



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07C 19/08, 17/00, B01J 23/44 B01J 23/58, 23/64	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/11328 (43) 国際公開日 1994年5月26日(26.05.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01622 (22) 国際出願日 1993年11月9日(09. 11. 93) (30) 優先権データ 特願平4/326103 1992年11月11日(11. 11. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 市川 勝(ICHIKAWA, Masaru)(JP/JP) 大西隆一郎(OHNISHI, Ryuichirou)(JP/JP) 〒001 北海道札幌市北区11条西10丁目 北海道大学 触媒化学研究センター内 Hokkaido, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 ツイン21 MIDタワー内 Osaka, (JP) (81) 指定国 JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		添付公開書類 国際調査報告書 補正書
(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING DIFLUOROMETHANE (54) 発明の名称 ジフルオロメタンの製造方法 (57) Abstract A process for producing difluoromethane (CF ₂ H ₂ , HFC-32) at high conversion and selectivity by the reaction of dichlorodifluoromethane (CF ₂ Cl ₂ , CFC-12) and/or monochlorodifluoromethane (CF ₂ ClH, HCFC-22) with hydrogen in the presence of a palladium-base catalyst.		

(57) 要約

ジクロロジフルオロメタン (CF_2Cl_2 、 $\text{CFC}-12$) または／およびモノクロロジフルオロメタン (CF_2ClH 、 $\text{HCFC}-22$) と水素とをパラジウム系触媒の存在下で反応させるジフルオロメタン (CF_2H_2 、 $\text{HFC}-32$) の製造方法によれば、高転化率、高選択率でジフルオロメタンを得ることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	DE ドイツ	KR 大韓民国	PL ポーランド
AU オーストラリア	DK デンマーク	KZ カザフスタン	PT ポルトガル
BB バルバドス	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	RO ルーマニア
BE ベルギー	FI フィンランド	LK スリランカ	RU ロシア連邦
BF ブルキナ・ファソ	FR フランス	LU ルクセンブルグ	SD スーダン
BG ブルガリア	GA ガボン	LV ラトヴィア	SE スウェーデン
BJ ベナン	GB イギリス	MC モナコ	SI スロヴェニア
BR ブラジル	GE ジョージア	MD モルドバ	SK スロヴァキア共和国
BY ベラルーシ	GN ギニア	MG マダガスカル	SN セネガル
CA カナダ	GR ギリシャ	ML マリ	TD チャード
CF 中央アフリカ共和国	HU ハンガリー	MN モンゴル	TG トーゴ
CG コンゴ	IE アイルランド	MR モーリタニア	TJ タジキスタン
CH スイス	IT イタリア	MW マラウイ	TT トリニダード・トバゴ
CI コート・ジボアール	JP 日本	NE ニジェール	UA ウクライナ
CM カメルーン	KE ケニア	NL オランダ	US 米国
CN 中国	KG キルギスタン	NO ノルウェー	UZ ウズベキスタン共和国
CS チェコスロヴァキア	KP 朝鮮民主主義人民共和国	NZ ニュー・ジーランド	VN ヴェトナム
CZ チェコ共和国			

明 細 書

ジフルオロメタンの製造方法

発明の背景産業上の利用分野

本発明は、フロンガスの代替品として冷媒等に有用なジフルオロメタン (CF_2H_2) の製造方法に関するものである。

従来技術

CF_2H_2 (以下、 $\text{HFC}-32$ と称する。) を製造する方法としては、英国特許第 732269 号に述べられているように CF_2Cl_2 (以下、 $\text{CFC}-12$ と称する。) を還元する方法や、特公昭 42-3004 号 (米国特許第 226447 号に対応)、特開昭 59-225131 号、特開昭 59-231029 号、特開昭 59-231030 号にみられるように CH_2Cl_2 (ジクロロメタン) をフッ素化する方法が知られている。

これらのうち、前者の方法は、Pt、Pt 合金、Cu、Ag または Co 触媒の存在下で $400\sim 1000^\circ\text{C}$ で水素により還元する方法である。また、後者の方法において使用する触媒には、三酸化第二クロムやフッ化クロム、フッ化アルミニウムまたはそれらの混合物が用いられている。

