

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5500261号  
(P5500261)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C07C</b> 17/25	<b>(2006.01)</b>	C07C	17/25
<b>C07C</b> 21/18	<b>(2006.01)</b>	C07C	21/18
<b>B01J</b> 23/26	<b>(2006.01)</b>	B01J	23/26 Z
<b>C07B</b> 61/00	<b>(2006.01)</b>	C07B	61/00 300

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2012-536633 (P2012-536633)	(73) 特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(86) (22) 出願日	平成23年2月8日(2011.2.8)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(65) 公表番号	特表2013-519628 (P2013-519628A)	(72) 発明者	小松 雄三 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社 淀川製作所内
(43) 公表日	平成25年5月30日(2013.5.30)	(72) 発明者	加留部 大輔 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社 淀川製作所内
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/053061	審査官	太田 千香子
(87) 国際公開番号	W02011/099604		
(87) 国際公開日	平成23年8月18日(2011.8.18)		
審査請求日	平成24年8月10日(2012.8.10)		
(31) 優先権主張番号	61/282, 429		
(32) 優先日	平成22年2月12日(2010.2.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素アルケンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1) :  $Rf^1CF(Rf^2)CH_3$  (式中、 $Rf^1$ 及び $Rf^2$ は、同一又は異なって、F、H、 $F(CF_2)_n$  - ( $n$ は1~5の整数)、又は $H(CF_2)_m$  - ( $m$ は1~5の整数)である。但し、 $Rf^1$ 及び $Rf^2$ が、同時にHであることはない。)で表される含フッ素アルカンを、該含フッ素アルカン1モルに対して50モル以上の無水フッ化水素の存在下で、気相状態で加熱して脱フッ化水素反応を行うことを特徴とする、一般式(2) :  $Rf^1C(Rf^2)=CH_2$  (式中、 $Rf^1$ 及び $Rf^2$ は、上記に同じ)で表される含フッ素アルケンの製造方法。

【請求項2】

原料として用いる含フッ素アルカンが、一般式(1-1) :  $Rf^1CF(Rf^3)CH_3$  (式中、 $Rf^1$ は、F、H、 $F(CF_2)_n$  - ( $n$ は1~3の整数)、又は $H(CF_2)_m$  - ( $m$ は1~3の整数)であり、 $Rf^3$ は、F又はHである。但し、 $Rf^1$ 及び $Rf^3$ が、同時にHであることはない。)で表されるものである請求項1に記載の含フッ素アルケンの製造方法。

【請求項3】

触媒の存在下に反応を行う請求項1又は2に記載の含フッ素アルケンの製造方法。

【請求項4】

クロム原子を含有する触媒の存在下に反応を行う請求項3に記載の含フッ素アルケンの製造方法。

【請求項5】

含フッ素アルカン1モルに対して、50~200モルの無水フッ化水素の存在下に反応を

20

行う請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の含フッ素アルケンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素アルケンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)等の含フッ素プロペンの製造方法として、含塩素プロパン又は含塩素プロペンを原料として、酸化クロム、フッ素化された酸化クロム等の触媒の存在下に、気相中で無水フッ化水素と反応させる方法が知られている。

10

【0003】

この方法では、目的とする含フッ素プロペンの他に、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン(HFC-245cb)等の含フッ素プロパンが生成するが、該含フッ素プロパンは、脱フッ化水素反応によって含フッ素プロペンに変換できるので、HFO-1234yf等の含フッ素プロペンの前駆物質として有用な物質である。

【0004】

HFC-245cb等の含フッ素プロパンから含フッ素プロペンを製造する方法としては、例えば、HFC-245cbの脱フッ化水素反応によってHFO-1234yfを合成する方法が知られている(下記特許文献1参照)。この方法によれば、HFC-245cbを原料として、活性炭や、Ni、Pd、Pt等を担持させた活性炭の存在下に脱フッ化水素反応を行うことによって、約70-90%の

