

(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2020-2370

(P2020-2370A)

(43) 公開日 令和2年1月9日(2020.1.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 5/04 (2006.01)</b>	C09K 5/04 F	
	C09K 5/04 E	

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 25 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2019-161274 (P2019-161274)</p> <p>(22) 出願日 令和1年9月4日 (2019.9.4)</p> <p>(62) 分割の表示 特願2018-101571 (P2018-101571) の分割</p> <p>原出願日 平成21年5月7日 (2009.5.7)</p> <p>(31) 優先権主張番号 61/126,810</p> <p>(32) 優先日 平成20年5月7日 (2008.5.7)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 515269383 ザ ケマーズ カンパニー エフシー リミテッド ライアビリティ カンパニー アメリカ合衆国 デラウェア州 1989 9 ウィルミントン マーケット ストリート 1007</p> <p>(74) 代理人 110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所</p> <p>(72) 発明者 バリー アッシュャー マーラー アメリカ合衆国 19342 ペンシルベニア州 グレン ミルズ カーター ウェイ 104</p> <p>(72) 発明者 マリオ ジョセフ ナッパ アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク オークリッジ コート 3</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) 【発明の名称】 2, 3-ジクロロ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン、2-クロロ-1, 1, 1-トリフルオロプロペン、2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンまたは2, 3, 3, 3-テ

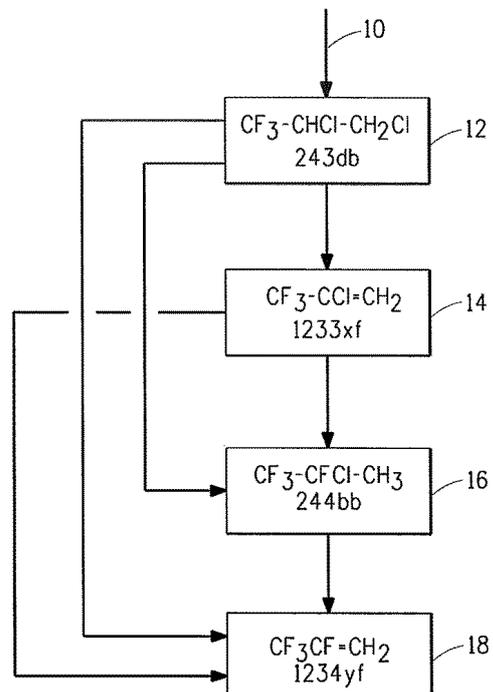
(57) 【要約】

【課題】本発明は、新たな環境規制によって、冷蔵、空調およびヒートポンプ装置に用いる新たな組成物、低地球温暖化係数の化合物を提供することを課題とする。

る。

【解決手段】本発明は、HFO-1234yfと、HFC-143a、およびHFC-254eb、を含む組成物であって、HFC-143aを0.2重量パーセント以下で、HFC-254ebを1.9重量パーセント以下で含有する組成物である。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

HFO - 1234yf と、HFC - 143a、および HFC - 254eb、を含む組成物であって、HFC - 143a を 0.2 重量パーセント以下で、HFC - 254eb を 1.9 重量パーセント以下で含有する組成物。

## 【請求項 2】

HFO - 1234yf と、HFC - 143a、および HFC - 254eb、を含む組成物であって、HFC - 143a を 0.1 ~ 0.2 重量パーセント、HFC - 254eb を 0.7 ~ 1.9 重量パーセント以下で含有する組成物。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示内容は、熱伝達組成物、エアロゾル噴霧剤、発泡剤、ブロー剤、溶媒、クリーニング剤、キャリア流体、置換乾燥剤、パフ研磨剤、重合媒体、ポリオレフィンおよびポリウレタンの膨張剤、ガス状誘電体、消火剤および液体またはガス状態にある消火剤として有用な組成物の分野に関する。特に、本開示内容は、2, 3, 3, 3, -テトラフルオロプロペン (HFO - 1234yf または 1234yf) または 2, 3 -ジクロロ - 1, 1, 1 -トリフルオロプロパン (HCFC - 243db または 243db)、2 -クロロ - 1, 1, 1 -トリフルオロプロペン (HCFO - 1233xf または 1233xf) または 2 -クロロ - 1, 1, 1, 2 -テトラフルオロプロパン (HCFC - 244bb) を含む組成物等の熱伝達組成物として有用な組成物に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

新たな環境規制によって、冷蔵、空調およびヒートポンプ装置に用いる新たな組成物が必要とされてきた。低地球温暖化係数の化合物が特に着目されている。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

出願人は、1234yf 等の新たな低地球温暖化係数の化合物を調製する際に、特定の追加の化合物が少量で存在することを見出した。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

従って、本発明によれば、HFO - 1234yf と、HFO - 1234ze、HFO - 1243zf、HCFC - 243db、HCFC - 244db、HFC - 245cb、HFC - 245fa、HCFO - 1233xf、HCFO - 1233zd、HCFC - 253fb、HCFC - 234ab、HCFC - 243fa、エチレン、HFC - 23、CFC - 13、HFC - 143a、HFC - 152a、HFO - 1243zf、HFC - 236fa、HCO - 1130、HCO - 1130a、HFO - 1336、HCFC - 133a、HCFC - 254fb、HCFC - 1131、HFC - 1141、HCFO - 1242zf、HCFO - 1223xd、HCFC - 233ab、HCFC - 226ba および HFC - 227ca からなる群から選択される少なくとも 1 つの追加の化合物とを含む組成物が提供される。組成物は、少なくとも 1 つの追加の化合物の約 1 重量パーセント未満を含有する。

40

## 【0005】

HCFC - 243db、HCFO - 1233xf および / または HCFC - 244db を含む組成物が、HFO - 1234yf を作製するプロセスにおいて有用である。従って、1234yf を含む組成物は、ある量の HCFC - 243db、HCFO - 1233xf および / または HCFC - 244db を、他の化合物に加えて含有していてもよい。

## 【0006】

従って、本発明によれば、HCFC - 243db と、エチレン、HFC - 23、CFC

50

- 1 3、HFC - 1 4 3 a、HFC - 1 5 2 a、HFO - 1 2 3 4 y f、HFO - 1 2 4 3 z f、HFC - 2 3 6 f a、HCO - 1 1 3 0、HCO - 1 1 3 0 a、HFO - 1 2 3 4 z e、HFO - 1 3 3 6、HCFC - 2 4 4 b b、HCFC - 2 4 4 d b、HFC - 2 4 5 f a、HFC - 2 4 5 c b、HCFC - 1 3 3 a、HCFC - 2 5 4 f b、HCFC - 1 1 3 1、HCFO - 1 2 3 3 x f、HCFO - 1 2 3 3 z d、HCFO - 1 2 4 2 z f、HCFC - 2 5 3 f b、HCFO - 1 2 2 3 x d、HCFC - 2 3 3 a b、HCFC - 2 2 6 b aおよびHFC - 2 2 7 c aからなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物とを含む組成物が提供される。組成物は、ゼロ重量パーセントを超え、約99重量パーセントまでのHCFC - 2 4 3 d bをどこかに含有してよい。

【0007】

さらに、本発明によれば、HCFO - 1 2 3 3 x fと、HCFO - 1 2 3 3 z d、HCFO - 1 2 3 2 x d、HCFO - 1 2 2 3 x d、HCFC - 2 5 3 f b、HCFC - 2 3 3 a b、HFO - 1 2 3 4 y f、HFO - 1 2 3 4 z e、エチレン、HFC - 2 3、CFC - 1 3、HFC - 1 4 3 a、HFC - 1 5 2 a、HFO - 1 2 4 3 z f、HFC - 2 3 6 f a、HCO - 1 1 3 0、HCO - 1 1 3 0 a、HFO - 1 3 3 6、HCFC - 2 4 4 b b、HCFC - 2 4 4 d b、HFC - 2 4 5 f a、HFC - 2 4 5 c b、HCFC - 1 3 3 a、HCFC - 2 5 4 f b、HCFC - 1 1 3 1、HCFO - 1 2 4 2 z f、HCFO - 1 2 2 3 x d、HCFC - 2 3 3 a b、HCFC - 2 2 6 b aおよびHFC - 2 2 7 c aからなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物とを含む組成物がさらに提供される。組成物は、ゼロ重量パーセントを超え、約99重量パーセントまでのHCFO - 1 2 3 3 x fをどこかに含有してよい。

【0008】

さらに、本発明によれば、HCFC - 2 4 4 b bと、HCFO - 1 2 3 3 z d、HCFO - 1 2 3 2 x d、HCFO - 1 2 2 3 x d、HCFC - 2 5 3 f b、HCFC - 2 3 3 a b、HFO - 1 2 3 4 y f、HFO - 1 2 3 4 z e、エチレン、HFC - 2 3、CFC - 1 3、HFC - 1 4 3 a、HFC - 1 5 2 a、HFO - 1 2 4 3 z f、HFC - 2 3 6 f a、HCO - 1 1 3 0、HCO - 1 1 3 0 a、HFO - 1 3 3 6、HCFC - 2 4 4 d b、HFC - 2 4 5 f a、HFC - 2 4 5 c b、HFC - 2 4 5 e b、HCFC - 1 3 3 a、HCFC - 2 5 4 f b、HCFC - 1 1 3 1、HCFO - 1 2 4 2 z f、HCFO - 1 2 2 3 x d、HCFC - 2 3 3 a b、HCFC - 2 2 6 b aおよびHFC - 2 2 7 c aからなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物とを含む組成物も提供される。組成物は、ゼロ重量パーセントを超え、約99重量パーセントまでのHCFC - 2 4 4 b bをどこかに含有してよい。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】HFO - 1 2 3 4 y fを2 4 3 d bから製造する反応を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

HFO - 1 2 3 4 y fには、いくつかある用途の中で特に、冷蔵、熱伝達流体、エアロゾル噴霧剤、発泡膨張剤としての用途が示唆されてきた。また、HFO - 1 2 3 4 y fは、V. C. Papadimitriouらにより、Physical Chemistry Chemical Physics、2007、9巻、1 - 13頁に記載されているとおり、低地球温暖化係数(GWP)を有することも分かっており有利である。このように、HFO - 1 2 3 4 y fは、高GWP飽和HFC冷媒に替わる良い候補である。

