

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5791516号

(P5791516)

(45) 発行日 平成27年10月7日(2015.10.7)

(24) 登録日 平成27年8月14日(2015.8.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 17/23 (2006.01)

C O 7 C 17/23

C O 7 C 21/18 (2006.01)

C O 7 C 21/18

C O 7 C 21/22 (2006.01)

C O 7 C 21/22

B O 1 J 23/78 (2006.01)

B O 1 J 23/78

Z

B O 1 J 27/132 (2006.01)

B O 1 J 27/132

Z

請求項の数 2 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-542547 (P2011-542547)
 (86) (22) 出願日 平成21年12月21日(2009.12.21)
 (65) 公表番号 特表2012-513405 (P2012-513405A)
 (43) 公表日 平成24年6月14日(2012.6.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/069000
 (87) 国際公開番号 W02010/075284
 (87) 国際公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)
 審査請求日 平成24年12月14日(2012.12.14)
 (31) 優先権主張番号 61/139,808
 (32) 優先日 平成20年12月22日(2008.12.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸
 (72) 発明者 マリオ・ジョウゼフ・ナッパ
 アメリカ合衆国デラウェア州19711.
 ニューアーク、オークリッジコート3
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジヒドロフッ素化オレフィンを製造するための水素化脱塩素の方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒の存在下にて、100～450 で、式 $R_f C C l = C C l R_f$ (式中、 R_f は、 $C F_3$ 、 $C_2 F_5$ 、 $n - C_3 F_7$ 、 $i - C_3 F_7$ 、 $n - C_4 F_9$ 、 $i - C_4 F_9$ および $t - C_4 F_9$ からなる群から独立して選択されるパーフルオロアルキル基である) のクロロフルオロアルケン を水素と接触させて、式 E - または Z - $R^1 C H = C H R^2$ (式中、 R^1 および R^2 は、 $C F_3$ 、 $C_2 F_5$ 、 $n - C_3 F_7$ 、 $i - C_3 F_7$ 、 $n - C_4 F_9$ 、 $i - C_4 F_9$ および $t - C_4 F_9$ からなる群から独立して選択されるパーフルオロアルキル基である) のフッ素含有オレフィンを生成させる工程であって、ここで該触媒が、クロムおよびニッケルを含む組成物である上記工程を含み、そして該触媒組成物が、カリウム、セシウムおよびルビジウムから選択されるアルカリ金属をさらに含む、フッ素含有オレフィンを製造する方法。

【請求項 2】

触媒の存在下にて、100～450 で、式 $R_f C C l = C C l R_f$ (式中、 R_f はそれぞれ、 $C F_3$ 、 $C_2 F_5$ 、 $n - C_3 F_7$ 、 $i - C_3 F_7$ 、 $n - C_4 F_9$ 、 $i - C_4 F_9$ および $t - C_4 F_9$ からなる群から独立して選択されるパーフルオロアルキル基である) のクロロフルオロアルケン を水素と接触させて、式 $R^1 C \equiv C R^2$ (式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ、 $C F_3$ 、 $C_2 F_5$ 、 $n - C_3 F_7$ 、 $i - C_3 F_7$ 、 $n - C_4 F_9$ 、 $i - C_4 F_9$ および $t - C_4 F_9$ からなる群から独立して選択されるパーフルオロアルキル基である) のフッ素含有アルキン を生成させる工程であって、該触媒が、銅およびニッケルを含む組成物である上記工程を含む、フッ素含有アルキンを製造する方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2008年12月22日出願の米国特許仮出願第61/139,808号明細書の優先権の利益を主張する。

【0002】

この開示内容は一般に、フッ素化オレフィンの合成方法に関する。

【背景技術】

【0003】

フルオロカーボン産業では過去数十年の間、モントリオール議定書の結果として徐々に削減されている、オゾン層を破壊するクロロフルオロカーボン(CFC)とヒドロクロロフルオロカーボン(HCFC)の代替冷媒を発見しようと取り組んでいる。多くの応用分野の解決策は、冷媒、溶媒、消火剤、発泡剤および噴射剤として使用されるヒドロフルオロカーボン(HFC)化合物の工業化であった。HFC冷媒、HFC-134aおよびHFC-125など、これらの新規な化合物は、今現在で最も広く使用されており、オゾン層破壊係数ゼロを有し、したがって、モントリオール議定書の結果としての現在の規制上の段階的廃止によって影響を受けない。

【0004】

オゾン層破壊の問題に加えて、これらの応用分野の多くで、地球温暖化がもう1つの環境問題である。このように、低オゾン層破壊標準ならびに低地球温暖化係数の両方を満たす組成物が必要とされている。特定のヒドロフルオロオレフィンが両方の目的を満たすと考えられる。このように、塩素を含有せず、低地球温暖化係数も有する、ハロゲン化炭化水素およびフルオロオレフィンを提供する製造方法が必要とされている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

触媒の存在下にて、クロロフルオロアルケンの塩素置換基を水素で置換するのに十分な温度で、クロロフルオロアルケンを水素と接触させて、フッ素含有オレフィンを製造する工程を含む、フッ素含有オレフィンを製造するための方法であって、前記触媒が、クロムおよびニッケル、任意にカリウムおよびセシウムから選択されるアルカリ金属を含む組成物である、方法が開示される。

【0006】

触媒の存在下にて、クロロフルオロアルケンの塩素置換基を除去するのに十分な温度で、気相中でクロロフルオロアルケンを水素と接触させて、フッ素含有アルキンを製造する工程を含む、フッ素含有アルキンを製造する方法であって、前記触媒が、銅、ニッケル、任意にクロム、および任意にアルカリ金属を含む組成物である、方法も開示される。銅、ニッケル、およびカリウムおよびセシウムから選択されるアルカリ金属を含む、クロロフルオロアルケンの水素化脱塩素のための触媒組成物、ならびにかかる触媒を製造する方法も開示されている。

【0007】

上述の一般的な説明および以下の詳細な説明は、単に例示的かつ説明的なものであり、添付の特許請求の範囲で定義されるように、本発明を制限するものではない。

【発明を実施するための形態】

【0008】

フッ素含有オレフィンおよびフッ素含有アルキンを製造する方法であって、触媒の存在下にて、クロロフルオロアルケンの塩素置換基を水素で置換するのに十分な温度でクロロフルオロアルケンを水素と接触させて、フッ素含有オレフィンを製造する工程、またはクロロフルオロアルケンの塩素置換基を除去するのに十分な温度で、クロロフルオロアルケンを水素と接触させて、フッ素含有アルキンを製造する工程を含む方法が開示される。銅

10

20

30

40

50

、ニッケル、およびカリウムおよびセシウムから選択されるアルカリ金属を含む、クロロフルオロアルケンの水素化脱塩素のための触媒組成物、ならびにかかる触媒を製造する方法も開示されている。

【0009】

多くの態様および実施形態が上述されているが、単に例示的なものであり、制限するものではない。本明細書を解釈した後、本発明の範囲から逸脱することなく、他の態様および実施形態が可能であることを当業者は理解されよう。実施形態のいずれか一つまたは複数の他の特徴および利点は、以下の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかであるだろう。