20

【0005】

また、フッ素化されたアルミナや多孔質炭素触媒を触媒として用いて、脱フッ化水素反応によってHFO-1234yfを製造する方法も知られている(下記特許文献2参照)。

【0006】

しかしながら、これらの方法では、原料の転化率、含フッ素プロペンの選択率について満足のいくものではなく、特に、選択率の更なる向上が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】W02007/079435

【特許文献2】W02007/053178

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、含フッ素プロパン等の含フッ素アルカンから含フッ素アルケンを製造する方法であって、転化率を低下させることなく、副生成物を低減して含フッ素アルケンの選択率を向上させることができる新規な含フッ素アルケンの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0009】

本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、含フッ素アルカンから含フッ素アルケンを製造する際に、一定濃度以上の無水フッ化水素の存在下に気相状態で反応を行う場合に、脱フッ化水素反応によって反応が進行するにもかかわらず、含フッ素アルケンの選択率が大きく向上するという驚くべき現象を見出した。本発明は、この様な新規な知見に基づいて更に研究を重ねた結果、完成されたものである。

【0010】

即ち、本発明は、下記の含フッ素アルケンの製造方法を提供するものである。

1. 一般式(1):  $Rf^1CF(Rf^2)CH_3$  (式中、 $Rf^1$ 及び $Rf^2$ は、同一又は異なって、F、H、F( $CF_2$ )<sub>n</sub>- (nは1~5の整数)、又はH( $CF_2$ )<sub>m</sub>- (mは1~5の整数)である。但し、 $Rf^1$ 及び $Rf$

50

<sup>2</sup>が、同時にHであることはない。)で表される含フッ素アルカンを、該含フッ素アルカン 1 モルに対して 5 モル以上の無水フッ化水素の存在下で、気相状態で加熱して脱フッ化水素反応を行うことを特徴とする、一般式(2)： $Rf^1C(Rf^2)=CH_2$ (式中、 $Rf^1$ 及び $Rf^2$ は、上記に同じ)で表される含フッ素アルケンの製造方法。

2. 原料として用いる含フッ素アルカンが、一般式(1-1)： $Rf^1CF(Rf^3)CH_3$ (式中、 $Rf^1$ は、F、H、 $F(CF_2)_n$ - (nは1~3の整数)、又は $H(CF_2)_m$ - (mは1~3の整数)であり、 $Rf^3$ は、F又はHである。但し、 $Rf^1$ 及び $Rf^3$ が、同時にHであることはない。)で表されるものである上記項1に記載の含フッ素アルケンの製造方法。

3. 触媒の存在下に反応を行う上記項1又は2に記載の含フッ素アルケンの製造方法。

4. クロム原子を含有する触媒の存在下に反応を行う上記項3に記載の含フッ素アルケンの製造方法。

10

5. 含フッ素アルカン1モルに対して、10~200モルの無水フッ化水素の存在下に反応を行う上記項1~4のいずれかに記載の含フッ素アルケンの製造方法。

【0011】

以下、本発明の含フッ素アルケンの製造方法について具体的に説明する。

【0012】

#### 含フッ素アルカン

本発明では、原料としては、一般式(1)： $Rf^1CF(Rf^2)CH_3$ で表される含フッ素アルカンを用いる。上記一般式(1)において、 $Rf^1$ 及び $Rf^2$ は、同一又は異なって、F、H、 $F(CF_2)_n$ - (nは1~5の整数)、又は $H(CF_2)_m$ - (mは1~5の整数)である。但し、 $Rf^1$ 及び $Rf^2$ が、同時にHであることはない。

20

【0013】

上記一般式(1)において、 $Rf^1$ と $Rf^2$ の合計炭素数が多くなると、分解副生成物が増加する傾向がある。このため、一般式(1)で表される含フッ素アルカンの好ましい具体例は、特に、一般式(1-1)： $Rf^1CF(Rf^3)CH_3$ (式中、 $Rf^1$ は、F、H、 $F(CF_2)_n$ - (nは1~3の整数)、又は $H(CF_2)_m$ - (mは1~3の整数)であり、 $Rf^3$ は、F又はHである。但し、 $Rf^1$ 及び $Rf^3$ が、同時にHであることはない。)で表される含フッ素アルカン等である。

