＩＤのガスクロマトグラフィー分析で得られるクロマトグラフの面積％を指す。

[0049] ［調製例１］ フッ素化した活性アルミナの調製

活性アルミナ（住友化学製ＫＨＳ－４６：粒径４～６ｍｍ、比表面積１５５m^2／ｇ）３００ｇを測り取り、水で表面に付着した粉を洗浄した。洗浄後のアルミナに１０重量％フッ酸１１５０ｇをゆっくり加え、攪拌後、約４時間静置した。水洗後、濾過を行い、常温で終夜乾燥し、次に電気炉において２００℃で２時間乾燥を行った。この乾燥後の活性アルミナ１５０ｍＬを、内径１インチ長さ４０ｃｍのステンレス鋼製（ＳＵＳ３１６）反応管に入れ、窒素を１５０ｃｃ／秒の流速で流しながら電気炉で２００℃まで昇温し、更に窒素とともにフッ化水素を０．１ｇ／分の流速で流した。このフッ化水素処理を行うにつれて温度が上昇するが、内温が４００℃を超えないように、窒素とフッ化水素の流速を調整した。発熱が収まった時点で、窒素の流速を３０ｃｃ／秒に落とし、電気炉の設定温度を３０分間ごとに５０℃ずつ昇温し、最終的に４００℃まで上げ、その状態を２時間保持した。このようにして、フッ素化処理した活性アルミナ（以下、触媒１ともいう）を調製した

。

[0050] ［調製例２］　フッ素化したクロム担持アルミナ触媒の調製

三角フラスコに２０質量％塩化クロム水溶液を加え、そこに調製例１で調製したフッ素化処理した活性アルミナ１００ｍＬを浸漬させ、３時間保持した。このアルミナを濾過し、ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下、７０℃で乾燥させた。このクロム担持アルミナ１００ｍＬを、電気炉を備えた１インチ長さ４０ｃｍの円筒形ステンレス鋼製（ＳＵＳ３１６）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、窒素ガスを１５０ｃｃ／秒、フッ化水素（ＨＦ）を０．１ｇ／秒の流速で同時に供給し、内温が４００℃を超えないように窒素とフッ化水素の流速を調整した。充填したクロム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窒素の流速を３０ｃｃ／秒に落とし、電気炉の設定温度を３０分間ごとに５０℃ずつ昇温し、最終的に４００℃まで上げ、その状態を２時間保持した。このようにして、フッ素化処理したクロム担持アルミナ（以下、触媒２ともいう）を調製した。

[0051] ［調製例３］　フッ素化したクロム担持活性炭の調製

三角フラスコに２０質量％塩化クロム水溶液を加え、活性炭１００ｍＬを浸漬させ、３時間保持した。この活性炭を濾過し、ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下、７０℃で乾燥させた。このクロム担持活性炭１００ｍＬを、電気炉を備えた１インチ長さ４０ｃｍの円筒形ステンレス鋼製（ＳＵＳ３１６）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、窒素ガスを１５０ｃｃ／秒、フッ化水素を０．１ｇ／秒の流速で同時に供給し、内温が４００℃を超えないように、窒素とフッ化水素の流速を調整した。充填したクロム担持活性炭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窒素の流速を３０ｃｃ／秒に落とし、電気炉の設定温度を３０分間ごとに５０℃ずつ昇温し、最終的に４００℃まで上げ、その状態を２時間保持した。このようにして、フッ素化処理したクロム担持活性炭（以下、触媒３ともいう）を調製した。

