

(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2020-37560

(P2020-37560A)

(43) 公開日 令和2年3月12日(2020.3.12)

(51) Int.Cl.

C07C 21/18 (2006.01)
C07C 19/03 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)

F 1

C07C 21/18
C07C 19/03
C07C 19/08

テーマコード(参考)

4H006

審査請求 有 請求項の数 3 O L 外国語出願 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2019-191703 (P2019-191703)	(71) 出願人	505005522 アルケマ フランス フランス国 コロンブ、92700 リュ 、デスティエンヌ、ドルブ、420
(22) 出願日	令和1年10月21日 (2019.10.21)	(74) 代理人	110001173 特許業務法人川口國際特許事務所
(62) 分割の表示	特願2016-575837 (P2016-575837) の分割	(72) 発明者	アンヌ・ピガモ フランス国、69340・フランシェビル 、リュ・ドゥ・ラ・シャペル・ドゥ・ベル ・エール・9
原出願日	平成27年6月22日 (2015.6.22)	(72) 発明者	ローラン・ペンドリンガー フランス国、69510・スシュー・アン ・ジャレスト、アモー・デ・ピエール・ブ ランシュ、18
(31) 優先権主張番号	1456303		
(32) 優先日	平成26年7月2日 (2014.7.2)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)		

最終頁に続く

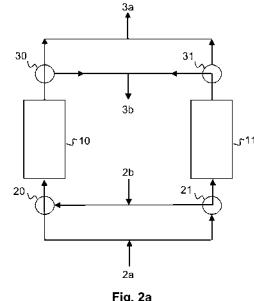
(54) 【発明の名称】テトラフルオロプロパンの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高い純度のテトラフルオロプロパンを含む組成物の提供。

【解決手段】テトラフルオロプロパンを含み、モル比で、100 ppm未満のクロロメタン；及び/又は100 ppm未満の1,1-ジフルオロエタン；及び/又は100 ppm未満のフルオロメタン；及び/又は100 ppm未満のジフルオロメタンを含む組成物。

【選択図】図 2 a



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

交互に

- フッ素化触媒の存在下における気相中の塩素化化合物とフッ化水素酸との反応の少なくとも 1 つの段階であって、場合により存在する酸素の割合は塩素化化合物に対して 0 . 0 5 モル%未満である段階；
- フッ素化触媒を、酸化剤を含む再生流と接触させることによるフッ素化触媒の再生段階

を含むテトラフルオロプロペンの製造方法。

【請求項 2】

塩素化化合物とフッ化水素酸との反応の段階は、基本的に酸素の不存在下で、好ましくは基本的にあらゆる酸化剤の不存在下で行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

再生流は、全再生流に対して少なくとも 1 モル%の酸素を含む請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

塩素化化合物とフッ化水素酸との反応の段階は、フッ素化触媒の再生段階に対して別々の時間で単一の反応器で行われる請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

塩素化化合物とフッ化水素酸との反応の段階は、少なくとも 1 つの第 1 の反応器で、少なくとも 1 つの第 2 の反応器でのフッ素化触媒の再生の段階の実施と同時に行われる請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

テトラフルオロプロペンは、2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンである請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

テトラフルオロプロペンは、1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンである請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

塩素化化合物は、テトラクロロプロペン、クロロトリフルオロプロペン、ペンタクロロプロパンおよびこれらの混合物から選択される請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

塩素化化合物は、2 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペンであり、テトラフルオロプロペンは、2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンである請求項 1 から 6 および 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

塩素化化合物は、1 , 1 , 1 , 2 , 3 - ペンタクロロプロパンおよび / または 1 , 1 , 2 , 2 , 3 - ペンタクロロプロパンであり、テトラフルオロプロペンは、2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンである請求項 1 から 6 および 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

塩素化化合物は、1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペンであり、テトラフルオロプロペンは、1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンである請求項 1 から 5 および 7 および 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

- 好ましくは、予備フッ素化触媒の存在下で予備化合物を気相中でフッ化水素酸と反応させる予備段階である塩素化化合物の製造の予備段階であって、場合により存在する酸素の割合は予備化合物に対して 0 . 0 5 モル%未満である該予備段階を含む請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

反応の予備段階は、

- 予備フッ素化触媒を、酸化剤を含む再生流と接触させることによる予備フッ素化触媒の再生段階と交互に実施される請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

予備化合物は、1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパンおよび/または1,1,2,2,3-ペンタクロロプロパンであり、塩素化化合物は1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンであり、テトラフルオロプロペンは2,3,3,3-テトラフルオロプロペンである請求項 1 2 または 1 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 5】

- 予備反応段階の終了時に生成物の流れを回収すること；
- 生成物の流れを塩酸およびテトラフルオロプロペンを含む第 1 の流れと、フッ化水素酸および塩素化化合物を含む第 2 の流れとに分離すること；
- 塩素化化合物とフッ化水素酸との反応段階を実施するための前記第 2 の流れの使用；および
- 場合により、塩素化化合物とフッ化水素酸との反応段階の終了時に生成物の流れを回収し、予備反応段階で塩素化化合物およびフッ化水素酸を再循環させることを含む請求項 1 2 から 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 6】

フッ素化触媒の床を含む少なくとも 1 つの気相フッ素化反応器 (10) を含み、気相フッ素化反応器 (10) が、

- 塩素化化合物およびフッ化水素酸を含む反応流 (2a) を供給するためのシステム (2a) であって、この反応流中に場合により存在する酸素の割合は、塩素化化合物に対して 0.05 モル % 未満である該システム；および
- 酸化剤を含む再生流を供給するためのシステム (2b)

によって交互に供給されるように構成されたテトラフルオロプロペンの製造プラント。

【請求項 1 7】

反応流は、基本的に酸素を含まず、好ましくはあらゆる酸化剤を含まない請求項 1 6 に記載のプラント。

【請求項 1 8】

再生流は、全再生流に対して少なくとも 1 モル % の酸素を含む請求項 1 6 または 1 7 に記載のプラント。

【請求項 1 9】

反応流を供給するためのシステム (2a) と、再生流を供給するためのシステム (2b) とによって交互に供給されるように構成された単一の反応器 (10) を含む請求項 1 6 から 1 8 のいずれか一項に記載のプラント。

【請求項 2 0】

複数の反応器 (10, 11, 12) の各々が反応流を供給するためのシステム (2a) と、再生流を供給するためのシステム (2b) とによって交互に供給されるように構成された該反応器を含む請求項 1 6 から 1 8 のいずれか一項に記載のプラント。

【請求項 2 1】

反応器 (10) が反応流を供給するためのシステム (2a) によって供給されているとき、別の反応器 (11) が再生流を供給するためのシステム (2b) によって供給されるように構成される請求項 2 0 に記載のプラント。

【請求項 2 2】

- 反応流を供給するためのシステム (2a) が底部で反応器 (10) に供給し、再生流を供給するためのシステム (2b) が底部で反応器 (10) に供給する；または
- 反応流を供給するためのシステム (2a) が底部で反応器 (10) に供給し、再生流を供給するためのシステム (2b) が頂部で反応器 (10) に供給する；または
- 反応流を供給するためのシステム (2a) が頂部で反応器 (10) に供給し、再生流を供給するためのシステム (2b) が底部で反応器 (10) に供給する；または

10

20

30

40

50

- 反応流を供給するためのシステム (2a) が頂部で反応器 (10) に供給し、再生流を供給するためのシステム (2b) が頂部で反応器 (10) に供給する
ように構成される請求項 16 から 21 のいずれか一項に記載のプラント。

【請求項 23】

- テトラフルオロプロペンは、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンであり；または

- テトラフルオロプロペンは、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンである
請求項 16 から 22 のいずれか一項に記載のプラント。

【請求項 24】

塩素化化合物は、テトラクロロプロペン、クロロトリフルオロプロペン、ペンタクロロプロパンおよびこれらの混合物から選択され；好ましくは

- 塩素化化合物が、2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンであり、テトラフルオロプロペンが、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンである；または

- 塩素化化合物が、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタクロロプロパンおよび / または 1, 1, 2, 2, 3 - ペンタクロロプロパンであり、テトラフルオロプロペンが、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンである；または

- 塩素化化合物が、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンであり、テトラフルオロプロペンが、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンである

請求項 16 から 23 のいずれか一項に記載のプラント。

【請求項 25】

- 好ましくは少なくとも 1 つの予備フッ素化反応器 (40) である塩素化化合物の製造のための少なくとも 1 つの装置であって、

- 予備化合物およびフッ化水素酸を含む反応媒体を供給するためのシステム (39) であって、この反応流中に場合により存在する酸素の割合は、予備化合物に対して 0.05 モル % 未満である該システム

によって供給されるように構成されている該装置を含む請求項 16 から 24 のいずれか一項に記載のプラント。

【請求項 26】

予備フッ素化反応器 (40) は、酸化剤を含む再生流を供給するためのシステム (49) によって供給されるようにも構成されている請求項 25 に記載のプラント。

【請求項 27】

予備化合物は、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタクロロプロパンおよび / または 1, 1, 2, 2, 3 - ペンタクロロプロパンであり、塩素化化合物は、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンであり、テトラフルオロプロペンは、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンである請求項 25 または 26 のいずれかに記載のプラント。

【請求項 28】

- 少なくとも 1 つの第 1 の触媒フッ素化反応器 (40) ；

- 少なくとも 1 つの第 2 の触媒フッ素化反応器 (48) ；

- 第 1 の触媒フッ素化反応器 (40) の出口に接続された生成物の流れを回収するためのシステム (41) ；

- 生成物の流れを回収するためにシステム (41) によって供給される分離装置 (42) ；

- 分離装置 (42) の出口に接続された第 1 の回収管 (43) および第 2 の回収管 (44) であって、第 1 の回収管 (43) は塩酸およびテトラフルオロプロペンを含む流れを輸送するように構成され、第 2 の回収管 (44) はフッ化水素酸および塩素化化合物を含む流れを輸送するように構成された回収管；