【0011】

一実施形態において、本開示内容は、HFO - 1 2 3 4 y fと、HFO - 1 2 3 4 z e、HFO - 1 2 4 3 z f、HCFC - 2 4 3 d b、HCFC - 2 4 4 d b、HFC - 2 4 5 c b、HFC - 2 4 5 f a、HCFO - 1 2 3 3 x f、HCFO - 1 2 3 3 z d、HCFC - 2 5 3 f b、HCFC - 2 3 4 a b、HCFC - 2 4 3 f a、エチレン、HFC - 2 3、CFC - 1 3、HFC - 1 4 3 a、HFC - 1 5 2 a、HFC - 2 3 6 f a、HC

10

20

30

40

50

O - 1 1 3 0、H C O - 1 1 3 0 a、H F O - 1 3 3 6、H C F C - 1 3 3 a、H C F C - 2 5 4 f b、H C F C - 1 1 3 1、H F O - 1 1 4 1、H C F O - 1 2 4 2 z f、H C F O - 1 2 2 3 x d、H C F C - 2 3 3 a b、H C F C - 2 2 6 b a、H F C - 2 2 7 c a からなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物とを含む組成物を提供する。

【0012】

一実施形態において、H F O - 1 2 3 4 y f を含む組成物中の追加の化合物の合計量は、ゼロ重量パーセントを超え、1重量パーセント未満までの範囲である。

【0013】

ある実施形態において、H C F C - 2 4 3 d b、H C F O - 1 2 3 3 x f および H C F C - 2 4 4 b b 中に存在する不純物は、H F O - 1 2 3 4 y f を作製する反応中そのままであるため、追加の化合物に含まれる。

10

【0014】

他の実施形態において、本開示内容は、H C F C - 2 4 3 d b と、エチレン、H F C - 2 3、C F C - 1 3、H F C - 1 4 3 a、H F C - 1 5 2 a、H F O - 1 2 3 4 y f、H F O - 1 2 4 3 z f、H F C - 2 3 6 f a、H C O - 1 1 3 0、H C O - 1 1 3 0 a、H F O - 1 2 3 4 z e、H F O - 1 3 3 6、H C F C - 2 4 4 b b、H C F C - 2 4 4 d b、H F C - 2 4 5 f a、H F C - 2 4 5 c b、H C F C - 1 3 3 a、H C F C - 2 5 4 f b、H C F C - 1 1 3 1、H C F O - 1 2 3 3 x f、H C F O - 1 2 3 3 z d、H C F O - 1 2 4 2 z f、H C F C - 2 5 3 f b、H C F O - 1 2 2 3 x d、H C F C - 2 3 3 a b、H C F C - 2 2 6 b a および H F C - 2 2 7 c a からなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物とを含む組成物を提供する。

20

【0015】

一実施形態において、H C F C - 2 4 3 b d を含む組成物中の追加の化合物の合計量は、ゼロ重量パーセントを超え、約99重量パーセントまでの範囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約1重量パーセントから約80重量パーセントの範囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約1重量パーセントから約50重量パーセントの範囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約1重量パーセントから約30重量パーセントの範囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約1重量パーセントから約10重量パーセントの範囲である。

【0016】

ある実施形態において、H C F C - 2 4 3 d b に対する特定の前駆体化合物は、H C F C - 2 4 3 d b に現れる不純物を含有する。他の実施形態において、追加の化合物は、これらの前駆体不純物の反応により形成される。他の実施形態において、H C F C - 2 4 3 d b を生成する反応条件では副生成物も生成され、これは、H C F C - 2 4 3 d b を生成する特定の条件に応じて、別の反応経路で追加の化合物を生成できることを意味する。

30

【0017】

他の実施形態において、本開示内容は、H C F O - 1 2 3 3 x f と、H C F O - 1 2 3 3 z d、H C F O - 1 2 3 2 x d、H C F O - 1 2 2 3 x d、H C F C - 2 5 3 f b、H C F C - 2 3 3 a b、H F O - 1 2 3 4 y f、H F O - 1 2 3 4 z e、エチレン、H F C - 2 3、C F C - 1 3、H F C - 1 4 3 a、H F C - 1 5 2 a、H F O - 1 2 4 3 z f、H F C - 2 3 6 f a、H C O - 1 1 3 0、H C O - 1 1 3 0 a、H F O - 1 3 3 6、H C F C - 2 4 4 b b、H C F C - 2 4 4 d b、H F C - 2 4 5 f a、H F C - 2 4 5 c b、H C F C - 1 3 3 a、H C F C - 2 5 4 f b、H C F C - 1 1 3 1、H C F O - 1 2 4 2 z f、H C F O - 1 2 2 3 x d、H C F C - 2 3 3 a b、H C F C - 2 2 6 b a、H F C - 2 2 7 c a からなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物とを含む組成物を提供する。

40

【0018】

一実施形態において、H C F O - 1 2 3 3 x f を含む組成物中の追加の化合物の合計量は、ゼロ重量パーセントを超え、約99重量パーセントまでの範囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約1重量パーセントから約80重量パーセントの範

50

囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約 1 重量パーセントから約 50 重量パーセントの範囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約 1 重量パーセントから約 30 重量パーセントの範囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約 1 重量パーセントから約 10 重量パーセントの範囲である。

【0019】

ある実施形態において、HCF O - 1233 x f に対する特定の前駆体化合物は、HCF O - 1233 x f に現れる不純物を含有する。他の実施形態において、追加の化合物は、これらの前駆体不純物の反応により形成される。他の実施形態において、HCF O - 1233 x f を生成する反応条件では副生成物も生成され、これは、HCF O - 1233 x f を生成する特定の条件に応じて、別の反応経路で追加の化合物を生成できることを意味する。

10

【0020】

他の実施形態において、本開示内容は、HCF C - 244 b b と、HCF O - 1233 z d、HCF O - 1232 x d、HCF O - 1223 x d、HCF C - 253 f b、HCF C - 233 a b、HFO - 1234 y f、HFO - 1234 z e、エチレン、HFC - 23、CFC - 13、HFC - 143 a、HFC - 152 a、HFO - 1243 z f、HFC - 236 f a、HCO - 1130、HCO - 1130 a、HFO - 1336、HCF C - 244 d b、HFC - 245 f a、HFC - 245 c b、HFC - 245 e b、HCF C - 133 a、HCF C - 254 f b、HCF C - 1131、HCF O - 1242 z f、HCF O - 1223 x d、HCF C - 233 a b、HCF C - 226 b a、HFC - 227 c a からなる群から選択される少なくとも 1 つの追加の化合物とを含む組成物を提供する。

20

【0021】

一実施形態において、HCF C - 244 b b を含む組成物中の追加の化合物の合計量は、ゼロ重量パーセントを超え、約 99 重量パーセントまでの範囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約 1 重量パーセントから約 80 重量パーセントの範囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約 1 重量パーセントから約 50 重量パーセントの範囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約 1 重量パーセントから約 30 重量パーセントの範囲である。他の実施形態において、追加の化合物の合計量は、約 1 重量パーセントから約 10 重量パーセントの範囲である。

30

【0022】

ある実施形態において、HCF C - 244 b b に対する特定の前駆体化合物は、HCF C - 244 b b に現れる不純物を含有する。他の実施形態において、追加の化合物は、これらの前駆体不純物の反応により形成される。他の実施形態において、HCF C - 244 b b を生成する反応条件では副生成物も生成され、HCF C - 243 d b に現れ、これは、HCF C - 244 b b を生成する特定の条件に応じて、別の反応経路で追加の化合物を生成できることを意味する。

【0023】

HFO - 1234 y f を含む本明細書に開示された組成物は、低地球温暖化係数 (GWP) 熱伝達組成物、エアロゾル噴霧剤、発泡剤、ブロー剤、溶媒、クリーニング剤、キャリア流体、置換乾燥剤、パフ研磨剤、重合媒体、ポリオレフィンおよびポリウレタンの膨張剤、ガス状誘電体、消火剤および液体またはガス状形態にある消火剤として有用である。開示されている組成物は、熱を熱源からヒートシンクへ伝えるのに用いる作業流体として作用し得る。かかる熱伝達組成物はまた、流体が相変化する、すなわち、液体から気体へ、そして戻るまたは反対も同様のサイクルで冷媒としても有用である。

40

【0024】

熱伝達システムとしては、これらに限られるものではないが、空調、冷凍庫、冷蔵庫、ヒートポンプ、水冷器、満液式蒸発冷却器、直接膨張冷却器、ウォークインクーラー、可動式冷蔵庫、可動式空調ユニットおよびこれらの組み合わせが例示される。

【0025】

50

本明細書で用いる、可動式冷蔵装置、可動式空調または可動式加熱装置は、道路、鉄道、海上または航空用輸送ユニットに組み込まれる任意の冷媒、空調または加熱装置を指す。また、可動式冷蔵または空調ユニットには、任意の移動キャリアからは独立した「インターモダル」システムとして知られている装置が含まれる。かかるインターモダルシステムとしては、「容器（組み合わせの海上／陸上輸送）」および「スワップボディ（組み合わせの道路／鉄道輸送）」が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

本明細書で用いる固定熱伝達システムは、様々な建物内に関連または取り付けられたシステムである。これらの固定用途には、固定空調およびヒートポンプ（これらに限られるものではないが、冷却器、高温ヒートポンプ、住居、商業または工業空調システム、窓、ダクトレス、ダクト、パッケージターミナル、冷却器および屋上システム等ビルに接続されたエクステリア）がある。固定冷媒用途においては、開示された組成物は、商業、工業または住居冷蔵庫および冷凍庫、製氷機、内蔵型クーラーおよび冷凍庫、満液式蒸発冷却器、直接膨張冷却器、ウォークインおよびリーチインクーラーおよび冷凍庫および組み合わせのシステムをはじめとする設備に有用である。ある実施形態において、開示された組成物は、スーパーマーケットの冷蔵システムに用いてよい。

