

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-224089

(P2014-224089A)

(43) 公開日 平成26年12月4日(2014.12.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 17/20 (2006.01)</b>	C07C 17/20	4H006
<b>C07C 21/18 (2006.01)</b>	C07C 21/18	4H039
<b>C07B 61/00 (2006.01)</b>	C07B 61/00 300	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2014-25387 (P2014-25387)	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社
(22) 出願日	平成26年2月13日 (2014. 2. 13)		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
(31) 優先権主張番号	特願2013-92122 (P2013-92122)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(32) 優先日	平成25年4月25日 (2013. 4. 25)	(72) 発明者	加留部 大輔 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	高桑 達哉 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	小松 雄三 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素オレフィンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】含塩素アルカン又は含塩素アルケンを原料として、触媒の存在下で無水フッ化水素と反応させて含フッ素オレフィンを製造する方法において、触媒の劣化を抑制する効果を十分に発揮した上で、原料の転化率及び目的物の選択率を良好な範囲に維持でき、更に、非凝縮ガスを多量に使用することの弊害も改善することが可能な方法を提供する。

【解決手段】特定の一般式で表される含塩素化合物と、無水フッ化水素とを、クロム原子を含むフッ素化触媒の存在下において反応させて含フッ素オレフィンを製造する方法であって、該含塩素化合物1モルに対して0.0001~0.03モルの分子状塩素の存在下において、200~350 の温度範囲で反応を行うことを特徴とする、含フッ素オレフィンの製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式(1) :  $CX_3CClYCH_2Z$  (式中、Xは各々独立してF又はClである。YはH又はFであり、YがHの場合はZはCl又はFであり、YがFの場合はZはHである。) で表される含塩素アルカン、一般式(2) :  $CX_3CH_2CHX_2$  (式中、Xは各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。) で表される含塩素アルカン、一般式(3) :  $CX_3CCl=CH_2$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。) で表される含塩素アルケン、一般式(4) :  $CX_3CH=CHX$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。) で表される含塩素アルケン、一般式(5) :  $CH_2XCCl=CX_2$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。) で表される含塩素アルケン、及び一般式(6) :  $CHX_2CH=CX_2$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。) で表される含塩素アルケンからなる群から選ばれた少なくとも一種の含塩素化合物と、無水フッ化水素とを、クロム原子を含むフッ素化触媒の存在下において反応させて、一般式(7) :  $CF_3CA=CHB$  (式中、A及びBは、一方がFであり、他方がHである。) で表される含フッ素オレフィンを製造する方法であって、該含塩素化合物1モルに対して0.0001~0.03モルの分子状塩素の存在下において、200~350 の温度範囲で反応を行うことを特徴とする、含フッ素オレフィンの製造方法。

## 【請求項 2】

含塩素化合物が、2,3-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン、1,2,3-トリクロロ-1,1-ジフルオロプロパン、1,1,2,3-テトラクロロ-1-フルオロプロパン、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、2,3,3,3-テトラクロロプロペン、2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペン、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、1,3,3,3-テトラクロロプロペン、1,1,2,3-テトラクロロプロペン及び1,1,3,3-テトラクロロプロペンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物である、請求項1に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

## 【請求項 3】

含塩素化合物が2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンであって、反応温度が300~350である請求項1又は2に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

## 【請求項 4】

分子状塩素の量が、含塩素化合物1モルに対して0.001~0.01モルである請求項1~3のいずれかに記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、含フッ素オレフィンの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般式 :  $CF_3(CX_2)_nCF=CH_2$ 、一般式 :  $CF_3(CX_2)_nCH=CHF$  等で表されるフルオロオレフィン は、各種機能性材料、溶媒、冷媒、発泡剤や、機能性重合体のモノマーやそれらの原料などとして有用な構造の化合物であり、例えば、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の改質用モノマーとして用いられている。また、上記したフルオロオレフィンの中で、 $CF_3CF=CH_2$  で表される化合物 (HFO-1234yf) や  $CF_3CH=CHF$  で表される化合物 (HFO-1234ze) は、近年、地球温暖化係数の低い冷媒化合物として有望視されている。

## 【0003】

上記一般式で表されるフルオロオレフィンの製造方法の一つとして、同じ炭素数を持つ含塩素アルカン又は含塩素アルケン原料として、触媒の存在下で無水フッ化水素等のフッ素化剤と反応させる方法が報告されている(下記特許文献1参照)。