【0010】

以下に記載の実施形態の詳細に取り組む前に、いくつかの用語が定義され、または明確にされる。

【0011】

本明細書で使用される、クロロフルオロアルケンという用語は、式 $R_f CCl = CCl R_f$ (式中、 R_f はそれぞれ独立して、 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ および $t-C_4F_9$ からなる群から選択される) の化合物を意味する。本明細書で使用される、クロロフルオロアルケンは、その E - 立体異性体、Z - 立体異性体、またはその混合物のいずれかであることを意味する。

【0012】

本明細書で使用される、フッ素含有オレフィンという用語は、式 E - または Z - $R^1 CH = CHR^2$ (式中、 R^1 および R^2 それぞれが、 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ および $t-C_4F_9$ からなる群から独立して選択されるパーフルオロアルキル基である) の化合物を意味する。

【0013】

本明細書で使用される、フッ素含有アルキンという用語は、式 $R^1 \underline{C} \quad \underline{C} R^2$ (式中、 R^1 および R^2 それぞれが、 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ および $t-C_4F_9$ からなる群から独立して選択されるパーフルオロアルキル基である) の化合物を意味する。

【0014】

一実施形態において、クロロフルオロアルケンは、1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2, 3 - ジクロロ - 2 - ブテン ($CF_2Cl - 1316mxx$) であり、フッ素含有オレフィンは、1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン ($HFC - 1336mzz$) である。他の実施形態において、クロロフルオロアルケンは 1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5 - オクタフルオロ - 2, 3 - ジクロロ - 2 - ペンテン ($CF_2Cl - 1418mxx$) であり、フッ素含有オレフィンは 1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5 - オクタフルオロ - 2 - ペンテンである。さらに他の実施形態において、クロロフルオロアルケンは 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - テトラデカフルオロ - 4, 5 - ジクロロ - 4 - オクテン ($CF_2Cl - 171 - 14mccxx$) であり、フッ素含有オレフィンは 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - テトラデカフルオロ - 4 - オクテン ($HFC - 173 - 14mcczz$) である。一実施形態において、クロロフルオロアルケンは 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2, 3 - ジクロロ - 2 - ブテン ($CF_2Cl - 1316mxx$) であり、フッ素含有アルキンは 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブチンである。

【0015】

銅、ニッケル、クロム、パラジウム、およびルテニウムを含有する水素化触媒は、当技術分野で公知である。Satterfield によって Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd edition (McGraw-Hill, New York, 1991) の 87 ~ 112 ページに一般に記述されているように、沈殿法または含浸法のいずれかによって製造することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

一実施形態において、銅、ニッケルおよび／またはクロムを含む触媒組成物が用いられる。適切な成分としては、 CuF 、 CuCl 、 CuCl_2 、 CuClF 、 NiF_2 、 NiCl_2 、 NiClF 、 CrF_3 、 CrCl_3 、 CrCl_2F および CrClF_2 などのハロゲン化物； CuO 、 NiO 、および Cr_2O_3 などの酸化物；オキシフッ化銅およびオキシフッ化クロムなどのオキシハロゲン化物；が挙げられる。オキシハロゲン化物は、例えば、金属酸化物のハロゲン化などの従来の手順によって製造される。フッ素含有アルキンを製造する方法の一実施形態において、銅およびニッケルを含む触媒組成物が用いられる。フッ素含有アルキンを製造する方法の他の実施形態において、銅、ニッケルおよびクロムを含む触媒組成物が用いられる。フッ素含有オレフィンを製造する方法の他の実施形態において、ニッケルおよびクロムを含む触媒組成物が用いられる。

10

【 0 0 1 7 】

一実施形態において、本発明の触媒は、そのいくつかは触媒組成物の活性および／または寿命を向上させると考えられる、他の成分を含有し得る。かかる触媒としては、カリウム、セシウム、ルビジウム、またはその組み合わせの化合物で促進される触媒が挙げられる。特別な理論に束縛されることなく、アルカリ金属助触媒は、時間の経過による触媒活性の減少速度を低減すると考えられる。

【 0 0 1 8 】

この触媒は、担持されてもよいし、担持されなくてもよい。金属フッ化物、アルミナおよびチタニアなどの担体が有利に使用される。一実施形態において、触媒担体は、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウムおよびフッ化バリウムなどの第II族金属のフッ化物である。一実施形態において、担体は、フッ化カルシウムである。一実施形態において、触媒は、フッ化カルシウム上に担持され、カリウム塩で促進された酸化銅、酸化ニッケルおよび酸化クロム（前記酸化物はそれぞれ、好ましくは等モル量で存在する）から本質的になる。

20

【 0 0 1 9 】

一実施形態において、触媒は比例して、 CaF_2 約1.3～2.7モル上に担持され、触媒総重量に対して、K、Cs、およびRbから選択されるアルカリ金属約1～20重量%で促進された、 CuO 約1.0モル、 NiO 約0.2～1.0モル、 Cr_2O_3 約1～1.2モルを含有する。

30

【 0 0 2 0 】

一実施形態において、Kが助触媒である場合には、その量は、全触媒の約2～20重量%である。他の実施形態において、アルカリ金属の量は、約5～15重量%である。特別な理論に束縛されることなく、フッ素含有アルケンを製造するために触媒組成物にアルカリ金属助触媒を添加することによって、アルケンの製造の選択率は増加するが、それと同時に、特に高レベルのアルカリ金属では出発原料の全転化率が減少すると考えられる。

【 0 0 2 1 】

一実施形態において、触媒は、水性媒体から、銅、ニッケルおよびクロム（任意にアルミニウムおよび亜鉛）の塩をフッ化カルシウムと共に、およびフッ化カルシウム上で共沈させて；沈殿物を洗浄し、加熱し、乾燥させることによって製造することができる。アルカリ金属炭酸塩が沈殿に使用され、相当する不溶性の銅、ニッケルまたはクロム炭酸塩が最初に形成される場合、炭酸塩が沈殿した後の洗浄段階において、アルカリ金属対イオンが洗浄除去される。

40

【 0 0 2 2 】

沈殿し、洗浄し、乾燥させた後に、沈殿した触媒をか焼する。触媒は、温度375～650℃で焼される。一実施形態において、触媒は、2～16時間か焼される。他の実施形態において、触媒は、2～8時間か焼される。他の実施形態において、触媒は、2～4時間か焼される。

【 0 0 2 3 】

アルカリ金属助触媒が望ましい実施形態においては、か焼前に、アルカリ金属化合物（

50

例えば、 KOH 、 KF 、 K_2CO_3 または CsCO_3 もしくは Rb 塩) を乾燥沈殿物上に付着させ、銅、ニッケルおよびクロムをそれぞれの酸化物へと転化する。あらゆる可溶性銅、ニッケルおよびクロム化合物を使用することができる。一実施形態において、銅、ニッケルおよびクロム塩は、塩化物または硝酸塩である。他の実施形態において、塩は硝酸塩である。一実施形態において、共沈させる前に、 KOH 、 KF 、 K_2CO_3 、 CsCO_3 または Rb 塩などの助触媒が添加される。一実施形態において、助触媒は、2種類以上のアルカリ金属化合物の混合物から提供される。