【0014】

このような含フッ素アルカンの具体例としては、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン(HFC-245cb)、1,1,2,2-テトラフルオロプロパン(HFC-254cb)、1,1,1,2-テトラフルオロプロパン(HFC-254eb)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロブタン(HFC-347mccs)等を挙げることができる。

30

【0015】

上記一般式(1)で表される含フッ素アルカンは、いずれも容易に入手できる公知化合物である。

【0016】

#### 含フッ素アルケンの製造方法

本発明の含フッ素アルケンの製造方法では、上記した含フッ素アルカンを原料として用い、これを気相状態で加熱して、脱フッ化水素反応を行うことによって、含フッ素アルケンを得る。

40

【0017】

本発明では、上記した方法で含フッ素アルカンから含フッ素アルケンを製造する際に、反応系中に一定量以上の無水フッ化水素を存在させることが必要である。これにより、脱フッ化水素反応によって反応が進行するにもかかわらず、原料の転化率がほとんど低下することなく、含フッ素アルケンの選択率を大きく向上させることが可能となる。

【0018】

このような選択率の向上の効果を発揮するためには、反応系中における無水フッ化水素の存在量は、原料とする含フッ素アルカン1モルに対して5モル程度以上とすることが必要であり、10モル程度以上とすることが好ましく、50モル程度以上とすることがより好ましい。無水フッ化水素の存在量がこの範囲を下回ると、選択率の向上の効果が十分に

50

発揮されないのが好ましくない。

【0019】

フッ化水素量の上限については特に限定的ではなく、フッ化水素量が多すぎても選択性、転化率にはあまり影響はないが、精製時にフッ化水素の分離量が増加することによって生産性が低下する。このため、通常、含フッ素アルカン1モルに対して、無水フッ化水素の量を200モル程度以下とすることが好ましい。

【0020】

本発明方法は、触媒の存在下又は不存在下において行うことができる。特に、触媒の存在下に脱フッ化水素反応を行う場合には、反応温度を低くさせることができるとともに、選択率をより向上させることができる。

10

【0021】

触媒としては、脱ハロゲン化水素反応に使用できる公知の触媒を用いることができる。例えば、遷移金属、14族元素、15族元素などのハロゲン化物、酸化物などを例示できる。このような触媒の金属元素は、脱離するフッ素原子との親和性が高いために、脱フッ酸反応を促進させる効果を有するものと考えられる。遷移元素の具体例としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Ta、W等を挙げることができる。14族元素の具体例としては、Sn、Pb等を挙げることができる。15族元素の具体例としては、Sb、Bi等を挙げることができる。これらの元素のハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物などを挙げることができる。これらの内で、好ましい触媒の一例としては、 $SbCl_5$ 、 $SbCl_3$ 、 $SbF_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $SnCl_4$ 、 $NbCl_5$ 、 $FeCl_3$ 、 $CrCl_3$ 、 $CrF_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $MoCl_5$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CrO_2$ 、 $CrO_3$ 、 $CoCl_2$ 、 $NiCl_2$ 等を挙げることができる。これらの触媒は、一種単独又は二種以上混合して用いることができ、担体に担持されていてもよい。担体としては、特に限定的ではないが、例えば、ゼオライトに代表される多孔性アルミナシリケート、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、活性炭、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、フッ化アルミニウム等が挙げられ、これらのうち一種または二種以上を混合したもの、または構造上複合化したものも用いることができる。担体に担持された触媒の具体例としては、 $Cr_2O_3/Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3/AlF_3$ 、 $Cr_2O_3/C$ 、 $CoCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$ 、 $NiCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$ 、 $CoCl_2/AlF_3$ 、 $NiCl_2/AlF_3$ 等を例示できる。

