

(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2019-214596

(P2019-214596A)

(43) 公開日 令和1年12月19日(2019.12.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 17/25 (2006.01)	C O 7 C 17/25	4 H 0 0 6
C O 7 C 21/18 (2006.01)	C O 7 C 21/18	4 H 0 3 9
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2019-149017 (P2019-149017) (22) 出願日 令和1年8月15日 (2019.8.15) (62) 分割の表示 特願2018-58161 (P2018-58161) の分割 原出願日 平成19年8月24日 (2007.8.24) (31) 優先権主張番号 60/839, 873 (32) 優先日 平成18年8月24日 (2006.8.24) (33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US) (31) 優先権主張番号 11/775, 318 (32) 優先日 平成19年7月10日 (2007.7.10) (33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)	(71) 出願人 500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド Honeywell International Inc. アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モリス・ブレインズ, テイバー・ロード 115 115 Tabor Road Morris Plains NJ 07950 United States of America (74) 代理人 100140109 弁理士 小野 新次郎 最終頁に続く
---	---

(54) 【発明の名称】 HFC-245faからHF0trans-1234zeを生産するための方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 trans-1,3,3,3,-テトラフルオロプロペン (HF0trans-1234ze) の製造方法の提供。

【解決手段】 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを脱水素フッ素化することによって、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びフッ化水素の混合物を生成させ、次いで所望により、フッ化水素を回収し、次いでtrans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収することによる、HF0trans-1234zeの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを脱水素フッ素化することによって、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びフッ化水素を含んでなる結果物を生成させ；

(b) 所望により、工程 (a) の結果物からフッ化水素を回収し；そして、

(c) trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収する；
ことを含んでなる、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの生産方法。

【請求項 2】

工程 (b) が行われる、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを蒸留により回収する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 (a) または工程 (b) の結果物を蒸留し、そしてtrans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収し、そして所望によりフッ化水素、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンのうちの 1 またはそれより多くを含んでなる残留物を回収することによって、工程 (c) を行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを、留出物として回収する、請求項 4 に記載の方法。

20

【請求項 6】

残留物を回収する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

フッ化水素、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを残留物からそれぞれ回収する次の工程をさらに含んでなる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

スクラバーを用いてフッ化水素を残留物から取り出す次の工程をさらに含んでなる、請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 9】

スクラバーが、水及び腐食剤を含んでなる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンのうちの少なくとも一つを残留物から回収し、回収したcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンのうちの少なくとも一つを工程 (a) に再利用する、次の工程をさらに含んでなる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 11】

cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、またはcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンと1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの混合物を残留物から回収し、そして、フッ素化によってcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンに変換する、次の工程をさらに含んでなる、請求項 4 に記載の方法。

40

【請求項 12】

フッ素化反応が液相反応である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

フッ素化反応が気相反応である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

生じた1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを、工程 (a) に再利用する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

50

脱水素フッ素化を、気相反応として行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

脱水素フッ素化を、固定床反応器内で気相反応として行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

脱水素フッ素化を、フッ素化金属酸化物、金属フッ化物及び炭素担持遷移金属のうちの 1 またはそれより多くを含んでなる触媒を用いて行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

脱水素フッ素化を、バルク形態のフッ素化金属酸化物、担持されたフッ素化金属酸化物、バルクの金属フッ化物及び担持された金属フッ化物のうちの 1 またはそれより多くを含んでなる触媒を用いて行う、請求項 17 に記載の方法。

10

【請求項 19】

脱水素フッ素化を、フッ素化 Cr_2O_3 、 AlF_3 、 FeF_3 、10% MgF_2 －90% AlF_3 、活性炭上の Fe、活性炭上の Ni、及び活性炭上の Co のうちの 1 またはそれより多くを含んでなる触媒を用いておこなう、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

脱水素フッ素化を、気相中で約 100℃～約 600℃の温度にて；フッ素化 Cr_2O_3 、 AlF_3 、 FeF_3 、10% MgF_2 －90% AlF_3 、活性炭上の Fe、活性炭上の Ni、及び活性炭上の Co のうちの 1 またはそれより多くを含んでなる触媒を用いて、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと触媒との接触時間約 0.5 秒～約 120 秒にて行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

フッ化水素の回収を、工程 (a) の結果物を硫酸抽出機に通し、抽出したフッ化水素を硫酸から所望により脱離させ、次いで脱離したフッ化水素を蒸留することにより行う、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 22】

(a) 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを、気相反応にて脱水素フッ素化することにより、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びフッ化水素を含んでなる結果物を生成させ；

(b) 工程 (a) の結果物からフッ化水素を回収し；そして、

(c) trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収する；

ことを含んでなる、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを生産するための連続的で総合的な製造方法。

30

【請求項 23】

工程 (a) または工程 (b) の結果物を蒸留し、そしてtrans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収し、そして所望によりフッ化水素、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンのうちの 1 またはそれより多くを含んでなる残留物を回収することによって、工程 (c) を行う、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを、留出物として回収する、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

残留物を回収する、請求項 23 に記載の方法。

40

【請求項 26】

フッ化水素、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを残留物からそれぞれ回収する、次の工程をさらに含んでなる、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

スクラバーを用いてフッ化水素を残留物から取り出す、次の工程をさらに含んでなる、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 28】