- 第 2 の反応器 (48) の出口に接続された中間回収システム (47) ；

- 第 1 の反応器 (40) に供給するように構成された反応媒体を供給するための第 1 のシステム (39) であって、これはそれ自体が中間回収システム (47) によって供給される該第 1 のシステム；

10

20

30

40

50

- 第2の反応器(48)に供給するように構成された反応媒体を供給するための第2のシステム(46)であって、これはそれ自体は第2の回収管(44)によって供給される該第2のシステム；

- 第1の反応器(40)および/または第2の反応器(48)に供給するように構成された再生流を供給するためのシステム(49)；および

- 再生(50)から生じるガス流を回収するためのシステム(50)を含む請求項16から27のいずれか一項に記載のプラント。

【請求項29】

少なくとも2つの第2の反応器(48a、48b)を含み、第2の反応器は、これらの反応器の1つ(48a)が反応流を供給するための第2のシステム(46)によって供給されているとき、他方の反応器(48b)が再生流を供給するためのシステム(49)によって供給されるように構成される請求項28に記載のプラント。10

【請求項30】

少なくとも2つの第1の反応器(40a、40b)および少なくとも2つの第2の反応器(48a、48b)を含み、これらの反応器は、第1の反応器の1つ(40a)および第2の反応器の1つ(48a)がそれぞれ反応流を供給するために第1のシステム(39)および反応流を供給するために第2のシステム(46)によって供給されているとき、他方の第1の反応器(40b)および他方の第2の反応器(48b)は、再生流を供給するためのシステム(49)によって供給され、好ましくは、再生流を供給するためのシステム(49)から生じる1つの同じ再生流が連続的に第1の反応器(40b)および次に第2の反応器(48b)を通過するように、または連続的に第2の反応器(48b)および次に第1の反応器(40b)を通過するように構成される請求項28に記載のプラント。20

【請求項31】

反応流を供給するための第2のシステム(46)または再生流を供給するためのシステム(49)のいずれかによって順次供給されるように構成された单一の第2の反応器(48)を含む請求項28に記載のプラント。

【請求項32】

反応流を供給するための第2のシステム(46)または再生流を供給するためのシステム(49)のいずれかによって順次供給されるように構成され、好ましくは、再生流を供給するためのシステム(49)から生じる1つの同じ再生流が連続的に第1の反応器(40)および次に第2の反応器(48)を通過するように、または連続的に第2の反応器(48)および次に第1の反応器(40)を通過するように構成された单一の第1の反応器(40)および单一の第2の反応器(48)を含む請求項28に記載のプラント。30

【請求項33】

テトラフルオロプロペンを含み、モル比で、

- 100 ppm未満のクロロメタン；および/または
- 100 ppm未満の1,1-ジフルオロエタン；および/または
- 100 ppm未満のフルオロメタン；および/または
- 100 ppm未満のジフルオロメタン

を含む組成物。40

【請求項34】

テトラフルオロプロペンは、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンである請求項33に記載の組成物。

【請求項35】

モル比で、

- 50 ppm未満のクロロメタン；および/または
- 50 ppm未満の1,1-ジフルオロエタン；および/または
- 50 ppm未満のフルオロメタン；および/または
- 50 ppm未満のジフルオロメタン

10

20

30

40

50

を含む請求項 3 3 または 3 4 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、テトラフルオロプロパン (HFO-1234)、特に 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン (HFO-1234yf) の製造方法、およびこの方法の実施に適したプラントに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

温室効果ガスは地球の表面によって放出される赤外線放射を吸収する気体成分であり、このため温室効果の一因となる。大気中のその濃度の増加は地球温暖化を引き起こす要因の 1 つである。

【0 0 0 3】

従って、冷凍および空調システムで使用されるクロロフルオロカーボン (CFC) およびハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) の製造は、モントリオール議定書、次いで京都議定書によって相次いで規制されてきた。効果的であり、特に可能な限り最小限の地球温暖化係数を示す新しい分子を開発する必要がある。このことはハイドロフルオロレフィン、特に、特に有用な化合物である HFO-1234yf の場合にも当てはまる。

【0 0 0 4】

特にハイドロクロロオレフィンまたはハイドロクロロカーボンのフッ素化によってハイドロフルオロオレフィンまたはハイドロフルオロカーボンを製造することが知られている。このフッ素化は、一般にフッ素化剤としてフッ化水素酸を用いる触媒フッ素化である。

【0 0 0 5】

フッ素化反応は、一般に、担持またはバルクの固体触媒の存在下で、気相中で高温 (300 超過) で実施しなければならない。

【0 0 0 6】

触媒の寿命を保持し、反応段階中のその表面でのコーラスの堆積を制限するために、酸化剤、特に空気、または場合により塩素を同時供給することが知られている。

【0 0 0 7】

文献 U S 8 6 1 4 3 6 1 号は、高酸素含有量の存在下で HCF0-1233xf を HF と反応させることにより HFO-1234yf を製造する方法を記載する。

【0 0 0 8】

文献 U S 8 6 1 8 3 3 8 号は、2段階、特に中間体 HCF0-1233xf を得るための、1, 1, 2, 3-テトラクロロプロパン (HCO-1230xa) から出発する液相における反応の第 1 段階、および HFO-1234yf を得るための、HCF0-1233xf から出発する気相中で反応の第 2 段階におけるフルオロオレフィンの製造方法を記載する。

【0 0 0 9】

文献 WO 2013/088195 号は、2段階、即ち、中間体 HCF0-1233xf を得るための、1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパン (HCC-240db) および / または 1, 1, 2, 2, 3-ペンタクロロプロパン (HCC-240aa) の気相中のフッ素化の第 1 段階、次いで HFO-1234yf を得るための、HCF0-1233xf から出発する気相中の反応の第 2 段階における HFO-1234yf の製造方法を教示する。

【0 0 1 0】

文献 WO 2012/098421 号および WO 2012/098422 号は、フッ素化触媒の活性化および再生を教示する。

【0 0 1 1】

文献 WO 2013/182816 号は、反応器中の触媒反応段階および触媒の再生段階の交互の実施のための化学反応方法を記載する。

10

20

30

40

50

【0012】

HFO-1234yf 等のHFO-1234化合物の製造方法を改善し、特にこれらの化合物を高収率かつ高純度で製造する必要性が依然として存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】米国特許第8614361号明細書

【特許文献2】米国特許第8618338号明細書

【特許文献3】国際公開第2013/088195号

【特許文献4】国際公開第2012/098421号

【特許文献5】国際公開第2012/098422号

【特許文献6】国際公開第2013/182816号

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、まず、テトラフルオロプロパンの製造方法であって、交互に

- フッ素化触媒の存在下における気相中での塩素化化合物とフッ化水素酸との反応の少なくとも1つの段階であって、場合により存在する酸素の割合は塩素化化合物に対して0.05モル%未満である段階；
- フッ素化触媒を酸化剤を含む再生流と接触させることによるフッ素化触媒の再生段階を含む該方法に関する。

20

【0015】

一実施形態によれば、塩素化化合物とフッ化水素酸との反応の段階は、基本的に酸素の不存在下で、好ましくは基本的にあらゆる酸化剤の不存在下で行われる。

【0016】

一実施形態によれば、再生流は、全再生流に対して少なくとも1モル%の酸素を含む。

【0017】

一実施形態によれば、塩素化化合物とフッ化水素酸との反応の段階は、フッ素化触媒の再生段階に対して別々の時間で単一の反応器で行われる。

30

【0018】

一実施形態によれば、塩素化化合物とフッ化水素酸との反応の段階は、少なくとも1つの第1の反応器で、少なくとも1つの第2の反応器でのフッ素化触媒の再生の段階の実施と同時に行われる。

【0019】

一実施形態によれば、テトラフルオロプロパンは2,3,3,3-テトラフルオロプロパンである。

【0020】

一実施形態によれば、テトラフルオロプロパンは1,3,3,3-テトラフルオロプロパンである。

40

【0021】

一実施形態によれば、塩素化化合物は、テトラクロロプロパン、クロロトリフルオロプロパン、ペンタクロロプロパンおよびこれらの混合物から選択される。

【0022】

一実施形態によれば、塩素化化合物は2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンであり、テトラフルオロプロパンは2,3,3,3-テトラフルオロプロパンである。

【0023】

一実施形態によれば、塩素化化合物は1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパンおよび/または1,1,2,2,3-ペンタクロロプロパンであり、テトラフルオロプロパンは2,3,3,3-テトラフルオロプロパンである。

【0024】

50

一実施形態によれば、塩素化化合物は1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンであり、テトラフルオロプロパンは1,3,3,3-テトラフルオロプロパンである。

【0025】

一実施形態によれば、この方法は、

- 好ましくは、予備フッ素化触媒の存在下で予備化合物を気相中でフッ化水素酸と反応させる予備段階である塩素化化合物の製造の予備段階であって、場合により存在する酸素の割合は予備化合物に対して0.05モル%未満である該予備段階を含む。

【0026】

一実施形態によれば、反応の予備段階は、

- 予備フッ素化触媒を、酸化剤を含む再生流と接触させることによる予備フッ素化触媒の再生段階と交互に実施される。

10

【0027】

一実施形態によれば、予備化合物は1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパンおよび/または1,1,2,2,3-ペンタクロロプロパンであり、塩素化化合物は1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパンであり、テトラフルオロプロパンは2,3,3,3-テトラフルオロプロパンである。