20

【0022】

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

30

【0023】

酸化クロムとしては、特に限定的ではないが、例えば、組成式： $CrO_m$ において、 $1.5 < m < 3$ 、より好ましくは $2 < m < 2.75$ 、更に好ましくは $2 < m < 2.3$ である酸化クロムを用いることが好ましい。酸化クロム触媒は、反応に適していれば、粉末状、ペレット状などいかなる形状のものも使用できる。なかでもペレット状のものが好ましい。上記した酸化クロム触媒は、例えば、特開平5-146680号に記載された方法によって調製することができる。

40

【0024】

また、フッ素化された酸化クロムについては、特開平5-146680号公報に記載された方法によって調製することができる。例えば、上記した方法で得られる酸化クロムをフッ化水素によりフッ素化(HF処理)することによって得ることができる。フッ素化の温度は、例えば100~460程度とすればよい。

【0025】

フッ素化処理により触媒の表面積は低下するが、一般に高比表面積である程活性が高くなる。フッ素化された段階での比表面積は、 $25 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であることが好ましく、 $40 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であることがより好ましいが、この範囲に限定されるものではない。本願明細書では、比表面積はBET法によって測定した値である。

50

## 【0026】

酸化クロムのフッ素化反応は、含フッ素アルカンの脱フッ化水素反応に先立って、酸化クロムを充填した反応器に無水フッ化水素を供給することによって行ってもよい。この方法で酸化クロムをフッ素化した後、原料を反応器に供給することによって、目的物の生成反応を効率良く進行させることができる。

## 【0027】

フッ素化の程度については、特に限定的ではないが、例えば、フッ素含有量は、好ましくは5～30重量%程度である。

## 【0028】

更に、特開平11-171806号公報に記載されているクロム系触媒も、酸化クロム触媒又はフッ素化された酸化クロム触媒として用いることができる。このクロム系触媒は、非晶質状態であり、インジウム、ガリウム、コバルト、ニッケル、亜鉛及びアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素が添加されたクロム化合物を主成分とするものであり、前記クロム化合物におけるクロムの平均原子価数が+3.5以上、+5.0以下である。

10

## 【0029】

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

## 【0030】

触媒を使用する方法については特に限定的でなく、原料ガスが触媒に十分に接触する状態で使用すればよく、例えば、触媒を反応器内に固定してもよく、流動層中に分散させてもよい。

20

## 【0031】

本発明の含フッ素アルケンの製造方法では、具体的な反応方法については特に限定はなく、原料として用いる含フッ素アルカンを経相状態で十分に加熱できる方法であればよい。

## 【0032】

具体的な実施態様の一例としては、管型の流通型反応器を用い、触媒を使用する際にはそこに触媒を充填し、原料として用いる含フッ素アルカンとフッ化水素を反応器に導入する方法を挙げることができる。反応器としては、ハステロイ(HASTALLOY)、インコネル(INCONEL)、モネル(MONEL)等のフッ化水素の腐食作用に抵抗性がある材料によって構成されるものが好ましい。

30

## 【0033】

上記した原料は、反応器にそのまま供給してもよく、或いは、窒素、ヘリウム、アルゴン等の原料や触媒に対して不活性なガスを共存させてもよい。不活性ガスの濃度は、反応器に導入される気体成分、即ち、原料とする含フッ素アルカンと無水フッ化水素に不活性ガスを加えた量に、更に、酸素ガスを添加する場合にはこれを加えた気体成分の合計量を基準として、例えば、0～80mol%程度とすることができる。

## 【0034】

また、触媒を用いる場合に、長時間の触媒活性を維持するために、上記原料に酸素を同伴させて反応器に供給してもよい。この場合、酸素の供給量は、原料として用いる含フッ素アルカンと無水フッ化水素に酸素を加えた量に、更に、不活性ガスをを用いる場合には、これを加えた気体成分の合計量を基準として、例えば、0.1～50mol%程度とすることができる。酸素の供給量が大きくなると、酸化反応のような副反応が起こり、選択率が低下するので好ましくない。