スクラバーが、水及び腐食剤を含んでなる、請求項 27 に記載の方法。

50

【請求項 29】

cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンのうちの少なくとも一つを残留物から回収し、そして、回収したcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンのうちの少なくとも一つを工程(a)に再利用する、次の工程をさらに含んでなる、請求項23に記載の方法。

【請求項 30】

cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、またはcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンと1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンとの混合物を残留物から回収し、そして、フッ素化によってcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンに変換する、次の工程をさらに含んでなる、請求項23に記載の方法。

10

【請求項 31】

フッ素化反応が液相反応である、請求項30に記載の方法。

【請求項 32】

フッ素化反応が気相反応である、請求項30に記載の方法。

【請求項 33】

生じた1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンを、工程(a)に再利用する、請求項30に記載の方法。

【請求項 34】

脱水素フッ素化を、フッ素化 Cr_2O_3 、 AlF_3 、 FeF_3 、10% MgF_2 －90% AlF_3 、活性炭上のFe、活性炭上のNi、及び活性炭上のCのうちの1またはそれより多くを含んでなる触媒を用いておこなう、請求項22に記載の方法。

20

【請求項 35】

脱水素フッ素化を、気相中で約100℃～約600℃の温度にて；フッ素化 Cr_2O_3 、 AlF_3 、 FeF_3 、10% MgF_2 －90% AlF_3 、活性炭上のFe、活性炭上のNi、及び活性炭上のCのうちの1またはそれより多くを含んでなる触媒を用いて、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンと触媒との接触時間約0.5秒～約120秒にて行う、請求項22に記載の方法。

【請求項 36】

フッ化水素の回収を、工程(a)の結果物を硫酸抽出機に通し、抽出したフッ化水素を硫酸から所望により脱離させ、次いで脱離したフッ化水素を蒸留することにより行う、請求項22に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2006年8月24日に提出された同時係属中の米国特許仮出願番号60/839,873の利益を主張する。該出願は、参照により本明細書に記載されているものとする。

【0002】

発明の背景

本発明は、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO trans-1234ze)の製造方法に関する。より具体的には、本発明は、まず1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロペンを脱水素フッ素化することによって、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びフッ化水素の混合物を生成させ、次いで所望により、フッ化水素を回収し、これに続きtrans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収することによる、HFO trans-1234zeの製造方法に関する。

40

【0003】

従来より、クロロフルオロカーボン(CFC)類に類似するトリクロロフルオロメタン及びジクロロジフルオロメタンは、冷却剤、発泡剤、及びガス滅菌用希釈剤として用いられてきた。近年、特定のクロロフルオロカーボン類が地球のオゾン層に害を及ぼすおそれがあるとの懸念が広がっている。結果として、塩素置換基がより少ないまたは塩素置換基を含有しないハロカーボン類を使用する努力が、世界的になされている。したがって、ヒ

50

ドロフルオロカーボン類、または炭素、水素及びフッ素のみを含有する化合物の生産は、関心の高まっている主題となっており、溶媒、発泡剤、冷却剤、洗浄剤、エアゾール噴射剤、熱媒体、誘電体、消火用組成物及び発電サイクル作動流体として使用するための、環境的に望ましい製品が提供されている。この点で、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン (trans-1234ze) は、オゾン層破壊係数 (ODP) がゼロであり地球温暖化係数 (GWP) が低い冷却剤、発泡剤、エアゾール噴射剤、溶媒等として、そしてさらにはフッ素化モノマーとしても使用しうる化合物である。

【0004】

HF0-1234ze (すなわち、ヒドロフルオロオレフィン-1234ze) の生産については、当該技術分野において公知である。例えば、米国特許第5,710,352は、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン (HCC-240fa) をフッ素化するとHCFC-1233zd及び少量のHF0-1234zeが形成されることを、教示する。米国特許第5,895,825は、HCFC-1233zdをフッ素化するとHF0-1234zeが形成されることを、教示する。米国特許第6,472,573もまた、HCFC-1233zdをフッ素化するとHF0-1234zeが形成されることを、教示する。米国特許第6,124,510は、酸素含有ガスの存在下で強塩基またはクロミア系触媒のいずれかを用いて、HFC-245faを脱水素フッ素化することにより、HF0-1234zeのcis及びtrans異性体が形成されることを、教示する。欧州特許EP 0939071は、HCFC-1233zdとHF0-1234zeとの共沸混合物である中間反応生成物を介した、HCC-240faのフッ素化によるHFC-245faの形成を、記載している。

【0005】

これらの公知の方法は、その生成物収率と経済学的に相関しないことが、分かっている。さらに、これらの公知の方法において、相当量のcis-1234zeがそのtrans異性体とともに生じることが、知られている。それゆえに、trans-1234zeを生成混合物から単離可能であって、かつcis-1234zeを再利用可能な手段が、必要である。したがって、本発明は、純粋なtrans-1234zeを先行技術での方法よりも高い収率にて得ることが可能であって、かつcis-1234zeを公知の方法とは対照的に再利用可能な、trans-1234zeを生産するための統合的方法を、提供する。具体的には、trans-1234zeを、酸素含有ガスの非存在下で1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを脱水素フッ素化して、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びフッ化水素を生産することにより形成してもよいことが、現在見いだされている。次いで、所望によるが、しかし好ましくは、フッ化水素を回収し、次いでtrans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収する。次いで、cis-1234ze及びHFC-245faを、再利用してもよい。