## 【0004】

特に地球温暖化係数の低い冷媒として着目されているHFO-1234yfは、触媒存在下、HCF0-1233xfなどの含塩素オレフィンの気相フッ素化連続反応で製造されており、長期間反応

を継続した場合に生じる触媒劣化を抑制するために、酸素や塩素などの酸化性ガスを同伴させる方法が知られている。

【0005】

しかしながら、触媒の劣化防止に酸素ガスを使用する場合には、350 程度以上の反応温度が必要とされており、最適な選択率保持や触媒の安定性維持などの理由で350 程度以下の温度で反応を行う場合には、十分な触媒の劣化抑制効果を得ることができない。しかも、十分な触媒劣化抑制効果を得るためには、比較的多量の酸素を使用する必要がある。

【0006】

一方、塩素ガスを添加して触媒の劣化防止を行う場合には、塩素ガスの反応性が高いために、原料や生成物に作用して目的物の選択率が低下するという問題点がある。特に二重結合を有する原料や生成物に対しては塩素ガスが容易に熱的付加を生じて、目的物の選択率が大きく低下する。

【0007】

更に、いずれの場合にも、一度添加した劣化防止ガスは、製造工程の最後までフルオロオレフィンに同伴するために、精製時に非凝縮ガスとしてフルオロオレフィンの分離精製を阻害するという問題もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】US20110160497

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、含塩素アルカン又は含塩素アルケンを原料として、触媒の存在下で無水フッ化水素と反応させて含フッ素オレフィンを製造する方法において、触媒の劣化を抑制する効果を十分に発揮した上で、原料の転化率及び目的物の選択率を良好な範囲に維持でき、更に、非凝縮ガスを多量に使用することの弊害も改善することが可能な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、特定の含塩素アルカン又は含塩素アルケンを原料として用い、触媒の存在下で無水フッ化水素を反応させる方法において、触媒の劣化抑制剤として原料化合物に対して3モル%以下という少量の分子状塩素を添加し、且つ200~350 という比較的低い温度で反応を行う場合には、十分な触媒の劣化抑制効果を発揮した上で、原料の転化率及び目的物の選択率を良好な範囲に維持できることを見出した。しかも、触媒の劣化抑制剤として添加する塩素の量が少量であることから、目的物の分離精製を阻害することが少なく、含フッ素オレフィンを効率よく製造することが可能となることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は、下記の含フッ素オレフィンの製造方法を提供するものである。

項1. 一般式(1):  $CX_3CClYCH_2Z$  (式中、Xは各々独立してF又はClである。YはH又はFであり、YがHの場合はZはCl又はFであり、YがFの場合はZはHである。) で表される含塩素アルカン、一般式(2):  $CX_3CH_2CHX_2$  (式中、Xは各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。) で表される含塩素アルカン、一般式(3):  $CX_3CCl=CH_2$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。) で表される含塩素アルケン、一般式(4):  $CX_3CH=CHX$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。) で表される含塩素アルケン、一般式(5):  $CH_2XCCl=CX_2$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。) で表される含塩素アルケン、及び一般式(6):  $CHX_2CH=CX_2$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはClである。)

10

20

30

40

50

)で表される含塩素アルケンからなる群から選ばれた少なくとも一種の含塩素化合物と、無水フッ化水素とを、クロム原子を含むフッ素化触媒の存在下において反応させて、一般式(7):  $CF_3CA=CHB$  (式中、A及びBは、一方がFであり、他方がHである。)で表される含フッ素オレフィンを製造する方法であって、該含塩素化合物1モルに対して0.0001~0.03モルの分子状塩素の存在下において、200~350 の温度範囲で反応を行うことを特徴とする、含フッ素オレフィンの製造方法。

項2. 含塩素化合物が、2,3-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン、1,2,3-トリクロロ-1,1-ジフルオロプロパン、1,1,2,3-テトラクロロ-1-フルオロプロパン、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、2,3,3,3-テトラクロロプロペン、2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペン、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、1,3,3,3-テトラクロロプロペン、1,1,2,3-テトラクロロプロペン及び1,1,3,3-テトラクロロプロペンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物である、項1に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項3. 含塩素化合物が2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンであって、反応温度が300~350 である項1又は2に記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

