

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7536076号
(P7536076)

(45)発行日 令和6年8月19日(2024.8.19)

(24)登録日 令和6年8月8日(2024.8.8)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 7 C	17/354 (2006.01)	C 0 7 C	17/354
C 0 7 C	21/18 (2006.01)	C 0 7 C	21/18
C 0 7 C	17/35 (2006.01)	C 0 7 C	17/35
C 0 7 B	61/00 (2006.01)	C 0 7 B	61/00 3 0 0
請求項の数 15 (全22頁)			
(21)出願番号	特願2022-500088(P2022-500088)	(73)特許権者	515269383
(86)(22)出願日	令和2年7月1日(2020.7.1)		ザ ケマーズ カンパニー エフシー リミ
(65)公表番号	特表2022-539588(P2022-539588 A)		テッド ライアビリティ カンパニー
(43)公表日	令和4年9月12日(2022.9.12)		アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 8 9
(86)国際出願番号	PCT/US2020/040403		9 ウィルミントン マーケット ストリ
(87)国際公開番号	WO2021/003207	(74)代理人	110001243
(87)国際公開日	令和3年1月7日(2021.1.7)		弁理士法人谷・阿部特許事務所
審査請求日	令和5年5月24日(2023.5.24)	(72)発明者	シュエファイ スン
(31)優先権主張番号	62/870,653		アメリカ合衆国 1 9 3 4 8 ペンシルベ
(32)優先日	令和1年7月3日(2019.7.3)		ニア州 ケネット スクエア メドーバンク
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	審査官	ロード 7 6 1 松澤 優子
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパン及び2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの合成のための組成物及び方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを合成する方法であって、
気相又は液相中の2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを塩素ガスに、第1の触媒の存在下で接触させて、1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを形成することと、
前記1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを回収することと、
気相又は液相中の前記1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンをフッ化水素に接触させて、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを形成することと、
前記2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを水素ガスに、第2の触媒の存在下で接触させて、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを形成することを含む、方法。

【請求項2】
前記第1の触媒がルイス酸である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】
前記第1の触媒が塩化第二鉄（FeCl₃）を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】
前記第2の触媒が炭素担持銅（Cu/C）又は酸化アルミニウム担持金（Au/Al₂O₃）を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記 1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンをフッ化水素に、第 3 の触媒の存在下又は非存在下で接触させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 3 の触媒が、活性炭、アルミナ、酸化クロム、遷移金属の酸化物、金属ハロゲン化物、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるフッ素化触媒である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記反応が五ハロゲン化アンチモンを本質的に含まない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを合成する方法であって、
気相又は液相中の 2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを塩素ガス及びフッ化水素に、第 1 の触媒の存在下又は非存在下で接触させて、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを形成することと、
気相中の前記 2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを水素ガスに、第 2 の触媒の存在下で接触させて、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを形成することを含む、方法。

【請求項 9】

前記第 1 の触媒がルイス酸である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 1 の触媒が塩化第二鉄 (FeCl_3) を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 2 の触媒が炭素担持銅 (Cu/C) 又は酸化アルミニウム担持金 ($\text{Au/Al}_2\text{O}_3$) を含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記反応が五ハロゲン化アンチモンを本質的に含まない、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを合成する方法であって、
気相又は液相中の 2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを塩素ガスに、第 1 の触媒の存在下で接触させて、1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを形成することと、
前記 1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを回収することと、
気相又は液相中の前記 1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンをフッ化水素に接触させて、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを形成することと、
液相中で苛性剤を用いて、又は気相中で触媒を用いて若しくは用いずに、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを脱塩化水素化して、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンとすることを含む、方法。

【請求項 14】

1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを合成する方法であって、
2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを塩素ガス及びフッ化水素に、任意に第 1 の触媒の存在下で接触させて、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを形成することと、
2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを脱塩化水素化して、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを形成することを含む、方法。

【請求項 15】

液相中で少なくとも 1 つの苛性剤を用いて、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを脱塩化水素化して、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを形成する、請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願)

本出願は、2019年7月3日に出願された出願第62／870653号の利益を主張する。出願第62／870653号の開示は、参照により本明細書に援用される。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、ヒドロフルオロオレフィン（HFO）の合成方法に関する。本発明は、より詳細には、2,3-ジクロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパン及び2,3,3,3-テトラフルオロプロパンの合成のための組成物及び方法に関する。

10

【背景技術】

【0003】

ヒドロフルオロカーボン（HFC）、例えばヒドロフルオロオレフィンは、有効冷媒、消火剤、熱伝導媒体、噴射剤、起泡剤、発泡剤、ガス状誘電体、滅菌剤担体、重合媒体、微粒子除去流体、分散媒、バフ研磨剤、置換乾燥剤、及び動力サイクル作動流体として開示されてきた。ヒドロフルオロオレフィンは、置換クロロフルオロカーボン及びヒドロクロロフルオロカーボンを有し、これは地球のオゾン層を破壊する可能性がある。ヒドロフルオロオレフィンは塩素を含有せず、したがって地球のオゾン層を破壊することがない。更に、ヒドロフルオロオレフィンは、ヒドロフルオロカーボンと比較して地球温暖化係数が低く、これによりCO₂換算フットプリントが低下する。

20

【0004】

2,3,3,3-テトラフルオロプロパン（1234yf）は、様々なクロロフルオロカーボン及びヒドロクロロフルオロカーボンの代替物として使用される、環境に優しいヒドロフルオロオレフィンである。2,3,3,3-テトラフルオロ-2-プロパン（1234yf）の従来の生成は、一般に2つの合成経路に焦点を当てている。

【0005】

第1の従来の経路は、アンチモン系触媒（例えばSb₂O₃）などの強ルイス触媒が2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン（1233xf）を2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパン（244bb）に変換し、次いで、244bbを2,3,3,3-テトラフルオロプロパン（1234yf）に変換するステップを含む。ハロゲン化アンチモン触媒及びHFとのそれらの組み合わせは、プロセス機器に対して高腐食性であり、これによりプロセスの操作が困難となる。ハロゲン化アンチモン触媒は、更に調達費用が高い。

30

【0006】

2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン（1233xf）を2,3,3,3-テトラフルオロ-2-プロパン、（1234yf）に変換するための第2の従来の経路は、触媒を用いる気相フッ化水素化によって進行する。このプロセスは、収率が低く、選択性が低い。多数の望ましくない副生成物が形成され、使用前に2,3,3,3-テトラフルオロプロパン（1234yf）の徹底的な精製が必要となる。

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来の合成経路と比較して、収率及び選択性を改善して、コストがより低くなり、製造が容易となる、2,3,3,3-テトラフルオロプロパン（1234yf）の合成方法が、当分野で望ましいであろう。

【0008】

1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロパン（1224yd）も、新しい低GWP不燃性冷媒として開発された。1224ydを合成するための1つの従来のプロセスは、1234yfを塩素化して2,3-ジクロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパン（234bb）とし、次いで234bbを脱塩化水素化して1224ydとする

50

。従来の合成経路と比較して、コストがより低く、製造が容易である、1 2 2 4 y d の合成方法もまた望ましいであろう。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 9】

一実施形態では、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 y f) を合成する方法が本明細書に開示される。この方法は、気相又は液相中の2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 x f) を塩素ガスに、第1の触媒の存在下で接触させて、1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパン (2 3 3 a b) を形成することと、2 3 3 a b を回収することと、気相又は液相中の2 3 3 a b をフッ化水素に接触させて、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパン (2 3 4 b b) を形成することと、気相中の2 3 4 b b を水素ガスに、第2の触媒の存在下で接触させて、1 2 3 4 y f を形成することを含む。

10

【0 0 1 0】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、第1の触媒が、ルイス酸、炭素及び活性炭に担持されたルイス酸のうちの少なくとも1つである方法も開示される。

【0 0 1 1】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、第1の触媒が、塩化第二鉄 (FeCl_3) 及び活性炭の少なくとも1つを含む方法も開示される。

【0 0 1 2】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、第2の触媒が、炭素担持銅 (Cu/C) 又は酸化アルミニウム担持金 ($\text{Au/Al}_2\text{O}_3$) を含む方法も開示される。

20

【0 0 1 3】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、2 3 3 a b を第3の触媒の存在下又は非存在下でフッ化水素と接触させる方法も開示される。

【0 0 1 4】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、第3の触媒が、活性炭、アルミナ、酸化クロム、遷移金属の酸化物、金属ハロゲン化物、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるフッ素化触媒である方法も開示される。

【0 0 1 5】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、反応が本質的に五ハロゲン化アンチモンを含まない方法も開示される。