【0006】

図面の簡単な説明

図1は、実施例1における、フッ素化クロミア触媒の性能に及ぼす経過時間の影響を示すグラフである (反応条件: 20cc触媒、12g/h HFC-245a、350℃、1気圧)。

【0007】

発明の説明

本発明は、

(a) 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを脱水素フッ素化することによって、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びフッ化水素を含んでなる結果物を生成させ;

(b) 所望により、工程(a)の結果物からフッ化水素を回収し;そして、

(c) trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収する;

ことを含んでなる、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの生産方法を提供する。

【0008】

本発明はまた、

(a) 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを、気相反応にて脱水素フッ素化することにより、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びフッ化水素を含んでなる結果物を生成させ;

(b) 工程(a)の結果物からフッ化水素を回収し；そして、

(c) trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収する；

ことを含んでなる、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを生産するための連続的で総合的な製造方法も提供する。

【0009】

当該方法の最初の工程は、HFC-245faを脱水素フッ素化して、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びフッ化水素を含んでなる結果物を生成させることによる、HFC-245faの触媒的変換を有する。脱水素フッ素化反応は、当該技術分野において周知である。好ましくは、HFC-245faの脱水素フッ素化を気相中で行い、そしてより好ましくは、気相中の固定層反応器内で行う。脱水素フッ素化反応を、任意の適切な反応槽または反応器内で行ってもよいが、しかし好ましくは、それは、ニッケル、ならびにハステロイ、インコネル、インコロイ及びモネルを始めとするその合金などのフッ化水素の腐食作用に抵抗性の材料、あるいはフッ素重合体で裏打ちされた槽で構成されるべきである。これらは、バルク形態もしくは担持されたフッ素化金属酸化物、バルク形態もしくは担持された金属ハロゲン化物、ならびに炭素担持遷移金属、金属酸化物及びハロゲン化物のうちの1またはそれより多くであってもよい脱水素フッ素化触媒で充填した、一または複数の管であってもよい。適切な触媒としては、これに限らないが、フッ素化クロミア（フッ素化 Cr_2O_3 ）、フッ素化アルミナ（フッ素化 Al_2O_3 ）、金属フッ化物（例えば、 CrF_3 、 AlF_3 ）、及びFe/C、Co/C、Ni/C、Pd/Cなどの炭素担持遷移金属（0酸化状態）、または遷移金属ハロゲン化物が挙げられる。HFC-245faを、純粋な形態、不純物を含む形態で、または、窒素、アルゴン等などの至適な不活性ガスとともに、反応器内に導入する。本発明の好ましい実施態様では、HFC-245faを、反応器に入れる前に、あらかじめ揮発させておくかまたは加熱しておく。あるいは、HFC-245faを、反応器内部であらかじめ揮発させておく。有用な反応温度は、約100℃～約600℃の範囲であってもよい。好ましい温度は約150℃～約450℃の範囲であってもよく、そして、より好ましい温度は約200℃～約350℃の範囲であってもよい。反応を、大気圧、超大気圧または真空下にて行ってもよい。真空圧は、約5トル～約760トルであることが可能である。HFC-245faの触媒との接触時間は、約0.5秒～約120秒の範囲であってもよいが、しかしながら、これより長時間もしくは短時間を用いることは可能である。

【0010】

好ましい実施態様において、プロセスフローは、触媒床を介して下方向または上方向である。反応器内に入れたまま、長期使用後に触媒を定期的に再生することもまた、好都合である。触媒の再生を、例えば、約100℃～約400℃、好ましくは約200℃～約375℃の温度にて、約0.5時間～約3日間、空気、または窒素で希釈した空気を触媒上に通すことによるなどの、当該技術分野において公知の任意の手段によって、遂行してもよい。これに続いて、フッ素化金属酸化物触媒及び金属フッ化物触媒に対しては、約25℃～約400℃、好ましくは約200℃～約350℃の温度にてHF処理、あるいは、炭素担持遷移金属触媒に対しては、約100℃～約400℃、好ましくは約200℃～約350℃の温度にて H_2 処理を行う。

【0011】

本発明の別の実施態様において、HFC-245faの脱水素フッ素化を、これを、これに限定されないがKOH、NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及びCaOを始めとする強苛性溶液と高温にて反応させることにより、遂行することが可能である。この場合、苛性溶液の苛性強度は、約2重量%～約100重量%、より好ましくは約5重量%～約90重量%、そして最も好ましくは約10重量%～約80重量%である。反応を、約20℃～約100℃、より好ましくは約30℃～約90℃、そして最も好ましくは約40℃～約80℃の温度にて行ってもよい。上記のように、反応を、大気圧、超大気圧または真空下にて行ってもよい。真空圧は、約5トル～約760トルであることが可能である。加えて、所望により、溶媒を、苛性溶液中に有機化合物を溶解させるために用いてもよい。この任意の工程を、前記目的のために、当該技術分野において周知の溶媒を用いて行ってもよい。

【0012】

所望によるが、しかし好ましくは、次いで、フッ化水素を、脱水素フッ素化反応の結果物から回収する。フッ化水素の回収を、脱水素フッ素化反応により生じた組成物を硫酸抽出機に通してフッ化水素を取り出し、続いて、抽出したフッ化水素を硫酸から脱離させ、次いで脱離したフッ化水素を蒸留することにより、行う。該分離を、硫酸を混合物に加えることにより行ってもよいが、ここで混合物は、液体状またはガス状のいずれかである。硫酸とフッ化水素の通常の重量比は、約0.1:1～約100:1である。フッ化炭素とフッ化水素との液体混合物で開始し、次いで硫酸を混合物に加えてもよい。