【0024】

一実施形態において、触媒は、顆粒化され、ペレットへとプレスされ、または所望の形状へと成形される。所望の形状に触媒を顆粒化する、または掻取る間に触媒の物理的完全性を確保するのを助けるために、触媒は、結合剤および潤滑剤などの添加剤を含有し得る。適切な添加剤としては、炭素およびグラファイトが挙げられる。結合剤および/または潤滑剤が触媒に添加される場合、それらは通常、触媒の重量の約0.1~5重量%を占める。

10

【0025】

一実施形態において、触媒は、使用前に水素、空気または酸素で高温にて処理することによって活性化される。本発明の方法で一定時間使用した後、触媒の活性が減少する場合がある。これが起こった場合には、触媒は、高温にて有機材料の非存在下で、水素で処理することによって再活性化される。

【0026】

20

一実施形態において、銅/ニッケル/カリウム触媒における銅：ニッケル：カリウムおよびセシウムから選択されるアルカリ金属のモル比は、銅約0.1~約0.9、ニッケル約0.1~約0.9、およびカリウム約0.01~約0.3である。一実施形態において、銅/ニッケル/カリウム触媒における銅：ニッケル：カリウムのモル比は、0.5：0.4：0.1である。他の実施形態、モル比は0.45：0.45：0.1である。さらに他の実施形態では、モル比は0.3：0.6：0.1である。さらに他の実施形態において、モル比は0.3：0.5：0.2である。さらに他の実施形態において、モル比は0.5：0.45：0.05である。一実施形態において、全触媒材料と担体材料との重量比は、約1：2~約2：1である。

【0027】

30

クロムおよびニッケルを含む触媒の実施形態において、クロムとニッケルのモル比は1：9~9：1である。他の実施形態において、クロムとニッケルのモル比は1：3~3：1である。さらに他の実施形態において、クロムとニッケルのモル比は1：2~2：1である。

【0028】

一実施形態において、本方法の接触時間は、約2~約120秒の範囲である。

【0029】

一実施形態において、水素とクロロフルオロアルケンの比は、約1：1~約7.5：1である。他の実施形態において、水素とクロロフルオロアルケンの比は、約1：1~約5：1である。他の実施形態において、水素とクロロフルオロアルケンの比は、約5：1~約20：1である。

40

【0030】

一実施形態において、フッ素含有オレフィンおよびフッ素含有アルキンを製造する方法は、耐酸性合金材料で構成された反応容器内で、クロロフルオロアルケンを水素と接触させる工程を含む。かかる耐酸性合金材料としては、ステンレス鋼、高ニッケル合金、例えばMonel、Hastelloy、およびInconelなどが挙げられる。一実施形態において、この反応は、気相で起こる。

【0031】

一実施形態において、この方法が行われる温度は、適切な触媒上で塩素置換基を水素で置換するのに十分な温度である。他の実施形態において、この方法は、温度約100~

50

約 450 で行われる。この温度範囲内で、異なる触媒には、ある程度異なる温度が必要であると考えられる。ニッケルおよび銅を含む触媒上でフッ素含有アルキンを製造する方法の一実施形態において、本方法は、少なくとも 350 の温度で行われる。

【0032】

一部の実施形態では、水素化脱塩素反応の圧力は重要ではない。他の実施形態において、本方法は、気圧または自然圧力で行われる。反応で形成される塩化水素の過剰圧力をベントするための手段が提供され、副生成物の形成を最小限にすることに関して利点を提供する。反応の更なる生成物としては、部分水素化脱塩素中間体；飽和水素化化合物；種々の部分塩素化中間体または飽和化合物；および塩化水素（HCl）が挙げられる。例えば、クロロフルオロアルケンが 2, 3 - ジクロロ - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン（CFC - 1316 mxx、E - および / または Z - 異性体）である場合、E - および / または Z - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン（E - および / または Z - HFC - 1336 mzz）の他に形成される化合物としては、1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブタン（HFC - 356 mff）、ペンタフルオロブタン（HFC - 1345, 異なる異性体）、2 - クロロ - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブタン（HFC - 346 mdf）、E および / または Z - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン（E - および / または Z - HCFC - 1326 mxz）、および 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブチン（HFB）が挙げられる。一部の実施形態において、出発クロロフルオロアルケンが、3 - ジクロロ - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテンである場合、1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブチンが主な生成物である。

【0033】

本明細書において使用される、「含む（comprises）」、「含む（comprising）」、「含有する（includes）」、「含有する（including）」またはその他の変形形態は、非排他的な包含を網羅することが意図される。例えば、要素の一覧を含むプロセス、方法、物品、または装置は、それらの要素に必ずしも限定されないが、明確に示されていない他の要素、またはかかるプロセス、方法、物品、または装置に固有の他の要素を含み得る。さらに、それと逆に、明確に指定されていない限り、「または」は、包括的な「または」を意味し、排他的な「または」を意味しない。例えば、条件 A または B は、以下の：A は真であり（または存在し）、かつ B は偽である（または存在しない）；A は偽であり（または存在しない）、または B は真である（または存在する）；A と B のどちらも真である（存在する）；のうちのいずれか 1 つによって満たされる。

【0034】

さらに、「1 つの」または「1 種類の」の使用は、本明細書に記載の要素および成分を説明するために使用される。これは、単に便宜上、かつ本発明の範囲の一般的な意味を与えるために行われている。この説明は、1 つ、または少なくとも 1 つを包含すると解釈されるべきであり、単数形も、それが他の意味を有することが明らかでない限り、複数形を包含する。

【0035】

元素周期表内の縦の列に相当する族番号には、CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition (2000 - 2001) に見られるように「New Notation」規則が用いられている。特に定義されていない限り、本明細書で使用されるすべての技術的および科学的用語は、本発明が属する分野の当業者によって一般に理解されるのと同じ意味を有する。本明細書に記載のものと類似のまたは同等な方法および材料を本発明の実施形態の実施または試験において使用することができるが、適切な方法および材料を以下に記載する。本明細書に記載のすべての出版物、特許出願、特許、および他の参考文献は、特別な一節が記載されていない限り、その全文が参照により組み込まれる。矛盾する場合には、定義を含む本明細書によってコントロールされるだろう。さらに、材料、方法、および実施例は、単に説明的なも