【0028】

一実施形態によれば、方法は、

- 予備反応段階の終了時に生成物の流れを回収すること；
- 生成物の流れを塩酸およびテトラフルオロプロパンを含む第1の流れと、フッ化水素酸および塩素化化合物を含む第2の流れとに分離すること；
- 塩素化化合物とフッ化水素酸との反応段階を実施するための前記第2の流れの使用；および
- 場合により、塩素化化合物とフッ化水素酸との反応段階の終了時に生成物の流れを回収し、予備反応段階で塩素化化合物およびフッ化水素酸を再循環させることを含む。

20

【0029】

本発明は、フッ素化触媒の床を含む少なくとも1つの気相フッ素化反応器を含み、気相フッ素化反応器は、

- 塩素化化合物およびフッ化水素酸を含む反応流を供給するためのシステムであって、この反応流中に場合により存在する酸素の割合は、塩素化化合物に対して0.05モル%未満であるシステム；および

30

- 酸化剤を含む再生流を供給するためのシステム

によって交互に供給されるように構成されたテトラフルオロプロパンの製造プラントにも関する。

【0030】

一実施形態によれば、反応流は基本的に酸素を含まず、好ましくはあらゆる酸化剤を含まない。

【0031】

一実施形態によれば、再生流は、全再生流に対して少なくとも1モル%の酸素を含む。

40

【0032】

一実施形態によれば、プラントは、反応流を供給するためのシステムと、再生流を供給するためのシステムとによって交互に供給されるように構成された単一の反応器を含む。

【0033】

一実施形態によれば、プラントは、各々が反応流を供給するためのシステムと、再生流を供給するためのシステムとによって交互に供給されるように構成された複数の反応器を含む。

【0034】

一実施形態によれば、プラントは、反応器が反応流を供給するためのシステムによって供給されているときに、別の反応器が再生流を供給するためのシステムによって供給され

50

るよう構成される。

【0035】

一実施形態によれば、プラントは、

- 反応流を供給するためのシステムが底部で反応器に供給し、再生流を供給するためのシステムが底部で反応器に供給する；または
- 反応流を供給するためのシステムが底部で反応器に供給し、再生流を供給するためのシステムが頂部で反応器に供給する；または
- 反応流を供給するためのシステムが頂部で反応器に供給し、再生流を供給するためのシステムが底部で反応器に供給する；または
- 反応流を供給するためのシステムが頂部で反応器に供給し、再生流を供給するためのシステムが頂部で反応器に供給する

ように構成される。

【0036】

一実施形態によれば、

- テトラフルオロプロペンは、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンであり；または
- テトラフルオロプロペンは、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンである。

【0037】

一実施形態によれば、塩素化化合物は、テトラクロロプロペン、クロロトリフルオロプロペン、ペンタクロロプロパンおよびこれらの混合物から選択され；好ましくは

- 塩素化化合物が、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンであり、テトラフルオロプロペンが2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンである；または
- 塩素化化合物が、1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパンおよび/または1, 1, 2, 2, 3-ペンタクロロプロパンであり、テトラフルオロプロペンが2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンである；または
- 塩素化化合物が、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンであり、テトラフルオロプロペンが1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンである。

【0038】

一実施形態によれば、プラントは、

- 好ましくは少なくとも1つの予備フッ素化反応器である塩素化化合物の製造のための少なくとも1つの装置であって、以下によって供給されるように構成されている装置：
- 予備化合物およびフッ化水素酸を含む反応媒体を供給するためのシステムであって、この反応流中に場合により存在する酸素の割合は、予備化合物に対して0.05モル%未満であるシステム

を含む。

【0039】

一実施形態によれば、予備フッ素化反応器は、酸化剤を含む再生流を供給するためのシステムによって供給されるように構成される。

【0040】

一実施形態によれば、予備化合物は、1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパンおよび/または1, 1, 2, 2, 3-ペンタクロロプロパンであり、塩素化化合物は、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンであり、テトラフルオロプロペンは、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンである。

【0041】

一実施形態によれば、プラントは、

- 少なくとも1つの第1の触媒フッ素化反応器；
- 少なくとも1つの第2の触媒フッ素化反応器；
- 第1の触媒フッ素化反応器の出口に接続された生成物の流れを回収するためのシステム；
- 生成物の流れを回収するためにシステムによって供給される分離装置；

10

20

30

40

50

- 分離装置の出口に接続された第1の回収管および第2の回収管であって、第1の回収管は塩酸およびテトラフルオロプロペンを含む流れを輸送するように構成され、第2の回収管はフッ化水素酸および塩素化化合物を含む流れを輸送するように構成された回収管；
- 第2の反応器の出口に接続された中間回収システム；
- 第1の反応器に供給するように構成された反応媒体を供給するための第1のシステムであって、これはそれ自体が中間回収システムによって供給される第1のシステム；
- 第2の反応器に供給するように構成された反応媒体を供給するための第2のシステムであって、これはそれ自体が第2の回収管によって供給される第2のシステム；
- 第1の反応器および／または第2の反応器に供給するように構成された再生流を供給するためのシステム；および
- 再生から生じるガス流を回収するためのシステム

を含む。

【0042】

一実施形態によれば、プラントは少なくとも2つの第2の反応器を含み、第2の反応器は、これらの反応器の1つが反応流を供給するための第2のシステムによって供給されているときに、他方の反応器が再生流を供給するためのシステムによって供給されるように構成される。

【0043】

一実施形態によれば、プラントは、少なくとも2つの第1の反応器および少なくとも2つの第2の反応器を含み、これらの反応器は、第1の反応器の1つおよび第2の反応器の1つがそれぞれ反応流を供給するために第1のシステムおよび反応流を供給するために第2のシステムによって供給されているときに、他方の第1の反応器および他方の第2の反応器は、再生流を供給するためのシステムによって供給されるように構成され、好ましくは、再生流を供給するためのシステムから生じる1つの同じ再生流が連続的に第1の反応器および次に第2の反応器を通過するように、または連続的に第2の反応器および次に第1の反応器を通過するように構成される。

【0044】

一実施形態によれば、プラントは、反応流を供給するための第2のシステムまたは再生流を供給するためのシステムのいずれかによって順次供給されるように構成された単一の第2の反応器を含む。

【0045】

一実施形態によれば、プラントは、反応流を供給するための第2のシステムまたは再生流を供給するためのシステムのいずれかによって順次供給されるように構成され、好ましくは、再生流を供給するためのシステムから生じる1つの同じ再生流が連続的に第1の反応器および次に第2の反応器を通過するように、または連続的に第2の反応器および次に第1の反応器を通過するように構成された単一の第1の反応器および単一の第2の反応器を含む。

【0046】

本発明はまた、テトラフルオロプロペンを含み、モル比で、

- 100 ppm未満のクロロメタン；および／または
- 100 ppm未満の1,1-ジフルオロエタン；および／または
- 100 ppm未満のフルオロメタン；および／または
- 100 ppm未満のジフルオロメタン

を含む組成物に関する。

【0047】

一実施形態によれば、テトラフルオロプロペンは、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンである。

【0048】

一実施形態によれば、この組成物は、モル比で、

- 50 ppm未満のクロロメタン；および／または

10

20

30

40

50

- 50 ppm未満の 1,1-ジフルオロエタン；および／または
- 50 ppm未満のフルオロメタン；および／または
- 50 ppm未満のジフルオロメタン

を含む。

【0049】

本発明は、従来技術の欠点を克服することを可能にする。より詳細には、本発明は高い収率を有し、かつ高い純度で所望の生成物を提供する HFO-1234 (特に HFO-1234yf) の製造方法を提供する。

【0050】

これは、中間の再生段階が提供されている限り、フッ素化触媒の寿命が所定の期間にわたって目に見える影響を受けることなく、基本的に酸素のような酸化剤の不在下でいくつかのフッ素化反応段階が実施され得るとの本発明者らによる発見により達成される。

【0051】

そこから得られる利点は、基本的に反応中に酸素の不存在下で得られるので、より高純度の HFO-1234 の気体流が得られることである。酸化炭素および 1 から 2 個の炭素を含有する化合物の含有率は、従来技術に関して著しく低下される。従って、所望の生成物の下流処理および最終精製が簡略化され、最終生成物が好ましくは 98 % 以上、有利には 99 % 以上、非常に有利には 99.8 重量 % 以上の純度で得られることが保証される。また、同時に製造される塩酸はより容易に価値が回復される。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図 1 a】2 つの異なる運転構成におけるただ 1 つの触媒フッ素化反応器を有する本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 1 b】2 つの異なる運転構成におけるただ 1 つの触媒フッ素化反応器を有する本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 2 a】2 つの異なる運転構成における 2 つの触媒フッ素化反応器を有する本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 2 b】2 つの異なる運転構成における 2 つの触媒フッ素化反応器を有する本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 3】特定の運転構成における 3 つの触媒フッ素化反応器を有する本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 4 a】2 つの異なる運転形態におけるただ 1 つの触媒フッ素化反応器を有する本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 4 b】2 つの異なる運転形態におけるただ 1 つの触媒フッ素化反応器を有する本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 5 a】2 つの異なる運転構成における 2 つの触媒フッ素化反応器を有する本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 5 b】2 つの異なる運転構成における 2 つの触媒フッ素化反応器を有する本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 6】特定の運転構成における 3 つの触媒フッ素化反応器を有する本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 7】2 段階で HFO-1234yf を製造するための本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 8】2 段階で HFO-1234yf を製造するための本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 9】2 段階で HFO-1234yf を製造するための本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 10】2 段階で HFO-1234yf を製造するための本発明によるプラントの実施形態を図式的に表す。

【図 11】2 段階で HFO-1234yf を製造するための本発明によるプラントの実施

10

20

30

40

50

形態を図式的に表す。

【発明を実施するための形態】

【0053】

以下の記述において限定することなく、以下に本発明をより詳細に説明する。

【0054】

他に言及しない限り、示された百分率および比率は重量による値である。

【0055】

本発明は、触媒気相フッ素化によるHFO-1234の製造を提供する。即ち、この触媒フッ素化は、本発明によれば、フッ素化触媒の再生と交互に行われる。いくつかの実施形態では、本発明は、いくつかのフッ素化段階におけるHFO-1234の製造を提供する。