10

【 0 0 2 7 】

開示された組成物を作製する化合物を表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】

【表 1】

表 1

コード	構造	化学名
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	エチレン
CFC-13	$\text{CF}_3\text{Cl}$	クロロトリフルオロメタン
HFC-23	$\text{CHF}_3$	トリフルオロメタン
HCFC-133a	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	2-クロロ-1,1,1-トリフルオロエタン
HFO-134	$\text{CHF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,2-テトラフルオロエタン
HFO-134a	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	1,1,1,2-テトラフルオロエタン
HFC-143a	$\text{CF}_3\text{CH}_3$	1,1,1-トリフルオロエタン
HFC-152a	$\text{CHF}_2\text{CH}_3$	1,1-ジフルオロエタン
HFC-227ca	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロプロパン
HCFC-233ab	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1,2,2-トリクロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン
HCFC-234ab	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{F}$	2,2-ジクロロ-1,1,1,3-テトラフルオロプロパン
HFC-236fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン
HCFC-243fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$	3,3-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン
HCFC-243db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	2,3-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン
HCFC-244bb	$\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$	2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパン
HCFC-244db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$	2-クロロ-1,1,1,3-テトラフルオロプロパン
HFC-245fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン
HFC-245cb	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン
HFC-245eb	$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$	1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン
HCFC-253fb	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	3-クロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン
HFC-254fb	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,1,3-テトラフルオロプロパン
HCO-1130	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- および/または Z-1,2-ジクロロエテン
HCO-1130a	$\text{CCl}_2=\text{CH}_2$	1,1-ジクロロエテン
HCFC-1131	$\text{CHF}=\text{CHCl}$	E- および/または Z-1-クロロ-2-フルオロエテン
HFO-1141	$\text{CHF}=\text{CH}_2$	フルオロエテン
HCFO-1223xd	$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$	1,2-ジフルオロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
HCFO-1233zd	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$	E- および/または Z-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン
HCFO-1233xf	$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$	2-クロロ-1,1,1-トリフルオロプロペン
HFO-1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	2,3,3,3-テトラフルオロプロペン
HFO-1234ze	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	E- および/または Z-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン
HCFO-1242zf	$\text{CClF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3-クロロ-3,3-ジフルオロプロペン
HFO-1243zf	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	1,1,1-トリフルオロプロペン (TFP)
HFO-1336	$\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$	E- および/または Z-ヘキサフルオロブテン

## 【 0 0 2 9 】

H C F C - 2 4 3 d b、H C F O - 1 2 3 3 x f および H C F C - 2 4 4 b b は、S y n Q u e s t L a b o r a t o r i e s , I n c . ( A l a c h u a , F L , U . S . A . ) を は じ め と す る 特 殊 化 学 メ ー カ ー よ り 入 手 可 能 で あ る、ま た は 本 明 細 書 に 記 載 し た と お り に し て 作 成 す る こ と が で き る。例 え ば、H C F C - 2 4 3 d b、H C F O - 1 2 3

10

20

30

40

50

3 x f および H C F C - 2 4 4 b b は、2 0 0 8 年 5 月 8 日 公 開 の 国 際 公 開 第 2 0 0 8 / 0 5 4 7 8 2 号 パ ン フ レ ッ ト に 記 載 さ れ た と お り に し て、H F O - 1 2 4 3 z f の 非 触 媒 塩 素 化 に よ り 調 製 す る こ と が で き る。同 じ く、H C F O - 1 2 3 3 x f お よ び H C F C - 2 4 4 b b は、2 0 0 8 年 5 月 8 日 公 開 の 国 際 公 開 第 2 0 0 8 / 0 5 4 7 8 1 号 パ ン フ レ ッ ト に 記 載 さ れ た と お り に し て、2 4 3 d b の 触 媒 フ ッ 素 化 に よ り 調 製 す る こ と が で き る。各 開 示 さ れ た 組 成 物 に 存 在 す る 追 加 の 化 合 物 は、製 造 方 法 に 応 じ て 異 な る。

【 0 0 3 0 】

ある実施形態において、H C F C - 2 4 3 d b、H C F O - 1 2 3 3 x f または H C F C - 2 4 4 b b に対する特定の前駆体化合物は、記載した組成物において追加の化合物として現れる不純物を含有する。他の実施形態において、これらの前駆体化合物自体を、2 4 3 d b 形成中反応して、H C F C - 2 4 3 d b 組成物に現れる追加の化合物を形成してもよい。他の実施形態において、H C F C - 2 4 3 d b、H C F O - 1 2 3 3 x f または H C F C - 2 4 4 b b が生成される反応条件では副生成物も生成される。これは、付随的な反応経路が、同時に生じて、H C F C - 2 4 3 d b、H C F O - 1 2 3 3 x f または H C F C - 2 4 4 b b 以外の化合物を生成されることを意味する。これらの追加の化合物の量および識別は、H C F C - 2 4 3 d b、H C F O - 1 2 3 3 x f または H C F C - 2 4 4 b b が生成される特定の条件に応じて異なる。

10

【 0 0 3 1 】

一実施形態において、H F O - 1 2 3 4 y f は、H C F C - 2 4 3 d b から単一工程で生成してよい。他の実施形態において、反応シーケンスは、段階的なやり方で実施してもよい。他の実施形態において、H C F O - 1 2 3 3 x f は、H C F C - 2 4 3 d b から生成してから、H C F O - 1 2 3 3 x f を H F O - 1 2 3 4 y f に直接変換してもよい。さらに他の実施形態において、H C F C - 2 4 4 b b は、H C F C - 2 4 3 d b から生成してから、H C F C - 2 4 4 b b を H F O - 1 2 3 4 y f に変換してもよい。

20

【 0 0 3 2 】

H F O - 1 2 4 3 z f の フ ル オ ロ 塩 素 化

ある実施形態において、H F O - 1 2 4 3 z f を用いて、フルオロ塩素化により、H C F C - 2 4 3 d b、H C F O - 1 2 3 3 x f、H C F C - 2 4 4 d b および / または H F O - 1 2 3 4 y f を作製してよい。H F O - 1 2 4 3 z f は、E . I . D u P o n t d e N e m o u r s a n d C o m p a n y ( W i l m i n g t o n , D E , U S A ) より市販されている。

30

【 0 0 3 3 】

フルオロ塩素化反応は、液相または気相で実施してよい。本発明の液相実施形態については、H F O - 1 2 4 3 z f と H F および C l<sub>2</sub> との反応は、バッチ、半バッチ、半連続または連続モードで操作される液相リアクタで実施してよい。バッチモードにおいては、H F O - 1 2 4 3 z f、C l<sub>2</sub> および H F は、オートクレーブまたはその他好適な反応容器で混合して、所望の温度まで加熱される。

【 0 0 3 4 】

一実施形態において、この反応は、C l<sub>2</sub> を、H F および H F O - 1 2 4 3 z f を含有する液相リアクタに供給する、または H F O - 1 2 4 3 z f および C l<sub>2</sub> を、H F を含有する液相リアクタに供給する、または C l<sub>2</sub> を、H F を含有する混合物と、H F O - 1 2 4 3 z f および H F を最初に加熱することにより形成された反応生成物とに供給することにより、半バッチモードで実施される。他の実施形態において、H F および C l<sub>2</sub> を、H F O - 1 2 4 3 z f を含有する混合物と、H F、C l<sub>2</sub> および H F O - 1 2 4 3 z f を反応させることにより形成された反応生成物とを含有する液相リアクタに供給してもよい。液相プロセスの他の実施形態において、H F、C l<sub>2</sub> および H F O - 1 2 4 3 z f は、所望の化学量論比で、H F の混合物と、H F、C l<sub>2</sub> および H F O - 1 2 4 3 z f を反応させることにより形成された反応生成物とを含有するリアクタに同時に供給してもよい。

40

【 0 0 3 5 】

H F および C l<sub>2</sub> を H F O - 1 2 4 3 z f と、液相リアクタにおいて反応させるのに好

50

適な温度は、一実施形態においては、約 80 ~ 約 180、他の実施形態においては、約 100 ~ 約 150 である。これより高温だと、典型的に、HFO-1243zf の変換が進みすぎてしまう。

【0036】

液相リアクタに供給される HF 対合計量の HFO-1243zf の好適なモル比は、一実施形態においては、少なくとも化学量論であり、他の実施形態においては、約 5 : 1 ~ 約 100 : 1 である。注目すべきは、HF 対 HFO-1243zf のモル比が約 8 : 1 ~ 約 50 : 1 である実施形態である。液相リアクタに供給される Cl<sub>2</sub> 対合計量の HFO-1243zf の好適なモル比は、約 1 : 1 ~ 約 2 : 1 である。

【0037】

液相プロセスにおけるリアクタ圧力は重要でなく、バッチ反応においては、通常、反応温度でのシステムの自己圧力である。システムの圧力は、塩素による水素置換基の置換ならびに出発材料および中間反応生成物中のフッ素による塩素置換基の置換により、塩化水素が形成されるにつれて増大する。連続プロセスにおいては、反応の低沸点生成物、例えば、HCl、HFO-1234yf (CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>)、E/Z-1234ze (E/Z-CF<sub>3</sub>CH=CHF) および HFC-245cb (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) を、任意で、充填カラムまたは凝縮器を通して、リアクタから放出されるように、リアクタの圧力を設定することができる。このようにすると、高沸点中間物はリアクタに残り、揮発性生成物は除去される。典型的なリアクタ圧力は、約 20 psig (239 kPa) ~ 約 1,000 psig (6,994 kPa) である。

【0038】

反応を液相プロセスを用いて行うある実施形態において、用いてよい触媒としては、カーボン、AlF<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>、FeCl<sub>3-a</sub>F<sub>a</sub> (式中、a = 0 ~ 3)、カーボン担持 FeX<sub>3</sub>、SbCl<sub>3-a</sub>F<sub>a</sub>、AsF<sub>3</sub>、MCl<sub>5-b</sub>F<sub>b</sub> (式中、b = 0 ~ 5 および M = Sb、Nb、Ta または Mo) および M'Cl<sub>4-c</sub>F<sub>c</sub> (式中、c = 0 ~ 4 および M' = Sn、Ti、Zr または Hf) が挙げられる。他の実施形態において、液相プロセス用触媒は、MCl<sub>5-b</sub>F<sub>b</sub> (式中、b = 0 ~ 5 および M = Sb、Nb または Ta) である。