項4. 分子状塩素の量が、含塩素化合物1モルに対して0.001~0.01モルである項1~3のいずれかに記載の含フッ素オレフィンの製造方法。

#### 【0012】

以下、本発明の含フッ素オレフィンの製造方法について具体的に説明する。

#### 【0013】

##### (I) 原料化合物

本発明では、原料としては、下記の一般式(1)~一般式(6)で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の含塩素化合物を用いる。

一般式(1):  $CX_3CClYCH_2Z$  (式中、Xは各々独立してF又はClである。YはH又はFであり、YがHの場合はZはCl又はFであり、YがFの場合はZはHである。)で表される含塩素アルカン、

一般式(2):  $CX_3CH_2CHX_2$  (式中、Xは各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはCl である。)で表される含塩素アルカン、

一般式(3):  $CX_3CCl=CH_2$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。)で表される含塩素アルケン、

一般式(4):  $CX_3CH=CHX$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。ただしXのうち少なくとも一つはCl である。)で表される含塩素アルケン、

一般式(5):  $CH_2XCCl=CX_2$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。)で表される含塩素アルケン、及び

一般式(6):  $CHX_2CH=CX_2$  (式中、Xは、各々独立してF又はClである。)で表される含塩素アルケン。

#### 【0014】

これらの含塩素化合物を原料として用い、後述する条件に従って無水フッ化水素と反応させることによって、目的とする一般式(7):  $CF_3CA=CHB$  (式中、A及びBは、一方がFであり、他方がHである。)で表される含フッ素オレフィンを高い選択率で得ることができる。

#### 【0015】

上記した原料化合物の中で、一般式(1):  $CX_3CClYCH_2Z$ で表される含塩素アルカンの具体例としては、2,3-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン( $CF_3CHClCH_2Cl$  (HCFC-243d b))、1,2,3-トリクロロ-1,1-ジフルオロプロパン( $CF_2ClCHClCH_2Cl$  (HCFC-242dc))、1,1,2,3-テトラクロロ-1-フルオロプロパン( $CFCl_2CHClCH_2Cl$  (HCFC-241dc))等を挙げることができ、一般式(2):  $CX_3CH_2CHX_2$ で表される含塩素アルカンの具体例としては、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン( $CCl_3CH_2CHCl_2$  (HCC-240fa))等を挙げることができ、一般式(3):  $CX_3CCl=CH_2$ で表される含塩素アルケンの具体例としては、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン( $CF_3CCl=CH_2$  (HCF0-1233xf))、2,3,3,3-テトラクロロプロペン( $CCl_3CCl$

10

20

30

40

50

=CH<sub>2</sub> (HCO-1230xf))、2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペン (CF<sub>2</sub>ClCCl=CH<sub>2</sub> (HCO-1232xf))等を挙げることができ、一般式(4): CX<sub>3</sub>CH=CHXで表される含塩素アルケンの具体例としては、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン (CF<sub>3</sub>CH=CHCl (HCO-1233zd))、1,3,3,3-テトラクロロプロペン (CCl<sub>3</sub>CH=CHCl (HCO-1230zd))等を挙げることができ、一般式(5): CH<sub>2</sub>XCCl=CX<sub>2</sub>で表される含塩素アルケンの具体例としては、1,1,2,3-テトラクロロプロペン (CH<sub>2</sub>ClCCl=CCl<sub>2</sub> (HCO-1230xa))を挙げることができ、一般式(6): CHX<sub>2</sub>CH=CX<sub>2</sub>で表される含塩素アルケンの具体例としては、1,1,3,3-テトラクロロプロペン (CHCl<sub>2</sub>CH=CCl<sub>2</sub> (HCO-1230za))等を挙げることができる。

【0016】

本発明では、上記した原料化合物を一種単独又は二種以上混合して用いることができる

10

【0017】

#### (II) 反応方法

本発明の製造方法は、クロム原子を含む触媒の存在下において、上記した原料化合物をフッ化水素と反応させる方法である。この方法において、原料化合物1モルに対して、0.0001~0.03モルの分子状塩素の存在下において、200~350の範囲の温度で反応を行うことによって、少量の塩素の使用にも拘わらず、触媒の劣化抑制効果を十分に発揮でき、更に、原料の転化率及び目的物である含フッ素オレフィンの選択率を良好な範囲に維持することができる。

【0018】

分子状塩素の供給量は、原料として用いる含塩素化合物1モルに対して、0.0001~0.03モル程度とすることが必要であり、0.001~0.01モル程度とすることが好ましい。本発明では、反応温度を後述する範囲とすることによって、このような比較的少ない分子状塩素の使用量で十分な触媒の劣化抑制効果を発揮することができ、良好な選択率も維持できる。