【0013】

分離に必要な硫酸の量は、系中に存在するHFの量によって決まる。温度曲線に応じた100%硫酸中でのHF溶解度から、硫酸の実際的な最小量を決定することが可能である。例えば、30℃では、約34gのHFが、100gの100%硫酸に溶解するであろう。しかしながら、100℃では、約10gのHFしか100%硫酸に溶解しないであろう。好ましくは、本発明において用いられる硫酸は、約50%～100%の純度である。

【0014】

好ましい実施態様において、硫酸とフッ化水素の重量比は、約0.1:1～約1000:1の範囲である。より好ましくは、重量比は、約1:1～約100:1、そして最も好ましくは約2:1～約50:1の範囲である。反応を、好ましくは約0℃～約100℃、より好ましくは約0℃～約40℃、そして最も好ましくは約20℃～約40℃にて行う。抽出は、通常、標準大気圧にて行われるが、しかしながら、当業者は、これより高圧または低圧の条件を用いてもよい。硫酸をフッ化炭素とHFとの混合物に加えると、二つの相が急速に形成される。フッ化炭素を多く含む上相、及びHF/硫酸を多く含む下相が、形成される。「多く含む」の語は、相が、その相中に表示した成分の50%より多くを、そして好ましくは、その相中に表示した成分の80%より多くを含有することを、意味する。フッ化炭素の抽出効率は、約90%～約99%の範囲であることが可能である。

【0015】

相の分離後、フッ化炭素を多く含む上相を、フッ化水素及び硫酸を多く含む下相から取り出す。これを、デカント、サイホン、蒸留または当該技術分野において周知の他の技術により行ってもよい。所望により、より多くの硫酸を、取り出した下相に加えることによって、フッ化炭素の抽出を繰り返してもよい。硫酸とフッ化水素の重量比約2.25:1で、一工程において約92%の抽出効率を得ることが可能である。好ましくは、その後、フッ化水素と硫酸を分離する。硫酸からHFを回収するためには、高温の硫酸中でHFの溶解度が低いことを利用することが可能である。例えば、140℃では、HFは、4gしか100%硫酸中に溶解しないであろう。HFを回収するために、HF/硫酸溶液を、250℃まで加熱することが可能である。次いで、HF及び硫酸を、再利用してもよい。すなわち、HFを、HFC-245faを形成するための先行する反応に再利用してもよく、そして、硫酸を、さらなる抽出工程における使用のために再利用してもよい。

【0016】

本発明の別の実施態様において、フッ化炭素とフッ化水素との混合物からのフッ化水素の回収を、硫酸の気流をフッ化炭素及びフッ化水素の気流に導入する連続的な方法により、気相中で行ってもよい。これを、標準的なスクラビング塔内で、硫酸の気流をフッ化炭素及びフッ化水素の気流に向流させることにより行ってもよい。硫酸抽出は、例えば、米国特許第5,895,639に記載される。該出願は、参照により本明細書に記載されているものとする。別の実施態様においては、脱水素フッ素化の結果物からのフッ化水素の取り出しを、その結果物を水及び腐食剤を含んでなるスクラバーに通し、続いて硫酸乾燥カラム中などで乾燥させることにより行う。

【0017】

あるいは、HFを、水もしくは苛性スクラバーを用いることにより、または金属塩と接触させることにより、回収するかまたは取り出すことが可能である。水抽出機を用いる場合は、技術は、硫酸のものに類似する。腐食剤を用いる場合は、HFを、水溶液に溶解し

10

20

30

40

50

たフッ化塩として、系から取り出すだけである。金属塩（例えば、フッ化カリウムまたはフッ化ナトリウム）を用いる場合は、これを、そのまま用いるかまたは水と併せて用いることが可能である。金属塩を用いる場合は、HFを回収することが可能である。

【0018】

その後、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び任意の副生成物及び／または出発材料を始めとする、未反応の出発材料及び副生成物からなる反応生成混合物から、抽出及び好ましくは蒸留によるなどの当該技術分野において公知の任意の手段によって、回収してもよい。trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、未反応のHFC-245fa及び任意の副生成物の混合物を、蒸留カラムに通す。例えば、好ましくは、蒸留を、標準的な蒸留カラム中で、大気圧、超大気圧または真空下にて行ってもよい。好ましくは、圧は、約300psig未満、好ましくは約150psig未満、そして最も好ましくは100psig未満である。蒸留カラムの圧は、本質的には、蒸留作動温度を決定する。trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンは、約-19℃の沸点を有し；cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンは、約9℃の沸点を有し；HFC-245faは、約15℃の沸点を有する。trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを、蒸留カラムを約-10℃～約90℃、好ましくは約0℃～約80℃にて作動させることにより、留出物として回収してもよい。一つまたは複数の蒸留カラムを用いてもよい。留出物部分には、実質的には、すべてのtrans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンが含まれる。蒸留の底流には、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、HFC-245fa、少量の未回収HF、ならびに任意の他の不純物が含まれる。好ましい実施態様において、HFC-245faの一部を、次の脱水素フッ素化反応に向けて再利用し、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び／またはcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンと245faとの混合物を、工程（a）への再利用のために、HFC-245faへのフッ素化反応にかける。工程（b）から回収したHF、及び蒸留底部に存在するいかなるHFもまた、次のフッ素化反応に向けて回収及び再利用してもよい。