【0039】

他の実施形態において、HF および Cl<sub>2</sub> と HFO-1243zf の反応は、液相で実施される。典型的に、加熱リアクタが用いられる。リアクタの水平または垂直配向の他、HFO-1243zf と HF および Cl<sub>2</sub> の反応のシーケンスをはじめとする数多くのリアクタ構成が可能である。本発明の一実施形態において、HFO-1243zf をまず気化して、リアクタにガスとして供給してもよい。

【0040】

本発明の他の実施形態において、HFO-1243zf を、HF と、任意で、Cl<sub>2</sub> を存在させて、気相リアクタにおける反応前にプレリアクタにおいて、接触させてよい。一実施形態において、プレリアクタは空であってよい。他の実施形態において、リアクタを、好適な充填材、例えば、Special Metals Corp. (New Hartford, New York) より商標名 Monel (登録商標) (以降「Monel (登録商標)」) で市販されているニッケル-銅合金、Haynes International (Kokomo, Indiana) より商標 Hastelloy (登録商標) (以降、「Hastelloy (登録商標)」) で市販されているニッケル系合金またはその他ニッケル合金構成またはウール、あるいは HFO-1243zf および HF 蒸気を十分に混合できる HCl および HF に不活性なその他材料で充填する。

【0041】

プレリアクタの好適な温度は、一実施形態においては、約 80 ~ 約 250 であり、他の実施形態においては、約 100 ~ 約 200 である。約 100 を超える温度だと、HFO-1243zf が、高度にフッ素化された化合物へとある程度変換される。高温だと、リアクタに入る HFO-1243zf が大幅に変換され、変換された化合物が高度にフッ素化される。これらの条件下では、例えば、HF、Cl<sub>2</sub> および HFO-1243

10

20

30

40

50

z f の混合物は、主に、H C F C - 2 4 3 d b および H C F C - 2 4 4 d b ( C F <sub>3</sub> C H C l C H <sub>2</sub> F ) を含有する混合物へと変換される。

【 0 0 4 2 】

フッ素化の程度は、H F O - 1 2 4 3 z f およびそれらの塩素化生成物における塩素置換基を置換するフッ素置換基の数を反映する。例えば、H C F C - 2 5 3 f b は、H C C - 2 5 0 f b よりも高度のフッ素化を表わし、H F O - 1 2 4 3 z f は、H C O - 1 2 4 0 z f よりも高度のフッ素化を表わす。

【 0 0 4 3 】

プレリアクタにおける H F 対合計量の H F O - 1 2 4 3 z f のモル比は、一実施形態においては、H F 対合計量の H F O - 1 2 4 3 z f の約化学量論比から約 5 0 : 1 である。他の実施形態において、プレリアクタにおける H F 対合計量の H F O - 1 2 4 3 z f のモル比は、H F 対合計量の H F O - 1 2 4 3 z f の化学量論比の約 2 倍から約 3 0 : 1 である。他の実施形態において、H F 対合計量の H F O - 1 2 4 3 z f のモル比が、プレリアクタに存在すると、追加の量の H F は、気相反応ゾーンに添加されない。

10

【 0 0 4 4 】

他の実施形態において、H F O - 1 2 4 3 z f を、C l <sub>2</sub> と、プレリアクタにおいて、任意で H F を存在させて、気相リアクタの反応前に接触させてもよい。

【 0 0 4 5 】

本発明の本実施形態のプレリアクタの好適な温度は、約 8 0 ~ 約 2 5 0 、好ましくは約 1 0 0 ~ 約 2 0 0 である。これらの条件下で、H F O - 1 2 4 3 z f の少なくとも一部が H C F C - 2 4 3 d b に変換される。高温だと、典型的に、H F O - 1 2 4 3 z f の高度のハロゲン化となる。

20

【 0 0 4 6 】

ハロゲン化の程度は、ハロプロパンおよび / またはハロプロペン生成物におけるハロゲン置換基 ( 塩素プラスフッ素 ) の合計数を反映する。例えば、H F O - 1 2 3 4 y f は、H F O - 1 2 4 3 z f ( すなわち、3 ) よりも高度のハロゲン化 ( すなわち、4 ) である。

【 0 0 4 7 】

C l <sub>2</sub> 対合計量の H F O - 1 2 4 3 z f のモル比は、一実施形態においては、約 0 . 5 : 1 ~ 約 2 : 1 である。他の実施形態において、C l <sub>2</sub> 対 H F O - 1 2 4 3 z f の合計量は、約 1 . 1 : 1 ~ 約 1 : 1 である。

30

【 0 0 4 8 】

一実施形態において、H F O - 1 2 4 3 z f を、任意で H F を存在させて気化し、H F および C l <sub>2</sub> と共に、プレリアクタまたは気相リアクタに供給する。

【 0 0 4 9 】

気相反応に好適な温度は、約 1 2 0 ~ 約 5 0 0 である。約 2 5 0 ~ 約 3 5 0 の温度が、H F O - 1 2 3 4 y f および H F C - 2 4 5 c b の形成に好ましい。約 3 5 0 ~ 約 4 5 0 の温度が、H F O - 1 2 3 4 z e、H F C - 2 4 5 f a および H C F O - 1 2 3 3 z d の形成に好ましい。約 2 5 0 ~ 約 4 5 0 の温度で、H C F O - 1 2 3 3 x f もある程度生成される。高温だと、H F O - 1 2 4 3 z f が大幅に変換され、変換された化合物が高度にフッ素化される。

40

【 0 0 5 0 】

気相リアクタに好適なリアクタ圧力は、約 1 ~ 約 3 0 気圧であろう。約 1 5 ~ 約 2 5 気圧の圧力を用いると、H C l の他の反応生成物からの分離が促され有利であろう。好適な反応時間は、約 1 ~ 約 1 2 0 秒、好ましくは、約 5 ~ 約 6 0 秒まで変えることができる。

【 0 0 5 1 】

気相反応についての H F 対合計量の H F O - 1 2 4 3 z f のモル比は、一実施形態においては、H F 対合計量の H F O - 1 2 4 3 z f の約化学量論比から約 5 0 : 1、他の実施形態においては、約 1 0 : 1 ~ 約 3 0 : 1 である。

【 0 0 5 2 】

50

一実施形態において、HFおよび $Cl_2$ と $HFO-1243zf$ の気相反応の反応ゾーンにおいて触媒を用いる。気相反応で用いてよいクロロフッ素化触媒としては、カーボン、グラファイト、アルミナ、フッ素化アルミナ、フッ化アルミニウム、カーボン担持アルミナ、カーボン担持フッ化アルミニウム、カーボン担持フッ素化アルミナ、フッ化アルミニウム担持フッ化マグネシウム、金属（元素金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物および/またはその他金属塩を含む）、フッ化アルミニウム担持金属、フッ素化アルミナ担持金属、アルミナ担持金属およびカーボン担持金属、金属の混合物が挙げられる。

【0053】

触媒（任意で、アルミナ、フッ化アルミニウム、フッ素化アルミナまたはカーボン担持）として用いるのに好適な金属としては、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、マンガン、レニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、銅、銀、金、亜鉛および/または58~71の原子番号を有する金属（すなわち、ランタノイド金属）が挙げられる。一実施形態において、担持で用いるときは、触媒の合計金属含量は、触媒の合計重量を基準として、約0.1~約20重量パーセントとなり、他の実施形態においては、触媒の合計重量を基準として、約0.1~約10重量パーセントとなる。

10

【0054】

気相反応の好適なクロロフッ素化触媒としては、酸化クロム(III) ( $Cr_2O_3$ )、 $Cr_2O_3$ 担持ハロゲン化マグネシウムやハロゲン化亜鉛等の他の金属と合わせた $Cr_2O_3$ 、カーボン担持ハロゲン化クロム(III)、任意でグラファイト担持のクロムおよびマグネシウムの混合物（元素金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物および/またはその他金属塩を含む）、ならびに任意で、グラファイト、アルミナまたはフッ化アルミニウム等のハロゲン化アルミニウム担持のクロムおよびその他金属の混合物（元素金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物および/またはその他金属塩を含む）が挙げられる。

20

【0055】

クロム含有触媒は当該技術分野において周知されている。それらは、概して、Satterfieldによる、Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice、第2版、87-112頁(McGraw-Hill, New York, 1991)に記載された沈殿方法か、含浸方法のいずれかにより作製することができる。

30

【0056】

重要なのは、アルファ-酸化クロム格子の約0.05原子%~約6原子%が三価のコバルト原子で置換された結晶アルファ-酸化クロムおよびフッ素化剤で処理しておいた、アルファ-酸化クロム格子の約0.05原子%~約6原子%が三価のコバルト原子で置換された結晶アルファ-酸化クロムからなる群から選択される少なくとも1つのクロム含有成分を含むクロロフッ素化触媒である。これらの触媒は、その作製も含めて、米国特許出願公開第2005/0228202号明細書に開示されている。

【0057】

任意で、上述した金属含有触媒はHFで予備処理することができる。この予備処理は、例えば、金属含有触媒を好適な容器に入れた後、HFを金属含有触媒に通すことにより行うことができる。一実施形態において、かかる容器は、クロロフッ素化反応を行うのに用いるリアクタとすることができる。一実施形態において、予備処理時間は、約15~約300分、予備処理温度は、約200~約450である。

40

【0058】

一実施形態において、生成物混合物は、 $HFC-245cb$ 、 $HFC-245fa$ 、 $HFO-1234yf$ 、 $HFO-1234ze$ 、 $HFCO-1233zd$ および $HFCO-1233xf$ を含む。