20

【0019】

分子状塩素の存在下に反応を行う方法については特に限定はないが、通常は、分子状塩素を、原料として用いる含塩素化合物と共に反応器に供給すればよいが、含塩素化合物に分子状塩素を溶解させて反応器に供給してもよい。

【0020】

本発明の製造方法では、触媒としては、クロム原子を含有するフッ素化触媒を用いる。クロム原子を含有するフッ素化触媒としては、ハロゲン化物、酸化物などを用いることができる。これらの内で、好ましい触媒の一例としては、CrCl<sub>3</sub>、CrF<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO<sub>2</sub>、CrO<sub>3</sub>等を挙げることができる。これらの触媒は、担体に担持されていてもよい。担体としては、特に限定的ではないが、例えば、ゼオライトに代表される多孔性アルミナシリケート、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、活性炭、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、フッ化アルミニウム等が挙げられる。

30

【0021】

本発明では、特に、酸化クロム及びフッ素化された酸化クロムからなる群から選ばれた少なくとも一種の触媒を用いることが好ましい。このような酸化クロム触媒、フッ素化された酸化クロムとしては、結晶質酸化クロム、アモルファス酸化クロムなどを用いることができる。

40

【0022】

酸化クロムの組成としては、特に限定的ではないが、例えば、組成式: CrO<sub>m</sub>において、mが1.5 < m < 3の範囲にあるものを用いることが好ましく、2 < m < 2.75の範囲にあるものが更に好ましい。

【0023】

酸化クロム触媒の形状は粉末状、ペレット状など反応に適していればいかなる形状のものも使用できる。なかでもペレット状のものが好ましい。上記した酸化クロム触媒は、例えば、特開平5-146680号公報に記載された方法によって調製することができる。

【0024】

50

また、フッ素化された酸化クロムについては、例えば、上記した方法で得られる酸化クロムをフッ化水素によりフッ素化(HF処理)することによって得ることができる。フッ素化の温度は、例えば100~460 程度とすればよい。例えば、酸化クロムを充填した反応器に無水フッ化水素を供給することによって、酸化クロムのフッ素化を行うことができる。この方法で酸化クロムをフッ素化した後、原料を反応器に供給することによって、目的物の生成反応を効率良く進行させることができる。

【0025】

尚、本発明方法は、フッ化水素の存在下に反応を行うので、予めフッ素化処理を行わない場合にも、反応中に触媒のフッ素化が進行すると考えられる。

【0026】

フッ素化の程度については、特に限定的ではないが、例えば、フッ素含有量が5~30wt %程度の酸化クロムを好適に用いることができる。

【0027】

フッ素化処理により触媒の表面積は変化するが、一般に高比表面積である程活性が高くなる。フッ素化された段階での比表面積は、25~130 m<sup>2</sup>/g程度であることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

【0028】

更に、特開平11-171806号公報に記載されている、インジウム、ガリウム、コバルト、ニッケル、亜鉛及びアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素が添加されたクロム化合物を主成分とする触媒についても、酸化クロム触媒又はフッ素化された酸化クロム触媒として用いることができる。

【0029】

触媒を使用する方法については特に限定的でなく、原料化合物が触媒に十分に接触する状態で使用すればよい。例えば、反応器内に触媒を固定して触媒層を形成する方法、流動層中に触媒を分散させる方法などを適用できる。

【0030】

無水フッ化水素は、通常、原料化合物と共に反応器に供給すればよい。無水フッ化水素の使用量については、特に限定的ではないが、目的とする含フッ素オレフィンの選択率を高い値とするためには、原料として用いる含塩素化合物1モルに対して、4モル程度以上とすることが好ましく、8モル程度以上とすることがより好ましい。

【0031】

無水フッ化水素量の上限については特に限定的ではなく、フッ化水素量が多すぎても選択性、転化率にはあまり影響はないが、精製時にフッ化水素の分離量が増加することによって生産性が低下する。このため、通常、原料として用いる含塩素化合物1モルに対して、無水フッ化水素の量を100モル程度以下とすることが好ましく、50モル程度以下とすることがより好ましい。