【0019】

HFC-245faへのcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンのフッ素化を、液相または気相中に行ってもよい。HFC-245faへのcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの気相でのフッ素化を、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを、反応槽内にて触媒存在下でHFと反応させることにより、行ってもよい。フッ素化反応を、任意の適切なフッ素化反応槽もしくは反応器内で行ってもよいが、しかし好ましくは、それは、ニッケル、ならびにハステロイ、インコネル、インコロイ及びモネルを始めとするその合金などのフッ化水素の腐食作用に抵抗性の材料、あるいはフッ素重合体で裏打ちされた槽で構成されるべきである。

【0020】

好ましい気相でのフッ素化触媒としては、これに限定されないが、好ましくは活性炭上またはフッ素化アルミナに担持される、遷移金属ハロゲン化物、IVb群及びVb群金属ハロゲン化物、ならびにその組み合わせが挙げられる。より具体的には、好ましいフッ素化触媒として、これに限らないが、SbCl₅、SbCl₃、TaCl₅、SnCl₄、NbCl₅、TiCl₄、MoCl₅、Cr₂O₃、Cr₂O₃/Al₂O₃、Cr₂O₃/AlF₃、Cr₂O₃/炭素、CoCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃、NiCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃、CoCl₂/AlF₃、NiCl₂/AlF₃及びその混合物が挙げられ、ここで、HFでの前処理後またはHF存在下での反応中に、上記触媒は部分的にフッ素化されることが理解される。炭素上に担持される触媒に関しては、好ましい触媒は、活性炭上に担持されるSbCl₃及びSbCl₅ハロゲン化物である。少なくとも90%の純度を有するフッ素化触媒が、好ましい。フッ素化触媒は、反応を進めるのに十分な量にて存在する。

【0021】

フッ化水素（HF）中のいかなる水も、フッ素化触媒と反応し、そしてこれを非活性化するのである。したがって、実質的に無水のフッ化水素が好ましい。「実質的に無水の」とは、HFが、約0.05重量%未満の水を含有し、そして好ましくは約0.02重量%未満の水を含有することを意味する。しかしながら、当業者は、HF中の水の存在を、用いる触媒量を増やすことにより補うことが可能であることを、理解するであろう。

【0022】

気相でのフッ素化反応を、約50℃～約400℃、好ましくは約60℃～約375℃、そしてより好ましくは約65℃～350℃の温度にて行ってもよい。フッ素化を、約15psia～約215psia、より好ましくは約15psia～約165psia、そして最も好ましくは約30psia～約100psiaの圧にて行ってもよい。本発明の方法において、好ましくは、無水のHFを反応器に供給して、反応器を、所望のフッ素化反応温度にあらかじめ加熱しておく。cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びHFを、本明細書に記載される所望の温度及び圧にて反応器に加える。本発明の好ましい実施態様において、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンとHFのいずれかまたは双方を、反応器に入れる前に、あらかじめ揮発させておくか、またはあらかじめ加熱しておく。あるいは、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びHFを、反応器内部で揮発させる。フッ素化反応中に、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びHFを、気相中でフッ素化触媒と反応させる。反応気体を、約0.01～約240秒間、より好ましくは約0.1～約60秒間、そして最も好ましくは約0.5～約20秒間、フッ素化触媒と接触させる。

10

【0023】

好ましい実施態様において、プロセスフローは、触媒床を介して下方向である。各使用の前に、触媒を、好ましくは、乾燥させ、あらかじめ加熱し、そして活性化させる。反応器内に入れた状態で、長期使用後に触媒を定期的に再生することもまた、好都合である可能性がある。Cr₂O₃、Cr₂O₃/Al₂O₃、Cr₂O₃/AlF₃、Cr₂O₃/炭素、CoCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃、NiCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃、CoCl₂/AlF₃、NiCl₂/AlF₃触媒に関しては、前処理を、窒素または他の不活性ガスの気流中で、触媒を約150℃～約430℃に加熱することにより行うことが可能である。次いで、触媒を、高い触媒活性を得るために、非常に過剰の窒素ガスで希釈したHFの気流でそれ进行处理することにより、活性化してもよい。触媒の再生を、例えば、約100℃～約400℃、好ましくは約200℃～約375℃の温度にて、反応器のサイズに応じて約1時間～約3日間、空気、または窒素で希釈した空気を触媒上に通すことによるなどの、当該技術分野において公知の任意の手段により、遂行してもよい。活性炭などの固体担体上に担持されるSbCl₅、SbCl₃、TaCl₅、SnCl₄、NbCl₅、TiCl₄、MoCl₅触媒に関しては、前処理または活性化を、まず、触媒を窒素もしくは他の不活性ガスの気流中で約30℃～250℃に加熱することにより行うことが可能である。次いで、これを、高い触媒活性を得るために、塩素ガスなどの酸化剤の非存在下または存在下にて、HFの気流で処理する。加えて、所望により、反応中に塩素を反応器に併せて供給することによって、触媒を活性に保ってもよい。