10

20

30

40

50

のであり、制限することを意図するものではない。

【実施例】

【0036】

本明細書に記述される概念は、以下の実施例でさらに説明され、特許請求の範囲に記載の本発明の範囲を制限しない。

【0037】

実施例において、以下の略語またはコードが使用される：

CT = 接触時間

t - 1336 = E - 1336 m z z = E - CF₃ CH = CHCF₃

c - 1336 = Z - 1336 m z z = Z - CF₃ CH = CHCF₃

356 m f f = CF₃ CH₂ CH₂ CF₃

1345 = C₄ H₃ F₅

346 m d f = CF₃ CHC l CH₂ CF₃

1326 = E - および / または Z - CF₃ CH = CC l CF₃

t - 1326 m x z = Z - 1326 m x z = Z - CF₃ CH = CC l CF₃

c - 1326 m x z = E - 1326 m x z = E - CF₃ CH = CC l CF₃

1316 m x x = E / Z - CF₃ CC l = CC l CF₃

t - 1316 m x x = E - 1316 m x x = E - CF₃ CC l = CC l CF₃

c - 1316 m x x = Z - 1316 m x x = Z - CF₃ CC l = CC l CF₃

1418 m x x = E / Z - CF₃ CC l = CC l CF₂ CF₃

1438 m z z = E / Z - CF₃ CH = CHCF₂ CF₃

171 - 14 m c c x x = E / Z - CF₃ CF₂ CF₂ CC l = CC l CF₂ CF₂ CF₃

173 - 14 m c c z z = E / Z - CF₃ CF₂ CF₂ CH = CHCF₂ CF₂ CF₃

t - 172 - 14 = E - CF₃ CF₂ CF₂ CC l = CHCF₂ CF₂ CF₃

c - 172 - 14 = Z - CF₃ CF₂ CF₂ CC l = CHCF₂ CF₂ CF₃

HFB = CF₃ C CCF₃

【0038】

実施例 1

実施例 1 では、銅、ニッケルおよびカリウムを含む触媒の製造を説明する。

【0039】

水 375 ml に溶解された Cu(NO₃)₂ 4H₂O 172.5 g (0.72 モル)、H₂O 375 ml に溶解された Ni(NO₃)₂ 6H₂O 218.25 g (0.625 モル) の溶液を共に混合し、次いで、H₂O 3 L に溶解した NH₄HCO₃ 261 g (3.3 モル) に添加した。得られたスラリーを 1 時間攪拌し、一晩沈降させ、濾過した (濾紙)。固形物を水 2 L と共にビーカーに入れ、攪拌し、再び濾過した。混合炭酸塩を真空中で 90 ° にて 24 時間乾燥させた。次いで、それらを粉碎した。CuCO₃ / NiCO₃ 219 g が得られた。水 130 ml に溶解した K₂CO₃ 22 g の溶液を調製した。この溶液を CuCO₃ / NiCO₃ の混合物に注いだ。時々攪拌しながら、オープン内で 90 ° にて得られた混合物を乾燥させた。次いで、試料を空気中で 400 ° にて 2 時間焼した。誘導結合プラズマ質量分析から、以下の含有率：K 11.2 %、Ni 27.2 %、および Cu 34.7 % が示された。

【0040】

実施例 2

実施例 2 では、フッ化カルシウムに担持された銅、ニッケル、クロムおよびカリウムを含む触媒の製造を説明する。

【0041】

硝酸カルシウム水溶液 (2.7 モル) をフッ化カリウム水溶液 (5.4 モル) と混合し、加熱し、手短に 100 ° で攪拌して、CaF₂ のスラリーを形成した。このスラリーに、固形物として硝酸銅 (1 モル)、硝酸ニッケル (1 モル) および硝酸クロム (1 モル)

を添加した。 CaF_2 以外の塩が溶解するまで、このスラリーを70～80℃で攪拌した。これに続いて、水酸化カリウム水溶液として KOH 0.1モルを1時間にわたって添加し、混合物を手短に沸騰させた。スラリーを40～50℃に冷却し、濾過した。固形物を徹底的に洗浄し、検出不可能なレベルまでカリウム含有量を減らした。乾燥させた後、カリウム9重量%を含有する触媒を提供するのに十分な量で水酸化カリウムを溶液として添加した。再び乾燥させた後、触媒を600℃で8～16時間か焼し、次いで顆粒化し、1～2mm粒子にふるい分けした。触媒を1～5重量%「Sterotex」粉末潤滑剤（その食用水素化植物油に対する、Capital City Products Co., Columbus Ohio, division of Stokely-Van Campの登録商標）と混合し、Stokesタブレット成形機から1/8インチ×1/8インチ（3.2mm×3.2mm）円柱形ペレットが得られた。

10

【0042】

実施例3

実施例3では、フッ化カルシウムに担持された銅、ニッケル、およびカリウムを含む触媒の製造を説明する。

【0043】

H_2O 500ml中の $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 94gの溶液を H_2O 500ml中の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 118gの溶液に添加し、スラリーを形成した。このスラリーに、水1L中に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 116.5gおよび $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 145.5gを含有する溶液を添加した。得られたスラリーを攪拌した後、水1Lに溶解した NH_4HCO_3 176gの溶液を添加した。攪拌後、得られた濾過ケーキを水5Lで洗浄し、次いで120℃で乾燥させた。この乾燥材料を20メッシュに粉碎し、粉末130.9gを得た。 K_2CO_3 13.2gを水75mlに溶解し、それを攪拌しながら粉末に添加した。次いで、ピーカーを乾燥オーブンに入れた。乾燥するまで、触媒を30～45分毎に攪拌した。次いで、粉末を空気中で400℃にて2時間か焼した。粉末をプレスし、ペレット化した。

20

【0044】

実施例4

実施例4では、銅、ニッケルおよびセシウムを含む触媒の製造を実証している。

【0045】

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 172.5g（0.72モル）を水375mlに溶解し、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 218.25（0.625モル）を H_2O 375mlに溶解した。これら2つの溶液を共に混合し、 H_2O 3Lに溶解した NH_4HCO_3 261g（3.3モル）の溶液に添加した。得られたスラリーを1時間攪拌し、一晚沈降させ、次いで濾過した（濾紙）。固形物を水2Lと共にピーカーに入れ、攪拌し、再び濾過した。この固形物を真空中で90℃にて24時間乾燥させ、次いで粉碎した。これによって、 $\text{CuCO}_3/\text{NiCO}_3$ 約220gが生成された。

30

【0046】

水125mlに Cs_2CO_3 40gを溶解した。この溶液を $\text{CuCO}_3/\text{NiCO}_3$ 220gに注いだ。この湿潤混合物をオーブンに入れ、時々攪拌しながら、乾燥させた。得られた固形物を粉碎し、400℃でか焼した。

40

【0047】

実施例5

実施例5では、 $\text{K}/\text{Ni}/\text{Cu}$ 上での $\text{CFC}-1316$ の $\text{HFC}-1336$ への転化を実証している。

【0048】

粉碎され、12/20メッシュにふるい分けされた、実施例1の $\text{K}/\text{Ni}/\text{Cu}$ 触媒6cc（9.51g）でインコネル管（外径5/8インチ）を充填した。260℃で4.0時間、次いで350℃で16.5時間、触媒を水素（20sccm, $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ まで）で処理した。温度を325℃に下げ、次いで水素を8.8sccm（ 3.3×1

50

0.8 m^3) に下げた。89 に設定された蒸発器を通して、CFC-1316 m^3 を 0.44 ml / 時で供給し、総接触時間約 29 秒が得られた。操作から 24 時間後、CFC-1316 m^3 の転化率は約 41% であり、Z-2, 3-ジヒドロヘキサフルオロ-2-ブテンの選択率は 75% であった。主な副生成物は、再循環し、目的の生成物に転化することができるヘキサフルオロ-2-ブチンであった。ブチンを含めて、Z-2, 3-ジヒドロヘキサフルオロ-2-ブテンの選択率は約 90% であった。