【0032】

本発明では、反応温度を200~350 の範囲とすることが必要である。上記した特定量の分子状塩素の存在下において、この様な比較的低い温度範囲で反応を行うことによって、十分な触媒の劣化抑制効果を発揮した上で、副生物の生成を抑制して目的とする含フッ素オレフィンの高選択率で得ることができ、更に、原料の転化率も良好な範囲に維持できる。

【0033】

本発明の方法では、上記した温度範囲において、使用する原料化合物に応じて、好ましい反応温度を選択することができる。例えば、原料として、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233xf)を用いる場合には、原料転化率及び目的物の選択率を良好な範囲とするためには、300~350 程度の温度範囲とすることが好ましく、325~350 程度の温度範囲とすることがより好ましい。この場合には、特に、分子状塩素の使用量は、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233xf)1モルに対して、0.001~0.03モル程度とすることが好ましく、0.001~0.01モル程度とすることがより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0034】

反応時の圧力については、特に限定されるものではなく、減圧、常圧又は加圧下に反応を行うことができる。通常は、大気圧 (0.1 MPa) 近傍の圧力下で実施すればよいが、0.1 MPa未滿の減圧下においても円滑に反応を進行させることができる。更に、原料が液化しない程度の加圧下で反応を行っても良い。

## 【0035】

本発明方法の具体的な実施態様の一例としては、管型の流通型反応器を用い、該反応器にフッ素化触媒を充填し、原料として用いる含塩素化合物、無水フッ化水素、及び分子状塩素を反応器に導入する方法を挙げることができる。

## 【0036】

原料化合物は、無水フッ化水素と接触する際に気体状態であればよく、原料化合物の供給時には、原料化合物が液体状態であってもよい。例えば、原料化合物が常温、常圧で液状である場合には、原料化合物を気化器を用いて気化(気化領域)させてから予熱領域を通過させ、無水フッ化水素と接触させる混合領域に供給すればよい。これによって、気相状態で反応を行うことができる。また、原料化合物を液体状態で反応装置に供給し、反応器に充填した触媒層を原料化合物の気化温度以上に加熱しておいて、フッ化水素との反応領域に達した時に原料化合物を気化させて反応させても良い。

## 【0037】

反応器としては、ハステロイ(HASTALLOY)、インコネル(INCONEL)、モネル(MONEL)等のフッ化水素の腐食作用に抵抗性がある材料によって構成されるものを用いることが好ましい。

## 【0038】

上記した原料は、反応器にそのまま供給してもよく、或いは、反応性を制御するために希釈が必要であれば、窒素、ヘリウム、アルゴン等の原料や触媒に対して不活性なガスを共存させてもよい。また、酸素ガスを共存させることも可能である。

## 【0039】

不活性ガス及び/又は酸素ガスを添加する場合には、その添加量は、希釈による反応性の不必要な低下が起こらない範囲、または後工程で非凝縮ガスとして精製効率を落とさない範囲にすることが望ましい。その濃度は、反応器に導入される気体成分、即ち、含塩素化合物、無水フッ化水素及び塩素ガスに、不活性ガスおよび酸素ガスを加えた気体成分の合計量を基準として、不活性ガスおよび酸素ガスの合計量を10 mol%程度以下とすることが好ましい。

## 【0040】

接触時間については限定的ではないが、短すぎると反応の転化率が十分でなく、長すぎると望ましくない副生成物の生成が増加する可能性があるため、これらの点に留意して適切な接触時間を選択すれば良い。例えば、反応系に流す原料ガスの全流量 $F_0$  (0、0.1 MPaでの流量 : mL/sec) に対する触媒の充填量 $W$  (g) の比率 :  $W/F_0$  で表される接触時間を0.5 ~ 70 g・sec/mL程度とすることが好ましく、1 ~ 50 g・sec/mL程度とすることが好ましい。尚、この場合の原料ガスの全流量とは、含塩素化合物、無水フッ化水素、及び塩素の合計流量に、更に、不活性ガス、酸素ガスなどを用いる場合には、これらの流量を加えた量である。

## 【0041】

## (III) 反応生成物

上記した方法によれば、原料として用いる一般式(1) ~ (6) で表される含塩素化合物から、高い選択率で目的とする一般式(7) :  $CF_3CA=CHB$  (式中、A及びBは、一方がFであり、他方がHである。) で表される含フッ素オレフィンを得ることができ、反応を継続した場合にも、触媒活性の低下が少なく、高い選択率を長期間維持できる。

## 【0042】

一般式(7) で表される含フッ素オレフィンの具体例としては、式 :  $CF_3CF=CH_2$  で表される2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf)、式 :  $CF_3CH=CHF$  で表される1,3,3,3