[0052] ［実施例１－１］

活性炭５０ｍＬを、電気炉を備えた１インチ長さ４０ｃｍの円筒形ステンレス鋼製（ＳＵＳ３１６）反応管に充填し、約３０ｃｃ／分の流速で窒素ガスを流しながら反応管内を２００℃に昇温した。その後、窒素の供給を止め、気化させた１，１，３，３－テトラクロロ－１－フルオロプロパン（２４１ｆａ；純度９８．２ＦＩＤ％。以下同じ。）を反応管に導入した（接触時間１２０秒）。流速が安定したところで、反応管出口に氷水で冷却した５００ｍＬの水トラップを設置し、約１００分間有機物の回収及び副生した酸分を吸収させた。この水トラップを通り抜けたガスは、水トラップの次に設置したドライアイストラップで回収し、水トラップでの回収物とドライアイストラップでの回収物とを混合した。この回収物から酸を除去して得られた有機物の組成をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果を表１に記す。

[0053] ［実施例１－２］

接触時間を３１秒、反応管内温度を２５０℃にしたこと以外は、実施例１－１と同様の操作を実施した。

[0054] ［実施例１－３］

１，１，３，３－テトラクロロ－１－フルオロプロパン（２４１ｆａ）の代わりに１，３，３－トリクロロ－１，１－ジフルオロプロパン（２４２ｆａ；純度９６．７ＦＩＤ％。以下同じ。）を導入（接触時間８６秒）し、反応管内温度を２５０℃にしたこと以外は、実施例１－１と同様の操作を実施した。

[0055] ［実施例１－４］

１，１，３，３－テトラクロロ－１－フルオロプロパン（２４１ｆａ）の代わりに２４１ｆａと１，３，３－トリクロロ－１，１－ジフルオロプロパン（２４２ｆａ）を導入（２４１ｆａ／２４２ｆａのモル比＝１／９；接触時間５４秒）し、反応管内温度を２２０℃にしたこと以外は、実施例１－１と同様の操作を実施した。

[0056] ［実施例１－５］

１，１，３，３－テトラクロロ－１－フルオロプロパン（２４１ｆａ）の代わりに１，３，３－トリクロロ－１，１－ジフルオロプロパン（２４２ｆａ）を導入（接触時間６５秒）し、反応管内温度を３４０℃にしたこと以外は、実施例１－１と同様の操作を実施した。

[0057] ［実施例１－６］

調製例１で調製した触媒５０ｍＬを、電気炉を備えた１インチ長さ４０ｃｍの円筒形ステンレス鋼製（ＳＵＳ３１６）反応管に充填し、約３０ｃｃ／分の流速で窒素ガスを流しながら、反応管内を２００℃に昇温した。その後、窒素の供給を止め、気化させた１，１，３，３－テトラクロロ－１－フルオロプロパン（２４１ｆａ）と１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（２４５ｆａ；純度９９．９ＦＩＤ％。以下同じ。）を反応管に導入した（２４１ｆａ／２４５ｆａのモル比＝１／１；接触時間６０秒）。流速が安定したところで、反応管出口に氷水で冷却した５００ｍＬの水トラップを設置し、約１００分間有機物の回収及び副生した酸分を吸収させた。この水トラップを通り抜けたガス成分は、水トラップの次に設置したドライアイストラップで回収し、水トラップでの回収物とドライアイストラップでの回収物とを混合した。この回収物から酸を除去して得られた有機物の組成をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果を表１に記す。

[0058] ［実施例１－７］

１，１，３，３－テトラクロロ－１－フルオロプロパン（２４１ｆａ）と１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（２４５ｆａ）の代わりに１，３，３－トリクロロ－１，１－ジフルオロプロパン（２４２ｆａ）と２４５ｆａを導入（２４２ｆａ／２４５ｆａのモル比＝１／０．５；接触時間６０秒）したこと以外は、実施例１－６と同様の操作を実施した。