30

【0 0 1 6】

別の実施形態では、本明細書には、1 2 3 4 y f を合成する方法であって、気相又は液相中の1 2 3 3 x f を塩素ガス及びフッ化水素に、第1の触媒の存在下又は非存在下で接触させて、2 3 4 b b を形成することと、気相中の2 3 4 b b を水素ガスに、第2の触媒の存在下で接触させて、1 2 3 4 y f を形成することを含む、方法が開示される。

【0 0 1 7】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、第1の触媒がルイス酸である方法も開示される。

40

【0 0 1 8】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、第1の触媒が塩化第二鉄 (FeCl_3) を含む方法も開示される。

【0 0 1 9】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、第2の触媒が、炭素担持銅 (Cu/C) 又は酸化アルミニウム担持金 ($\text{Au/Al}_2\text{O}_3$) を含む方法も開示される。

【0 0 2 0】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、反応が本質的に五ハロゲン化アンチモンを含まない方法も開示される。

50

【0021】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、上記の方法によって形成された2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを含む組成物も開示される。

【0022】

別の実施形態では、本明細書には、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを合成する方法であって、

気相又は液相中の2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを塩素ガスに、第1の触媒の存在下で接触させて、1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを形成することと、

1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを回収することと、

気相又は液相中の1, 2, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンをフッ化水素に接触させて、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを形成することと、

液相中で苛性剤を用いて、又は気相中で触媒を用いて若しくは用いずに、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを脱塩化水素化して、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとすることを含む、方法が開示される。

【0023】

別の実施形態では、本明細書には、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを合成する方法であって、

2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを塩素ガス及びフッ化水素に、任意に第1の触媒の存在下で接触させて、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを形成することと、

2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを脱塩化水素化して、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを形成することを含む、方法が開示される。

【0024】

前述の実施形態の任意の組み合わせによれば、本明細書には、液相中で少なくとも1つの苛性剤を用いて、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを脱塩化水素化して、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを形成する、方法も開示される。

【0025】

別の実施形態では、本明細書には、234bb及び234da並びに1234yf、1243zf、1233xf、245cb、CF3COF、CHCl₃、234bb(Br)、243ab、1224yd、224bb、243db、243dbB、C₆H₃Cl₂F₇及びCF₃CFClCH₂OCH₂CFClCF₃からなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物を含む、組成物が開示される。

【0026】

別の実施形態では、本明細書には、1224yd及び1233xf並びに1234yf、1243zf、245cb、244bb、1233xf(Br)、243db、1223xd、1-クロロトリフルオロプロピン、3, 3, 3-トリフルオロプロピン、1215yb、1224xe、253fb、1214ya、123、及び124からなる群から選択される少なくとも1つの追加の化合物を含む、組成物が開示される。

【0027】

本開示の様々な様態及び実施形態は、単独で、又は互いに組み合わせて使用されることができる。本発明の他の特徴及び利点は、例として本発明の原理を例示する以下のより詳細な説明から明らかとなるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0028】

上述の一般説明及び以下の「発明を実施するための形態」は、単なる例示かつ説明のみであり、また本発明を制限するものではない。

10

20

30

40

50

【0029】

本明細書で使用されるとき、「含む (comprises)」、「含む (comprising)」、「包含する (includes)」、「包含する (including)」、「有する (has)」、「有する (having)」、又は他の任意の変型は、非排他的包含を扱うものとする。例えば、要素のリストを含むプロセス、方法、物品、又は装置は、これらの要素に必ずしも限定されるものではなく、そのようなプロセス、方法、物品、又は装置に対して明示的に記載されていない、又はこれらに固有のものではない、他の要素も含む場合がある。更には、反対のことが明示的に述べられていない限り、「又は」は、排他的又は排他的ではなく包括的であることを意味する。例えば、条件 A 又は B は、以下、すなわち、A が真であり（又は存在し）かつ B が偽である（又は存在しない）、A が偽であり（又は存在しない）かつ B が真である（又は存在する）、並びに A 及び B の両方が真である（又は存在する）のいずれか 1 つにより満たされる。

10

【0030】

移行句「からなる (consisting of)」は、特定されていないあらゆる要素、工程、又は成分を除外する。特許請求の範囲における場合には、このような語句は、材料に通常付随する不純物を除き、列挙された材料以外の材料の包含を特許請求項から締め出すものである。語句「からなる」がプリアンブルの直後ではなく請求項の本文の節内で現れる場合、この語句はその節の中に示される要素のみを限定するものであり、その他の要素が特許請求の範囲全体から除外されるわけではない。

【0031】

20

移行句「から本質的になる (consisting essentially of)」は、文字どおり開示されているものに加えて、材料、工程、特徴、成分、又は要素を含む、組成物、方法を定義するために使用されるが、ただし、これらの追加的に含まれる材料、工程、特徴、成分、又は要素は、請求される発明の基本的及び新規の特徴、特に本発明のプロセスのいずれかの所望の結果を達成するための行動様式に実質的に影響を及ぼす。用語「から本質的になる」は、「含む」と「からなる」との間の中間の意味を持つ。

【0032】

出願人らが、発明又はその一部を、「含む」などの非限定的な用語で定義していた場合、（特に明記しない限り）その記載は、用語「から本質的になる」又は「からなる」を使用する発明もまた含むと解釈すべきであることが容易に理解されるべきであろう。

30

【0033】

また、「a」又は「an」の使用は、本明細書に記載された要素及び成分を説明するために用いられる。これは、単に便宜上なされるものであり、本発明の範囲の全般的な意味を与えるためのものである。この記載は、1 つ又は少なくとも 1 つを含むものと解釈されるべきであり、単数形は、別の意味を有することが明白でない限り、複数形も含む。

【0034】

用語「選択性」は、本明細書で使用する場合、所望の生成物のモル数の、所望でない生成物のモル数に対する、パーセンテージで表した割合を意味する。

【0035】

用語「収率」は、本明細書で使用する場合、制限試薬の量に基づく、生成された生成物の量の、生成物の理論最大量に対する割合を意味する。

40

【0036】

別途定義しない限り、本明細書で使用される全ての技術的及び科学的用語は、本発明の属する当該技術分野の当業者によって一般的に理解されるものと同一の意味を有する。矛盾が生じた場合には、定義を含め、本明細書が優先される。本明細書に記載されるものと類似又は同等の方法及び材料を、本発明の実施形態の実施又は試験において使用することができるが、好適な方法及び材料を以下に記載する。更に、材料、方法、及び実施例は、単なる例証であり、限定することを意図するものではない。

【0037】

ヒドロクロロオレフィン及びヒドロクロロフルオロオレフィン試薬及び中間体から

50

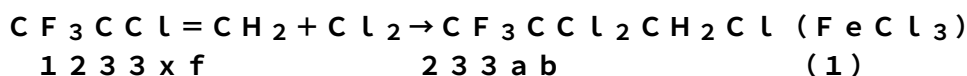
ヒドロフルオロオレフィン（HFO）を製造する方法が提供される。例示的な実施形態では、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（1234yf）は、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（1233xf）から多ステッププロセスによって生成される。いくつかの実施形態では、方法は、五ハロゲン化アンチモンを含まないか、又は本質的に含まない。「本質的に含まない」とは、試薬、中間体、及び生成物が、100ppm未満のアンチモン（V）含有化合物を含有することを意味する。

【0038】

この手法は、気相又は液相フッ素化反応に好適な任意の反応器にて実施されてもよい。反応器は使用される反応物質に耐性がある材料から製造される。反応器は、ステンレス鋼、Hastelloy（登録商標）、Inconel（登録商標）、Monel（登録商標）、金、又は金線又は石英といったフッ化水素の腐食効果に耐性がある材料から構成されていてもよい。反応は、回分式、連続式、半連続式、又はこれらの組み合わせであってもよい。好適な反応器としては、バッチ反応容器及び管状反応器が挙げられる。

【0039】

一実施形態では、スキーム（1）に示すように、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（1233xf）を反応器に投入し、加熱して、触媒の存在下で塩素Cl₂に、塩素化を行うのに十分な温度及び圧力で接触させて、2, 2, 3-トリクロロ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン（233ab）を形成する。

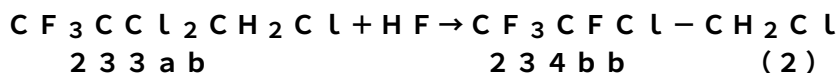


【0040】

好適な触媒としては、ルイス酸が挙げられる。一実施形態では、触媒は、塩化第二鉄（FeCl₃）又は活性炭の少なくとも1つである。いくつかの実施形態において、反応混合物は-50℃～175℃の範囲の温度に加熱される。いくつかの実施形態において、反応は1重量ポンド毎平方インチゲージ（psig）～300重量ポンド毎平方インチゲージ（psig）の反応器圧にて行われる。別の実施形態では、反応は攪拌しながら行われる。更なる実施形態において、反応は、任意の触媒を用いて行われる。触媒は、用いられる場合、反応混合物の総重量の2%未満、0%超～約2%未満、場合によっては約0.1%～約1.5%の量で存在する。233abに対する選択性は、約60%～約99.9%、約65%～約99%、場合によっては約80%～約95%である。反応の収率は、約60%～約99.9%、約80%～約99%、場合によっては約90%～約98%である。Cl₂/1233xfのモル比は、約2～約0.1の範囲であり得る。更なる実施形態では、反応は、UV光を使用して、大気圧、準大気圧、又は真空中で、約0℃～約150℃の温度にて行われる。