10

20

30

40

50

-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ze) 等を挙げることができる。例えば、 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  (HCFC-243db)、 $\text{CF}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$  (HCFC-242dc)、 $\text{CFCl}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  (HCFC-241dc)、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HFO-1233xf)、 $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CH}_2$  (HFO-1232xf)、 $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$  (HFO-1230xa)、 $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HFO-1230xf) 等を原料とした場合には、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) を主成分として得ることができ、 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$  (HCC-240fa)、 $\text{CHCl}_2\text{CH}=\text{CCl}_2$  (HFO-1230za)、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  (HFO-1233zd)、 $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  (HFO-1230zd) 等を原料とした場合には、1,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ze) を主成分として得ることができる。

【0043】

本発明の方法では、反応器出口から得られた生成物を蒸留などの方法で分離回収することによって、目的とする一般式(7)で表される含フッ素オレフィンを得ることができる。

10

【0044】

尚、生成物中に含まれる副生物の主要成分である1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン(HFC-245cb)は、脱フッ化水素反応によって2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)に容易に変換できるため、有用な化合物として有効に利用することができる。

【発明の効果】

【0045】

本発明方法によれば、特定の一般式で表される含塩素化合物を原料として、適度な原料転化率において、高い選択率で目的とする含フッ素オレフィンを得ることができる。また、反応を継続した場合にも触媒活性の低下が少なく、高い選択率を長期間維持できる。

20

【0046】

更に、本発明方法では、触媒劣化抑制剤として用いる分子状塩素の使用量が比較的少ないことから、生成物からの目的物の分離精製も容易である。

【0047】

このため、本発明方法によれば、触媒の交換や再生処理などの煩雑な処理を長期間要することなく、含フッ素オレフィンを高収率で効率よく継続して製造することができる。

【0048】

従って、本発明の方法は、含フッ素オレフィンの製造方法として工業的に非常に有利な方法である。

30

【発明を実施するための形態】

【0049】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0050】

実施例1

組成式： $\text{CrO}_2$ で表される酸化クロム7.0gを、内径1.27cm、長さ1mの管状ハステロイ製反応管に充填し、反応管を加熱して、窒素ガスとフッ化水素ガスを導入して触媒をフッ素化した。この際、触媒とフッ化水素の急激な反応による触媒の変質などを避けるため、加熱温度と、窒素ガス及びフッ化水素ガスの導入速度は下記の2ステップに分けて制御した。

【0051】

ステップ1：200 で窒素ガス450NmI/分(0、0.1MPaでの流量、以下同じ)、フッ化水素ガス50NmI/分、1時間。

40

【0052】

ステップ2：330 で窒素ガス100NmI/分、フッ化水素ガス400NmI/分、1時間。

【0053】

ステップ1とステップ2の間では、1.5時間かけて窒素ガスとフッ化水素ガスの流速、および温度を変化させた。

【0054】

次に反応管の温度を350 に昇温し、フッ化水素ガスを239NmI/分の流速で供給し、塩素ガスを0.0797NmI/分の流速で反応器に供給して0.5時間維持した。その後、この反応管に2

50

-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン ( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCF0-1233xf)) のガスを7.97NmI/分の流速で供給した。約24時間後、反応器からの流出ガスの最初のサンプリングをおこない、ガスクロマトグラフにて分析した。

【0055】

結果を表1に示す。なお生成物中、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン (HFC-245cb) は、脱フッ化水素反応によって2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) に変換できる有用化合物であることから、有用化合物の選択率を合わせた数値としてHFO-1234yfと HFC-245cbの合計選択率も表1に示す。

【0056】

また、最初のサンプリング以降、数時間毎に反応器からの流出ガスをサンプリングしてガス分析を行い、1233xfの転化率の変化を確認した。この転化率変化データから、1日あたりの転化率の低下速度を計算した。これを触媒の劣化の尺度として表1に示す。

10

【0057】

尚、表中の記号は、下記の化合物を表す。

1233xf : 2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン

1234yf : 2,3,3,3-テトラフルオロプロペン

245cb : 1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン

1223xd : 1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン

【0058】

#### 実施例2

反応管の温度を330 に変更した以外は実施例1と同様にしてフッ素化反応をおこなった。結果を表1に示す。

20

【0059】

#### 実施例3

フッ化水素ガスの流量を179NmI/分、HCF0-1233xfの流量を3.89NmI/分、塩素ガスの流量を0.0389NmI/分にそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様にしてフッ素化反応をおこなった。結果を表1に示す。