40

## 【0035】

本発明における脱フッ化水素反応の反応温度、圧力、反応時間等は特に限定的ではなく、生産効率、HF0-1234yfの選択率、触媒を用いた場合には触媒寿命等を考慮した上で、最適な値を決めればよい。

## 【0036】

50

反応温度は、通常、200 ~ 550 程度とすることが好ましく、300 ~ 450 程度とすることがより好ましい。反応温度が低すぎると、含フッ素アルカンの転化率が低下する傾向にあり、一方、反応温度が高すぎると、原料の分解によるC1、C2化合物の生成や $Rf^1C(Rf^2)=CHF$ 等の異性体を副生し易くなるので、いずれも好ましくない。

【0037】

尚、反応温度が高くなると含フッ素アルケンの選択率が低下する傾向にあるので、高温で反応を行う場合には、高い選択率を維持するためには、含フッ素アルカンに対するフッ化水素の比率を高くすることが好ましい。例えば、反応温度を380 以上とする場合には、含フッ素アルカン1モルに対して無水フッ化水素を30モル程度以上使用することが好ましい。

10

【0038】

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

【0039】

反応時間については限定的ではないが、例えば、触媒を用いる場合には、反応系に流すガス成分の全流量 $F_0$  (0、0.1MPaでの流量：cc/sec) に対する触媒の充填量 $W$ (g)の比率： $W/F_0$ で表される接触時間を0.1~90g・sec/cc程度とすることが好ましく、1~50g・sec/cc程度とすることが好ましい。また、触媒を用いない場合には反応系に流すガス成分の全流量 $F_0$  (0、0.1MPaでの流量：cc/sec) に対する反応管の空間体積 $V$ (cc)の比率： $V/F_0$ で表される接触時間を0.1~50sec程度とすることが好ましく、1~30sec程度とすることが好ましい。尚、この場合のガス成分の全流量とは、含フッ素アルカンと無水フッ化水素の合計流量に、更に、不活性ガス、酸素などを用いる場合には、これらの流量を加えた合計流量である。

20

【0040】

上記した方法によれば、原料として用いる一般式(1)： $Rf^1CF(Rf^2)CH_3$ で表される含フッ素アルカンの脱フッ化水素反応によって、一般式(2)： $Rf^1C(Rf^2)=CH_2$  (式中、 $Rf^1$ 及び $Rf^2$ は、上記に同じ)で表される含フッ素アルケンが高い選択率で得ることができる。例えば、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン(HFC-245cb)を原料とする場合に、高い選択率で2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)を得ることができる。

30

【0041】

得られた生成物は、通常行われる蒸留などの方法で分離回収することができる。また、未反応の原料は分離・精製後に再び反応器に戻してリサイクルして用いることができる。この様に未反応の原料をリサイクルできることによって、高い生産性を維持できる。

【発明の効果】

【0042】

本発明の製造方法によれば、含フッ素プロパン等の含フッ素アルカンから含フッ素アルケンを製造する際に、従来法と比較して、転化率を低下させることなく、含フッ素アルケンの選択率を大きく向上させることができる。

40

【0043】

また、従来の含フッ素アルケンの製造方法において副生する含フッ素アルカンを有効に利用して、含フッ素アルケンに効率良く変換することができる。

【0044】

このため、本発明方法は、含フッ素アルケンの製造方法として工業的に有用性の高い方法である。

【発明を実施するための形態】

【0045】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0046】

50

実施例 1

組成式： $\text{CrO}_2$  で表される酸化クロムにフッ素化処理を施して得られた触媒9.35g (フッ素含有量約15.0重量%)を、出口に背圧弁を備えた内径15mm、長さ1mの管状ハステロイ製反応器に充填した。この反応管を大気圧(0.1MPa)下で365 に維持し、無水フッ化水素(HF)ガスを28 cc/min (0、0.1MPaでの流量、以下同じ)の流速、酸素ガスを0.11 cc/minの流速で反応器に供給して1時間維持した。その後、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC-245cb)を0.25 cc/minの流速で供給した。この時のHFC-245cbに対する HFのモル比は110であった。6時間後の反応器からの流出ガスを、ガスクロマトグラフを使用して分析した。分析結果を表1に示す。