【0049】

これらの条件を連続 202 時間維持し、その後、転化率は約 19% に低下した。この時点で、表 1 に示すように空気で 300 にて触媒を再生した。

【0050】

【表 1】

表 1

分	空気 (sccm)	N2 (sccm)
15	0	50
15	2.5	45
15	5	45
15	10	40
15	20	30
15	30	20
15	40	10
15	40	5
60	40	0

【0051】

触媒を上述のように最初に水素で処理し、温度を 325 に設定した。次いで、水素流量を 8.8 sccm ($3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$) に調節した。 2.4 sccm ($4.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3$) の N_2 スリーブを用いて、89 で設定された蒸発器を通して、 0.44 ml / 時で CFC-1316 m^3 を供給した。操作から 23 時間後、CFC-1316 m^3 の転化率は約 35% であり、Z-2, 3-ジヒドロヘキサフルオロ-2-ブテンの選択率は 75% であり、総選択率は 88% (ブチンを含めて) であった。この触媒は、2つの再生を含む 378 時間実施された。この実施の間、ブチンの形成率が、1 時間につき $2.9 \times 10^{-4} \%$ の増加を示し、明らかに触媒活性の低下率が示された。

【0052】

実施例 6

実施例 6 では、K/Ni/Cu 上での CFC-1316 m^3 の HFC-1336 m^3 z への転化を実証する。

【0053】

粉碎され、12/20 メッシュにふるい分けされた、実施例 1 の K/Ni/Cu 触媒 8 cc (12.95 g) でインコネル管 (外径 5/8 インチ) を充填した。260 で 4.0 時間、次いで 350 で 16.5 時間、触媒を水素 (20 sccm , $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ まで) で処理した。次いで、温度を 325 に下げ、次いで水素流量を 8.8 sccm ($3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$) に下げた。89 に設定された蒸発器を通して、CFC-1316 m^3 を 0.19 ml / 時で供給し、総接触時間約 60 秒が得られた。操作から 24 時間後、CFC-1316 m^3 の転化率は約 27% であり、Z-2, 3-ジヒドロヘキサフルオロ-2-ブテンの選択率は 72% であった。ごく少量のヘキサフルオロ-2-ブチンが、これらの条件下で形成した。空気再生することなく、これらの条件で 266 時間操作した後、CFC-1316 m^3 の転化率は 13% であり、Z-2, 3-ジヒドロヘキサフルオロ-2-ブテンの選択率は 82% であった。この実施の間、ブチンの形成率が、1 時間につき $8.0 \times 10^{-6} \%$ の増加を示し、触媒活性の低下率が示されていると

10

20

30

40

50

思われる。

【 0 0 5 4 】

実施例 7

実施例 7 では、 $\text{Cs} / \text{Ni} / \text{Cu}$ 上での $\text{CFC} - 1316 \text{ mxx}$ の $\text{HFC} - 1336 \text{ mzz}$ への転化を実証する。

【 0 0 5 5 】

12 / 20 メッシュにペレット化された、実施例 4 の触媒 11 cc でハステロイ管（外径 0.625 インチ × 内径 0.576 インチ × 長さ 10 インチ）を充填した。反応器の外部に締め付けられた 5.0 インチ × 1 インチのセラミックバンドヒーターで、反応器の充填部分を加熱した。反応器の壁とヒーターの間に位置する熱電対で反応器温度が測定された。窒素フロー 20 sccm ($3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{s}$) 下にて反応器を 30 分間、260 °C に加熱することによって、反応器内で触媒を活性化した。次いで、窒素フローを徐々に（3 時間以内に）減少させ、水素フローを 20 sccm ($3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{s}$) に増加した。水素フローを 20 sccm ($3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{s}$) で維持し、反応器を 350 °C に加熱した。これらの条件を一晩（約 16 時間）維持した。次いで、試験直前に、反応器を 250 °C に冷却した。

【 0 0 5 6 】

1316 mxx の水素化脱塩素反応は、温度範囲 275 ~ 325 °C にて、接触時間 30 秒、水素と 1316 mxx の比 7 : 1 で研究された。反応生成物を GCMS によって分析し、表 2 に示されるモル濃度が得られた。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

表 2

H2/1316 比	接触時間 秒	温度 °C	ヘキサ フルオロ ブチン	t- 1336	c- 1336	t- 1326 mxz	t- 1316 mxx	c- 1316 mxx
7:1	30	275	15.9	0.24	19.2	6.0	31.75	25.5
7:1	30	325	38.8	0.94	25.7	5.41	14.5	13.7

【 0 0 5 8 】

実施例 8 $\text{K} / \text{Cu} / \text{Ni} / \text{CaF}_2$

水 1419 ml を含有する反応容器に、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [H_2O 757 ml に溶解した (134.5 g, 0.57 モル)] の溶液と $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [H_2O 757 ml に溶解した (108.1 g, 1.15 モル)] の溶液を同時に添加し、スラリーを形成した。攪拌して 30 分後、水 1000 ml 中の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (154.9 g, 0.53 モル) および $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (121.7 g, 0.52 モル) の溶液、および水 1419 ml 中の K_2CO_3 (200 g, 1.45 モル) の溶液を同時にスラリーに添加した。

【 0 0 5 9 】

そのスラリーを濾過し、水 5 L で 2 回洗浄した。次いで、濾過ケーキをオープン内で乾燥させた。次いで、乾燥ケーキを 375 °C で 2 時間か焼し、触媒 119 g を得た。グラファイト (M-970) (5 g) を触媒に添加し、それを 650 °C で 2 時間か焼した。

【 0 0 6 0 】

KF (9.7 g) を水 30 ml に溶解した。この溶液を上記で製造された触媒 65 g と混合した。混合物をオープンに入れ、時々攪拌しながら乾燥させた。

【 0 0 6 1 】

次いで、触媒を石英ポートにおいて還元した。触媒を石英管に入れ、次いで N_2 500 sccm で 30 分間、続いて He 100 sccm で 30 分間、すべて室温でパージした。

次いで、速度5 /分で触媒を260 に加熱した。260 にて、10分毎に10%刻みでHe:H₂比を100:0から0:100に変えた。次いで、試料を速度5 /分で400 に加熱し、これらの条件で4時間維持した。流動H₂中で冷却した後、試料をN₂500 s c c mでパージし、温度を30 未満に維持すると同時にO₂の流量を1%から5%に上昇させて、N₂/O₂中で不動態化した。触媒の水素化データを表3に示す。

【0062】

実施例9 Cr/Ni/Cu/CaF₂

水1419 mlを含有する反応容器に、Ca(NO₃)₂4H₂O [H₂O 757 mlに溶解した(250 g, 1.06モル)]の溶液とKF2H₂O [H₂O 757 mlに溶解した(122.5 g, 2.11モル)]の溶液を同時に添加し、スラリーを形成した。攪拌して30分後、水1000 ml中のCr(NO₃)₃9H₂O(362 g(0.905モル)、Ni(NO₃)₂6H₂O(154.9 g, 0.53モル)およびCu(NO₃)₂5H₂O(121.7 g, 0.52モル)の溶液、および水1419 ml中のK₂CO₃(453.6 g, 3.29モル)の溶液を同時にスラリーに添加した。