【0041】

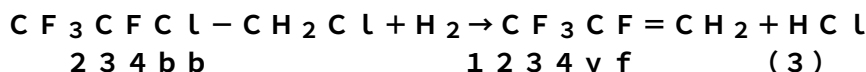
2, 2, 3-トリクロロ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン（233ab）は、反応から回収され、第2の反応器に投入されてもよい。次いで、2, 2, 3-トリクロロ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン（233ab）を加熱し、スキーム（2）に示すように、気相又は液相中のフッ化水素（HF）に、フッ素化をもたらすのに十分な温度及び圧力にて接触させて、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパン（234bb）を形成する。いくつかの実施形態では、反応混合物は50℃～175℃の温度に加熱される。いくつかの実施形態では、反応は、約1psig～約300psigの反応器圧で行われる。いくつかの実施形態では、スキーム（2）の反応は、触媒なしで行われてもよい。いくつかの実施形態では、スキーム（2）の反応は、溶媒の存在下で行われてもよい。一実施形態では、触媒はルイス酸を含む。一実施形態では、反応は、攪拌しながら行われる。触媒は、全反応物の0～20%、0%超～約15%、場合によっては約5～約10重量%の範囲であり得る。HF/233abのモル比は、0.2～約30、約0.5～約25、場合によっては約1～10の範囲であり得る。234bbに対する選択性は、約50%～約99%、約70%～95%、場合によっては約75%～約90%の範囲であり得る。



【0042】

次いで、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパン (234bb) を加熱し、スキーム (3) に示すように、気相中で触媒の存在下、水素 (H_2) に、水素化をもたらすのに十分な温度及び圧力にて接触させて、1, 1, 1, 2-テトラフルオロ-2-プロペン (1234yf) を形成する。一実施形態において、反応温度は、約 180°C ~ 約 400°C 、約 200 ~ 約 350 、場合によっては約 225 ~ 約 325°C の範囲である。触媒は、 Cu/C 及び/又は $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の少なくとも1つを含むことができる。触媒接触時間は、約 10 秒 ~ 約 120 秒、約 25 ~ 約 100 秒、及び場合により約 50 ~ 約 75 秒の範囲であり得る。1234yf に対する選択性は、約 80% ~ 約 99% 、約 85 ~ 約 98 、場合によっては約 90 ~ 95% の範囲であり得る。

10



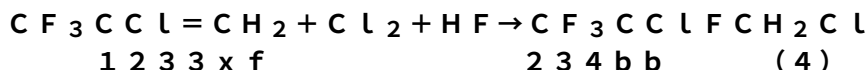
【0043】

好適な触媒としては、炭素担持銅 (Cu/C) 又は酸化アルミニウム担持金 ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$) が挙げられる。いくつかの実施形態では、反応混合物は -50°C ~ 300°C の温度に加熱される。いくつかの実施形態では、反応は、約 1psig ~ 約 300psig の反応器圧で行われる。

【0044】

20

代替実施形態では、上記のスキーム (1) 及びスキーム (2) の合成ステップを組み合わせ、単一のプロセスステップとしてもよい。気相又は液相中の2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1233xf) を反応器に投入し、スキーム4に示すように、気相又は液相中、触媒の存在下又は非存在下で加熱し、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパン (234bb) への変換をもたらすのに十分な温度及び圧力にて、塩素ガス (Cl_2) 及びフッ化水素 (HF) に接触させる。



【0045】

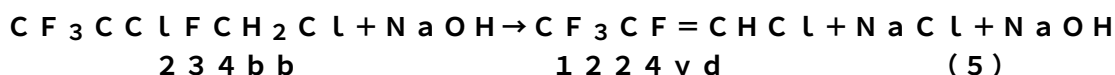
スキーム (4) の触媒及び反応条件は、スキーム (1) 及び (2) について上述したものと同一である。得られた2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパン (234bb) は、上述のように、スキーム (3) によって、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1234yf) に変換されてもよい。

30

【0046】

更なる実施形態では、234bb は、スキーム (5) に示すように、触媒の存在下又は非存在下で、234bb を 1224yd に変換するのに十分な温度にて、水性苛性剤と反応させることによって、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに変換されてもよい。例えば、反応は、約 20°C ~ 約 100°C 、約 25 ~ 約 80°C 、及び場合によっては約 30 ~ 75°C の温度にて、及び相間移動触媒を用いて又は用いずに行うことができる。相間移動触媒は、用いられる場合、全反応物の約 0.1 重量% ~ 約 3 重量%、約 0.25 重量% ~ 約 2.5 重量%、及び場合によっては約 0.5 ~ 約 2 重量%を構成し得る。苛性剤/234bb のモル比は、約 0.1 ~ 約 2 、約 0.25 ~ 約 1.75 、場合によっては約 0.5 ~ 約 1.5 の範囲である。1224yd に対する選択性は、 80% ~ 99% 、約 85% ~ 99% 、場合によっては約 90 ~ 99% の範囲である。

40



【0047】

反応は、回分式、連続式、半連続式、又はこれらの組み合わせであってもよい。水性苛性剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、カリウム *tert*-ブトキシド、酸化カルシウム、又は水酸化カルシウムの少なくとも1つなどの強塩基であり得る。塩基の234

50

b bに対するモル比は、約0.1～約2、約0.5～約1.75、場合によっては約0.75～約1.5の範囲であり得る。NaOH又はKOHを含む塩基を使用することにより、所望の結果が得られた。液相脱塩化水素化は、相間移動触媒の存在下又は非存在下で行われ得る。いくつかの実施形態では、相間移動触媒は、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、又はクラウンエーテルを含み得る。相間移動触媒の量は、約0.5～約3重量%、約1～約2.5%、場合によっては約1.5～約2%の範囲であり得る。所望の結果は、四級アンモニウムを使用することによって得ることができる。

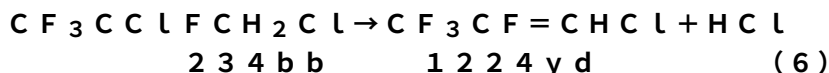
【0048】

更なる実施形態では、反応スキーム(2)又は(4)からの234 b bを反応スキーム(5)で用いることができ、特定の態様において、反応スキーム(2)又は(4)及び(5)が統合されている。

10

【0049】

別の実施形態では、以下のスキーム(6)に示すように、234 b bは、触媒の存在下又は非存在下での気相脱塩化水素化により、1224 y dに変換されてもよい。



【0050】

約200℃～約550℃、約250～約500℃、場合によっては約300～約450℃の温度範囲において、接触時間は10～120秒、約20～約100秒、場合によっては約25～75秒であり、並びに選択性は約90%～約99%、及び場合によっては約95～約99%である。

20

【0051】

更なる実施形態では、反応スキーム(2)又は(4)からの234 b bを反応スキーム(6)で用いることができ、特定の態様において、反応スキーム(2)又は(4)及び(6)が統合されている。

【0052】

一実施形態では、スキーム(6)の脱塩化水素化は、脱塩化水素化触媒の存在下で熱駆動プロセスである。好適な触媒としては、活性炭、アルミナ、酸化クロム、遷移金属の酸化物、金属ハロゲン化物、及びそれらの組み合わせの少なくとも1つが挙げられる。所望の結果は、炭素触媒上で活性炭及び炭素担持KClなどの炭素担持ハロゲン化金属物の使用によって得ることができる。200℃～550℃、約250～約500℃、及び場合によっては約275～450℃の温度範囲において、接触時間は約10秒～120秒、約20～約100、及び場合によっては約25～約75秒であり、並びに選択性は90%～99%及び約95～99%である。

30

【0053】

一実施形態では、本明細書には、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと、254 e b、263 f b及び234 b b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開示される。これらの組成物は、本明細書に記載のプロセスによって製造できるか、又は組成物の成分をブレンドすることによって得ることができる。この追加の化合物の量は、0超～約1%、約0～約0.5%、場合によっては約0～約0.1%の範囲であり得て、残りは1234 y fで構成される。

40

【0054】

一実施形態では、本明細書には、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと、244 b b、244 e b、1233 x f、及び263 f b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開示される。これらの組成物は、本明細書に記載のプロセスによって製造できるか、又は組成物の成分をブレンドすることによって得ることができる。この追加の化合物の量は、0超～約1%、約0～約0.5%、場合によっては約0～約0.1%の範囲であり得て、残りは1234 y fで構成される。