[0059] ［実施例１－８］

調製例１で調製した触媒の代わりに調製例２で調製した触媒５０ｍＬを充填したこと以外は、実施例１－７と同様の操作を実施した。

[0060] ［実施例１－９］

調製例１で調製した触媒の代わりに調製例２で調製した触媒５０ｍＬを充填し、反応管内温度を３５０℃にしたこと以外は、実施例１－７と同様の操作を実施した。

[0061] ［実施例１－１０］

調製例１で調製した触媒の代わりに調製例３で調製した触媒５０ｍＬを充填し、１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（２４５ｆａ）の代わりに１，１，１，３－テトラフルオロプロペン（１２３４ｚｅ；純度９９．９ＦＩＤ％）を導入（２４２ｆａ／１２３４ｚｅのモル比＝１／１；接触時間６０秒）したこと以外は、実施例１－７と同様の操作を実施した。

[0062] ［実施例１－１１］

１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（２４５ｆａ）を導入せず、反応管内温度を３００℃にしたこと以外は、実施例１－６と同様の操作を実施した。

[0063] ［実施例１－１２］

１，１，３，３－テトラクロロ－１－フルオロプロパン（２４１ｆａ）の代わりに１，３，３－トリクロロ－１，１－ジフルオロプロパン（２４２ｆａ）を導入したこと以外は、実施例１－１１と同様の操作を実施した。

[0064] 表１に実施例１－１～１－１２の結果をまとめた。表１中、「－」は検出されなかったことを示す。

[表1]

実施例	原料１	原料２	触媒	反応温度[℃]	有機組成 [FID%]								
					1234zeE	245fa	1234zeZ	1233zdE	1233zdZ	1232zd	1231zd	1230za	原料１
1-1	241fa	無し	無し	200	—	—	—	<0.1	<0.1	9.1	48	20.2	12
1-2	241fa	無し	無し	250	—	—	—	<0.1	<0.1	15.7	32.5	29.3	5.0
1-3	242fa	無し	無し	250	—	—	—	0.8	0.2	93	<0.1	2.3	2.1
1-4	241fa+242fa	無し	無し	220	—	—	—	0.8	0.2	90.1	1.2	2.4	3.1
1-5	242fa	無し	無し	340	—	—	—	1.3	0.4	82.1	0.9	3.0	6.6
1-6	241fa	245fa	触媒1	200	9	15	1	19.5	3	1	1	27	22
1-7	242fa	245fa	触媒1	200	6.1	17	1	20.5	2.6	8.1	<0.1	17	26.1
1-8	242fa	245fa	触媒2	200	0.2	30.8	0.1	25.6	3	9.8	<0.1	1.3	28.5
1-9	242fa	245fa	触媒2	350	0.8	8.8	0.1	72.1	9.1	3.7	<0.1	2.8	1.3
1-10	242fa	1234ze	触媒3	200	20.1	3.8	5.5	14.1	1.6	13.1	<0.1	13.9	26.2
1-11	241fa	無し	触媒1	300	—	—	—	31.3	3.2	2.1	0.1	63.2	<0.1
1-12	242fa	無し	触媒1	300	—	—	—	56.1	6.1	4.2	<0.1	30.3	2.5

[0065] 表１に示すように、本発明の実施形態の一つを適用することで、２４１ｆａや２４２ｆａなどの一般式（１）で表されるハロゲン化炭化水素化合物から目的とする１２３２ｚｄが得られることが確認された。

[0066] ［実施例２－１］

攪拌機、温度計、滴下ロートを備えたガラス製三口フラスコに２５質量％水酸化カリウム水溶液（２４２ｆａに対して２当量）を仕込み、８５℃に加熱しながら攪拌した。この水溶液に１，３，３－トリクロロ－１，１－ジフルオロプロパン（２４２ｆａ）を滴下し、生成したガスを反応容器出口に設置した氷冷トラップに回収した。ガスが生成しなくなったところで反応を終了した。得られた有機物の組成をガスクロマトグラフィーで分析した結果、１２３２ｚｄは５３．３ＦＩＤ％であり、２４２ｆａは３０．１ＦＩＤ％であった。