【0059】

一実施形態において、ペンタフルオロプロパンよりも高度のハロゲン化および/またはフッ素化のクロロフッ素化反応で形成される可能性のあるハロプロパン副生成物としては

50

、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$  (CFC - 216 a a)、 $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$  (CFC - 216 b a)、 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$  (CFC - 217 b a)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClF}_2$  (CFC - 217 c a)、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$  (HFC - 227 e a)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$  (HFC - 227 c a)、 $\text{CF}_3\text{CClFCHF}_2$  (HCFC - 226 b a)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHClF}$  (HCFC - 226 c a)、 $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$  (HCFC - 226 d a)、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHF}_2$  (HCFC - 225 a a)、 $\text{CF}_3\text{CClFCHClF}$  (HCFC - 225 b a)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$  (HCFC - 225 c a)、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$  (CFC - 215 a a)、 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$  (CFC - 215 b b)、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$  (HCFC - 214 a b)、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHClF}$  (HCFC - 224 a a) および  $\text{CF}_3\text{CClFCHCl}_2$  (HCFC - 224 b a) が挙げられる。

10

## 【0060】

一実施形態において、テトラフルオロプロペンよりも高度のハロゲン化のクロロフッ素化反応で形成される可能性のあるハロプロペン副生成物としては、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$  (HCFO - 1223 x d) が挙げられる。

## 【0061】

一実施形態において、生成物は、HCFC - 243 d bと、エチレン、HFC - 23、CFC - 13、HFC - 143 a、HFC - 152 a、HFO - 1234 y f、HFO - 1243 z f、HFC - 236 f a、HCO - 1130、HCO - 1130 a、HFO - 1234 z e、HFO - 1336、HCFC - 244 d b、HFC - 245 f a、HFC - 245 c b、HCFC - 133 a、HCFC - 254 f b、HCFC - 1131、HCFO - 1233 x f、HCFO - 1233 z d、HCFO - 1242 z f、HCFC - 253 f b、HCFO - 1223 x d、HCFC - 233 a b、HCFC - 226 b a および HFC - 227 c a からなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物とを含む。

20

## 【0062】

本発明のプロセスにより生成される生成物混合物が、(i) 生成物化合物 HFC - 245 c b、HFC - 245 f a、HFO - 1234 y f、HFO - 1234 z e、HCFO - 1233 z d および HCFO - 1233 x f、(ii) HF、HCl および  $\text{Cl}_2$ 、(iii) 高沸点副生成物、例えば、 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  (HCFC - 243 d b)、 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$  (HCFC - 244 b b) および (iv) 塩素化副生成物、例えば、 $\text{C}_3\text{HCl}_3\text{F}_4$ 、 $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{HClF}_6$ 、 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$  および  $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$  を含む場合には、分離プロセス、例えば、蒸留を用いて、かかる生成物混合物から生成物化合物を回収することができる。

30

## 【0063】

HCFC - 243 d b のフッ素化

ある実施形態において、HCFC - 243 d b を用いて、HCFC - HCFO - 1233 x f、HCFC - 244 d b および / または HFO - 1234 y f をフッ素化により作製することができる。これらの反応を図1に示す。フッ素化反応は、液相または気相で行うことができる。本発明の液相実施形態について、HCFC - 243 d b と HF の反応は、バッチ、半バッチ、半連続または連続モードで操作される液相リアクタで実施してよい。

40

## 【0064】

一実施形態において、この反応は、HF を、HCFC - 243 d b を含有する液相リアクタに供給する、または HCFC - 243 d b を、HF を含有する液相リアクタに供給する、または HF を、HF を含有する混合物と、HCFC - 243 d b および HF を最初に加熱することにより形成された反応生成物とに供給することにより、半バッチモードで実施される。他の実施形態において、HF を、HCFC - 243 d b の混合物と、HF および HCFC - 243 d b を反応させることにより形成された反応生成物とを含有する液相リアクタに供給してもよい。液相プロセスの他の実施形態において、HF および HCFC

50

- 243dbは、所望の化学量論比で、HFの混合物と、HFおよびHFC-243dbを反応させることにより形成された反応生成物とを含有するリアクタに同時に供給してもよい。

【0065】

HFをHFC-243dbと、液相リアクタにおいて反応させるのに好適な温度は、一実施形態においては、約80～約180、他の実施形態においては、約100～約150である。これより高温だと、典型的に、HFC-243dbの変換が進みすぎてしまう。

【0066】

液相リアクタに供給されるHF対HFC-243dbの好適なモル比は、一実施形態においては、少なくとも化学量論であり、他の実施形態においては、約5:1～約100:1である。注目すべきは、HF対HFC-243dbのモル比が約8:1～約50:1である実施形態である。

10

【0067】

液相プロセスにおけるリアクタ圧力は重要でなく、バッチ反応においては、通常、反応温度でのシステムの自己圧力である。システムの圧力は、HFC-243dbおよび中間体反応生成物中のフッ素による塩素置換基の置換により、塩化水素が形成されるにつれて増大する。連続プロセスにおいては、反応の低沸点生成物、例えば、HCl、 $CF_3CF=CH_2$ およびE/Z- $CF_3CH=CHF$ を、任意で、充填カラムまたは凝縮器を通して、リアクタから放出するように、リアクタの圧力を設定することができる。このようにすると、高沸点中間物はリアクタに残り、揮発性生成物は除去される。典型的なリアクタ圧力は、約20psig(239kPa)～約1,000psig(6.994kPa)である。

20

【0068】

反応を液相プロセスを用いて行うある実施形態において、用いてよい触媒としては、カーボン、 $AlF_3$ 、 $BF_3$ 、 $FeCl_{3-a}F_a$  (式中、 $a=0\sim3$ )、カーボン担持 $FeX_3$ 、 $SbCl_{3-a}F_a$ 、 $AsF_3$ 、 $MCl_{5-b}F_b$  (式中、 $b=0\sim5$ および $M=Sb$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ または $Mo$ )および $M'Cl_{4-c}F_c$  (式中、 $c=0\sim4$ および $M'=Sn$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ または $Hf$ )が挙げられる。一実施形態において、液相プロセス用触媒は、 $MCl_{5-b}F_b$  (式中、 $b=0\sim5$ および $M=Sb$ 、 $Nb$ または $Ta$ )である。

30

【0069】

一実施形態において、HFとHFC-243dbの反応は、液相で実施される。典型的に、加熱リアクタが用いられる。リアクタの水平または垂直配向の他、出発材料とHFの反応のシーケンスをはじめとする数多くのリアクタ構成が可能である。一実施形態において、HFC-243dbをまず気化して、リアクタにガスとして供給してもよい。

【0070】

本発明の他の実施形態において、HFC-243dbを、HFと、気相リアクタにおける反応前にプレリアクタにおいて、接触させてよい。プレリアクタは空であってよいが、好ましくは、好適な充填材、例えば、Special Metals Corp. (New Hartford, New York)より商標名Mone1(登録商標)で市販されているニッケル-銅合金、Hastelloy(登録商標)等のニッケル系合金またはその他ニッケル合金構成またはウール、あるいはHFC-243dbおよびHF蒸気を十分に混合できるHClおよびHFに不活性なその他材料で充填する。

40

【0071】

プレリアクタの好適な温度は、一実施形態においては、約80～約250であり、他の実施形態においては、約100～約200である。約100を超える温度だと、HFC-243dbが、高度にフッ素化された化合物へとある程度変換される。高温だと、リアクタに入るHFC-243dbが大幅に変換され、変換された化合物が高度にフッ素化される。これらの条件下では、例えば、HFとHFC-243dbの混合物は、主に、HF、HCl、HFC-243db、HFC-244db( $CF_3CHC$

50

1 C H<sub>2</sub> F ) および H C F O - 1 2 3 3 x f を含有する混合物へと変換される。

【 0 0 7 2 】

フッ素化の程度は、H C F C - 2 4 3 d b およびそれらのフッ素化生成物における塩素置換基を置換するフッ素置換基の数を反映する。例えば、H F O - 1 2 3 4 y f は、H C F O - 1 2 3 3 x f よりも高度のフッ素化を表す。

【 0 0 7 3 】

プレリアクタにおける H F 対合計量の H C F C - 2 4 3 d b のモル比は、一実施形態においては、H F 対合計量の H C F C - 2 4 3 d b の約化学量論比から約 5 0 : 1 である。他の実施形態において、プレリアクタにおける H F 対合計量の H C F C - 2 4 3 d b のモル比は、H F 対合計量の H C F C - 2 4 3 d b の化学量論比の約 2 倍から約 3 0 : 1 である。他の実施形態において、H F 対 H C F C - 2 4 3 d b の量のモル比が、プレリアクタに存在すると、追加の量の H F は、気相反応ゾーンに添加されない。

10

【 0 0 7 4 】

他の実施形態において、H C F C - 2 4 3 d b および H F は気化され、プレリアクタに、または気相リアクタに供給される。

【 0 0 7 5 】

気相反応に好適な温度は、約 1 2 0 ~ 約 5 0 0 である。約 3 0 0 ~ 約 3 5 0 の範囲の温度が、H F O - 1 2 3 4 y f および H F C - 2 4 5 c b および H C F O - 1 2 3 3 x f の形成に好ましい。約 3 5 0 ~ 約 4 5 0 の範囲の温度が、H F O - 1 2 3 4 z e、H F C - 2 4 5 f a および H C F O - 1 2 3 3 z d の形成に好ましい。高温だと、H C F C - 2 4 3 d b が大幅に変換され、変換された化合物が高度にフッ素化される。約 1 5 0 ~ 約 2 7 5 のリアクタ温度が、主生成物としての H C F O - 1 2 3 3 x f の形成に好ましい。

20

【 0 0 7 6 】

気相リアクタに好適なリアクタ圧力は、約 1 ~ 約 3 0 気圧であろう。約 1 5 ~ 約 2 5 気圧の圧力を用いると、H C l の他の反応生成物からの分離が促され有利であろう。好適な反応時間は、約 1 ~ 約 1 2 0 秒、好ましくは、約 5 ~ 約 6 0 秒まで変えることができる。

【 0 0 7 7 】

気相反応についての H F 対 H C F C - 1 2 4 3 z f の量のモル比は、一実施形態においては、H F 対 H C F C - 2 4 3 d b の量の約化学量論比から約 5 0 : 1、他の実施形態においては、約 1 0 : 1 ~ 約 3 0 : 1 である。