【0063】

そのスラリーを濾過し、水5 Lで2回洗浄した。次いで、濾過ケーキをオーブン内で乾燥させ、次いでケーキを375 で2時間か焼した。触媒283 gを得た。グラファイト(M-970)(11.3 g)を触媒に添加し、それを650 で2時間か焼した。

【0064】

次いで、触媒を石英ポートにおいて還元した。触媒を石英管に入れ、次いでN₂500 s c c mで30分間、続いてHe100 s c c mで30分間、すべて室温でパージした。次いで、上昇速度5 /分で触媒を260 に加熱した。260 にて、10分毎に10%刻みでHe:H₂比を100:0から0:100に変えた。次いで、試料を速度5 /分で400 に加熱し、これらの条件で水素下にて4時間維持した。流動H₂中で冷却した後、試料をN₂500 s c c mでパージし、温度を30 未満に維持すると同時にO₂のパーセンテージを1%から5%にゆっくりと上昇させて、N₂/O₂中で不動態化した。

【0065】

その水素化データを表3に示す。

【0066】

実施例10 K/Cu/Ni/Cr

水700 mlを含有する反応容器に、水1000 ml中のCr(NO₃)₃9H₂O(362 g(0.905モル)、Ni(NO₃)₂6H₂O(154.9 g, 0.53モル)およびCu(NO₃)₂5H₂O(121.7 g, 0.52モル)の溶液、および水1419 ml中のK₂CO₃(453.6 g, 3.29モル)の溶液を同時に添加した。スラリーを濾過し、水5 Lで2回洗浄した。次いで、濾過ケーキをオーブン内で乾燥させ、次いでケーキを650 で2時間か焼した。触媒249 gを得た。グラファイト(M-970)(10 g)を触媒に添加し、それを650 で2時間か焼した。

【0067】

次いで、触媒を石英ポートにおいて還元した。触媒を石英管に添加し、N₂500 s c c mで30分間、続いてHe100 s c c mで30分間、すべて室温で試料をパージした。次いで、5 /分で試料を260 に加熱した。260 にて、10分毎に10%刻みでHe:H₂比を100:0から0:100に変えた。次いで、試料を5 /分で400 に加熱し、これらの条件で水素下にて4時間維持した。流動H₂中で冷却した後、試料をN₂500 s c c mでパージし、温度を30 未満に維持すると同時にO₂のパーセンテージを1%から5%にゆっくりと上昇させて、N₂/O₂で不動態化した。

【0068】

この触媒の水素化データを表3に示す。

【0069】

実施例11 K/Cu/Ni/CaF₂

この触媒は、Johnson Matthey Corpから入手し、フッ化カルシウム担体上にK約10%、および比約1:1のCu/Niを含有した。

【0070】

この触媒の水素化データを表3に示す。

【0071】

実施例12 K/Cr/Ni/Cu/CaF₂

この触媒は、BASF Corp.から入手し、フッ化カルシウム担体上にK約10%、および比約1:1:2のCu/Ni/Crを含有した。

【0072】

この触媒の水素化データを表3に示す。

10

【0073】

実施例13 K/Ni/Cr/CaF₂

水1419mlを含有する反応容器に、H₂O757mlに溶解したCa(NO₃)₂ 4H₂O(250g, 1.06モル)およびH₂O757mlに溶解したKF 2H₂O(122.5g, 2.11モル)の溶液を同時に添加した。攪拌して30分後、水1000ml中のCr(NO₃)₃ 9H₂O(362g(0.905モル)およびNi(NO₃)₂ 6H₂O(309.8g, 1.06モル)の溶液、および水1419ml中のK₂CO₃(453.6g, 3.29モル)の溶液を同時にスラリーに添加した。

【0074】

そのスラリーを濾過し、水5Lで2回洗浄した。次いで、濾過ケーキをオープン内で乾燥させ、次いで375℃で2時間焼した。触媒252gを得た。グラファイト(M-970)(10g)を触媒に添加し、それを再び、1000℃で2時間焼した。

20

【0075】

次いで、触媒を石英ポートにおいて還元した。触媒を石英管に入れ、それをN₂500sccmで30分間、次いでHe100sccmで30分間、すべて室温でパージした。5℃/分で試料を260℃に加熱した。260℃にて、10分毎に10%刻みでHe:H₂比を100:0から0:100に変えた。次いで、試料を5℃/分で400℃に加熱し、これらの条件で4時間維持した。流動H₂中で冷却した後、試料をN₂500sccmでパージし、温度を30℃未満に維持すると同時にO₂を1%から5%にゆっくりと上昇させて、N₂/O₂中で不動態化した。

30

【0076】

この触媒の水素化データを表3に示す。

【0077】

実施例14 K/Ni/Cr

水700mlを含有する反応容器に、H₂O1500ml中のCr(NO₃)₃ 9H₂O(362g(0.905モル)およびNi(NO₃)₂ 6H₂O(309g, 1.06モル)の溶液、および水1419ml中のK₂CO₃(453.6g, 3.29モル)の溶液を添加した。得られたスラリーを濾過し、水5Lで2回洗浄した。次いで、濾過ケーキをオープン内で乾燥させ、次いで375℃で2時間焼した。触媒170gを得た。グラファイト(M-970)(6.83g)を触媒に添加し、それを再び、650℃で2時間焼した。

40

【0078】

次いで、触媒を石英ポートにおいて還元した。触媒を石英管に入れた。N₂500sccmで30分間、次いでHe100sccmで30分間、すべて室温で試料をパージした。速度5℃/分で試料を260℃に加熱した。260℃にて、10分毎に10%刻みでHe:H₂比を100:0から0:100に変えた。次いで、試料を速度5℃/分で400℃に加熱し、この温度および水素下で4時間維持した。流動H₂中で冷却した後、試料をN₂500sccmでパージし、温度を30℃未満に維持すると同時にO₂レベルを1%から5%にゆっくりと上昇させて、N₂/O₂中で不動態化した。この触媒の水素化データを表3に示す。

50

【0079】

実施例15 Cu/Ni/CaF₂

この触媒は、Johnson Matthey Corpから入手し、フッ化カルシウム担体上に比約1:1のCu/Niを含有した。この触媒の水素化データを表3に示す。

【0080】

実施例16 Cs/Cu/Ni/CaF₂

この触媒は、Johnson Matthey Corpから入手し、フッ化カルシウム担体上にCs約10%、および比約1:1のCu/Niを含有する。

【0081】

この水素化データを表3に示す。

10

【0082】

実施例17 K/Ni/Cu

水1000mlを含有する反応容器に、水1000ml中のNi(NO₃)₂·6H₂O(232g, 0.79モル)およびCu(NO₃)₂·5H₂O(182.5g, 0.79モル)の溶液、および水2000ml中のK₂CO₃(300g, 2.175モル)の溶液を同時に添加した。