10

【0056】

HFO-1234の製造のためのフッ素化反応

本発明は、塩素化化合物からHFO-1234を製造することを可能にする少なくとも1つのフッ素化段階を提供する。

【0057】

HFO-1234は、シスもしくはトランス形態、またはシスおよびトランス形態の混合物の形態で、特に、HFO-1234yfまたはHFO-1234ze(1,3,3,3-テトラフルオロプロパン)であることができる。

20

【0058】

「塩素化化合物」は、1個以上の塩素原子を含む有機化合物を意味すると理解される。この化合物は、好ましくは3個の炭素原子を含む。

【0059】

この塩素化化合物は、好ましくは、F、Cl、IおよびBrから(好ましくはFおよびClから)選択され、少なくとも1つのCl置換基を含む置換基を有するプロパンまたはプロペンである。

【0060】

「塩素化化合物」はまた、化合物の混合物を意味すると理解される。

【0061】

好ましくは、塩素化化合物は、テトラクロロプロパン、クロロトリフルオロプロパン、ペンタクロロプロパンまたはこれらの混合物である。

30

【0062】

一実施形態では、塩素化化合物は、HFO-1234yfを製造するために、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン(HCFO-1233xf)である。

【0063】

別の実施形態では、塩素化化合物は、HFO-1234zeを製造するために、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン(HCFO-1233zd)である。

【0064】

別の実施形態では、塩素化化合物は、HFO-1234yfを製造するために、1,1,1,2,3-ペンタクロロプロパン(HCC-240db)もしくは1,1,2,2,3-ペンタクロロプロパン(HCC-240aa)、またはこれら2つの混合物である。

40

【0065】

さらに別の実施形態によれば、塩素化化合物は、HFO-1234yfを製造するために、2,3-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロプロパン(HCFC-243db)である。

【0066】

さらに別の実施形態によれば、塩素化化合物は、HFO-1234yfを製造するために、1,1,2,3-テトラクロロプロパン(HCO-1230xa)もしくは2,3,3,3-テトラクロロプロパン(HCO-1230xf)またはこれらの2つの化合物の混合物である。

50

【0067】

HFO-1234を与えるための塩素化化合物の変換は、直接変換または間接変換（即ち、中間生成物を含む）であることができる。

【0068】

HFO-1234を与えるための塩素化化合物のフッ素化は、フッ素化触媒床を含む1つ以上の気相フッ素化反応器中で行われる。

【0069】

使用される触媒は、例えば、遷移金属酸化物またはそのような金属の誘導体もしくはハロゲン化物もしくはオキシハロゲン化物を含む金属をベースとすることができる。例えば、FeCl₃、オキシフッ化クロム、酸化クロム（場合によりフッ素化処理を施したもの）、フッ化クロムおよびこれらの混合物を挙げることができる。他の可能な触媒は、炭素に担持された触媒、アンチモンをベースとする触媒、またはアルミニウムをベースとする触媒（例えば、AlF₃およびAl₂O₃、オキシフッ化アルミナおよびフッ化アルミナ）である。

10

【0070】

一般的には、オキシフッ化クロム、フッ化アルミニウム、オキシフッ化アルミニウムまたはCr、Ni、Fe、Zn、Ti、V、Zr、Mo、Ge、Sn、Pb、MgもしくはSb等のような金属を含有する担持または非担持触媒を使用することができる。

【0071】

この点に関して、文献WO2007/079431号（7頁1から5行および28から32行）、文献EP939071号（[0022]節）、文献WO2008/054781号（9頁22行から10頁34行）および文献WO2008/040969号（請求項1）が参照でき、これらの文献に対する参照は明示的になされている。

20

【0072】

触媒は、より特に好ましくはクロムをベースとし、より詳細にはそれはクロムを含む混合触媒である。

【0073】

一実施形態によれば、クロムとニッケルとを含む混合触媒が使用される。Cr/Niモル比（金属元素基準）は、一般に0.5から5、例えば、0.7から2、例えば、約1である。触媒は、0.5から20重量%のクロムおよび0.5から20重量%のニッケル、好ましくは各々2から10%を含むことができる。

30

【0074】

金属は、金属の形態で、または誘導体、例えば、酸化物、ハロゲン化物またはオキシハロゲン化物の形態で存在することができる。これらの誘導体は、好ましくは、触媒金属の活性化によって得られる。

【0075】

担体は、好ましくは、例えば、文献US4902838号に記載されているかまたは上記の活性化方法によって得られたアルミニウム、例えば、アルミナ、活性アルミナまたはアルミニウム誘導体、例えば、ハロゲン化アルミニウムおよびオキシハロゲン化アルミニウムからなる。

40

【0076】

触媒は、活性化されたかまたは活性化されていない担体上に、活性化または非活性化形態のクロムおよびニッケルを含むことができる。

【0077】

WO2009/118628号（特に4頁30行から7頁16行）を参照することができる、その参照はここで明示的になされている。

【0078】

別の好ましい実施形態は、クロムと、MgおよびZnから選択される少なくとも1つの元素とを含む混合触媒をベースとする。MgまたはZn/Crの原子比は0.01から5であることが好ましい。

50

【0079】

その使用の前に、触媒は好ましくは空気、酸素もしくは塩素および／またはHFで活性化される。

【0080】

例えば、触媒は、空気または酸素およびHFで、100から500、好ましくは250から500、より詳細には300から400の温度で活性化することが好ましい。活性化時間は、好ましくは1から200時間、より具体的には1から50時間である。

【0081】

この活性化の後に、酸化剤、HFおよび有機化合物の存在下での最終フッ素化活性化の段階が続くことができる。

10

【0082】

HF／有機化合物のモル比は好ましくは2から40であり、酸化剤／有機化合物のモル比は好ましくは0.04から25である。最終活性化の温度は好ましくは300から400であり、その持続時間は好ましくは6から100時間である。

【0083】

気相フッ素化反応は、

- 1:1から150:1、好ましくは3:1から100:1、より特に好ましくは5:1から50:1のHF／塩素化合物のモル比；
- 1から100秒、好ましくは1から50秒、より具体的には2から40秒の接触時間（運転温度および圧力に調整した流入流全体で割った触媒体積）；
- 0.1から50バール、好ましくは0.3から15バールの範囲の絶対圧；
- 100から500、好ましくは200から450、より具体的には250から400の温度（触媒床の温度）

20

で行うことができる。

【0084】

反応媒体を構成する流れは、HFおよび塩素化化合物に加えて、追加の化合物、特に他のハロ炭化水素またはハロハイドロオレフィンを含むことができる。

30

【0085】

反応段階の持続時間は、典型的には10から2000時間、好ましくは50から500時間、より特に好ましくは70から300時間である。

【0086】

本発明によれば、反応媒体中に場合により存在する酸素の割合は、塩素化化合物に対して0.05モル%未満、より好ましくは0.02モル%未満または0.01モル%未満である。微量の酸素が存在する可能性があるが、フッ素化段階は、好ましくは基本的に酸素の不存在下または酸素の完全な不在下で実施される。

40

【0087】

好ましくは、反応媒体中に場合により存在する任意の酸化剤（酸素および塩素等）の割合は、塩素化化合物に対して0.05モル%未満、より好ましくは0.02モル%未満または0.01モル%未満である。微量の酸化剤が存在する可能性があるが、この段階は、好ましくは、基本的に酸化剤の不存在下で、または酸化剤の完全な不存在下で実施される。

【0088】

HF O - 1234を与えるための塩素化化合物のフッ素化の段階から生じた生成物の流れは、精製された形態のHF O - 1234を回収し、それを作成する他の化合物（HCl、未反応HF、未反応塩素化化合物、他の有機化合物）から分離するために適切な処理（蒸留、洗浄等）に供することができる。1つ以上の流れを再循環させることができる。

40

【0089】

特にHClは、参照が明示的になされた出願FR 13/61736号に記載された方法に従って精製することができる。

【0090】

50

触媒の再生

HFO-1234を与えるための塩素化化合物のフッ素化の実施に使用される各反応器では、前記フッ素化は、酸素の存在下で触媒の再生の段階と交互に行うことができる。

【0091】

例えば、塩素化化合物の転化率が所定の閾値、例えば50%を下回る場合、反応段階から再生段階に移行することが可能である。

【0092】

必要であれば、予め反応気相を減圧する遷移期間が設けられる。その後、不活性ガスでフラッシュする段階、または存在する反応物質を完全に除去する目的で真空下に置く段階が続くことができる。

【0093】

再生流は、好ましくは、合計で少なくとも1モル%の酸素を含有する。それは純粋な空気であってもよいが、流れは、0から95%、好ましくは5から85%、より好ましくは10から80%まで変化する割合で希釈度を提供するのに使用される不活性ガス、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムまたはフッ化水素酸を含むこともできる。再生流の流量は、好ましくは、外部拡散条件を防止するのに十分に高く保たれる。

【0094】

再生段階の温度は、例えば、100から500、好ましくは200から450、より特に好ましくは250から400の値を有する。反応と同じ温度で再生を行うことが実用的であり得る。

【0095】

再生段階の圧力は、例えば、大気圧から絶対圧15バールまでの値を有する。それは大気圧とほぼ等しいことが好ましい。

【0096】

再生段階の持続時間は、典型的には10から2000時間、好ましくは50から500時間、より特に好ましくは70から300時間である。

【0097】

再生は、反応期間中に使用される流れの方向に関して並流または向流で実施することができる。

【0098】

この再生段階により、触媒の初期活性を回復させることができることが可能になる。従って、触媒の活性に著しく有害な影響を及ぼさずに、いくつかのサイクルを一緒に連結することができ、それにより触媒の寿命を延ばすことができる。