産業上の利用可能性

[0067] 入手が容易な炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物を原料とし、工業的なスケールでＧＷＰが低く、種々の用途に利用可能なクロロフルオロプロペンを製造することができる。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表される炭素数３のハロゲン化炭化水素化合物を加熱する反応を含む、１，３－ジクロロ－３，３－ジフルオロプロペンを製造する方法：

[化1]

$$CF_aCl_{3-a}-CH_2-CHF_bCl_{2-b} \qquad (1)$$

式中、ａは０～２の整数であり、ａ＝０のとき、ｂは１か２のであり、ａ＝１のとき、ｂは０か１であり、ａ＝２のとき、ｂは０である。

[請求項2] 前記反応を気相中で行う、請求項１に記載の方法。

[請求項3] 前記反応を金属触媒の存在下または非存在下で行う、請求項１に記載の方法。

[請求項4] 前記金属触媒が、アルミニウム、バナジウム、クロム、チタン、マグネシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、スズ、アンチモン、亜鉛、ランタン、タンタルおよびタングステンから選ばれる少なくとも１種の金属を含む、請求項３に記載の方法。

[請求項5] 前記金属触媒が、前記金属の酸化物、前記金属のオキシハロゲン化物または前記金属のハロゲン化物である、請求項４に記載の方法。

[請求項6] 前記金属触媒が、担持触媒、または非担持触媒であり、

前記担持触媒の担体が、炭素、前記金属の酸化物、前記金属のオキシハロゲン化物もしくは前記金属のハロゲン化物である、請求項４に記載の方法。

[請求項7] 前記金属触媒が少なくともフッ素原子を有する、請求項３に記載の方法。

[請求項8] 前記反応を充填材の存在下、または非存在下で行う、請求項１に記

載の方法。

[請求項9] 前記充填材が、炭素、プラスチック、セラミックスおよび金属から選ばれる少なくとも一種である、請求項８に記載の方法。

[請求項10] 前記反応を、１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、１，１，３，３－テトラフルオロプロペンおよび１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパンから選ばれる少なくとも１種のフルオロカーボン化合物の存在下で行う、請求項１に記載の方法。

[請求項11] 前記反応において、１，３－ジクロロ－３，３－ジフルオロプロペンとともに、１，１，３，３－テトラクロロプロペン、１，３，３－トリクロロ－３－フルオロプロペンまたは１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンが生成される、請求項１に記載の方法。

[請求項12] 前記反応を１００℃～５００℃の温度で行う、請求項１に記載の方法。

[請求項13] 前記反応を液相中で行う、請求項１に記載の方法。

[請求項14] 前記反応を塩基の存在下で行う、請求項１３に記載の方法。

[請求項15] 前記反応において、実質的にフッ化水素を供給しない、請求項１に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/021834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C07C17/25(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)
Int.Cl. C07C, C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-309464 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 24 November 1998, paragraphs [0027]-[0086] & WO 1998/040335 A1	1-15
A	WO 2016/189214 A1 (ARKEMA FRANCE) 01 December 2016, entire text & EP 3297981 A1 & FR 3036398 A1 & CN 107646029 A & JP 2018-515568 A	1-15
A	JP 2012-20992 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 02 February 2012, paragraphs [0051]-[0077] (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or 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
"T" 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
"Y" 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13.07.2018	24.07.2018

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２１８３４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C17/25(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C, C07B

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)
CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 10-309464 A (ダイキン工業株式会社) 1998.11.24, 段落 0027-0086 & WO 1998/040335 A1	1-15
A	WO 2016/189214 A1 (ARKEMA FRANCE) 2016.12.01, 全文 & EP 3297981 A1 & FR 3036398 A1 & CN 107646029 A & JP 2018-515568 A	1-15
A	JP 2012-20992 A (ダイキン工業株式会社) 2012.02.02, 段落 0051-0077 (ファミリーなし)	1-15

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．０７．２０１８	２４．０７．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　３１２８
山本　吾一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３