$\text{HFC}-32$ は、 $\text{CFC}-12$ (CF_2Cl_2 、ジクロロジフルオロメタン) ならびに $\text{HCFC}-22$ (CF_2ClH 、モノクロロジフルオロメタン) の代替品として注目されている。従って、 $\text{CFC}-12$ または $\text{HCFC}-22$ を原料として $\text{HFC}-32$ が製造できれば、既存の設備を有効に利用できる。この際には、原料を還元する反応が必要となる。

しかしながら、従来より知られている還元方法は、反応温度が 400°C 以上と高く、 $\text{HCFC}-22$ および $\text{CFC}-12$ のどちらを原料としても

必要以上に還元され、その結果としてメタンの生成が多くなり、HFC-32の選択率が低くなる。例えば、720℃の温度でCFC-12の転化率は66%、HFC-32の選択率は13.2%であるにすぎない(英国特許第732269号参照)。

発明の要旨

本発明の目的は、CFC-12またはHFC-22を原料として用い、高い転化率および高いHFC-32選択率が同時に得られるHFC-32を製造する方法を提供することにある。

本発明は、ジクロロジフルオロメタン(CF_2Cl_2 、CFC-12)または/およびモノクロロジフルオロメタン(CF_2ClH 、HFC-22)と水素とをパラジウム系触媒の存在下で反応させるジフルオロメタン(CF_2H_2 、HFC-32)の製造方法を提供する。

発明の詳細な説明

パラジウム系触媒は、パラジウム(Pd)触媒、またはバナジウム(V)、ジルコニウム(Zr)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ニオブ(Nb)およびタンタル(Ta)からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属をパラジウムに添加した触媒であることが望ましい。

本発明の方法における上記の反応(水素化反応)の反応温度は120～400℃とするのが望ましい。

本発明において使用するパラジウム系触媒は、担体および金属活性成分からなる。金属活性成分は、パラジウム金属、またはパラジウム金属と、バナジウム、ジルコニウム、カルシウム、マグネシウム、ニオブおよびタンタルから成る群から選択された少なくとも1種の添加金属との組合せである。触媒のパラジウム担持量は0.5～5重量%であるのが好ましい。添加金属のPdに対するモル比は、通常0.01～4、好ましくは0.1～

2である。このモル比が大きくなっても選択率には大きな影響を与えないが、反応率が低下するので、4以下に抑える方がよい。触媒の大きさは、限定されるものではないが、通常、1～6 mmである。また粉体を用いてもよい。

添加金属は塩の形態であってよく、硝酸塩、金属酸化物塩、酸化物、塩化物等が使用できる。担体としては、活性炭、アルミナ等の一般的触媒において通常使用するものが挙げられる。但し、本発明の方法においてHFが生成することがあるため、耐HF性の無い担体は余り好ましくない。

添加金属の担持方法の1例を述べるが、この方法に拘束されるものではない。水に添加金属の塩を溶かし、活性炭にPdを担持させた粉末状触媒とホルマリンを添加し、熟成させる。添加金属の量は、金属とパラジウムのモル比が目的の量になるように添加する。その後、水を蒸発させ、さらに空气中で乾燥させる。本発明の方法に先立ち、触媒前処理として、水素気流中、300～500℃で0.1～10時間処理してもよい。

本発明の反応においては、水素のCFC-12またはHFC-22に対するモル比は、通常1～10である。モル比が1～10であれば、選択率に悪影響を与えず、より水素化されたパラフィン系化合物を生成しにくい。接触時間に相当するW/F(W:触媒重量(g)、F:原料および水素の総流量(ml/sec at STP))は、0.01～10であることが好ましい。W/Fが10程度までの場合には、選択率をあまり変えることなく反応率だけに影響を与える。

本発明の方法は、通常、気相下で行われる。本発明の方法において、反応温度は、通常、120～400℃、好ましくは200～300℃である。反応圧力は、通常、1～10気圧、好ましくは1～5気圧である。本発明によれば、例えば、反応温度が200～300℃である場合に、CFC-