【0055】

別の実施形態では、本明細書には、234 b b、234 d aと、1234 y f、124

50

3 z f、CF₃COF、CHCl₃、2 3 4 b b (Br)、1 2 2 4 y d、2 2 4 b b、2 4 3 d b、2 4 3 d b (B)、2 4 3 a b、C₆H₃Cl₂F₇及びCF₃CFClCH₂OCH₂CFClCF₃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開示される。これらの組成物は、本明細書に記載のプロセスによって製造できるか、又は組成物の成分をブレンドすることによって得ることができる。この追加の化合物の量は、0 超～約 1 0 %、約 0 超～約 5 %、及び場合によっては約 0 超～約 1 %の範囲であり得て、残りは2 3 4 b b及び2 3 4 d aで構成される。

【0 0 5 6】

別の実施形態では、本明細書には、1 2 2 4 y d、1 2 3 3 x fと、1 2 3 4 y f、1 2 4 3 z f、2 4 4 b b、1 2 3 3 x f (Br)、2 4 3 d b、1 2 2 3 x d、1-クロロトリフルオロプロピン、3, 3, 3-トリフルオロプロピン、1 2 1 5 y b、1 2 2 4 x e、2 5 3 f b、1 2 1 4 y a、1 2 3、及び1 2 4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開示される。この追加の化合物の量は、0 p p m超～1 0 重量%、約 5 p p m～約 8 %、いくつかの場合では約 2 0 p p m～約 1 %の範囲であり得る。1 2 2 4 y d及び1 2 3 3 x fの量はそれぞれ、9 0 %～9 9 . 9 9 %の範囲であり得る。これらの組成物は、本明細書に記載のプロセスによって製造できるか、又は組成物の成分をブレンドすることによって得ることができる。

【0 0 5 7】

以下の実施例は、本発明の特定の態様及び実施形態を例示するために提供されるものであり、添付の特許請求の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0 0 5 8】

実施例 1：2 3 3 a b への 1 2 3 3 x f の塩素化

無水FeCl₃ 0. 9 gを4 0 0 m l ハステロイC振とう管に投入した。次いで、オートクレーブを脱気した。次いで、1 2 3 3 x f 1 9 6 g及びCl₂ 1 0 7 gを反応器に添加した。混合物を8 5 °Cに加熱し、8 5 °Cにて2 . 5 時間攪拌した。反応器を室温まで冷却した後、キャピラリーGCカラムをパッキングなしで使用して、GC-MS-FIDによって生成物を分析した。生成物のGC分析を表 1 に示す。

【0 0 5 9】

【表 1】

表 1

化合物		GC-FID面積%
2 4 5 c b	CF ₃ CF ₂ CH ₃	0. 0 3 3 3 %
2 5 4 e b	CF ₃ CFHCH ₃	0. 0 1 6 0 %
2 4 4 b b	CF ₃ CFClCH ₃	0. 8 6 8 2 %
1 2 3 3 x f	CF ₃ CCl=CH ₂	0. 3 8 0 7 %
Z-1 2 2 3 x d	CF ₃ CCl=CHCl	0. 1 6 9 7 %
E-1 2 2 3 x d	CF ₃ CCl=CHCl	0. 6 7 9 3 %
2 3 3 a b	CF ₃ CCl ₂ CH ₂ Cl	9 7. 4 6 4 9 %
2 3 3 d a	CF ₃ CHClCHCl ₂	0. 0 0 7 5 %
1 2 3 1 x f	CFCl ₂ CCl=CH ₂	0. 0 0 5 7 %
1 2 2 3 異性体		0. 0 1 4 5 %
2 2 3 d b	CF ₃ CHClCCl ₃	0. 1 3 5 3 %
C ₂ HCl ₅		0. 0 1 6 1 %
C ₄ HCl ₃ F ₄		0. 0 1 6 2 %
その他		0. 1 9 2 6 %

【0 0 6 0】

実施例 2：2 3 4 b b への 1 2 3 3 x f のクロロフッ素化

H F 4 3 3 g、1 2 3 3 x f 6 8 . 2 5 m l 及び C l ₂ 4 5 g を 1 リットルオートクレーブに添加した。これを 9 0 °C に加熱し、攪拌しながら 9 0 °C で 2 2 0 分間維持した。反応器を室温まで冷却した後、生成物を氷及びジクロロベンゼン中で急冷し、K O H 溶液で洗浄した。次いで、キャピラリー G C カラムをパッキングなしで使用して、G C - M S - F I D によって生成物を分析した。生成物の G C 分析を表 2 に示す。表中の生成物濃度は、ジクロロベンゼンなしで正規化した。

【 0 0 6 1 】

【表 2】

表 2

化合物		GC面積%
Z-1224yd	Z-CF ₃ CF=CHCl	0.1900%
1233xf	CF ₃ CCl=CH ₂	8.5851%
E-1224yd	E-CF ₃ CF=CHCl	0.0899%
Z-1223xd	Z-CF ₃ CCl=CHCl	2.8589%
234bb	CF ₃ CFClCH ₂ Cl	77.2767%
243ab	CF ₃ CCl ₂ CH ₃	8.9155%
234da	CF ₃ CHClCHClF	0.3194%
E-1223xd	E-CF ₃ CCl=CHCl	0.3486%
234da	CF ₃ CHClCHClF	0.8006%
233ab	CF ₃ CCl ₂ CH ₂ Cl	0.2068%
233da	CF ₃ CHClCHCl ₂	0.0367%
その他		0.3717%

10

20

【 0 0 6 2 】

実施例 3：2 3 4 b b の 1 2 3 4 y f への水素化脱塩素化

実施例 3 は、1 0 重量% C u / C 触媒上での 2 3 4 b b の 1 2 3 4 y f への変換を示す。酸洗浄炭素触媒顆粒に担持された 1 0 重量% C u 1 0 c c を 1 / 2 インチハステロイ C 反応器に投入した。触媒を 2 時間、5 0 c c m / m i n H ₂ を用いて約 2 5 0 °C でコンディショニングした。2 3 4 b b の水素化脱塩素化を約 2 0 0 °C ~ 3 0 0 °C の温度範囲で調べ、生成物を表 4 に示した。反応の生成物を、キャピラリー G C カラムをパッキングなしで使用して G C - M S によって分析し、表 3 に示すような G C - M S 面積%を得た。

30

【 0 0 6 3 】

【表 3】

表 3

温度 °C	H ₂ / 234bb モル比	接触時間、秒	GC-MS面積%	
			1234yf	234bb
200	1.2:1	30	5.55%	94.05%
199	1.2:1	30	2.71%	97.13%
250	1.2:1	30	11.17%	88.47%
249	1.2:1	30	7.64%	92.03%
299	1.2:1	30	45.56%	52.92%
300	1.2:1	30	41.76%	56.63%

40

【 0 0 6 4 】

実施例 4：2 3 4 b b の 1 2 3 4 y f への水素化脱塩素化

実施例 4 は、5 重量% R u / C 触媒上での 2 3 4 b b の 1 2 3 4 y f への変換を示す。酸洗浄炭素触媒顆粒に担持された 1 0 重量% R u 1 0 c c を 1 / 2 インチハステロイ C 反応器に投入した。触媒を 2 時間、5 0 c c m / m i n H ₂ を用いて 2 5 0 °C でコンディショニングした。2 3 4 b b の水素化脱塩素化を約 1 0 0 °C ~ 2 0 0 °C の温度範囲で調べ、生成物を表 4 に示した。反応の生成物を、キャピラリー G C カラムをパッキングなし

50

で使用してGC-MSによって分析し、表4に示すようなGC-MS面積%を得た。

【0065】

【表4】

表4

温度℃	H ₂ /234bb モル比	接触時間、秒	GC-MS面積%			
			1234yf	254eb	263fb	234bb
98	1.2:1	30	1.41%	1.61%	0.18%	95.04%
99	1.2:1	30	1.76%	1.28%	0.15%	96.82%
123	1.2:1	30	5.40%	2.22%	0.36%	92.03%
124	1.2:1	30	5.12%	18.86%	2.27%	73.75%
156	1.2:1	30	25.86%	4.58%	1.09%	68.26%
152	1.2:1	30	25.39%	4.10%	0.95%	69.37%
172	1.2:1	30	69.41%	6.22%	1.91%	21.86%
173	1.2:1	30	67.35%	4.65%	1.40%	26.05%
200	1.2:1	30	73.17%	13.81%	11.05%	0.00%
202	1.2:1	30	82.55%	9.34%	5.98%	0.00%