【0047】

10

尚、各化合物の化学式は以下の通りである。

【0048】

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC-245cb)  
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFC-1234yf)  
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$  (HFC-1234ze)  
 $\text{CF}_3\text{CH}_3$  (HFC-143a)  
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$  (HFC-245a)。

【0049】

実施例 2

無水フッ化水素(HF)ガスの流速を221 cc/min (0、0.1MPaでの流量、以下同じ)、酸化ガスの流速を0.44 cc/min、HFC-245cbの流速を2.22 cc/minにそれぞれ変更した他は、実施例1と同様の条件で反応を行った。この時のHFC-245cb に対するHFのモル比は100であった。流出ガスの分析結果を表1に示す。

20

【0050】

実施例 3

反応温度を345 に変更した他は実施例1と同様の条件で反応を行った。流出ガスの分析結果を表1に示す。

【0051】

実施例 4

温度を385 に変更した他は実施例1と同様の条件で反応を行った。流出ガスの分析結果を表1に示す。

30

【0052】

実施例 5

無水フッ化水素(HF)ガスの流速を27 cc/min (0、0.1MPaでの流量、以下同じ)、酸素ガスの流速を0.11 cc/min、HFC-245cbの流速を0.55 cc/minにそれぞれ変更した他は、実施例1と同様の条件で反応を行った。この時のHFC-245cbに対する HFのモル比は49であった。流出ガスの分析結果を表2に示す。

【0053】

比較例 1

無水フッ化水素(HF)ガスを供給することなく、酸素ガスの流速を5.0 cc/min (0、0.1MPaでの流量、以下同じ)、HFC-245cbの流速を25cc/minにそれぞれ変更した他は、実施例1と同様の条件で反応を行った。この時のHFC-245cbに対する HFのモル比は0であった。流出ガスの分析結果を表2に示す。

40

【0054】

実施例 6

無水フッ化水素(HF)ガスの流速を25 cc/min (0、0.1MPaでの流量、以下同じ)、酸素ガスの流速を0.50 cc/min、HFC-245cbの流速を2.5 cc/minにそれぞれ変更した他は、実施例1と同様の条件で反応を行った。この時のHFC-245cbに対する HFのモル比は10であった。流出ガスの分析結果を表2に示す。

【0055】

50

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
反応温度(°C)	365	365	345	385
W/F <sub>0</sub> (g sec/cc)	20	2.5	20	20
HF/HFC245cb	110	100	110	110
HFC-245cb 転化率 (GC%)	82	78	71	90
HF0-1234yf 選択率 (GC%)	90	98	97	81
HF0-1234ze 選択率 (GC%)	4.4	0.9	1.8	14
HFC-143a 選択率 (GC%)	3.0	0.2	0.2	2.5
HFC-245fa 選択率 (GC%)	0.7	0.1	0.5	1.4

10

【 0 0 5 6 】

【表 2】

表 2

	実施例 5	実施例 6	比較例 1
反応温度(°C)	365	365	365
W/F <sub>0</sub> (g sec/cc)	20	20	20
HF/HFC245cb (GC%)	49	10	0
HFC-245cb 転化率 (GC%)	82	80	74
HF0-1234yf 選択率 (GC%)	88	84	79
HF0-1234ze 選択率 (GC%)	5.9	6.8	6.9
HFC-143a 選択率 (GC%)	3.1	1.1	2.8
HFC-245fa 選択率 (GC%)	0.9	1.5	1.2

20

30

---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2008/040969(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/25

C07C 21/18