30

【 0 0 7 8 】

ある実施形態において、H F と H C F C - 2 4 3 d b の気相反応の反応ゾーンにおいて触媒を用いる。気相反応で用いてよいフッ素化触媒としては、カーボン、グラファイト、アルミナ、フッ素化アルミナ、フッ化アルミニウム、カーボン担持アルミナ、カーボン担持フッ化アルミニウム、カーボン担持フッ素化アルミナ、フッ化アルミニウム担持フッ化マグネシウム、金属（元素金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物および/またはその他金属塩を含む）、フッ化アルミニウム担持金属、フッ素化アルミナ担持金属、アルミナ担持金属およびカーボン担持金属、金属の混合物が挙げられる。

40

【 0 0 7 9 】

触媒（任意で、アルミナ、フッ化アルミニウム、フッ素化アルミナまたはカーボン担持）として用いるのに好適な金属としては、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、マンガン、レニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、銅、銀、金、亜鉛および/または 5 8 ~ 7 1 の原子番号を有する金属（すなわち、ランタノイド金属）が挙げられる。ある実施形態において、担持で用いるときは、触媒の合計金属含量は、触媒の合計重量を基準として、約 0 . 1 ~ 約 2 0 重量パーセントとなり、他の実施形態においては、触媒の合計重量を基準として、約 0 . 1 ~ 約 1 0 重量パーセントとなる。

【 0 0 8 0 】

本発明において、気相反応に典型的なフッ素化触媒としては、酸化クロム（I I I）（

50

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 担持ハロゲン化マグネシウムやハロゲン化亜鉛等の他の金属と合わせた $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、カーボン担持ハロゲン化クロム(III)、任意でグラファイト担持のクロムおよびマグネシウムの混合物(元素金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物および/またはその他金属塩を含む)、ならびに任意で、グラファイト、アルミナまたはフッ化アルミニウム等のハロゲン化アルミニウム担持のクロムおよびその他金属の混合物(元素金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物および/またはその他金属塩を含む)が挙げられる。

【0081】

クロム含有触媒は当該技術分野において周知されている。それらは、概して、Sattlerfieldによる、Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice、第2版、87-112頁(McGraw-Hill, New York, 1991)に記載された沈殿方法か、含浸方法のいずれかにより作製することができる。

10

【0082】

重要なのは、アルファ-酸化クロム格子の約0.05原子%~約6原子%が三価のコバルト原子で置換された結晶アルファ-酸化クロムおよびフッ素化剤で処理しておいた、アルファ-酸化クロム格子の約0.05原子%~約6原子%が三価のコバルト原子で置換された結晶アルファ-酸化クロムからなる群から選択される少なくとも1つのクロム含有成分を含むフッ素化触媒である。これらの触媒は、その作製も含めて、米国特許出願公開第2005/0228202号明細書に開示されている。

20

【0083】

任意で、上述した金属含有触媒はHFで予備処理することができる。この予備処理は、例えば、金属含有触媒を好適な容器に入れた後、HFを金属含有触媒に通すことにより行うことができる。一実施形態において、かかる容器は、本発明においてフッ素化反応を行うのに用いるリアクタとすることができる。典型的に、予備処理時間は、約15~約300分、予備処理温度は、約200~約450である。

【0084】

本発明の一実施形態において、生成物混合物は、HFC-245cb、HFC-245fa、HFO-1234yf、HFO-1234ze、HCFO-1233zdおよびHCFO-1233xfを含む。

【0085】

HCFO-1233xfのフッ素化

ある実施形態において、HCFO-1233xfを用いて、HCFC-HCFC-244bbおよび/またはHFO-1234yfをフッ素化により作製してもよい。これらの反応を図1に示す。

30

【0086】

一実施形態において、HCFO-1233xfのHCFC-244bbへの反応は、液相で実施してよい。他の実施形態において、反応は気相で実施してよい。

【0087】

一実施形態において、HCFO-1233xfのHCFC-244bbへの反応はバッチモードで実施してよい。他の実施形態において、反応は連続モードで実施してよい。

40

【0088】

一実施形態において、HCFO-1233xfのHCFC-244bbへの液相反応は、触媒を存在させて実施してよい。一実施形態において、触媒はルイス酸触媒であってよい。一実施形態において、触媒はハロゲン化金属触媒であってよい。他の実施形態において、触媒は、アンチモンハロゲン化物、錫ハロゲン化物、タリウムハロゲン化物、鉄ハロゲン化物およびこれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの触媒であってよい。他の実施形態において、触媒は、五塩化アンチモン( $\text{SbCl}_5$ )、三塩化アンチモン( $\text{SbCl}_3$ )、五フッ化アンチモン( $\text{SbF}_5$ )、四塩化錫( $\text{SnCl}_4$ )、四塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ )、三塩化鉄( $\text{FeCl}_3$ )およびこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの触媒であってよい。ある実施形態において、反応は、液

50

相反応用の任意の公知のフッ素化触媒により実施してよい。

【0089】

一実施形態において、HCF O - 1 2 3 3 x f の HCF C - 2 4 4 b b への反応は、触媒なしで実施してよい。

【0090】

一実施形態において、HCF O - 1 2 3 3 x f の HCF C - 2 4 4 b b への気相反応は、触媒を存在させて実施してよい。一実施形態において、反応は、クロム系触媒、鉄系触媒またはこれらの組み合わせを存在させて実施してよい。一実施形態において、クロム系触媒は、酸化クロム（例えば、 $Cr_2O_3$ ）である。一実施形態において、鉄系触媒はカーボン担持  $FeCl_3$  であってよい。

10

【0091】

一実施形態において、HCF O - 1 2 3 3 x f の HCF C - 2 4 4 b b への気相反応は、触媒なしで実施される。

【0092】

HCF C - 2 4 4 b b の脱塩化水素化

ある実施形態において、HCF C - 2 4 4 b b の脱塩化水素化を用いて、HFO - 1 2 3 4 y f を作製する。

【0093】

一実施形態において、HCF C - 2 4 4 b b の HFO - 1 2 3 4 y f への脱塩化水素化は、気相で実施される。

20

【0094】

一実施形態において、気相脱塩化水素化は、触媒を存在させて実施する。一実施形態において、触媒は、カーボンおよび/または金属系触媒から選択される。一実施形態において、触媒は、活性カーボン、ニッケル系触媒、パラジウム系触媒またはこれらの触媒の任意の組み合わせから選択してよい。一実施形態において、触媒は、Ni - メッシュ、カーボン担持パラジウム、酸化アルミニウム担持パラジウムまたはこれらの組み合わせからなる群から選択してよい。

【0095】

一実施形態において、HFO - 1 2 3 4 y f は、HCF C - 2 4 4 b b の熱脱塩素水素化により調製される。一実施形態において、この反応は、触媒なしでなされる。一実施形態において、HCF C - 2 4 4 b b を、HCF C - 2 4 4 b b の熱脱塩素水素化を行うのに十分に高い温度に維持された反応容器に入れる。一実施形態において、温度は、少なくとも50%のパーセント変換率までHCF C - 2 4 4 b b の熱脱塩素水素化を行うのに十分に高い。他の実施形態において、温度は、少なくとも65%のパーセント変換率までHCF C - 2 4 4 b b の熱脱塩素水素化を行うのに十分に高い。さらに他の実施形態において、温度は、少なくとも80%のパーセント変換率までHCF C - 2 4 4 b b の熱脱塩素水素化を行うのに十分に高い。さらに他の実施形態において、温度は、少なくとも12時間の連続操作について、少なくとも70%のパーセント変換率までHCF C - 2 4 4 b b の熱脱塩素水素化を行うのに十分に高い。

30

【0096】

一実施形態において、HCF C - 2 4 4 b b を、約500 ~ 約700 の範囲の温度に維持された反応容器に入れる。他の実施形態において、反応容器の温度は、約500 ~ 約650 の範囲に維持される。さらに他の実施形態において、反応容器の温度は、HCF C - 2 4 4 b b の HFO - 1 2 3 4 y f への熱分解が、80%以上の選択性でなされるのに十分に高い温度に維持される。さらに他の実施形態において、反応容器の温度は、HCF C - 2 4 4 b b の HFO - 1 2 3 4 y f への熱分解が、85%以上の選択性でなされるのに十分に高い温度に維持される。

40

【0097】

一実施形態において、反応ゾーンは、耐食性材料で構成された反応容器である。一実施形態において、これらの材料は、合金、例えば、Hastelloy（登録商標）等の二

50

ッケル系合金、Special Metals Corp.よりInconel（登録商標）（以降「Inconel（登録商標）」）という商標名で市販されているニッケル-クロム合金、またはSpecial Metals Corp.（New Hartford, New York）よりMonel（登録商標）という商標名で市販されているニッケル-銅合金またはフルオロポリマーライニングを有する容器を含む。

【0098】

一実施形態において、HCFC-244bbを、約30～約100の温度まで、気化器で予熱する。他の実施形態において、HCFC-244bbを、約30～約80の温度まで、気化器で予熱する。

【0099】

ある実施形態において、不活性希釈ガスを、HCFC-244bbのためのキャリアガスとして用いる。一実施形態において、選択されるキャリアガスは、窒素、アルゴン、ヘリウムまたは二酸化炭素である。

【0100】

さらに詳述しないが、当業者であれば、本明細書の説明を用いて、本発明を最大限活用できると考えられる。従って、以下の具体的な実施形態は、単なる例示とみなされ、開示内容の残りの部分を決して制約しようとするものではない。

【実施例】

【0101】

生成物分析の基本手順

以下の基本手順は、フッ素化反応の生成物を分析するのに用いる方法の例示である。リアクタからの全流出物の一部を、質量選択検出器を備えたガスクロマトグラフ（GC/MS）を用いて、有機生成物分析のためにオンラインでサンプリングした。ガスクロマトグラフィーでは、不活性カーボン担持のWilmington, DelawareのE. I. du Pont de Nemours and Company（以降「DuPont」）よりKrytox（登録商標）という商標名で販売されている過フッ素化ポリエーテルを含む長さ20フィート（6.1m）×直径1/8インチ（0.32cm）の管を利用した。ヘリウムフローは、30mL/分（ $5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{秒}$ ）であった。ガスクロマトグラフィー条件は、3分の初期保持期間について60の後、6/分の速度で200までプログラミングされた温度であった。