【0060】

#### 比較例1

塩素ガスに代えて酸素ガスを0.797NmI/分の流量で反応管に供給した以外は実施例1と同様にしてフッ素化反応をおこなった。結果を表2に示す。

30

【0061】

#### 比較例2

塩素ガスに代えて酸素ガスを0.0797NmI/分の流量で反応管に供給した以外は実施例1と同様にしてフッ素化反応をおこなった。結果を表2に示す。

【0062】

#### 比較例3

塩素ガスの流量を0.195NmI/分に変更した以外は実施例1と同様にしてフッ素化反応をおこなった。結果を表2に示す。

【0063】

#### 比較例4

塩素ガスに代えて酸素ガスを2.00NmI/分の流量で反応管に供給し、反応管の温度を300、フッ化水素ガスの流量を280NmI/分、HCF0-1233xfの流量を20.0NmI/分にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にしてフッ素化反応をおこなった。結果を表2に示す。

40

【0064】

#### 比較例5

塩素ガスに代えて酸素ガスを0.797NmI/分の流量で反応管に供給し、反応管の温度を330に変更した以外は実施例1と同様にしてフッ素化反応をおこなった。結果を表2に示す。

【0065】

【表 1】

		実施例		
		1	2	3
反応温度 °C		350	330	350
接触時間 (W/F0 g/Nml・sec)		1.7	1.7	2.3
フッ化水素：原料 (モル比)		30：1	30：1	46：1
触媒劣化抑制剤				
種類		塩素		
原料に対するモル%		1%	1%	1%
1233xf 転化率 (GC%)		7.1	4.7	7.5
選択率 (GC%)	1234yf	63.4	49.3	62.3
	245cb	20.4	24.4	21.6
	1223xd	2.9	6.8	2.3
	その他	13.3	19.5	13.8
	1234yf+245cb	83.8	73.7	83.9
転化率の低下速度 GC%/hr		0.0	0.0	0.0

10

20

【0066】

【表 2】

		比較例				
		1	2	3	4	5
反応温度°C		350	350	350	300	330
接触時間 (W/F0 g/Nml・sec)		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
フッ化水素：原料 (モル比)		30：1	30：1	30：1	14：1	30：1
触媒劣化抑制剤						
種類		酸素	酸素	塩素	酸素	酸素
原料に対するモル%		10%	1%	5%	10%	10%
1233xf 転化率 (GC%)		5.4	1.9	7.4	1.7	2.9
選択率 (GC%)	1234yf	63.5	66.0	55.4	39.0	50.8
	245cb	19.3	20.0	16.8	25.8	25.2
	1223xd	0.0	0.0	14.5	0.0	0.0
	その他	17.2	14.0	13.3	35.2	24.0
	1234yf+245cb	82.8	86.0	72.2	64.8	76.0
転化率の低下速度 GC%/hr		0.5	1.0	0.0	0.3	0.3

30

40

【0067】

以上の結果から明らかなように、触媒の劣化抑制剤として塩素ガスを用いた場合（実施例 1～3）には、原料に対して 1モル%という少ない塩素ガス使用量において、330～350 という比較的低い反応温度の範囲で、目的物である 2,3,3,3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）と有用化合物である 1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン（HFC-245cb

50

)を高い選択率で得ることができた。また、原料転化率の経時的な低下がなく、触媒の劣化が抑制されたことが確認できた。

【 0 0 6 8 】

これに対して、触媒劣化抑制剤として酸素を用いた場合には、原料に対して10モル%という多量の酸素を用いた場合(比較例1、4及び5)であっても、反応温度を低下させると原料転化率が大きく低下し、転化率の経時的な低下抑制効果も十分ではなかった。特に、酸素量を原料に対して1モル%とした場合(比較例2)には、反応温度が350であっても原料転化率が低く、転化率の経時的な低下を抑制する効果も十分には発揮できなかった。また、触媒の劣化抑制剤として塩素ガスを原料に対して5モル%用いた場合(比較例3)には、目的物である2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)の選択率が低下し、副生成物として塩素化物であるHCF0-1223xdが多量に生じた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC30 BA14 BA30 BC10 BC18 BC31 BE01 BE53 EA03  
4H039 CA51