1 2 の転化率 9 1 %、H F C - 3 2 の選択率 8 1 %を得ることができる。

なお、本発明の反応において、原料として C F C - 1 2 または H F C - 2 2 のいずれか、あるいはこれらの混合物を使用してよい。

本発明の方法によれば、C F C - 1 2 または／および H C F C - 2 2 と水素とを P d 系触媒の存在下で反応させ、4 0 0 °C 以下の温度でより高い転化率とより高い H F C - 3 2 選択率が同時に得られる。

実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

触媒として、活性炭に 5 重量%の P d を担持した触媒(市販触媒: N. E. CHEMICAL CATALYST 社製)に添加金属(即ち、Z r)を担持させた触媒を用いた。出来上がりの触媒において Z r / P d のモル比は 0.5 であった。水 3 0 m l に塩化ジルコニル 0.083 g を溶かし、活性炭に P d を担持させた粉末状触媒 2 g と 0.2 g のホルマリンを添加し、5 0 °C で 2 ~ 3 時間熟成させた。その後、ロータリエバポレーターで水を除去し、さらに空气中、1 0 0 °C で 1 2 時間乾燥させた。C F C - 1 2 の水素化反応に先立ち、触媒前処理として、水素気流中 4 0 0 °C で 2 時間処理した。

内径 1 0 m m の S U S 3 1 4 製反応管に触媒 1 g を充填し、その温度を 2 5 0 °C に保ち、C F C - 1 2 1 0 N m l / m i n と H₂ 3 0 N m l / m i n を混合させて流通させた。

C F C - 1 2 の転化率は 9 1 %、選択率は H F C - 3 2 8 1 %、メタン 1 4 %、エタン 1 %、H C F C - 2 2 3 %であった。

実施例 2

反応温度を 2 0 0 °C にした以外は実施例 1 と同様にして反応させた。C

FC-12の転化率は75%、選択率はHFC-32 82%、メタン 13%、エタン 1%、HCFC-22 4%であった。

実施例3

FC-12とH₂の流量をそれぞれ4Nml/min、9Nml/minとした以外は、実施例1と同様にして反応させた。FC-12の転化率は89%、選択率はHFC-32 70%、メタン 21%、エタン 5%、HCFC-22 2%、HFC-23(CF₃H) 2%であった。

実施例4

Zr/Pdのモル比を0.2にした以外は実施例1と同様にして反応させた。FC-12の転化率は89%、選択率はHFC-32 82%、メタン 12%、エタン 2%、HCFC-22 4%であった。

実施例5

Zr/Pdのモル比を1にした以外は実施例1と同様にして反応させた。FC-12の転化率は62%、選択率はHFC-32 67%、メタン 20%、エタン 7%、HCFC-22 6%であった。

実施例6

Zr/Pdのモル比を1.5にした以外は実施例1と同様にして反応させた。FC-12の転化率は82%、選択率はHFC-32 76%、メタン 13%、エタン 6%、HCFC-22 4%、HFC-23 1%であった。

実施例7

担持金属塩としてメタバナジン酸アンモニウムを用い、V/Pd比を0.2とした以外は実施例1と同様にして反応させた。FC-12の転化率は74%、選択率はHFC-32 81%、メタン 15%、HCFC-22 4%であった。

実施例 8

担持金属塩として塩化マグネシウムを用い、Mg/Pdのモル比を1にした以外は実施例1と同様にして反応させた。CFC-12の転化率は40%、HFC-32の選択率は81%であった。

実施例 9

担持金属塩として塩化カルシウムを用い、Ca/Pdのモル比を1にした以外は実施例1と同様にして反応させた。CFC-12の転化率は52%、HFC-32の選択率は78%であった。

実施例 10

担持金属塩として酸化塩化ニオブを用い、Nb/Pdのモル比を1にした以外は実施例1と同様にして反応させた。CFC-12の転化率は52%、HFC-32の選択率は78%であった。

実施例 11

担持金属塩として塩化タンタルを用い、Ta/Pdのモル比を0.5にした以外は実施例1と同様にして反応させた。CFC-12の転化率は46%、HFC-32の選択率は82%であった。

実施例 12

Pd以外の金属を担持しないこと以外は実施例1と同様にして反応させた。CFC-12の転化率は64%、選択率はHFC-32 74%、メタン 19%、エタン 1%、HCFC-22 6%であった。