10

【0066】

実施例5：234bbへの1234yfの塩素化

1234yf 180gをCl₂ 112g及び触媒としての無水FeCl₃ 1gと混合した。反応器を攪拌しながら80℃に加熱し、80℃で4時間攪拌した。生成物の液相を回転蒸発させてFeCl₃を除去し、次いで、表5に示すように、キャピラリーGCカラムをパッキングなしで使用して、GC-MS-FIDによって分析した。

20

【0067】

【表5】

表5

化合物	構造	GC FID面積%
	CF ₃ COF	0.0023%
1234yf	CF ₃ CF=CH ₂	0.1122%
	CF ₃ CH ₂ CClO	0.0033%
30	CH ₂ Cl ₂	0.0445%
234bb	CF ₃ CFCICH ₂ Cl	99.7054%
20	CHCl ₃	0.0020%
不明	不明	0.0017%
234bbBr	CF ₃ CBrCH ₂ Cl(234bbBr)	0.0012%
234da	CF ₃ CHClCHClF	0.0167%
224bb	CF ₃ CFCICHCl ₂	0.0713%
不明	不明	0.0013%
C ₆ H ₃ Cl ₂ F ₇	C ₆ H ₃ Cl ₂ F ₇	0.0092%
C ₆ H ₃ Cl ₂ F ₇	C ₆ H ₃ Cl ₂ F ₇	0.0095%
CF ₃ CFCICH ₂ OCH ₂ CFCICF ₃	CF ₃ CFCICH ₂ OCH ₂ CFCICF ₃	0.0135%
CF ₃ CFCICH ₂ OCH ₂ CFCICF ₃	CF ₃ CFCICH ₂ OCH ₂ CFCICF ₃	0.0029%

30

40

【0068】

実施例6：234bbへの1234yfの塩素化

1234yf 180gをCl₂ 112g及び触媒としての無水FeCl₃ 1gと混合して、攪拌しながら100℃に加熱し、次いで100℃で6時間攪拌した。生成物の液相を回転蒸発させてFeCl₃を除去し、次いで、表6に示すように、キャピラリーGCカラムをパッキングなしで使用して、GC-MS-FIDによって分析した。

【0069】

50

【表 6】

表 6

	化合物	GC-FID面積%
HFP	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	0.0007%
1234yf/1225ye	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2/\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$	0.6896%
1224yd-Z	$\text{Z}-\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$	0.0132%
1224yd-E	$\text{E}-\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$	0.0057%
160	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0.0027%
225ca	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$	0.0253%
225cb	$\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$	0.0149%
234bb	$\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{Cl}$	99.0218%
234da	$\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$	0.0018%
234da	$\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$	0.0028%
243db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	0.1126%
1232	$\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$	0.0028%
234異性体	$\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	0.0029%
224ba	$\text{CClF}_2\text{CClFCHClF}$	0.0305%
243db(B)	$\text{CF}_3\text{CHBrCH}_2\text{Cl}$	0.0067%
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}_7$	0.0210%
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}_7$	0.0222%
	$\text{CF}_3\text{CFClCH}_2\text{OCH}_2\text{CFClCF}_3$	0.0195%
	$\text{CF}_3\text{CFClCH}_2\text{OCH}_2\text{CFClCF}_3$	0.0033%

10

20

【0070】

実施例7：234bbの1224ydへの脱塩化水素化

234bb 150gを32重量% KOH 200gと混合し、攪拌しながら90℃に加熱し、次いで90℃で6時間攪拌した。反応器を室温まで冷却した後、表7に示すように、キャピラリーGCカラムをパッキングなしで使用して、GC-MS-FIDによって生成物の液相を収集し、分析した。

【0071】

【表 7】

表 7

	化合物	GC FID面積%
23	CHF_3	0.0034%
1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	0.0007%
3, 3, 3-トリフルオロプロピン	$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	0.0002%
1243zf	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	0.0018%
245eb	$\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$	0.0003%
1-クロロトリフルオロプロピン	$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCl}$	0.0821%
1224yd-Z	$\text{Z}-\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$	84.9299%
1233xf	$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$	0.1436%
1224yd-E	$\text{E}-\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$	4.8567%
1223xd-Z	$\text{Z}-\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$	1.7065%
234bb	$\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{Cl}$	7.0353%
1223xd-E	$\text{E}-\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$	1.2123%
243db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	0.0272%

30

40

【0072】

実施例8：234bbの1224ydへの脱塩化水素化

234bb 150gを25重量% NaOH 152g及びTBAB 1.5gと混合し、攪拌しながら40℃に加熱し、次いで40℃で4時間攪拌した。表8に示すように、キ

50

ャピラリーGCカラムをパッキングなしで使用して、生成物の液相をGC-MS-FIDによって分析した。

【0073】

【表8】

表 8

	化合物	GC FID面積%
23	CHF ₃	0.0047%
トリフルオロプロピン／1234yf	CF ₃ C≡CH／CF ₃ CF=CH ₂	0.0021%
1243zf	CF ₃ CH=CH ₂	0.0016%
254eb	CF ₃ CHFCH ₃	0.0013%
124	CF ₃ CFHCl	0.0007%
245eb	CF ₃ CHFCH ₂ F	0.0010%
1215yb	CF ₃ CF=CClF	0.0521%
1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロピン	CF ₃ C≡CCl	0.2309%
244bb	CF ₃ CClFCH ₃	0.0044%
1224yd-Z	Z-CF ₃ CF=CHCl	93.6878%
1224xe-Z	Z-CF ₃ CCl=CHF	0.0049%
1233xf	CF ₃ CCl=CH ₂	0.0649%
1224yd-E	E-CF ₃ CF=CHCl	4.3788%
1224xe-E	E-CF ₃ CCl=CHF	0.0012%
244異性体	C ₃ H ₃ ClF ₄	0.0007%
123	CF ₃ CHCl ₂	0.0011%
253fb	CF ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	0.0167%
1233xfB	CF ₃ CBr=CH ₂	0.0011%
1214ya	CF ₃ CF=CCl ₂	0.0018%
1223xd-Z	1223xd-Z	0.0672%
1223異性体	C ₃ HCl ₂ F ₃	0.0050%
234bb	CF ₃ CClFCH ₂ Cl	1.4566%
1223xd-E	E-CF ₃ CCl=CHCl	0.0120%
243db	CF ₃ CHClCH ₂ Cl	0.0006%
112	CFCl ₂ CFCl ₂	0.0007%

【0074】

以下の実施例9～12は、ThermPyソフトウェアを使用して生成され、冷却（COP_c及びCAP_c）及び加熱（COP_h及びCAP_h）を含む移動条件下での、ある本発明の組成物の性能を示す。

T_{凝縮器} = 40.0℃

T_{蒸発器} = 0.0℃

過熱 = 15.0 K

圧縮器効率 = 0.7

【0075】

実施例9：98重量%のR-1224yd並びに

追加の化合物R-1233xf及びR-1234yf。

表9は、この実施例の全てのブレンドが、R-1224ydよりも高い容量及びより小さいCOPを有することを示している。追加の化合物の量が純粋なR-1233xfから純粋なR-1234yfの範囲である場合、R-1233xf含有量が0から2重量%に上昇するにつれて、CAPが減少し、COPが増加する。追加の化合物がR-1233xf（98% R-1224yd及び2% R-1233xf）である場合、COPはR-1224ydと同じであり、CAPはより大きい。

【0076】

10

20

30

40

50

【表 9－1】

表 9

実施例9－流体	T_放出 (℃)	P_吸引 (MPa)	P_放出 (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP_c (kJ/ m^3)	COP_c	Q_c (kJ/ kg)	CAP_h (kJ/ m^3)	COP_h	Q_h (kJ/kg)
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0_0.02_0.98	65.99	0.0584	0.2592	4.438	0.916	1.966	1.441	533.5	4.106	145.37	663.5	5.106	180.78
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0004_0.0196_ 0.98	65.97	0.0584	0.259	4.437	0.897	1.929	1.413	533.1	4.107	145.36	662.9	5.107	180.76
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0008_0.0192_ 0.98	65.95	0.0583	0.2587	4.436	0.879	1.892	1.385	532.7	4.107	145.35	662.4	5.107	180.73
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0012_0.0188_ 0.98	65.94	0.0583	0.2584	4.435	0.861	1.854	1.358	532.2	4.108	145.33	661.8	5.108	180.71
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0016_0.0184_ 0.98	65.92	0.0582	0.2582	4.434	0.843	1.817	1.33	531.8	4.108	145.32	661.3	5.108	180.69
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.002_0.018_0. 98	65.9	0.0582	0.2579	4.433	0.825	1.779	1.302	531.4	4.109	145.3	660.7	5.109	180.67
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0024_0.0176_ 0.98	65.89	0.0581	0.2577	4.432	0.806	1.742	1.274	531	4.109	145.29	660.2	5.109	180.64

【0077】

【表 9－2】

(表 9 の続き)