20

30

【0024】

HFC-245faを、米国特許第5,763,706に記載されるものなどの当該技術分野において公知の任意の手段により、未反応の出発材料及び副生成物からなるフッ素化反応生成混合物から回収してもよい。好ましい実施態様においては、存在するいかなるHFもまた、次のフッ素化反応に向けて回収及び再利用してもよい。

【0025】

あるいは、液相での方法を用いて、cis-1234zeをHFC-245faへフッ素化してもよい。cis-1234zeを、液相フッ素化触媒の存在下でHFと反応させる。次いで、HFC-245faを回収する。出発材料及び副生成物は、再利用することが可能である。液相フッ素化触媒を、反応器を加熱する前に、フッ素化反応器に入れる。有用なフッ素化触媒としては、これに限らないが、遷移金属ハロゲン化物、I V a群及びV a群金属ハロゲン化物、I V b群金属ハロゲン化物、V b群金属ハロゲン化物及びV I b群金属ハロゲン化物、ならびにその混合物が挙げられる。このようなものとしては、これに限らないが、SbCl₅、SbCl₃、TaCl₅、SnCl₄、NbCl₅、TiCl₄、MoCl₅及びその混合物が挙げられる。本発明による反応器は、上述のものを始めとする任意の適切なフッ素化反応槽であってもよい。

40

【0026】

cis-1234ze、またはcis-1234zeとHFC-245faとの混合物とHFを、反応器が所望の温度に達した後に同時に反応器に供給する。反応器を、約60℃～約140℃；より好ましく

50

は約70℃～約120℃、そして最も好ましくは約80℃～約110℃の範囲の好ましい温度にて、稼動させる。HFとcis-1234zeのモル比は、好ましくは約4～約10；より好ましくは約5～約9；そして最も好ましくは約5.5～8の範囲である。反応器の圧を、好ましくは約0～約300psig；より好ましくは約50～約275psig、そして最も好ましくは約100～約260psigに維持する。塩素の供給は任意であるが、しかし、触媒を活性に保つことが好ましい。塩素の供給は、塩化アンチモンを触媒として用いる場合に、特に好都合である。SbCl₅触媒1ポンド毎に、約0.06～約0.21bの塩素を反応器に供給する。塩素を、バッチ式または連続式のいずれかにて投入することが可能である。

【0027】

所望によるが、しかし好ましくは、上部触媒ストリッパを、ほとんどの未反応HF及び触媒を反応器に逆流させるように用いる。触媒ストリッパは、冷却器を備えた充填されたパイプであり、そして、この工程を、冷却器の温度を約20℃～約100℃の範囲に調整することにより行う。HFC-245faを、米国特許第5,763,706に記載されるように回収する。

【0028】

以下の非限定的な実施例は、本発明を例証するのに役立つ。

【実施例】

【0029】

(実施例1：フッ化Cr₂O₃触媒上でのHFC-245faの脱水素フッ素化)

本実施例において用いた触媒は、20ccのフッ素化クロミア触媒（フッ素化Cr₂O₃）であった。>99%純度のHFC-245faの供給を、250℃～350℃の範囲で12g/hの速度にて、この触媒上に通した。表1に示すように、反応温度を250℃から350℃へと増加させると、HFC-245faの変換は、65.2から96.0%へと増加したが、trans-1234zeへの選択性は、84.7%から80.6%へとわずかに減少した。250℃では、trans/cis-1234zeは、唯一の生成物のようであった。図1に示すように、350℃にて、約8時間の活性化期間後に、HFC-245faの変換及びtrans-1234zeへの選択性は、試験期間中同レベルを保ち、これは72時間継続した。これらの結果は、フッ素化Cr₂O₃触媒が、245faからcis-1234ze及びtrans-1234zeへの変換に対して非常に活性かつ選択性であり、かつ触媒が非常に高い安定性を有することを、示す。

【0030】

【表1】

HFC-245faの脱水素フッ素化中における「フッ素化クロミア触媒」の性能に及ぼす反応温度の影響

温度 (°C)	HFC-245fa 変換 %	trans-1234ze 選択性 %	cis-1234ze 選択性 %	未知 選択性 %	trans-1234ze lb/時間/ft ³
350	96.0	80.6	18.0	1.4	26.0
300	90.2	83.0	16.8	0.2	25.1
275	81.5	83.9	16.0	0.1	23.0
250	65.2	84.7	15.3	0.0	18.5

反応条件:20 cc 触媒、12 g/h HFC-245fa、1 atm

【0031】

(実施例2：金属フッ化物触媒上でのHFC-245faの脱水素フッ素化)

本実施例において用いる触媒には、三つの金属フッ化物触媒、すなわちAlF₃、FeF₃及び10%MgF₂－90%AlF₃が含まれる。>99%純度のHFC-245faの供給を、350℃で12g/hの速度にて、三つの触媒のそれぞれの上に通した。表2に示すように、AlF₃及び

10 %MgF₂－90 %AlF₃の双方は、HFC-245の脱水素フッ素化に対して高い活性（＞95 %のHFC-245fa変換）を供したが、FeF₃はそれよりかなり低い活性（＜60 %のHFC-245fa変換）を呈した。AlF₃及び10 %MgF₂－90 %AlF₃上でのHFO-trans-1234zeへの選択性は、350℃にて約80 %であった。