【0102】

98%クロム/2%コバルト触媒の調製

784.30グラム $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ （1.96モル）および11.64グラム $\text{Co}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ （0.040モル）の溶液を2000mLの脱イオン水中で調製した。溶液を、pHが約8.5に達するまで、950mLの7.4M水性アンモニアで滴下して処理した。スラリーを室温で一晩攪拌してから、110～120で乾燥するまで蒸発させた。乾燥した触媒を、使用前、400で24時間空気中でか焼した。

【0103】

凡例

- 243dbは $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 、
- 244dbは $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ 、
- 245cbは $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、
- 245faは $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、
- 1234yfは $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 、
- 1233xfは $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 、
- 1243zfは $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、
- 233abは $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、
- 1233zdはE-および/またはZ- $\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$ 、
- 226baは $\text{CF}_3\text{CClFCHF}_2$ 、

10

20

30

40

50

1 2 3 4 z e は E - および / または Z -  $\text{CHF} = \text{CHCF}_3$ 、  
 2 2 7 c a は  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、  
 1 2 2 3 x d は E - および / または Z -  $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CHCl}$ 、  
 2 4 4 b b は  $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ 、  
 1 1 4 1 は  $\text{CHF} = \text{CH}_2$ 。

【0104】

実施例 1 ~ 6

HFO-1243zf のクロロフッ素化

上記したとおりに調製した 98%クロム / 2%コバルト触媒 (21.4 グラム、15 mL、-12 ~ +20 メッシュ (1.68 ~ 0.84 mm)) を、流動床サンドバスで加熱した直径 5/8" (1.58 cm) の Inconel (登録商標) (Special Metals Corp. (New Hartford, New York)) ニッケル合金リアクタ管に入れた。触媒を、次のとおり、HF による処理で予備フッ素化した。触媒を 45 ~ 175 まで、約 1.5 時間にわたって、窒素フロー (50 cc/分) で加熱した。HF をリアクタに、50 cc/分の流量で、1.3 時間にわたって、175 の温度で入れた。リアクタ窒素フローを 20 cc/分まで減じ、HF フローを 80 cc/分まで増やし、このフローを 0.3 時間維持した。リアクタ温度を、400 まで 1 時間にわたって徐々に上げた。この期間後、HF および窒素フローを停止し、リアクタを所望の操作温度とした。HF 蒸気、HFO-1243zf および  $\text{Cl}_2$  のリアクタへのフローを開始した。リアクタ流出物の一部をオンライン GC/MS により分析した。

【0105】

様々な操作温度ならびに HF、HFO-1243zf および  $\text{Cl}_2$  の示したモル比での 98/2 Cr/Co 触媒での HFO-1243zf のクロロフッ素化の結果を表 2 に示す。分析データは、GC 面積% の単位で示されている。名目触媒床容積は 15 cc、接触時間 (CT) は 15 秒であった。実施例 1 および 2 は、触媒なしで行った。

【0106】

【表 2】

表 2 (パート A)

HFO-1243zf のクロロフッ素化

実施例 番号	HF/1243/ $\text{Cl}_2$ 比	T, °C	HFO-1243zf のクロロフッ素化					
			1243zf	243db	244db	1234yf	245cb	1233xf
1	10/1/4	140	3.0	54.2	9.8	5.7	0	1.4
2 <sup>a</sup>	10/1/1	140	31.3	46.2	11.8	2.8	0	1.5
3 <sup>b</sup>	10/1/1	300	5.9	0	0	5.9	22.2	30.7
4 <sup>c</sup>	10/1/4	325	0	0	0	0	0	0
5	10/1/1	350	9.1	0	0	11.3	11.3	25.2
6	10/1/1	375	12.8	0	0	11.6	6.3	20.6

【0107】

## 【表 3】

**表 2 (パート B)**  
**HFO-1243zf のクロロフッ素化**

実施例 番号	HF/1243/Cl <sub>2</sub> 比	T, °C	1233zd	1234ze	245fa	1223xd	233ab	226ba	227ca
1	10/1/4	140	7.7	-	-	1.0	6.3	0	0
2 <sup>a</sup>	10/1/1	140	1.4	-	-	0	1.3	0	0
3 <sup>b</sup>	10/1/1	300	4.1	2.1	1.3	20.2	0	0	0
4 <sup>c</sup>	10/1/4	325	0	0	0	0	0	23.8	13.9
5	10/1/1	350	12.4	4.7	1.9	18.1	0	0.2	0
6	10/1/1	375	17.6	6.5	2.3	16.1	0	0.2	0

a. 243db および 244db、<sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR により確認

b. 245cb および 1233xf、<sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR により確認

c. 追加の生成物は、215aa, 216aa, 216ba, 225aa, 225ba, 226ca, 226da であった

10

## 【 0 1 0 8 】

20

実施例 7 ~ 1 1

H C F C - 2 4 3 d b のフッ素化

上記したとおりに調製した 9 8 % クロム / 2 % コバルト触媒 ( 2 1 . 4 グラム、1 5 m L、- 1 2 ~ + 2 0 メッシュ ( 1 . 6 8 ~ 0 . 8 4 m m ) ) を、流動床サンドバスで加熱した直径 5 / 8 " ( 1 . 5 8 c m ) の In c o n e 1 ( 登録商標 ) ニッケル合金リアクタ管に入れた。触媒を、次のとおり、HF による処理で予備フッ素化した。触媒を 4 5 ~ 7 5 まで、約 1 . 5 時間にわたって、窒素フロー ( 5 0 c c / 分 ) で加熱した。HF をリアクタに、5 0 c c / 分の流量で、1 . 3 時間にわたって、1 7 5 の温度で入れた。リアクタ窒素フローを 2 0 c c / 分まで減じ、HF フローを 8 0 c c / 分まで増やし、このフローを 0 . 3 時間維持した。リアクタ温度を、4 0 0 まで 1 時間にわたって徐々に上げた。この期間後、HF および窒素フローを停止し、リアクタを所望の操作温度とした。HF 蒸気、H C F C - 2 4 3 d b ( C F <sub>3</sub> C H C l C H <sub>2</sub> C l ) のリアクタへのフローを開始した。リアクタ流出物の一部をオンライン G C / M S により分析した。

30

## 【 0 1 0 9 】

様々な操作温度ならびに HF および H C F C - 2 4 3 d b の示したモル比での 9 8 / 2 C r / C o 触媒での H C F C - 2 4 3 d b のフッ素化の結果を表 3 に示す。分析データは、G C 面積 % の単位で示されている。名目触媒床容積は 1 5 c c、接触時間 ( C T ) は 1 5 秒であった。実施例 7 は、触媒なしで行った。

## 【 0 1 1 0 】

【表 4】

表 3  
HCFC-243db のフッ素化

実施例番号	HF/243 比	温度 (°C)	1243 zf	243 db	244 db	1234 yf	245 cb	1233 xf	1233 zd	1234 ze	245 fa
7	5/1	140	0.1	88.4	7.4	0	0	3.9	0	0	0
8	10/1	275	0	0.2	0.6	1.3	4.8	90.0	0	0.7	1.0
9	20/1	325	0	0	0	19.1	11.4	61.7	2.3	3.1	1.9
10	20/1	350	0	0	0	32.2	8.1	45.3	4.7	7.9	0.9
11	20/1	400	0	0	0	17.9	6.6	36.3	19.7	14.4	3.6

10

【0111】

実施例 1 2

T a F<sub>5</sub> を存在させた H F C - 2 4 3 d b と H F の反応

210 mL の H a s t e l l o y (登録商標) C 管に、10.0 グラム (0.0599 モル) の H C F C - 2 4 3 d b および 25.4 グラム (0.040 モル) の五フッ化タンタルを入れた。次に、管に、40.0 グラム (2.0 モル) のフッ化水素を入れた。管を 150 まで温め、149 ~ 150 に 8 時間、振とうしながら保持した。管を、室温まで冷やし、100 mL の水で処理した。管の中身を出し、小有機相を集め、中和した。試料は、91.1% の未変換 H C F C - 2 4 3 d b であり、変換生成物の G C - M S 分析は次のとおりであった。

20

【0112】

【表 5】

表 4

成分	GC 面積%
HFC-245cb	39.3
HFC-245fa	5.5
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ClF <sub>4</sub>	9.2
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ClF <sub>4</sub>	27.6
HCFC-253fb	2.9
HCFC-234ab	8.6
HCFC-243fa	6.9

30

40

【0113】

実施例 1 3

H C F O - 1 2 3 3 x f から H C F C - 2 4 4 b b へのフッ素化

20 グラムの粘性 S b F<sub>5</sub> の入った小 P T F E バイアルの中身を、乾燥 400 mL の H a s t e l l o y (登録商標) 振とう管に注いだ。漏れ試験のために、管を閉じ、窒素で加圧した。振とう管を - 40 未満までドライアイスで冷やし、徐々に放出してから排気した。75 グラム (3.75 - モル) の無水 H F、次に、165 グラム (1.26 - モル) の H C F O - 1 2 3 3 x f を振とう管へ凝縮した。振とう管をバリケードに入れ、振とうを開始した。

50

## 【0114】

振とう管を周囲温度（～20 - 23）で攪拌し、圧力は21～25 psigであった。2時間後、振とうを止め、150 mLの水を振とう管に用心しながら注いだ。管を一晚放置してから、中身を減圧してプラスチック容器に移す前に、氷浴で0～5℃まで冷やした。容器を氷上に保った。