実施例 13

CFC-12に代えてHCFC-22を用い、HCFC-22とH₂の流量をそれぞれ10 Nml/min、20 Nml/min、温度を380℃とし、V/Pdのモル比を1とした以外は実施例7と同様にして反応させた。HCFC-22の転化率は62%、選択率はHFC-32 76%、メタン

22%、エタン 1%、HCFC-23 1%であった。

実施例 14

V/Pdのモル比を0.5にした以外は実施例13と同様にして反応させた。CFC-22の転化率は63%、選択率はHFC-32 73%、メタン 24%、HFC-23 3%であった。

実施例 15

Pd以外の金属を担持しないこと以外は実施例13と同様にして反応させた。CFC-22の転化率は43%、選択率はHFC-32 72%、メタン 24%、HFC-23 4%であった。

請 求 の 範 囲

1. ジクロロジフルオロメタンまたは／およびモノクロロジフルオロメタンと水素とをパラジウム系触媒の存在下で反応させるジフルオロメタンの製造方法。

2. パラジウム系触媒として、パラジウム触媒、またはバナジウム、ジルコニウム、カルシウム、マグネシウム、ニオブおよびタンタルからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属をパラジウムに添加した触媒を使用する請求の範囲第1項に記載の製造方法。

3. 反応温度が120～400℃である請求の範囲第1項または第2項に記載の製造方法。

補正された請求の範囲

[1994年4月7日(07.04.94)国際事務局受理;出願当初の請求の範囲2は取り下げられた;出願当初の請求の範囲1及び3は補正された。(1頁)]

1. (補正後) ジクロロジフルオロメタンまたは／およびモノクロロジフルオロメタンと水素とをパラジウム系触媒の存在下で反応させるジフルオロメタンの製造方法であって、

パラジウム系触媒として、バナジウム、ジルコニウム、カルシウム、マグネシウム、ニオブおよびタンタルからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属をパラジウムに添加した触媒を使用する製造方法。

2. (削除)

3. (補正後) 反応温度が120～400℃である請求の範囲第1項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁵ C07C19/08, 17/00, B01J23/44, 23/58, 23/64 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 ⁵ C07C19/08, 17/00, 17/24, B01J23/44-23/64 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 practicable, search terms used) CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP, A1, 508660 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES), October 14, 1992 (14. 10. 92), Lines 19 to 22, 33 to 39, page 2, examples 1 to 5, 10 to 24 & JP, A, 5-279275	1-3 2
P, X	JP, A, 5-17379 (AG. Technology K.K.), January 26, 1993 (26. 01. 93), Lines 38 to 49, column 2, page 2, lines 7 to 8, 19 to 38, column 3, page 3, (Family: none)	1-3
Y	JP, A, 1-242536 (Asahi Glass Co., Ltd.), September 27, 1989 (27. 09. 89), Example 1, (Family: none)	2
☐ 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 document 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 January 21, 1994 (21. 01. 94)		Date of mailing of the international search report February 8, 1994 (08. 02. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁵ C07C19/08, 17/00, B01J23/44, 23/58, 23/64		
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 ⁵ C07C19/08, 17/00, 17/24, B01J23/44-23/64		
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		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
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 請求の範囲の番号
X Y	EP, A1, 508660 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES), 14. 10月. 1992 (14. 10. 92), 第2頁, 第19-22行, 第33-39行, 例1-5, 例10-24 & JP, A, 5-279275	1-3 2
P, X	JP, A, 5-17379 (エイ・シー・テクノロジー株式会社), 26. 1月. 1993 (26. 01. 93), 第2頁, 第2欄, 第38-49行, 第3頁, 第3欄, 第7-	1-3
☒ 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」 先行文献ではあるが、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	
21. 01. 94	08. 02. 94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 佐藤 修 印	4 H 9 2 8 0
電話番号 03-3581-1101 内線		3444

C (続き). 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 請求の範囲の番号
Y	8 行, 第 19 - 38 行 (ファミリーなし) JP, A, 1-242536 (旭硝子株式会社), 27. 9 月. 1989 (27. 09. 89), 実施例 1 (ファミリーなし)	2