【0099】

再生段階の終了時に、有機化合物の再導入の前に、導入された不活性ガスおよび酸素を除去するために反応器を真空下に置くことができる。

【0100】

上記のフッ素化段階の実施のための本発明によるプラント

上述のフッ素化段階は、単一の反応器で行うことができる。この場合、後者は反応および再生において交互に操作される。従って、生産は非連続的である。

【0101】

そうでなければ、上記のフッ素化段階は、複数の反応器、例えば2つ、3つ、または4つ以上の反応器を用いて行うことができる。この場合、少なくとも1つの他の反応器を再生で運転しながら、少なくとも1つの反応器を反応で運転して、それにより場合によっては連続的な製造を提供することが可能である。

【0102】

図1aおよび1bを参照すると、ただ1つの反応器を有する実施形態が記載されている。

【0103】

従って、プラントは、反応流を供給するためのシステム2aまたは再生流を供給するた

10

20

30

40

50

めのシステム 2 b のいずれかによって供給可能な反応器 1 0 を備える。

【0104】

反応器 1 0 の出口には、生成物流を回収するためのシステム 3 a、および再生から生じるガス流を回収するためのシステム 3 b の両方が接続されている。

【0105】

「供給システム」および「回収システム」は、単一の管または複数の管のアセンブリを意味すると理解される。

【0106】

入口にあるバルブのシステム 2 0 および出口にあるバルブのシステム 3 0 は、供給および回収のためのそれぞれのシステムの間で切り替えることを可能にするために設けられている。

10

【0107】

反応段階（図 1 a）の間、入口のバルブのシステム 2 0 は、反応器 1 0 が反応流を供給するためのシステム 2 a によって供給されるように配置され、出口のバルブのシステム 3 0 は、反応器 1 0 が、生成物の流れを回収するためのシステム 3 a に供給されるように配置され、システム 3 a は生成物の流れを生産ガスの下流の処理のための装置に導く。

【0108】

再生段階（図 1 b）中、入口のバルブのシステム 2 0 は、反応器 1 0 が再生流を供給するためのシステム 2 b によって供給されるように配置され、出口のバルブのシステム 3 0 は、反応器 1 0 が、再生から生じるガスの流れを回収するためのシステム 3 b に供給されるように配置され、システム 3 b は再生から生じるガスの流れをこれらのガスの下流の処理のための装置に導く。

20

【0109】

反応器 1 0 は、交互に生産期間および再生期間を順次連結する。生産は不連続である。

【0110】

図 2 a および図 2 b を参照して、2 つの反応器を有する実施形態について以下に説明する。

【0111】

第 1 の構成（図 2 a）では、反応段階は第 1 の反応器 1 0 で行われ、再生段階は第 2 の反応器 1 1 で行われる。第 2 の構成（図 2 b）では、反応段階は第 2 の反応器 1 1 で行われ、再生段階は第 1 の反応器 1 0 で行われる。このように、生産は連続的である。

30

【0112】

各反応器 1 0、1 1 には、一方の構成から他方の構成へと移行することを可能にするために、それぞれの入口にバルブのシステム 2 0、2 1 が設けられており、それぞれの出口にバルブのシステム 3 0、3 1 が設けられている。図示したように 2 つの反応器 1 0、1 1 によって共有される反応流を供給するためのシステム 2 a、再生流を供給するためのシステム 2 b、生成物の流れを回収するためのシステム 3 a、および再生から生じるガス流を回収するためのシステム 3 b を提供するか、または各反応器 1 0、1 1 に専用の別個のシステムを提供することができる。

40

【0113】

図 3 を参照して、3 つの反応器を有する実施形態について以下に説明する。

【0114】

図示の構成では、反応段階は第 1 の反応器 1 0 で行われ、第 2 の反応器 1 1 は待機し、再生段階は第 3 の反応器 1 2 で行われる。待機段階は、反応器が再生され、反応に再び使用される準備ができている状態である。図示されていない他の構成では、反応器 1 0、1 1、1 2 の状態が切り換えられる。このようにして、連続生産を保証することができる。

【0115】

各反応器 1 0、1 1、1 2 には、一方の構成から他方の構成へと移行することを可能にするために、それぞれの入口にバルブのシステム 2 0、2 1、2 2 が設けられており、それぞれの出口にバルブのシステム 3 0、3 1、3 2 が設けられている。図示したように 3

50

つの反応器 10、11、12 によって共有される反応流を供給するためのシステム 2a、再生流を供給するためのシステム 2b、生成物の流れを回収するためのシステム 3a、および再生から生じるガス流を回収するためのシステム 3b を提供するか、または各反応器 10、11、12 に専用の別個のシステムを提供することができる。

【0116】

図 1a、1b、2a、2b および 3 の実施形態では、反応器内の流れは、フッ素化および再生のために同じ方向に向けられる。

【0117】

代替形態によれば、反応器中の流れはフッ素化と再生との間で逆方向に向かわせることができる。

10

【0118】

このように、フッ素化と再生との間で流れが逆転することを除いて、図 1a および 1b の実施形態に類似したただ 1 つの反応器 10 を有する実施形態を図 4a および 4b に示す。例えば、反応流を供給するためのシステム 2a が底部で反応器 10 に供給する場合、再生流を供給するためのシステム 2b は、頂部で反応器 10 に供給する（またはその逆）。同様に、生成物流を回収するためのシステム 3a が反応器 10 の頂部に接続される場合、再生から生じるガス流を回収するためのシステム 3b は、反応器 10 の底部に接続される（またはその逆）。

【0119】

同様に、フッ素化と再生との間で流れが逆転することを除いて、図 2a および 2b の実施形態に類似した 2 つの反応器 10、11 を有する実施形態を図 5a および 5b に示す。例えば、反応流を供給するためのシステム 2a が底部で反応器 10、11 に供給する場合、再生流を供給するためのシステム 2b は、頂部で反応器 10、11 に供給する（またはその逆）。同様に、生成物流を回収するためのシステム 3a が反応器 10、11 の頂部に接続される場合、再生から生じるガス流を回収するためのシステム 3b は、反応器 10、11 の底部に接続される（またはその逆）。

20

【0120】

同様に、フッ素化と再生との間で流れが逆転することを除いて、図 3 の実施形態に類似した 3 つの反応器 10、11、12 を有する実施形態を図 6 に示す。例えば、反応流を供給するためのシステム 2a が底部で反応器 10、11、12 に供給する場合、再生流を供給するためのシステム 2b は、頂部で反応器 10、11、12 に供給する（またはその逆）。同様に、生成物流を回収するためのシステム 3a が反応器 10、11、12 の頂部に接続される場合、再生から生じるガス流を回収するためのシステム 3b は、反応器 10、11、12 の底部に接続される（またはその逆）。

30

【0121】

いくつかの段階の本発明による方法

いくつかの実施形態では、本発明は、いくつかの連続した反応段階、好ましくは、まず、上記塩素化化合物の製造の予備段階；続いて塩素化化合物をフッ素化して HFO-1234 を与える段階を提供する。

40

【0122】

好ましくは、予備段階自体がフッ素化段階である。

【0123】

この場合、この段階により予備化合物が上記塩素化化合物に変換される。そのような場合、塩素化化合物は少なくとも 1 個のフッ素原子（それはフッ素化段階から生じるので）および少なくとも 1 個の塩素原子（それは、HFO-1234 を提供するためにその後前記フッ素化段階に供される）を含むことに留意すべきである。

【0124】

「予備化合物」は、有利には、少なくとも 2 個の塩素原子を含む（そして「塩素化化合物」よりも多くの塩素原子を含む）有機化合物（好ましくは 3 個の炭素原子を有する）である。

50

【0125】

予備化合物は、好ましくは、F、C1、IおよびBrから（好ましくはFおよびC1から）選択され、少なくとも2個のC1置換基を含む置換基を有するプロパンまたはプロペンであることができる。プロパンがより特に好ましい。

【0126】

「予備化合物」はまた、化合物の混合物を意味すると理解される。

【0127】

好ましい実施形態によれば、HFO-1234yfを製造するために、予備化合物はHCC-240dbもしくはHCC-240aaまたはその2つの混合物であり、塩素化化合物はHCF0-1233xfである。

10

【0128】

さらに別の実施形態によれば、HFO-1234yfを製造するために、予備化合物はHCFC-243dbであり、塩素化化合物はHCF0-1233xfである。

【0129】

さらに別の実施形態によれば、HFO-1234yfを製造するために、予備化合物はHCO-1230xaもしくはHCO-1230xfまたはこれらの2つの化合物の混合物であり、塩素化化合物はHCF0-1233xfである。

【0130】

予備化合物の塩素化化合物への変換は、直接変換または間接変換（即ち、中間生成物を含む）であることができる。

20

【0131】

予備化合物をフッ素化して塩素化化合物を液相で得ることができる。しかし、フッ素化は、フッ素化触媒の存在下での気相フッ素化であることが好ましい。これは、直列または並列の1つ以上のフッ素化反応器中で実施することができる。

【0132】

フッ素化触媒は、HFO-1234を与えるための塩素化化合物のフッ素化について上記したのと同じ種類のものでよい。触媒の活性化に関する上記の記載もまた当てはまる。

30

【0133】

塩素化化合物を与えるための予備化合物の気相におけるフッ素化反応は、特に以下のように実施することができる。

- 3 : 1から100 : 1、好ましくは5 : 1から50 : 1のHF / 塩素化合物のモル比（「有機化合物」という用語は、1個以上の炭素原子を含む反応媒体の全ての化合物を意味する）；
- 0.1から50バール、好ましくは0.3から15バールの範囲の絶対圧；
- 1から100秒、好ましくは1から50秒、より具体的には2から40秒の接触時間（運転温度および圧力に調整した流入流全体で割った触媒体積）；
- 100から500、好ましくは200から450、より具体的には250から400の温度（触媒床の温度）