実施例9－流体	T_放出 (℃)	P_吸引 (MPa)	P_放出 (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP_c (kJ/ m^3)	COP_c	Q_c (kJ/ kg)	CAP_h (kJ/ m^3)	COP_h	Q_h (kJ/kg)
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0028_0.0172_ 0.98	65.87	0.0581	0.2574	4.431	0.788	1.704	1.246	530.5	4.11	145.27	659.6	5.11	180.62
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0032_0.0168_ 0.98	65.85	0.058	0.2572	4.43	0.77	1.667	1.218	530.1	4.11	145.26	659.1	5.11	180.6
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0036_0.0164_ 0.98	65.83	0.058	0.2569	4.429	0.752	1.629	1.19	529.7	4.111	145.24	658.6	5.111	180.58
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.004_0.016_0. 98	65.82	0.058	0.2567	4.429	0.734	1.591	1.162	529.3	4.111	145.23	658	5.111	180.55
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0044_0.0156_ 0.98	65.8	0.0579	0.2564	4.428	0.715	1.553	1.134	528.8	4.112	145.21	657.5	5.112	180.53
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0048_0.0152_ 0.98	65.78	0.0579	0.2561	4.427	0.697	1.515	1.106	528.4	4.112	145.2	656.9	5.112	180.51
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0052_0.0148_ 0.98	65.76	0.0578	0.2559	4.426	0.679	1.477	1.078	528	4.113	145.18	656.4	5.113	180.48

【0078】

【表 9－3】

(表 9 の続き)

実施例9－流体	T_放出 (℃)	P_吸引 (MPa)	P_放出 (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP_c (kJ/ m^3)	COP_c	Q_c (kJ/ kg)	CAP_h (kJ/ m^3)	COP_h	Q_h (kJ/kg)
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0056_0.0144_ 0.98	65.75	0.0578	0.2556	4.425	0.661	1.438	1.05	527.6	4.113	145.17	655.8	5.113	180.46
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.006_0.014_0. 98	65.73	0.0577	0.2554	4.424	0.643	1.4	1.021	527.1	4.114	145.15	655.3	5.114	180.44
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0064_0.0136_ 0.98	65.71	0.0577	0.2551	4.423	0.624	1.362	0.993	526.7	4.114	145.14	654.7	5.114	180.41
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0068_0.0132_ 0.98	65.69	0.0576	0.2549	4.422	0.606	1.323	0.965	526.3	4.115	145.12	654.2	5.115	180.39
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0072_0.0128_ 0.98	65.68	0.0576	0.2546	4.421	0.588	1.285	0.936	525.9	4.115	145.11	653.7	5.115	180.37
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0076_0.0124_ 0.98	65.66	0.0575	0.2543	4.42	0.57	1.246	0.908	525.5	4.116	145.09	653.1	5.116	180.34
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.008_0.012_0. 98	65.64	0.0575	0.2541	4.419	0.552	1.207	0.879	525	4.116	145.08	652.6	5.116	180.32

10

【0079】

【表 9－4】

(表 9 の続き)

実施例9－流体	T_放出 (℃)	P_吸引 (MPa)	P_放出 (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP_c (kJ/ m^3)	COP_c	Q_c (kJ/ kg)	CAP_h (kJ/ m^3)	COP_h	Q_h (kJ/kg)
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0084_0.0116_ 0.98	65.62	0.0575	0.2538	4.418	0.533	1.168	0.851	524.6	4.117	145.06	652	5.117	180.3
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0088_0.0112_ 0.98	65.6	0.0574	0.2536	4.417	0.515	1.129	0.822	524.2	4.118	145.05	651.5	5.118	180.27
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0092_0.0108_ 0.98	65.59	0.0574	0.2533	4.416	0.497	1.09	0.794	523.8	4.118	145.03	650.9	5.118	180.25
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0096_0.0104_ 0.98	65.57	0.0573	0.2531	4.415	0.479	1.051	0.765	523.3	4.119	145.02	650.4	5.119	180.23
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.01_0.01_0.98	65.55	0.0573	0.2528	4.414	0.461	1.012	0.736	522.9	4.119	145	649.9	5.119	180.2
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0104_0.0096_ 0.98	65.53	0.0572	0.2525	4.413	0.442	0.973	0.708	522.5	4.12	144.98	649.3	5.12	180.18
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0108_0.0092_ 0.98	65.51	0.0572	0.2523	4.412	0.424	0.933	0.679	522.1	4.12	144.97	648.8	5.12	180.15

20

30

【0080】

40

50

【表 9 - 5】

(表 9 の続き)

実施例9-流体	T_放出 (℃)	P_吸引 (MPa)	P_放出 (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP_c (kJ/ m^3)	COP_c	Q_c (kJ/ kg)	CAP_h (kJ/ m^3)	COP_h	Q_h (kJ/kg)
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0112_0.0088_ 0.98	65.5	0.0571	0.252	4.411	0.406	0.894	0.65	521.7	4.121	144.95	648.2	5.121	180.13
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0116_0.0084_ 0.98	65.48	0.0571	0.2518	4.41	0.388	0.854	0.621	521.2	4.121	144.94	647.7	5.121	180.1
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.012_0.008_0. 98	65.46	0.057	0.2515	4.409	0.37	0.815	0.592	520.8	4.122	144.92	647.2	5.122	180.08
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0124_0.0076_ 0.98	65.44	0.057	0.2513	4.408	0.352	0.775	0.563	520.4	4.123	144.91	646.6	5.123	180.06
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0128_0.0072_ 0.98	65.42	0.057	0.251	4.406	0.333	0.735	0.534	520	4.123	144.89	646.1	5.123	180.03
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0132_0.0068_ 0.98	65.4	0.0569	0.2507	4.405	0.315	0.695	0.505	519.6	4.124	144.87	645.5	5.124	180.01
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0136_0.0064_ 0.98	65.39	0.0569	0.2505	4.404	0.297	0.655	0.476	519.1	4.124	144.86	645	5.124	179.98

10

【0081】

【表 9 - 6】

(表 9 の続き)

実施例9-流体	T_放出 (℃)	P_吸引 (MPa)	P_放出 (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP_c (kJ/ m^3)	COP_c	Q_c (kJ/ kg)	CAP_h (kJ/ m^3)	COP_h	Q_h (kJ/kg)
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.014_0.006_0. 98	65.37	0.0568	0.2502	4.403	0.279	0.615	0.447	518.7	4.125	144.84	644.5	5.125	179.96
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0144_0.0056_ 0.98	65.35	0.0568	0.25	4.402	0.261	0.575	0.418	518.3	4.126	144.83	643.9	5.126	179.93
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0148_0.0052_ 0.98	65.33	0.0567	0.2497	4.401	0.243	0.534	0.388	517.9	4.126	144.81	643.4	5.126	179.91
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0152_0.0048_ 0.98	65.31	0.0567	0.2494	4.4	0.224	0.494	0.359	517.5	4.127	144.79	642.8	5.127	179.88
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0156_0.0044_ 0.98	65.29	0.0566	0.2492	4.399	0.206	0.454	0.33	517	4.127	144.78	642.3	5.127	179.86
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.016_0.004_0. 98	65.27	0.0566	0.2489	4.398	0.188	0.413	0.301	516.6	4.128	144.76	641.8	5.128	179.83
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0164_0.0036_ 0.98	65.25	0.0566	0.2487	4.397	0.17	0.372	0.271	516.2	4.129	144.75	641.2	5.129	179.81
_R-1233xf_R-123 4yf_R-1224yd_W= _0.0168_0.0032_ 0.98	65.23	0.0565	0.2484	4.395	0.152	0.332	0.242	515.8	4.129	144.73	640.7	5.129	179.78

20

30

【0082】

40

50

【表 9 - 7】

(表 9 の続き)

実施例 9 - 流体	T _{放出} (°C)	P _{吸引} (MPa)	P _{放出} (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP _c (kJ/ m ³)	COP _c	Q _c (kJ/ kg)	CAP _h (kJ/ m ³)	COP _h	Q _h (kJ/kg)
__R-1233xf__R-1234yf__R-1224yd_W=__0.0172__0.0028__0.98	65.22	0.0565	0.2481	4.394	0.134	0.291	0.212	515.4	4.13	144.71	640.2	5.13	179.75
__R-1233xf__R-1234yf__R-1224yd_W=__0.0176__0.0024__0.98	65.2	0.0564	0.2479	4.393	0.116	0.25	0.183	515	4.13	144.7	639.6	5.13	179.73
__R-1233xf__R-1234yf__R-1224yd_W=__0.018__0.002__0.98	65.18	0.0564	0.2476	4.392	0.098	0.209	0.153	514.5	4.131	144.68	639.1	5.131	179.7
__R-1233xf__R-1234yf__R-1224yd_W=__0.0184__0.0016__0.98	65.16	0.0563	0.2474	4.391	0.079	0.168	0.124	514.1	4.132	144.66	638.6	5.132	179.68
__R-1233xf__R-1234yf__R-1224yd_W=__0.0188__0.0012__0.98	65.14	0.0563	0.2471	4.39	0.061	0.126	0.094	513.7	4.132	144.65	638	5.132	179.65
__R-1233xf__R-1234yf__R-1224yd_W=__0.0192__0.0008__0.98	65.12	0.0562	0.2468	4.388	0.043	0.085	0.064	513.3	4.133	144.63	637.5	5.133	179.63
__R-1233xf__R-1234yf__R-1224yd_W=__0.0196__0.0004__0.98	65.1	0.0562	0.2466	4.387	0.025	0.044	0.034	512.9	4.134	144.61	636.9	5.134	179.6
__R-1233xf__R-1234yf__R-1224yd_W=__0.02__0.0__0.98	65.08	0.0562	0.2463	4.386	0.007	0.002	0.005	512.5	4.134	144.6	636.4	5.134	179.57