【0032】

【表2】

金属フッ化物触媒上でのHFC-245faの脱水素フッ素化

触媒	HFC-245fa 変換 %	trans-1234ze 選択性 %	cis-1234ze 選択性 %	未知 選択性 %	trans-1234ze lb/時間/ft ³
AlF ₃	96.8	80.4	16.3	3.3	26.2
FeF ₃	55.4	78.3	21.1	0.6	14.6
10% MgF ₂ -90% AlF ₃	98.3	78.6	17.5	4.0	26.0

10

反応条件:20 cc 触媒、12g/h HFC-245fa、350℃、1 atm

【0033】

（実施例3：活性炭担持金属触媒上でのHFC-245faの脱水素フッ素化）

実施例3において用いる触媒には、三つの活性炭担持金属触媒、すなわち、0.5重量 %のFe/AC、0.5重量 %のNi/AC、及び5.0重量 %のCo/ACが含まれる。＞99 %純度のHFC-245faの供給を、350℃で12 g/hの速度にて、三つの触媒のそれぞれの上に通した。表3に示すように、活性炭担持の貴金属でない金属触媒のうち、鉄が最も高い活性を呈した。525℃の反応温度にて、0.5重量 %のFe/AC触媒は、約91 %のcis/trans-1234ze選択性、及び約80 %のHFC-245faの変換を供した。

20

【0034】

【表3】

525℃における、活性炭担持金属触媒上でのHFC-245faの脱水素フッ素化

触媒	HFC-245fa 変換 %	trans-1234ze 選択性 %	cis-1234ze 選択性 %	未知 選択性 %	trans-1234ze lb/時間/ft ³
0.5重量% Fe/AC	80.0	67.8	23.4	8.8	18.2
0.5重量% Ni/AC	24.8	46.6	16.6	36.8	3.9
5.0重量% Co/AC	10.9	20.1	7.2	72.7	0.7

30

反応条件:20 cc 触媒、12g/h HFC-245fa、525℃、1 atm

【0035】

本発明を、好ましい実施態様に関して具体的に示し、かつ記載したが、種々の変更及び修飾を、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく行ってもよいことが、当業者により容易に理解されるであろう。特許請求の範囲は、開示された実施態様、上記に論じられているこれらの選択肢、及びそのすべての同等物を網羅すると解釈されることが、意図される。

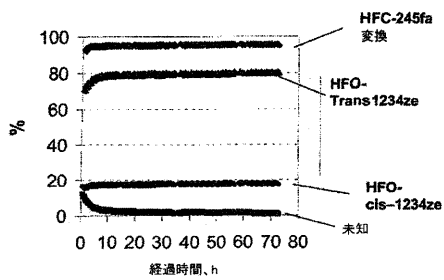
40

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】図1は、実施例1における、フッ素化クロミア触媒の性能に及ぼす経過時間の影響を示すグラフである（反応条件：20 cc 触媒、12 g/h HFC-245a、350℃、1 気圧）。

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】 令和1年8月15日 (2019.8.15)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許請求の範囲

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを脱水素フッ素化することによって、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びフッ化水素を含んでなる結果物を生成させ；

(b) 所望により、工程 (a) の結果物からフッ化水素を回収し；そして、

(c) trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収する；

ことを含んでなる、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの生産方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0035

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0035】

本発明を、好ましい実施態様に関して具体的に示し、かつ記載したが、種々の変更及び修飾を、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく行ってもよいことが、当業者により容易に理解されるであろう。特許請求の範囲は、開示された実施態様、上記に論じられているこれらの選択肢、及びそのすべての同等物を網羅すると解釈されることが、意図される

。

本発明は以下の態様を含む。

[1]

(a) 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを脱水素フッ素化することによって、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びフッ化水素を含んでなる結果物を生成させ；

(b) 所望により、工程 (a) の結果物からフッ化水素を回収し；そして、

(c) trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収する；

ことを含んでなる、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの生産方法。

[2]

工程 (b) が行われる、[1] に記載の方法。

[3]

trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを蒸留により回収する、[1] に記載の方法。

[4]

工程 (a) または工程 (b) の結果物を蒸留し、そしてtrans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収し、そして所望によりフッ化水素、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンのうちの1またはそれより多くを含んでなる残留物を回収することによって、工程 (c) を行う、[1] に記載の方法。

[5]

trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを、留出物として回収する、[4] に記載の方法。

[6]

残留物を回収する、[4] に記載の方法。

[7]

フッ化水素、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを残留物からそれぞれ回収する次の工程をさらに含んでなる、[6] に記載の方法。

[8]

スクラバーを用いてフッ化水素を残留物から取り出す次の工程をさらに含んでなる、[6] に記載の方法。

[9]

スクラバーが、水及び腐食剤を含んでなる、[8] に記載の方法。

[1 0]

cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンのうちの少なくとも一つを残留物から回収し、回収したcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンのうちの少なくとも一つを工程 (a) に再利用する、次の工程をさらに含んでなる、[4] に記載の方法。

[1 1]

cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、またはcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンと1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの混合物を残留物から回収し、そして、フッ素化によってcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンに変換する、次の工程をさらに含んでなる、[4] に記載の方法。

[1 2]

フッ素化反応が液相反応である、[1 1] に記載の方法。

[1 3]

フッ素化反応が気相反応である、[1 1] に記載の方法。

[1 4]

生じた1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを、工程 (a) に再利用する、[1 1] に記載の方法。