【0134】

反応媒体を構成する流れは、HFおよび予備化合物に加えて、追加の化合物、特に他のハロ炭化水素またはハロハイドロオレフィンを含むことができる。この流れは、例えば、HFO-1234画分を既に含むことができる。

40

【0135】

好ましい実施形態によれば、反応媒体中に酸素は存在しないか、または基本的に存在しない（および場合により他の酸化剤が存在しないか、または基本的に存在しない）。

【0136】

従って、酸素または酸化剤の流れの中間分離を実施する必要なく、その後のフッ素化段階における酸素または酸化剤の存在も回避される。

【0137】

塩素化化合物を与えるための予備化合物の反応段階の時間は、典型的には10から20

50

0 0 時間、好ましくは 5 0 から 5 0 0 時間、より特に好ましくは 7 0 から 3 0 0 時間である。

【 0 1 3 8 】

この反応段階の終了時に、特に塩素化化合物、未反応の予備化合物、H F、H C 1、場合により H F O - 1 2 3 4、および場合により二次生成物、特に 1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 c b) 等を含む生成物の流れが回収される。

【 0 1 3 9 】

この生成物の流れは、その後、塩素化化合物のフッ素化の段階に直接供給して、上記の H F O - 1 2 3 4 y f を得ることができる。

【 0 1 4 0 】

あるいは、この生成物の流れは、例えば、蒸留により分離されて、例えば、H C 1 と場合により H F O - 1 2 3 4 とを含む第 1 の流れおよび H F と塩素化化合物とを含む第 2 の流れを提供することができる。蒸留は、例えば - 9 0 から 1 5 0 、好ましくは - 8 5 から 1 0 0 の温度、0.1 から 5 0 バールの絶対圧、好ましくは 0.3 から 5 バールの絶対圧で実施することができる。

【 0 1 4 1 】

第 1 の流れは、H C 1 および H F O - 1 2 3 4 を生成するために、酸の生成のための装置に導くことができる。H F O - 1 2 3 4 および中間生成物は、抽出、洗浄、沈降による分離、好ましくは蒸留手段等の既知の手段によって回収することができる。

【 0 1 4 2 】

本発明によれば、上記の 2 つのフッ素化段階の少なくとも 1 つは、H F O - 1 2 3 4 を与えるための塩素化化合物のフッ素化に関連して上述したように、酸化剤の流れによる反応器（単数または複数）の再生段階と交互に行われることに留意すべきである。従って、上記の記載は、（図 1 a から 6 に示された、異なる考えられるプラントに関するものを含む）類推によって

- 塩素化化合物を与えるために予備化合物のフッ素化と交互に行われる再生；
- または H F O - 1 2 3 4 を与えるための塩素化化合物のフッ素化と交互に行われる再生；
- または塩素化化合物を与えるために予備化合物のフッ素化と交互に行われる再生および H F O - 1 2 3 4 を与えるための塩素化化合物のフッ素化と交互に行われる再生の両方のいずれかに適用される。

【 0 1 4 3 】

反応条件および触媒の性質に依存して、触媒が失活する傾向は異なり、そのためこれらの様々な考えられる状況がある可能性がある。

【 0 1 4 4 】

2 段階の H F O - 1 2 3 4 y f の製造方法

H C C - 2 4 0 d b (代わりに H C C - 2 4 0 a a またはその 2 つの混合物を使用することも可能であることが理解される) から始まる 2 段階：即ち、H C F O - 1 2 3 3 x f を与えるための H C C - 2 4 0 d b の転化の第 1 段階、次いで H F O - 1 2 3 4 y f を与えるための H C F O - 1 2 3 3 x f の転化の第 2 段階（これらの段階は連続する反応器で行われる）での H F O - 1 2 3 4 y f の製造に関連する様々な実施形態について以下に説明する。

【 0 1 4 5 】

図 7 を参照すると、一実施形態によれば、本発明のプラントは、このように H C F O - 1 2 3 3 x f を調製する段階を実施するための第 1 のフッ素化反応器 4 0 を含むことができる。代わりに、直列および / または並列に動作する複数の反応器を使用することも可能であることが理解される。

【 0 1 4 6 】

この第 1 のフッ素化反応器 4 0 は、反応媒体 (H F および H C C - 2 4 0 d b を含む) を供給するための第 1 のシステム 3 9 によって供給される。

10

20

30

40

50

【0147】

生成物の流れを回収するためのシステム41は、第1のフッ素化反応器40の出口に配置され、この回収システムは分離装置42に供給する。この分離装置42は、特に上述のような蒸留装置であることができる。

【0148】

分離装置42の出口には、第1の回収管43および第2の回収管44が設けられている。第1の回収管43は、特にHClとHFO-1234yfとを含む流れを輸送するよう構成され、第2の回収管44は、特にHFとHClFO-1233xfとを含む流れを輸送するよう構成される。

【0149】

第1の回収管43は、特に酸の製造のための装置を含むことができる追加の処理装置(図示せず)に供給し、第2の回収管44は、HFO-1234yfを与えるためのHClO-1233xfのフッ素化に使用される少なくとも1つの第2の気相フッ素化反応器48に向けた再循環を提供する。従って、この第2の回収管44は、再循環管として説明することもできる。この第2の反応器48は反応媒体を供給するための第2のシステム46によって供給され、第2のシステム46はそれ自身、一方で第2の回収管44によって、他方ではHFを供給するためのシステム45によって供給される。

10

【0150】

第2の反応器48の出口には、中間回収システム47が接続される。この回収システムは、第1の反応器40の反応媒体を供給するための第1のシステム39に供給する。HCC-240dbは、HCC-240dbを供給するためのシステム38によって供給される。

20

【0151】

好ましくは、このプラントおよび全てのフッ素化段階において、流れに場合により存在する酸素の割合は、主要な有機化合物に対して0.05モル%未満、より好ましくは0.02モル%未満または0.01モル%未満である。微量の酸素が場合により存在する可能性があるが、HFO-1234yfを与えるためのHCC-240dbのフッ素化方法の全体は、基本的に酸素の不存在下または酸素の完全な不在下で行われることが好ましい。

【0152】

好ましくは、反応媒体中に場合により存在する任意の酸化剤(酸素および塩素等)の割合は、主要な有機化合物に対して0.05モル%未満、より好ましくは0.02モル%未満または0.01モル%未満である。微量の酸化剤が場合により存在する可能性があるが、HFO-1234yfを与えるためのHCC-240dbのフッ素化方法の全体は、基本的に酸化剤の不存在下または酸化剤の完全な不在下で行われることが好ましい。

30

【0153】

本発明によれば、フッ素化と交互に触媒の再生が行われる。この再生は、第1の反応器40もしくは第2の反応器48または両方の反応器40、48のいずれかに関係し得る。再生は、酸化剤の流れを用いて上記のように実施される。再生に必要な手段は、図7には示されていないが、上記のものに類似する。

【0154】

代替形態が図8に示される。それは、単一の第2の反応器48の代わりに、2つの第2の反応器48a、48bが設けられていることを除いて、図7の実施形態と同一である。これらは、図2aおよび2aに関連して上述したように、フッ素化モードおよび再生モードで交互に動作するように構成される。

40

【0155】

従って、入口のバルブのシステム20、21および出口のバルブのシステム30、31を制御することによって、

- 1つの段階では、第2の反応器の1つ48aがフッ素化モードで動作し、即ち、反応媒体を供給するための第2のシステム46によって供給され、中間回収システム47に供給し、第2の反応器の他方48bは再生モードで動作し、即ち、再生流を供給するための

50

システム 4 9 によって供給され、それ自体が、再生から生じるガス流を回収するためのシステム 5 0 に供給し；

- 別の段階では、2つの反応器 4 8 a、4 8 b の構成が逆転される
ことが準備される。

【0 1 5 6】

図 8 では、フッ素化と同じ方向で行われる再生が示されていることに留意すべきである。しかし、図 5 a および 5 b に関連して説明したように、流れは逆にすることもできる。

【0 1 5 7】

別の代替形態が図 9 に示される。それは、2つの第 2 の反応器 4 8 a、4 8 b だけでなく、単一の第 1 の反応器の代わりに2つの第 1 の反応器 4 0 a、4 0 b が設けられていることを除いて、図 8 の実施形態と同じである。これらの2つの第 1 の反応器は、図 2 a および 2 b に関連して上述したように、フッ素化モードおよび再生モードで交互に動作するように構成される。

10

【0 1 5 8】

図に示されている第 1 の段階では、反応媒体を供給するための第 2 のシステム 4 6 は、2つの第 2 の反応器の1つ 4 8 a に供給する。中間回収システム 4 7 は、この第 2 の反応器 4 8 a の出口に接続され、中間生成物の流れを回収することを可能にする。これは、(H C C - 2 4 0 d b を供給するためのシステム 3 8 と共に) それ自身が2つの第 1 の反応器の1つ 4 0 a に供給する、反応媒体を供給するための第 1 のシステム 3 9 に供給する。

20

【0 1 5 9】

生成物の流れを回収するためのシステム 4 1 は、この第 1 の反応器 4 0 a の出口に接続される。

【0 1 6 0】

再生流を供給するためのシステム 4 9 は、好ましくは同時に、他の第 2 の反応器 4 8 b に供給する。再生から生じるガス流の中間回収のためのシステム 5 2 はこの第 2 の反応器 4 8 b の出口に接続され、入口で、他の第 1 の反応器 4 0 b に供給する。この第 1 の反応器 4 0 b の出口には、再生から生じるガス流の中間回収のためのシステム 5 0 が接続される。