10

【0083】

実施例 10 : 98 重量%の R - 1 2 2 4 y d 並びに

追加の化合物 R - 1 2 3 3 x f 及び R - 1 2 4 3 z f

表 10 は、この実施例における全てのブレンドが、未希釈 R - 1 2 2 4 y d よりも高い容量及びより小さい COP を有することを示す。追加の化合物の量が純粋な R - 1 2 3 3 x f から純粋な R - 1 2 4 3 z f の範囲である場合、R - 1 2 3 3 x f 含有量が 0 から 2 重量%に上昇するにつれて、CAP が減少し、COP が増加する。追加の化合物が R - 1 2 3 3 x f (98 % R - 1 2 2 4 y d 及び 2 % R - 1 2 3 3 x f) である場合、COP は R - 1 2 2 4 y d と同じであり、CAP はより大きい。

【0084】

【表 10 - 1】

表 10

実施例 10 - 流体	T _{放出} (°C)	P _{吸引} (MPa)	P _{放出} (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP _c (kJ/ m ³)	COP _c	Q _c (kJ/ kg)	CAP _h (kJ/ m ³)	COP _h	Q _h (kJ/kg)
__R-1243zf__R-1233xf__R-1224yd_W=__0.0__0.02__0.98	65.08	0.0562	0.2463	4.386	0.007	0.002	0.005	512.5	4.134	144.6	636.4	5.134	179.57
__R-1243zf__R-1233xf__R-1224yd_W=__0.0004__0.0196__0.98	65.1	0.0562	0.2466	4.387	0.025	0.039	0.032	512.9	4.134	144.63	637	5.134	179.61
__R-1243zf__R-1233xf__R-1224yd_W=__0.0008__0.0192__0.98	65.12	0.0563	0.2468	4.388	0.044	0.076	0.06	513.3	4.133	144.65	637.5	5.133	179.65
__R-1243zf__R-1233xf__R-1224yd_W=__0.0012__0.0188__0.98	65.14	0.0563	0.2471	4.389	0.062	0.113	0.088	513.8	4.133	144.68	638.1	5.133	179.69
__R-1243zf__R-1233xf__R-1224yd_W=__0.0016__0.0184__0.98	65.16	0.0564	0.2473	4.389	0.08	0.15	0.115	514.2	4.132	144.71	638.7	5.132	179.73
__R-1243zf__R-1233xf__R-1224yd_W=__0.002__0.018__0.98	65.18	0.0564	0.2476	4.39	0.099	0.187	0.143	514.7	4.132	144.74	639.2	5.132	179.77
__R-1243zf__R-1233xf__R-1224yd_W=__0.0024__0.0176__0.98	65.2	0.0564	0.2479	4.391	0.117	0.224	0.171	515.1	4.131	144.76	639.8	5.131	179.81
__R-1243zf__R-1233xf__R-1224yd_W=__0.0028__0.0172__0.98	65.22	0.0565	0.2481	4.392	0.135	0.261	0.198	515.5	4.131	144.79	640.3	5.131	179.84
__R-1243zf__R-1233xf__R-1224yd_W=__0.0032__0.0168__0.98	65.24	0.0565	0.2484	4.393	0.154	0.298	0.226	516	4.13	144.82	640.9	5.13	179.88
__R-1243zf__R-1233xf__R-1224yd_W=__0.0036__0.0164__0.98	65.26	0.0566	0.2486	4.393	0.172	0.334	0.253	516.4	4.13	144.85	641.5	5.13	179.92

20

30

40

【0085】

50

【表 10-2】

(表 10 の続き)

実施例10-流体	T _{放出} (°C)	P _{吸引} (MPa)	P _{放出} (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP _c (kJ/ m ³)	COP _c	Q _c (kJ/ kg)	CAP _h (kJ/ m ³)	COP _h	Q _h (kJ/ kg)
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.004_ _0.016_0.98	65.28	0.0566	0.2489	4.394	0.19	0.371	0.281	516.9	4.129	144.87	642	5.129	179.96
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0044_ _0.0156_0.98	65.3	0.0567	0.2491	4.395	0.209	0.407	0.308	517.3	4.129	144.9	642.6	5.129	180
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0048_ _0.0152_0.98	65.32	0.0567	0.2494	4.396	0.227	0.443	0.335	517.7	4.128	144.93	643.2	5.128	180.03
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0052_ _0.0148_0.98	65.34	0.0568	0.2496	4.396	0.245	0.48	0.363	518.2	4.128	144.96	643.7	5.128	180.07
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0056_ _0.0144_0.98	65.36	0.0568	0.2499	4.397	0.264	0.516	0.39	518.6	4.127	144.98	644.3	5.127	180.11
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.006_ _0.014_0.98	65.38	0.0569	0.2502	4.398	0.282	0.552	0.417	519.1	4.127	145.01	644.9	5.127	180.15
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0064_ _0.0136_0.98	65.4	0.0569	0.2504	4.399	0.3	0.588	0.444	519.5	4.127	145.04	645.4	5.127	180.19
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0068_ _0.0132_0.98	65.42	0.057	0.2507	4.399	0.319	0.624	0.471	520	4.126	145.07	646	5.126	180.22
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0072_ _0.0128_0.98	65.44	0.057	0.2509	4.4	0.337	0.66	0.498	520.4	4.126	145.09	646.6	5.126	180.26
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0076_ _0.0124_0.98	65.46	0.0571	0.2512	4.401	0.356	0.696	0.526	520.9	4.125	145.12	647.1	5.125	180.3

10

【0086】

【表 10-3】

(表 10 の続き)

実施例10-流体	T _{放出} (°C)	P _{吸引} (MPa)	P _{放出} (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP _c (kJ/ m ³)	COP _c	Q _c (kJ/ kg)	CAP _h (kJ/ m ³)	COP _h	Q _h (kJ/ kg)
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.008_ _0.012_0.98	65.48	0.0571	0.2514	4.402	0.374	0.731	0.553	521.3	4.125	145.15	647.7	5.125	180.34
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0084_ _0.0116_0.98	65.5	0.0572	0.2517	4.402	0.392	0.767	0.579	521.7	4.124	145.17	648.2	5.124	180.37
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0088_ _0.0112_0.98	65.51	0.0572	0.2519	4.403	0.411	0.802	0.606	522.2	4.124	145.2	648.8	5.124	180.41
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0092_ _0.0108_0.98	65.53	0.0573	0.2522	4.404	0.429	0.838	0.633	522.6	4.123	145.23	649.4	5.123	180.45
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0096_ _0.0104_0.98	65.55	0.0573	0.2525	4.404	0.447	0.873	0.66	523.1	4.123	145.25	649.9	5.123	180.48
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.01_ _0.01_0.98	65.57	0.0574	0.2527	4.405	0.465	0.908	0.687	523.5	4.123	145.28	650.5	5.123	180.52
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0104_ _0.0096_0.98	65.59	0.0574	0.253	4.406	0.484	0.943	0.713	524	4.122	145.31	651.1	5.122	180.56
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0108_ _0.0092_0.98	65.61	0.0575	0.2532	4.406	0.502	0.978	0.74	524.4	4.122	145.33	651.6	5.122	180.6
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0112_ _0.0088_0.98	65.63	0.0575	0.2535	4.407	0.52	1.013	0.767	524.9	4.121	145.36	652.2	5.121	180.63
_R-1243zf_R-1233xf_ R-1224yd_W=_0.0116_ _0.0084_0.98	65.65	0.0576	0.2537	4.408	0.539	1.048	0.793	525.3	4.121	145.39	652.8	5.121	180.67

20

30

【0087】

40

50

【表 10-4】

(表 10 の続き)