## 【0115】

容器の中身を、少し氷を入れたポリプロピレン分液漏斗に注いだ。下有機層の外観は、明るいコハク色であった。有機層を、～50 - mLの4モルの（pH7）ホスフェートバッファおよび氷（～100 - mL）の入ったCorning（Lowell, MA）よりPyrex（登録商標）（以降、「Pyrex（登録商標）」）という商標で販売されているガラスのメディアボトルに分離した。有機層を再び分離し、少量の無水硫酸マグネシウムが入った乾燥Pyrex（登録商標）メディアボトルに注いだ。粗収量は、164.3グラム（約120 - mL、86%）であった。

10

## 【0116】

粗材料のGC/MSによれば、大半がHFC-244bbであったことが示された。他の成分は、0.13% 245cb、0.09% 245eb、0.16% 1233xfおよび合計12.2%のその他副生成物であった。

## 【0117】

## 実施例14

HFC-244bbへのHFO-1233xfのフッ素化

20

20グラムの粘性SbF<sub>5</sub>の入った小PTFEバイアルの中身を、乾燥400 - mLのHastelloy（登録商標）振とう管に入れた。管を閉じ、漏れ試験のために窒素で加圧した。振とう管を、-40℃未満まで、ドライアイスで冷やし、徐々に放出してから排気した。53グラム（2.65 - モル）の無水HFを振とう管に移してから、227グラム（1.74モル）のHFO-1233xfを冷却した振とう管へ凝縮した。振とう管をバリケードに入れ、振とうを開始した。

## 【0118】

振とう管を周囲温度（約18～21℃）で攪拌し、圧力は16～20 psigであった。2時間後、振とうを止め、100 mLの水を振とう管に用心しながら注いだ。管を一晚放置してから、中身を減圧してプラスチック容器に移す前に、氷浴で0～5℃まで冷やした。容器を氷上に保った。

30

## 【0119】

容器の中身を、少し氷を入れたポリプロピレン分液漏斗に注いだ。下有機層の外観は、明るいコハク色であった。有機層を、約50 mLの4モルの（pH7）ホスフェートバッファおよび氷（約100 mL）の入ったPyrex（登録商標）メディアボトルへ分離した。有機層を再び分離し、少量の無水硫酸マグネシウムが入った乾燥Pyrex（登録商標）メディアボトルに注いだ。粗収量は、238.8グラム（約170 mL、91%）であった。

## 【0120】

粗材料のGC/MSによれば、大半がHFC-244bbであったことが示された。他の成分は、0.11% HFC-245cb、0.10% HFC-245eb、0.26% HFO-1233xfおよび合計9.7%のその他副生成物であった。

40

## 【0121】

## 実施例15

実施例15は、HFC-244bb（2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン）のHFO-1234yf（2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン）への触媒なしでの変換を示すものである。

## 【0122】

加熱ゾーンが約12インチの空のInconel（登録商標）管（1/2インチOD）を、500～626℃の温度まで加熱し、HFC-244bbを、0.52 mL/時で

50

、40 に設定された気化器を通して、 $2.4 \text{ sccm}$  ( $4.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ ) の $\text{N}_2$ スイープを用いて供給した。リアクタ流出物を、オンラインGSMで分析した。結果をモルパーセントで記録してある。

【0123】

【表6】

表5

温度、 °C	モルパーセント								
	23	1141	143a	245cb	1234yf	254eb	244bb	1233xf	未知
500	0.2	0.1	0.0	0.4	14.2	1.0	82.6	1.2	0.0
550	1.9	0.9	0.1	0.0	57.0	1.7	35.4	1.2	1.6
574	2.7	1.1	0.1	0.0	77.0	1.9	13.0	1.4	2.8
603	6.8	2.4	0.2	0.0	85.0	1.4	1.3	0.7	2.2
626	6.9	2.0	0.2	0.0	82.5	0.7	0.2	1.4	5.9

10

【0124】

実施例16

実施例16は、HCFC-244bb(2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパン)のHFO-1234yf(2,3,3,3-テトラフルオロプロパン)への触媒なしでの変換を示すものである。

20

【0125】

加熱ゾーンが約12インチの空のInconel(登録商標)管(1/2インチOD)を、575まで加熱し、HFC-244bbを、 $0.35 \text{ mL/時}$ で、40に設定された気化器を通して、 $3.6 \text{ sccm}$  ( $6.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ ) の $\text{N}_2$ スイープを用いて供給した。リアクタを連続で合計19時間操作し、試料を周期的に採取して、分析し、HFC-244bbの%変換率およびHFO-1234yfへの選択性を求めた。リアクタ流出物を、オンラインGCMSを用いて分析した。以下の表6のデータは、与えられた条件での少なくとも2つのオンライン注入の平均であり、パーセンテージはモルパーセントである。

30

【0126】

【表7】

表6

時間	23	1141	245cb	1234yf	254eb	244bb	1233xd	1223 (2異性体)	未知
3	1.9	0.8	0.1	68.8	3.5	17.9	5.1	0.5	1.3
4	1.4	0.7	0.0	61.5	4.2	22.7	7.4	1.1	1.0
8	0.0	0.3	0.0	61.1	2.6	15.0	14.1	3.9	2.8
12	0.0	0.5	0.0	60.1	2.0	13.7	16.4	6.0	1.3
15	0.9	0.3	0.0	66.9	1.7	14.5	12.0	2.7	1.0
19	0.0	0.7	0.0	67.4	0.0	7.0	16.6	8.2	0.0

40

【0127】

実施例17

実施例17は、HCFC-244bb(2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパン)の活性炭触媒を存在させた脱塩化水素化を示すものである。

50

## 【0128】

Inconel (登録商標)管(1/2インチOD)を、4cc(1.99gm)の酸で洗ったCalgon(6-10メッシュ)製PCB Polynesianヤシ殻系カーボンで満たした。HFC-244bbを、1.04mL/時で、40に設定された気化器を通して、2.4scm( $4.0 \times 10^{-8} \text{m}^3$ )のN<sub>2</sub>スイープを用いて供給し、リアクタ温度を400に制御しつつ、合計接触時間は約32秒とした。

## 【0129】

表7のデータによれば、7時間の操作期間にわたって、HCl排除を介してHFC-1234yfを作製するのに活性炭触媒で行った、このプロセスについてのモルパーセントでのリアクタ流出物組成物を示す。

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1. HFO-1234yfと、HFO-1234ze、HFO-1243zf、HCFC-243db、HCFC-244db、HFC-245cb、HFC-245fa、HCFO-1233xf、HCFO-1233zd、HCFC-253fb、HCFC-234ab、HCFC-243fa、エチレン、HFC-23、CFC-13、HFC-143a、HFC-152a、HFC-236fa、HCO-1130、HCO-1130a、HFO-1336、HCFC-133a、HCFC-254fb、HCFC-1131、HFO-1141、HCFO-1242zf、HCFO-1223xd、HCFC-233ab、HCFC-226baおよびHFC-227caからなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物とを含む組成物。

2. 約1重量パーセント未満の前記少なくとも1つの追加の化合物を含有する請求項1に記載の組成物。

3. HCFC-243dbと、エチレン、HFC-23、CFC-13、HFC-143a、HFC-152a、HFO-1234yf、HFO-1243zf、HFC-236fa、HCO-1130、HCO-1130a、HFO-1234ze、HFO-1336、HCFC-244bb、HCFC-244db、HFC-245fa、HFC-245cb、HCFC-133a、HCFC-254fb、HCFC-1131、HCFO-1233xf、HCFO-1233zd、HCFO-1242zf、HCFC-253fb、HCFO-1223xd、HCFC-233ab、HCFC-226baおよびHFC-227caからなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物とを含む組成物。

4. HCFO-1233xfと、HCFO-1233zd、HCFO-1232xd、HCFO-1223xd、HCFC-253fb、HCFC-233ab、HFO-1234yf、HFO-1234ze、エチレン、HFC-23、CFC-13、HFC-143a、HFC-152a、HFO-1243zf、HFC-236fa、HCO-1130、HCO-1130a、HFO-1336、HCFC-244bb、HCFC-244db、HFC-245fa、HFC-245cb、HCFC-133a、HCFC-254fb、HCFC-1131、HCFO-1242zf、HCFO-1223xd、HCFC-233ab、HCFC-226baおよびHFC-227caからなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物とを含む組成物。

5. HCFC-244bbと、HCFO-1233zd、HCFO-1232xd、HCFO-1223xd、HCFC-253fb、HCFC-233ab、HFO-1234yf、HFO-1234ze、エチレン、HFC-23、CFC-13、HFC-143a、HFC-152a、HFO-1243zf、HFC-236fa、HCO-1130、HCO-1130a、HFO-1336、HCFC-244db、HFC-245fa、HFC-245cb、HFC-245eb、HCFC-133a、HCFC-254fb、HCFC-1131、HCFO-1242zf、HCFO-1223xd、HCFC-233ab、HCFC-226baおよびHFC-227caからなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物とを含む組成物。

## 【0130】

10

20

30

40

50

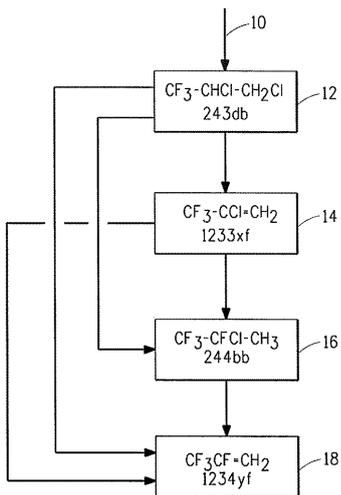
【表 8】

表 7

時間	245cb	1234yf	245eb	1336	244bb	1233xf	未知
1	0.0	52.2	0.2	0.0	22.4	10.3	14.9
2	0.0	44.5	0.2	0.1	24.6	13.4	17.3
3	0.0	38.0	0.2	0.2	31.9	14.8	15.0
4	0.0	25.9	0.2	0.1	41.8	15.7	16.3
5	0.0	15.5	0.3	0.1	49.4	17.9	16.7
6	0.5	7.1	0.3	0.1	53.8	18.0	20.2
7	0.6	2.9	0.3	0.1	54.2	17.3	24.5

10

【図 1】



---

フロントページの続き

- (54)【発明の名称】2,3-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン、2-クロロ-1,1,1-トリフルオロプロペン、2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパンまたは2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを含む組成物