30

【0 1 6 1】

あるいは、2つの反応器 4 8 b、4 0 b の間に追加の再生流を伴う中間供給を提供することができる。あるいは、これらの2つの反応器 4 8 b、4 0 b から独立した流れによる再生を提供することができる。

【0 1 6 2】

あるいは、図 5 a および 5 b の原理に従って、フッ素化の流れとは逆の方向の流れでの再生を提供することができる。

【0 1 6 3】

図示されていない第 2 の段階では、フッ素化および再生の構成は反応器間で逆転される。

【0 1 6 4】

1つの構成から他の構成への変更は、バルブのアセンブリによって提供される。図示の例では、バルブは、第 2 の反応器 4 8 a、4 8 b の上流に位置する入口 2 0、2 1 のバルブ 2 0、2 1、第 1 の反応器 4 0 a、4 0 b の下流に位置する出口のバルブ、および最後に H C C - 2 4 0 d b を供給するためのシステム 3 8 に配置された H C C - 2 4 0 d b バルブ 5 1 である。

40

【0 1 6 5】

別の代替形態が図 1 0 に図示される。それは図 7 の実施形態に類似している。この代替形態では、2つの反応器のただ1つの反応器、即ち、第 2 の反応器 4 8 上でフッ素化（および同時ではない再生）に対して逐次再生が提供される。

【0 1 6 6】

この目的のために、再生流を供給するためのシステム 4 9 は、第 2 の反応器 4 8 の入口

50

に接続され、再生から生じるガス流を回収するためのシステム 50 は第 2 の反応器 48 の出口に接続される。入口のバルブのシステム 20 および出口のバルブのシステム 30 により、第 2 の反応器 48 をフッ素化モードまたは再生モードのいずれかに切り替えることが可能になる。

【 0 1 6 7 】

フッ素化流および再生流は、同じ方向または反対方向にあり得ることに留意すべきである。

【 0 1 6 8 】

また、第 2 の反応器 48 の再生手段に加えて、または第 2 の反応器 48 の再生手段の代わりのいずれかで、第 1 の反応器 40 での再生を確実にするための同じ手段を提供することも可能であることに留意すべきである。

【 0 1 6 9 】

別の代替形態が図 11 に示される。それは図 7 の実施形態に類似している。この代替形態では、2つの反応器、即ち、第 1 の反応器 40 および第 2 の反応器 48 上で同時に、フッ素化（および同時でない再生）に対して逐次再生が提供される。

【 0 1 7 0 】

この目的のために、再生流を供給するためのシステム 49 は、第 2 の反応器 48 の入口に接続され、再生から生じるガス流を回収するためのシステム 50 は、第 1 の反応器 40 の出口に接続される。入口のバルブのシステム 20 および出口のバルブのシステム 30 により、反応器 40 、 48 をフッ素化モードまたは再生モードのいずれかに切り替えることが可能になる。

【 0 1 7 1 】

フッ素化流および再生流は、同じ方向または反対方向にあり得ることに留意すべきである。

【 0 1 7 2 】

2段階での HFO - 1234 y f の調製に関連してここに記載された全ては、 HCC - 240db を別の出発予備化合物に置き換える（および HCF0 - 1233 x f を別の塩素化化合物に置き換える）ことによって同様に読み取ることができる。同様に、ここに記載されたものは、他の HFO - 1234 化合物の調製に類似して適用することができる。

【 0 1 7 3 】

本発明の実施のための別の可能性は、一方では、予備化合物から塩素化化合物（例えば、 HCC - 240db 等から HCF0 - 1233 x f ）を製造し、他方で塩素化化合物から HFO - 1234 （例えば、 HCF0 - 1233 x f から HFO - 1234 y f ）を製造することにあり、これは独立して別々に、例えば、塩素化化合物を 2 つの段階の間で単離、貯蔵および / または輸送することによって、および本発明による交互再生を第 1 段階もしくは第 2 段階またはその両方を独立して実施することによって行われる。

【 0 1 7 4 】

得られた生成物

反応段階中に酸素が存在しないかまたは実質的に存在しないことの結果は、分子の燃焼または分解反応に関連する不純物の含有量の減少である。不純物は、酸化炭素または二酸化炭素であり、出発塩素化生成物よりも少ない炭素原子を含む分子でもある。

【 0 1 7 5 】

従って、本発明により、従来技術よりも少ないクロロメタン（ HCC - 40 ）および 1,1 - ジフルオロエタン（ HFC - 152a ）を含有する HFO - 1234 （特に HFO - 1234 y f ）の流れを得ることが可能になる。事実、これらの化合物は HFO - 1234 y f と共に沸混合物を形成し、そのことはそれらの精製を困難にする。

【 0 1 7 6 】

本発明により、従来技術よりも少ないフルオロメタン（ HFC - 41 ）およびジフルオロメタン（ HFC - 32 ）を含有する HFO - 1234 （特に HFO - 1234 y f ）の流れを得ることも可能になる。事実、これらの化合物は極めて可燃性であることが知られ

10

20

30

40

50

ている。

【0177】

従って、HFO-1234流中のこれらの化合物のそれぞれのモル比は、好ましくは100 ppm未満、より具体的には50 ppm未満である。

【0178】

一実施形態によれば、この流れは、HFO-1234 (好ましくはHFO-1234yf) および1から50 ppmのHCC-40、1から50 ppmのHFC-152a、1から50 ppmのHFC-41および1から50 ppmのHFC-32を含む。

【0179】

一実施形態によれば、この流れはHCC-40を基本的に含まず、好ましくはHCC-40を含まない。

【0180】

一実施形態によれば、この流れはHFC-152aを基本的に含まず、好ましくはHFC-152aを含まない。

【0181】

一実施形態によれば、この流れはHFC-41を基本的に含まず、好ましくはHFC-41を含まない。

【0182】

一実施形態によれば、この流れはHFC-32を基本的に含まず、好ましくはHFC-32を含まない。

【0183】

一実施形態によれば、この流れは、少なくとも98重量%、好ましくは少なくとも99重量%、特に少なくとも99.5重量%、実際には少なくとも99.8重量%のHFO-1234を含有する。

【0184】

検討中のHFO-1234流は、HFO-1234を与えるための塩素化化合物のフッ素化のための反応器の出口で得られた流れ(図中の生成物の流れを回収するためのシステム3aに抜き出される流れ)、または分離装置の出口で得られた流れ(図中の第1の回収管43に抜き出される流れ)、またはHFO-1234と塩酸とを分離した後に得られた流れのいずれかである。

【0185】

さらに、酸素が存在しないかまたは実質的に存在しないことにより、価値のより容易な回復を可能にするより純度の高い塩酸の流れを得ることも可能になる。従って、HFO-1234からの分離後に回収される塩酸の流れは、好ましくはトリフルオロ酢酸、COF₂またはCOFC1を含まない(または基本的に含まない)。

【実施例】

【0186】

以下の実施例は本発明を限定することなく、本発明を説明する。

【0187】

HFの供給、新しい有機生成物の供給、別のガス状化合物の同時供給のための利用可能な供給、および未変換反応物質の再循環から生じる供給のための管を備えた気相フッ素化反応器が利用可能である。

【0188】

この反応器から生じるガス流の流出は、反応生成物が蒸留塔に導入される前に、反応生成物を冷却し、部分的に凝縮することを可能にするジャケットで冷却された管に送られる。従って、部分的に凝縮された流れは、上昇するガス流と下降する液体還流との間の交換を容易にするスルザー型の金属パッキングで充填された高さ1.5mの蒸留塔に運ばれる。蒸留塔は塔底部にボイラーホースを備え、頂部に凝縮システムを備える。この分離装置によって、主として所望の生成物(HFO-1234yf)と副生成物HClとからなる頂部流を分離することが可能になる。より多量またはより少量の副生成物HFC-245cbも

10

20

30

40

50

また存在する。塔底流は主としてHFおよび未変換反応物質(HCFO-1233xf)およびHFのHFO-1234yfへの添加から生じる副生成物HFC-245cbからなる。この塔底流はその後気相反応器に再循環される。微量の不純物は流れの各々に存在する。

【0189】

バルククロム系触媒180mlをインコネル製反応器に導入する。それを、最初に、大気圧、275で一晩50L/時間の窒素下での乾燥期間に供する。続いて、窒素を維持し、275に維持しながら、1モル/時間の流量が得られるまで、HFの流れを徐々に添加する。この処理を一晩中続ける。その後、窒素を停止させ、オープンの温度を350に上昇させる。このようにして、純粋なHF下での処理も一晩維持する。最後に、5L/時間の空気下での処理を少なくとも24時間適用する。

10

【0190】

触媒の活性化のための処理に続いて、有機化合物に対するフッ化水素酸のモル比を25に保持しながら、プラントのこの部分を満たすように反応物質HCFO1233xfおよびHFを再循環ループに導入する。再循環ループに存在する液体を気相反応器に供給することによって(予熱器は反応物質の事前の気化を保証する)開始される。その後、系は、再循環される未変換の反応物質と、系から排出されて外部で回収される、形成された生成物と、放出される生成物の量を正確に補償するように連続的に供給される新たな反応物質との間で徐々に平衡になる。従って、蒸留塔における液面は一定のままである。

20

【0191】

触媒の転化率は経時に変化し、徐々に低下する。転化率が50%を下回ると、空気による再生処理を触媒に適用する。この処理によって、触媒の最初の活性を完全に回復させることが可能になる。

【0192】

転化率は、反応器の入口で測定したHCFO-1233xfのモル含量(再循環および新たな有機化合物の流れの合計)および反応器の出口で測定したHCFO-1233xfの含量から計算する。

30

【0193】

[実施例1-空気の存在下での触媒の結果]