【0083】

得られたスラリーを濾過し、水5Lで2回洗浄した。次いで、濾過ケーキをオープン内で乾燥させ、次いで375℃で2時間焼した。触媒124gを得た。グラファイト(M-970)(5g)を触媒に添加し、それを再び、650℃で2時間焼した。

20

【0084】

KF(11g)を水30mlに溶解し、攪拌しながら上記で製造された触媒75gに添加した。混合物をオープンに入れ、それを時々攪拌しながら100℃で乾燥させた。

【0085】

次いで、触媒を石英ポートにおいて還元した。触媒を石英管に入れ、N₂500sccmで30分間、次いでHe100sccmで30分間、すべて室温でパージした。速度5/分で試料を260℃に加熱した。260℃にて、10分毎に10%刻みでHe:H₂比を100:0から0:100に変えた。次いで、試料を速度5/分で400℃に加熱し、この温度および水素下で4時間維持した。流動H₂中で冷却した後、試料をN₂500sccmでパージし、温度を30℃未満に維持すると同時にO₂レベルを1%から5%にゆっくりと上昇させて、N₂/O₂中で不動態化した。

30

【0086】

この触媒の水素化データを表3に示す。

【0087】

実施例18 Cr/Ni

AOA Maxam-Chirchikから入手された市販のクロム・ニッケル触媒の試料

【0088】

この触媒の水素化データを表4に示す。

【0089】

40

実施例19 K/Cr/Ni

水25mlにKF6.5gを溶解し、AOA Maxam-Chirchikから入手された市販のクロム・ニッケル触媒(実施例18を参照)42gに攪拌しながら添加した。混合物を時々攪拌しながら、100℃で一晩乾燥させた。次いで、触媒を還元した。

【0090】

この触媒の水素化データを表4に示す。

【0091】

実施例20 K/Cr/Ni

実施例19の手順に従って、クロム・ニッケル触媒50gをKF15gで含浸し、還元した。

50

【0092】

この触媒の水素化データを表4に示す。

【0093】

実施例21 K / Cr / Ni

実施例19の手順に従って、クロム・ニッケル触媒50gをKF3.75gで含浸し、還元した。

【0094】

この触媒の水素化データを表4に示す。

【0095】

実施例22 Cu / Ni / Cr / CaF₂

10

水1419mlを含有する反応容器に、Ca(NO₃)₂・4H₂O [H₂O 757mlに溶解した(317.7g, 1.347モル)]の溶液およびKF・2H₂O [H₂O 757mlに溶解した(155.6g, 2.7モル)]の溶液を同時に添加した。攪拌して30分後、水1500ml中のCr(NO₃)₃・9H₂O (362g (0.905モル)、Ni(NO₃)₂・6H₂O (309.8g, 1.06モル)、およびCu(NO₃)₂・5H₂O (182.5g, 0.79モル)の溶液、および水1419ml中のK₂CO₃ (508g, 4モル)の溶液を同時に、得られたスラリーに添加した。

【0096】

そのスラリーを濾過し、水5Lで2回洗浄した。次いで、濾過ケーキをオープン内で乾燥させ、次いで375℃で2時間焼した。触媒390gを得た。グラファイト(M-970)(15.6g)を触媒に添加し、それを650℃で2時間焼した。

20

【0097】

次いで、触媒を石英ポートにおいて還元した。触媒を石英管に入れ、N₂ 500sccmで30分間、次いでHe 100sccmで30分間、すべて室温でパージした。次いで、速度5 / 分で試料を260℃に加熱した。260℃にて、10分毎に10%刻みでHe : H₂比を100 : 0から0 : 100に変えた。次いで、試料を速度5 / 分で400℃に加熱し、この温度および水素下で4時間維持した。流動H₂中で冷却した後、試料をN₂ 500sccmでパージし、温度を30℃未満に維持すると同時にO₂レベルを1%から5%にゆっくりと上昇させて、N₂ / O₂中で不動態化した。

【0098】

30

この触媒の水素化データを表3に示す。

【0099】

実施例23 K / Cu / Ni / Cr / CaF₂

還元前に、実施例22で製造された触媒100gをKF12gで含浸し、実施例22に記載のように還元した。

【0100】

この触媒の水素化データを表3に示す。

【0101】

実施例24 Cu / Ni / Cr

40

水1419mlを含有する反応容器に、水1500ml中のCr(NO₃)₃・9H₂O (362g (0.905モル)、Ni(NO₃)₂・6H₂O (309g, 1.06モル)およびCu(NO₃)₂・5H₂O (21.7, 0.52モル)の溶液、および水1419ml中のK₂CO₃ (508g, 4モル)の溶液を添加した。得られたスラリーを濾過し、水5Lで2回洗浄した。濾過ケーキをオープン内で乾燥させ、次いで375℃で2時間焼した。触媒294gを得た。グラファイト(M-970)(11.76g)を触媒に添加し、それを再び、650℃で2時間焼した。

【0102】

次いで、触媒を石英ポートにおいて還元した。触媒を石英管に入れ、N₂ 500sccmで30分間、次いでHe 100sccmで30分間、すべて室温でパージした。次いで、速度5 / 分で試料を260℃に加熱した。260℃にて、10分毎に10%刻みでH

50

e : H₂ 比を 100 : 0 から 0 : 100 に変えた。次いで、試料を速度 5 / 分で 400 に加熱し、この温度および水素下で 4 時間維持した。流動 H₂ 中で冷却した後、試料を N₂ 500 sccm でパージし、温度を 30 未満に維持すると同時に O₂ レベルを 1 % から 5 % にゆっくりと上昇させて、N₂ / O₂ 中で不動態化した。

【0103】

この触媒の水素化データを表 3 に示す。

【0104】

実施例 25 K / Ni / Cu

この触媒は、Johnson Matthey Corp から入手し、K 約 5 % および比約 1 : 1 の Cu / Ni を含有した。

【0105】

この触媒の水素化データを表 3 に示す。

【0106】

CF C - 1316 m x x のヘキサフルオロプロチンへの転化

粉碎され、12 / 20 メッシュにふるい分けされた、触媒 4 cc でインコネル管（外径 5 / 8 インチ）を充填した。以下の一般手順を用いて、触媒すべてを活性化した。触媒床の温度を 260 に上昇させ、窒素（20 sccm, $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）で 30 分間パージした。次いで、窒素フローを 10 sccm（ $1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）に下げ、H₂ を 10 sccm（ $1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）で 15 分間供給した。次いで、窒素フローを 8 sccm（ $1.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）に下げ、H₂ フローを 15 分間、12 sccm（ $2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）に上げた。次いで、窒素フローを 6 sccm（ $1.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）に下げ、H₂ フローを 15 分間、14 sccm（ $2.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）に上げた。次いで、窒素フローを 4 sccm（ $6.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）に下げ、H₂ フローを 15 分間、16 sccm（ $2.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）に上げた。次いで、窒素フローを 2 sccm（ $3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）に下げ、H₂ フローを 15 分間、18 sccm（ $3.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）に上げた。次いで、窒素フローを止め、H₂ フローを 15 分間、20 sccm（ $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{秒}$ ）に上げた。次いで、温度を 400 に上昇させ、フローをさらに 120 分間続けた。この活性化時間の後、以下の表に指定する反応条件へと、触媒床温度を変更した。