実施例10-流体	T _{放出} (°C)	P _{吸引} (MPa)	P _{放出} (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP _c (kJ/ m ³)	COP _c	Q _c (kJ/ kg)	CAP _h (kJ/ m ³)	COP _h	Q _h (kJ/ kg)
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.012__ __0.008__0.98	65.67	0.0576	0.254	4.408	0.557	1.082	0.82	525.8	4.12	145.41	653.3	5.12	180.7
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0124__ __0.0076__0.98	65.69	0.0577	0.2542	4.409	0.575	1.117	0.846	526.2	4.12	145.44	653.9	5.12	180.74
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0128__ __0.0072__0.98	65.7	0.0577	0.2545	4.41	0.594	1.151	0.873	526.6	4.12	145.47	654.5	5.12	180.78
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0132__ __0.0068__0.98	65.72	0.0578	0.2547	4.41	0.612	1.186	0.899	527.1	4.119	145.49	655	5.119	180.81
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0136__ __0.0064__0.98	65.74	0.0578	0.255	4.411	0.63	1.22	0.925	527.5	4.119	145.52	655.6	5.119	180.85
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.014__ __0.006__0.98	65.76	0.0579	0.2552	4.411	0.648	1.254	0.951	528	4.118	145.55	656.2	5.118	180.89
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0144__ __0.0056__0.98	65.78	0.0579	0.2555	4.412	0.667	1.289	0.978	528.4	4.118	145.57	656.8	5.118	180.92
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0148__ __0.0052__0.98	65.8	0.058	0.2557	4.413	0.685	1.323	1.004	528.9	4.118	145.6	657.3	5.118	180.96
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0152__ __0.0048__0.98	65.82	0.058	0.256	4.413	0.703	1.356	1.03	529.3	4.117	145.62	657.9	5.117	180.99
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0156__ __0.0044__0.98	65.83	0.0581	0.2562	4.414	0.721	1.39	1.056	529.8	4.117	145.65	658.5	5.117	181.03

10

【0088】

【表 10-5】

(表 10 の続き)

実施例10-流体	T _{放出} (°C)	P _{吸引} (MPa)	P _{放出} (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP _c (kJ/ m ³)	COP _c	Q _c (kJ/ kg)	CAP _h (kJ/ m ³)	COP _h	Q _h (kJ/ kg)
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.016__ __0.004__0.98	65.85	0.0581	0.2565	4.414	0.739	1.424	1.082	530.2	4.116	145.68	659	5.116	181.07
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0164__ __0.0036__0.98	65.87	0.0582	0.2567	4.415	0.758	1.458	1.108	530.7	4.116	145.7	659.6	5.116	181.1
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0168__ __0.0032__0.98	65.89	0.0582	0.257	4.416	0.776	1.491	1.133	531.1	4.116	145.73	660.2	5.116	181.14
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0172__ __0.0028__0.98	65.91	0.0583	0.2573	4.416	0.794	1.525	1.159	531.6	4.115	145.75	660.7	5.115	181.17
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0176__ __0.0024__0.98	65.92	0.0583	0.2575	4.417	0.812	1.558	1.185	532	4.115	145.78	661.3	5.115	181.21
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.018__ __0.002__0.98	65.94	0.0584	0.2578	4.417	0.83	1.591	1.211	532.5	4.115	145.81	661.9	5.115	181.24
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0184__ __0.0016__0.98	65.96	0.0584	0.258	4.418	0.848	1.624	1.236	532.9	4.114	145.83	662.4	5.114	181.28
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0188__ __0.0012__0.98	65.98	0.0584	0.2583	4.418	0.866	1.657	1.262	533.4	4.114	145.86	663	5.114	181.31
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0192__ __0.0008__0.98	66	0.0585	0.2585	4.419	0.885	1.69	1.288	533.8	4.113	145.88	663.6	5.113	181.35
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.0196__ __0.0004__0.98	66.01	0.0585	0.2588	4.42	0.903	1.723	1.313	534.2	4.113	145.91	664.1	5.113	181.38
__R-1243zf__R-1233xf__ R-1224yd_W=__0.02__0 __0__0.98	66.03	0.0586	0.259	4.42	0.921	1.756	1.338	534.7	4.113	145.94	664.7	5.113	181.42

20

30

【0089】

実施例 11：99 重量%の R-1234yf 及び追加の化合物 R-263fb。

表 11 は、追加の化合物の含有量が 0 から 1 重量%に増加するにつれて、COP が増加し、CAP が減少することを示す。

【0090】

40

50

【表 1 1】

表 1 1

実施例 11－流体	T_放出 (°C)	P_吸引 (MPa)	P_放出 (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP_c (kJ/ m ³)	COP_c	Q_c (kJ/ kg)	CAP_h (kJ/ m ³)	COP_h	Q_h (kJ/ kg)
__R-1234yf__R-236fa__ W=__0.99__0.01	59.97	0.3129	1.0119	3.234	0.176	0.144	0.16	1991	3.778	122.52	2518	4.778	154.96
__R-1234yf__R-236fa__ W=__0.992__0.008	59.95	0.3135	1.0132	3.232	0.141	0.115	0.128	1993.5	3.778	122.49	2521.2	4.778	154.91
__R-1234yf__R-236fa__ W=__0.994__0.006	59.93	0.3141	1.0145	3.23	0.106	0.086	0.096	1996	3.777	122.45	2524.5	4.777	154.87
__R-1234yf__R-236fa__ W=__0.996__0.004	59.91	0.3147	1.0158	3.228	0.07	0.058	0.064	1998.6	3.777	122.42	2527.7	4.777	154.82
__R-1234yf__R-236fa__ W=__0.998__0.002	59.89	0.3152	1.0171	3.226	0.035	0.029	0.032	2001.1	3.777	122.38	2530.9	4.777	154.78
__R-1234yf__R-236fa__ W=__1.0__0.0	59.87	0.3158	1.0184	3.225	0	0	0	2003.6	3.777	122.34	2534.1	4.777	154.74

10

【0091】

実施例 12：99 重量%の R－1234yf 及び追加の化合物 R－254eb。

表 1 2 は、追加の化合物の含有量が 0 から 1 重量%に増加するにつれて、COP が増加し、CAP が減少することを示す。

【0092】

【表 1 2】

表 1 2

実施例 12－流体	T_放出 (°C)	P_吸引 (MPa)	P_放出 (MPa)	圧縮比	蒸発器 グライド (K)	凝縮器 グライド (K)	平均 グライド (K)	CAP_c (kJ/ m ³)	COP_c	Q_c (kJ/ kg)	CAP_h (kJ/ m ³)	COP_h	Q_h (kJ/ kg)
__R-1234yf__R-254eb__ W=__0.99__0.01	60.02	0.3121	1.0094	3.234	0.217	0.207	0.212	1987.8	3.78	122.95	2513.7	4.78	155.47
__R-1234yf__R-254eb__ W=__0.992__0.008	59.99	0.3129	1.0112	3.232	0.173	0.166	0.17	1991	3.78	122.83	2517.7	4.78	155.32
__R-1234yf__R-254eb__ W=__0.994__0.006	59.96	0.3136	1.013	3.23	0.13	0.124	0.127	1994.1	3.779	122.71	2521.8	4.779	155.18
__R-1234yf__R-254eb__ W=__0.996__0.004	59.93	0.3143	1.0148	3.228	0.087	0.083	0.085	1997.3	3.778	122.58	2525.9	4.778	155.03
__R-1234yf__R-254eb__ W=__0.998__0.002	59.9	0.3151	1.0166	3.226	0.043	0.041	0.042	2000.4	3.777	122.46	2530	4.777	154.88
__R-1234yf__R-254eb__ W=__1.0__0.0	59.87	0.3158	1.0184	3.225	0	0	0	2003.6	3.777	122.34	2534.1	4.777	154.74

20

【0093】

本発明を 1 つ以上の実施形態を参照して説明してきたが、当業者には、本発明の範囲から逸脱することなく様々な変更を行うことができ、その要素の代わりに同等物を使用することができることが理解されるであろう。加えて、特定の状況又は材料を本発明の教示に適合させるために、本発明の本質的な範囲から逸脱することなく多くの修正を行うことができる。したがって、本発明は、本発明を実施するために企図される最良の形態として開示されている特定の実施形態に限定されるものではなく、本発明は、添付の特許請求の範囲内に含まれる全ての実施形態を含むことが意図される。加えて、詳細な説明で特定された全ての数値は、正確な及び近似的な値が両方とも明示的に特定されているかのように解釈されるものとする。

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2016-517345 (JP, A)
米国特許出願公開第2017/0327441 (US, A1)
国際公開第2019/036049 (WO, A1)
中国特許出願公開第105777484 (CN, A)
中国特許出願公開第103508840 (CN, A)
中国特許出願公開第105753638 (CN, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07C 17/354
C07C 21/18
C07C 17/35
C07B 61/00
Caplus/REGISTRY (STN)