下記の操作条件下で試験を行う。即ち、触媒を新たに再生し、有機化合物に対するHFのモル比は25であり、気相接触時間は15秒であり、温度は350であり、導入された有機化合物の合計に対して10モル%の酸素を添加する。得られたHCFO-1233xfの経時にわたる転化率を以下の表1に示す。この試験の間、蒸留塔の頂部から出るガス流をガスクロマトグラフィーで分析する。分析を以下の表2に示す(GC面積の%としての値)。

30

【0194】

[実施例2-空気のない触媒の結果]

補充酸素を気相に添加することなく、実施例1の手順に再び着手する。経時的な転化率について得られた結果を以下の表1に示す。蒸留塔から出るガス流の分析を以下の表2に示す(GC面積の%としての値)。酸化炭素およびC₁およびC₂不純物は著しく減少する。所望の生成物HFO-1234yfと再循環可能な副生成物HFC-245cbとの合計の純度が上昇する。

40

【0195】

【表1】

実施例1		実施例2	
時間(時間)	HCFO-1233xfの転化率(%)	時間(時間)	HCFO-1233xfの転化率(%)
4	78.6	15	77.6
8	77.4	19	78.5
12	76.3	24	77.8
16	77.2	27	78.3
21	78.7	31	76.9
28	76.2	35	74.5
32	76.8	39	72.8
36	76.9	43	71.7
40	75.9	48	72.7
48	75.6	51	72.9
52	73.4	55	73.2
60	73.4	59	73.6
64	72.1	63	74.1
71	70.2	71	70.9
80	67.8	82	70.9
84	65.0	86	69.4

表1

【0196】

【表2】

検出された生成物	実施例1	実施例2
CO	3.2	0.22
CO ₂	1.39	0.04
F23	0.13	Nd
F41	0.06	Nd
F32	0.03	Nd
F125	0.17	Nd
トリフルオロプロピノン	0.08	0.02
F143a	0.36	0.04
F1234yf + 245cb	93.19	98.03
F40	0.26	Nd
F152a	0.02	Nd
F1234zeE	1.10	1.62
F1233xf	0.01	Nd

表2

Nd: 検出されない

10

20

30

40

【図 1 a】

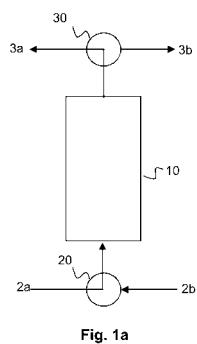


Fig. 1a

【図 1 b】

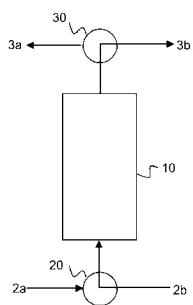


Fig. 1b

【図 2 a】

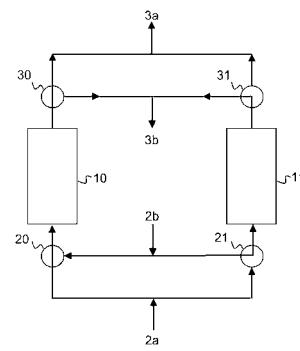


Fig. 2a

【図 2 b】

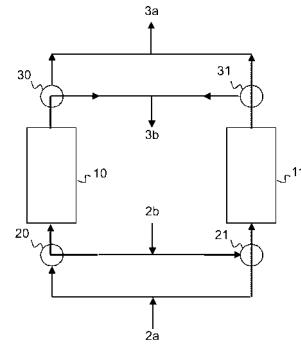


Fig. 2b

【図 3】

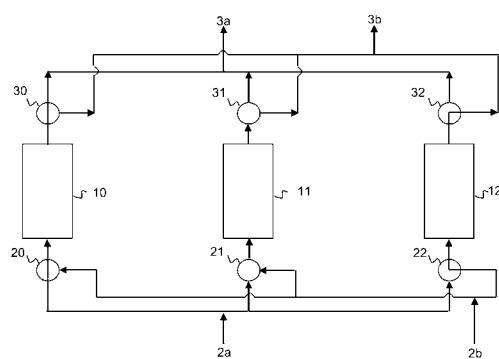


Fig. 3

【図 4 b】

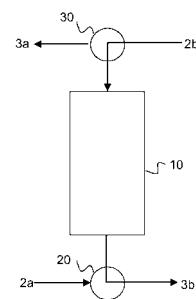


Fig. 4b

【図 4 a】

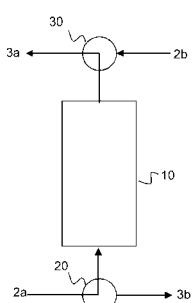


Fig. 4a

【図 5 a】

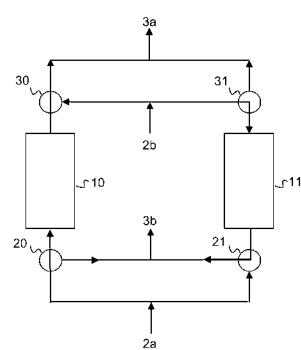


Fig. 5a

【図 5 b】

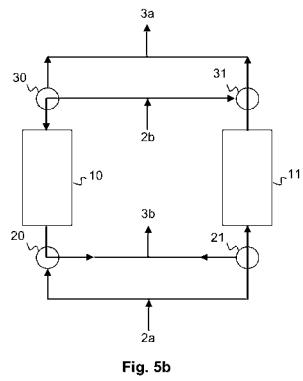


Fig. 5b

【図 7】

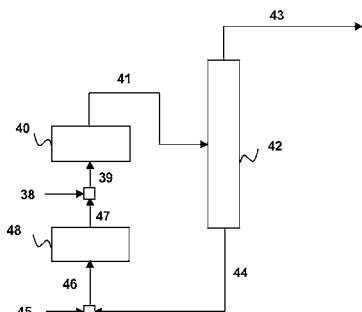


Fig. 7

【図 6】

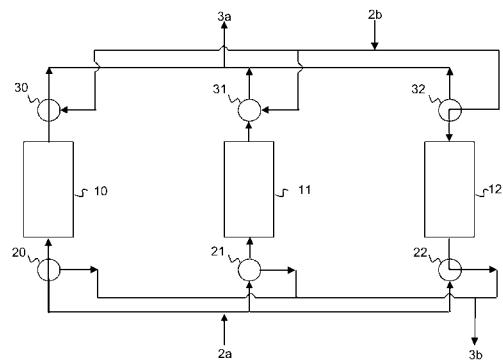


Fig. 6

【図 8】

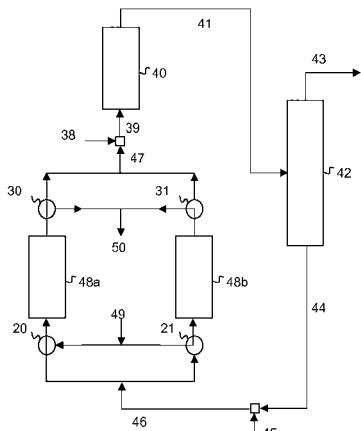


Fig. 8

【図 9】

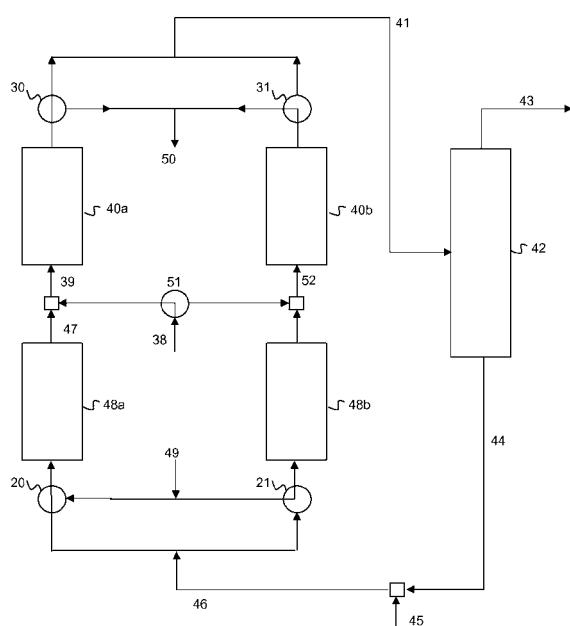


Fig. 9

【図 10】

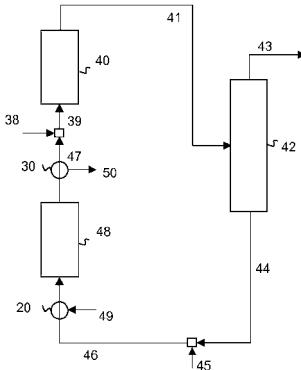


Fig. 10

【図 11】

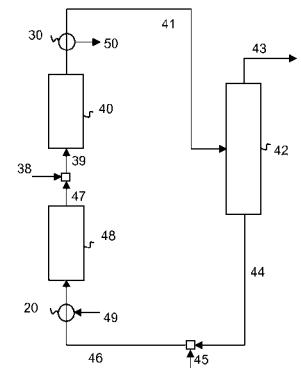


Fig. 11

【手続補正書】

【提出日】令和1年11月19日(2019.11.19)

【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】**

テトラフルオロプロペンを含み、モル比で、

- 100 ppm未満のクロロメタン；および／または
- 100 ppm未満の1,1-ジフルオロエタン；および／または
- 100 ppm未満のフルオロメタン；および／または
- 100 ppm未満のジフルオロメタン

を含む組成物。

【請求項2】

テトラフルオロプロペンは、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンである請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

モル比で、

- 50 ppm未満のクロロメタン；および／または
- 50 ppm未満の1,1-ジフルオロエタン；および／または
- 50 ppm未満のフルオロメタン；および／または
- 50 ppm未満のジフルオロメタン

を含む請求項1または2に記載の組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 ドミニク・ドゥル-ベルト

フランス国、69390・シャルリ、シュマン・デュ・モンテリエ・284・エフ

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA05 EA02 EA03

【外国語明細書】

2020037560000001.pdf