【0107】

以下の表のデータは、H₂ / 1316 m x x の比 3.9 および接触（25 での計算値）20 秒にて得られた。反応器の流出液部分を一連のバルブに通し、GCMS によって分析した。以下の表は、この条件での連続操作 13 ~ 17 時間からの最後の 5 つの注入の平均である。

【0108】

10

20

30

【表 3】

表 3. ヘキサフルオロ-2-ブチンの合成

実施例	1316mxx 転化率	選択率 Z-1336	選択率 ブチン	選択率 E-1336	選択率 E,Z-1326	温度 ℃	
8	38%	9%	80%	0%	5%	398	
9	32%	3%	68%	1%	10%	402	
10	36%	4%	66%	1%	11%	399	
11	42%	10%	75%	1%	5%	401	10
12	45%	5%	71%	1%	8%	406	
13	47%	22%	53%	2%	8%	398	
14	52%	29%	36%	2%	7%	401	
15	54%	12%	74%	1%	6%	400	
16	25%	10%	63%	3%	7%	398	
17	47%	10%	74%	1%	7%	400	
22	31%	4%	65%	1%	14%	400	
23	36%	4%	63%	1%	13%	401	
24	26%	2%	64%	1%	17%	400	20
25	45%	10%	73%	1%	10%	399	

【0109】

【表 4】

表 4. 1,1,1, 4,4,4 -ヘキサフルオロ-2-ブチンの合成

実施例	1316mxx 転化率	選択率 Z-1336	選択率 ブチン	選択率 E-1336	選択率 E,Z-1326	温度 ℃	K %	
18	90%	33%	2%	5%	8%	401	0%	30
21	99%	64%	0%	7%	6%	399	5%	
19	67%	68%	1%	7%	8%	400	10%	
20	40%	71%	1%	6%	10%	399	20%	

【0110】

一般的な説明または実施例において上述の作業のすべてが必要とは限らないこと、特定の作業の一部が必要ではない場合があること、かつ1つまたは複数の更なる作業が、上述の作業に加えて行われる場合があることを留意されたい。さらに、作業が示される順序は必ずしも、作業が行われる順序ではない。

【0111】

上述の明細書において、具体的な実施形態を参照して、概念が説明されている。しかしながら、当業者であれば、以下の特許請求の範囲に記載の本発明の範囲から逸脱することなく、様々な修正および変更を加えることができることは理解されよう。したがって、明細書および図面は、制限的な意味ではなく説明的な意味で考えられるものであり、かかるすべての修正形態は、本発明の範囲内で包含されることが意図される。

【0112】

利益、他の利点、および問題の解決策が、具体的な実施形態に関して上述されている。しかしながら、利益、他の利点、および問題の解決策、ならびに利益、利点、もしくは解決策を生じさせる、またはより明確にさせる、いずれかの特徴は、いずれか、またはすべての特許請求の範囲の重要な、必要な、または本質的な特徴として解釈されるものではない。

個々の実施形態の文脈において、理解し易くするために、特定の特徴が本明細書に記述されており、1つの実施形態において組み合わせて提供されていることもあることを理解されたい。逆に、1つの実施形態の文脈に簡潔に記述されている種々の特徴は、別々に、またはいずれかのサブコンビネーションで提供することもできる。さらに、範囲内で指定される値の参照は、その範囲内の各値およびすべての値を包含する。

【0113】

以上、本発明を要約すると下記のとおりである。

1. 触媒の存在下にて、クロロフルオロアルケンの塩素置換基を水素で置換させるのに十分な温度で、式 $R_f CCl = CCl R_f$ (式中、 R_f は、 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ および $t-C_4F_9$ からなる群から独立して選択されるパーフルオロアルキル基である) のクロロフルオロアルケンを水素と接触させて、式 E - または Z - $R^1 CH = CHR^2$ (式中、 R^1 および R^2 は、 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ および $t-C_4F_9$ からなる群から独立して選択されるパーフルオロアルキルである) のフッ素含有オレフィン

10

を生成させる工程であって、ここで該触媒が、クロムおよびニッケルを含む組成物である上記工程を含む、フッ素含有オレフィンを製造する方法。

2. 触媒が、クロム約10%~約90%およびニッケル約90%~約10%を含む組成物である、上記1に記載の方法。

20

3. 触媒組成物が、カリウムおよびセシウムおよびルビジウムから選択されるアルカリ金属をさらに含む、上記1に記載の方法。

4. アルカリ金属が、1~30質量%である、上記3に記載の方法。

5. 触媒が担体上にある、上記1に記載の方法。

6. 担体が、金属フッ化物、アルミナまたはチタニアである、上記5に記載の方法。

7. 金属フッ化物が、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウムおよびフッ化バリウムから選択される、上記6に記載の方法。

8. 触媒の存在下にて、クロロフルオロアルケンの塩素置換基を脱離させるのに十分な温度で、式 $R_f CCl = CCl R_f$ (式中、 R_f はそれぞれ、 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ および $t-C_4F_9$ からなる群から独立して選択されるパーフルオロアルキル基である) のクロロフルオロアルケンを水素と接触させて、式 $R^1 CH = CHR^2$ (式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ、 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ および $t-C_4F_9$ からなる群から独立して選択されるパーフルオロアルキル基である) のフッ素含有アルキンを生成させる工程であって、該触媒が、銅およびニッケルを含む組成物である上記工程を含む、フッ素含有アルキンを製造する方法。

30

9. 触媒組成物が、カリウム、セシウムおよびルビジウムから選択されるアルカリ金属をさらに含む、上記8に記載の方法。

10. 触媒組成物が、クロムをさらに含む、上記9に記載の方法。

11. アルカリ金属が、1~約30質量%で存在する、上記10に記載の方法。

12. 触媒が担体上にある、上記8に記載の方法。

13. 担体が、金属フッ化物、アルミナまたはチタニアである、上記12に記載の方法。

40

14. 水素とクロロフルオロアルケンの比が、約1:1~約5:1である、上記8に記載の方法。

15. 少なくとも350の温度で行われる、上記8に記載の方法。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 0 1 J	27/128	(2006.01)	B 0 1 J 27/128 Z
B 0 1 J	23/86	(2006.01)	B 0 1 J 23/86 Z
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 エカテリーナ・エヌ・スウェアリンゲン
 アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 1 0 . ウィルミントン . マジェスティックドライブ 2 6 3 8

審査官 村守 宏文

(56)参考文献 特開平 0 4 - 1 4 5 0 3 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 3 2 0 8 7 4 (J P , A)
 特表 2 0 1 0 - 5 3 2 7 6 0 (J P , A)
 特開平 0 6 - 2 5 6 2 3 6 (J P , A)
 特開平 0 5 - 2 1 3 7 9 3 (J P , A)
 特表 2 0 0 7 - 5 0 2 2 7 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 7 C
 B 0 1 J
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
 C A S R E A C T (S T N)