[1 5]

脱水素フッ素化を、気相反応として行う、[1] に記載の方法。

[1 6]

脱水素フッ素化を、固定床反応器内で気相反応として行う、[1] に記載の方法。

[1 7]

脱水素フッ素化を、フッ素化金属酸化物、金属フッ化物及び炭素担持遷移金属のうちの 1 またはそれより多くを含んでなる触媒を用いて行う、[1] に記載の方法。

[1 8]

脱水素フッ素化を、バルク形態のフッ素化金属酸化物、担持されたフッ素化金属酸化物、バルクの金属フッ化物及び担持された金属フッ化物のうちの 1 またはそれより多くを含んでなる触媒を用いて行う、[1 7] に記載の方法。

[1 9]

脱水素フッ素化を、フッ素化 Cr_2O_3 、 AlF_3 、 FeF_3 、10% MgF_2 －90% AlF_3 、活性炭上のFe、活性炭上のNi、及び活性炭上のC oのうちの 1 またはそれより多くを含んでなる触媒を用いておこなう、[1] に記載の方法。

[2 0]

脱水素フッ素化を、気相中で約100℃～約600℃の温度にて；フッ素化 Cr_2O_3 、 AlF_3 、 FeF_3 、10% MgF_2 －90% AlF_3 、活性炭上のFe、活性炭上のNi、及び活性炭上のC oのうちの 1 またはそれより多くを含んでなる触媒を用いて、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと触媒との接触時間約0.5秒～約120秒にて行う、[1] に記載の方法。

[2 1]

フッ化水素の回収を、工程（a）の結果物を硫酸抽出機に通し、抽出したフッ化水素を硫酸から所望により脱離させ、次いで脱離したフッ化水素を蒸留することにより行う、[1] に記載の方法。

[2 2]

（a） 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを、気相反応にて脱水素フッ素化することにより、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及びフッ化水素を含んでなる結果物を生成させ；

（b） 工程（a）の結果物からフッ化水素を回収し；そして、

（c） trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収する；

ことを含んでなる、trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを生産するための連続的で総合的な製造方法。

[2 3]

工程（a）または工程（b）の結果物を蒸留し、そしてtrans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを回収し、そして所望によりフッ化水素、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンのうちの 1 またはそれより多くを含んでなる残留物を回収することによって、工程（c）を行う、[2 2] に記載の方法。

[2 4]

trans-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを、留出物として回収する、[2 3] に記載の方法。

[2 5]

残留物を回収する、[2 3] に記載の方法。

[2 6]

フッ化水素、cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを残留物からそれぞれ回収する、次の工程をさらに含んでなる、[2 5] に記載の方法。

[2 7]

スクラバーを用いてフッ化水素を残留物から取り出す、次の工程をさらに含んでなる、[2 5] に記載の方法。

[2 8]

スクラバーが、水及び腐食剤を含んでなる、[2 7] に記載の方法。

[2 9]

cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンのうちの少なくとも一つを残留物から回収し、そして、回収したcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンのうちの少なくとも一つを工程（a）に再利用する、次の工程をさらに含んでなる、〔23〕に記載の方法。

〔30〕

cis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、またはcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンと1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの混合物を残留物から回収し、そして、フッ素化によってcis-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンを1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンに変換する、次の工程をさらに含んでなる、〔23〕に記載の方法。

〔31〕

フッ素化反応が液相反応である、〔30〕に記載の方法。

〔32〕

フッ素化反応が気相反応である、〔30〕に記載の方法。

〔33〕

生じた1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを、工程（a）に再利用する、〔30〕に記載の方法。

〔34〕

脱水素フッ素化を、フッ素化 Cr_2O_3 、 AlF_3 、 FeF_3 、10% MgF_2 －90% AlF_3 、活性炭上のFe、活性炭上のNi、及び活性炭上のCoのうちの1またはそれより多くを含んでなる触媒を用いておこなう、〔22〕に記載の方法。

〔35〕

脱水素フッ素化を、気相中で約100℃～約600℃の温度にて；フッ素化 Cr_2O_3 、 AlF_3 、 FeF_3 、10% MgF_2 －90% AlF_3 、活性炭上のFe、活性炭上のNi、及び活性炭上のCoのうちの1またはそれより多くを含んでなる触媒を用いて、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと触媒との接触時間約0.5秒～約120秒にて行う、〔22〕に記載の方法。

〔36〕

フッ化水素の回収を、工程（a）の結果物を硫酸抽出機に通し、抽出したフッ化水素を硫酸から所望により脱離させ、次いで脱離したフッ化水素を蒸留することにより行う、〔22〕に記載の方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100118902

弁理士 山本 修

(74)代理人 100106208

弁理士 宮前 徹

(74)代理人 100120112

弁理士 中西 基晴

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 ハイユン・ウォン

アメリカ合衆国ニューヨーク州14068, ウィリアムズヴィル, パームデール・ドライブ 18
7, アpartment 2

(72)発明者 スーエー・サン・タン

アメリカ合衆国ニューヨーク州ゲッツヴィル, ヴァッサー・ドライブ 16

Fターム(参考) 4H006 AA02 AB46 AC13 AD11 BA06 BA09 BA14 BA19 BA20 BA21

BA55 BC10 BC18 EA03

4H039 CA20 CG20

【外国語明細書】
2019214596000001.pdf