(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-522563
(P2024-522563A)
(43)公表日　令和6年6月21日(2024.6.21)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
C07C	*17/23*	*(2006.01)*	C07C	17/23		4G169
C07C	*21/18*	*(2006.01)*	C07C	21/18		4H006
B01J	*23/44*	*(2006.01)*	B01J	23/44	Z	4H039
C07B	*61/00*	*(2006.01)*	C07B	61/00	300	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全14頁）

(21)出願番号　特願2023-574658(P2023-574658)
(86)(22)出願日　令和4年6月3日(2022.6.3)
(85)翻訳文提出日　令和6年1月24日(2024.1.24)
(86)国際出願番号　PCT/FR2022/051054
(87)国際公開番号　WO2022/258916
(87)国際公開日　令和4年12月15日(2022.12.15)
(31)優先権主張番号　2105962
(32)優先日　令和3年6月7日(2021.6.7)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(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
(74)代理人　110002077
園田・小林弁理士法人
(72)発明者　カンブロドン， アレクサンドル
フランス国 ６９４９１ ピエール－ベニット セデックス， リュ アンリ モワサン， アルケマ フランス － シーアールアールエー
(72)発明者　ラビー， セドリック
フランス国 ６９４９１ ピエール－ベニット セデックス， リュ アンリ モワサン， アルケマ フランス － シーアール
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　トリフルオロエチレンを生成し、クロロトリフルオロエチレンストリームをリサイクルするための方法

(57)【要約】
本発明は、触媒を含む固定触媒床を有する反応器内でトリフルオロエチレンを生成するための方法であって、ａ）トリフルオロエチレンを含むストリームＡを生成するために、触媒の存在下、水性相（ａｑｕｅｏｕｓ　ｐｈａｓｅ）中でクロロトリフルオロエチレンを水素と反応させる工程と；ｂ）ストリームＤ１の全重量を基準として１５重量％未満の含有量で１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＤ１を生成するのに十分な条件下で、前記ストリームＡを処理する工程と、ｃ）ストリームＤ１を工程ａ）にリサイクルする工程と、を含む方法に関する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
触媒を含む固定触媒床を有する反応器内でトリフルオロエチレンを生成するための方法であって、
ａ）トリフルオロエチレンを含むストリームＡを生成するために、触媒の存在下、気相中でクロロトリフルオロエチレンを水素と反応させる工程と；
ｂ）ストリームＤ１の全重量を基準として１５重量％未満の含有量で１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＤ１を生成するのに十分な条件下で、前記ストリームＡを処理する工程と；
ｃ）ストリームＤ１を工程ａ）にリサイクルする工程と
を含む方法。
【請求項２】
ストリームＡがまた、トリフルオロエチレンに加えて、未反応クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含むことを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
ストリームＤ１がまた、前記ストリームＤ１の全重量を基準として６０重量％超の重量による含有量でクロロトリフルオロエチレンを含むことを特徴とする、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
ストリームＤ１が、クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含む共沸または準共沸組成物の形態であることを特徴とする、請求項１から３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
ストリームＡが、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含み、工程ｂ）が、
ｂ１）トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含む前記ストリームＡを精製して、トリフルオロエチレンを含むストリームＣ１、ならびにクロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＣ２を形成する工程と；
ｂ２）ストリームＣ２を精製して、前記ストリームＤ１および１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＤ２を生成する工程と
を含むことを特徴とする、請求項１から４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
工程ｂ２）が、８ｂａｒａ未満、好ましくは６ｂａｒａ未満の圧力での蒸留により行われることを特徴とする、請求項１から５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
工程ｂ２）が、蒸留により行われ、蒸留塔の頂部の温度が、４０℃未満であることを特徴とする、請求項５または６に記載の方法。
【請求項８】
前記触媒が、好ましくは担体、特にアルミニウムベース担体上に堆積された、元素周期表の第８～１０族からの金属をベースとした触媒であることを特徴とする、請求項１から７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
触媒が、α－アルミナ上に担持されたパラジウムを含むことを特徴とする、請求項１から８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
クロロトリフルオロエチレンおよび水素が、無水形態であることを特徴とする、請求項１から９のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、ハイドロフルオロオレフィンを生成するための方法に関する。特に、本発明は、クロロトリフルオロエチレンの水素化分解によりトリフルオロエチレン（ＶＦ$_3$）を生成するための方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ＶＦ$_3$等のフッ素化オレフィンは、特筆すべき特性、特に優れた耐薬品性および良好な耐熱性を示すフルオロカーボンポリマーの製造のためのモノマーまたはコモノマーとして知られ、使用されている。
【０００３】
トリフルオロエチレンは、標準圧力および温度条件下で気体である。この生成物の使用に関連した主なリスクは、他のハロゲン化オレフィンから類推されるように、その可燃性、安定化されていない場合に自己重合する傾向、化学的不安定性に起因する爆発性、および想定される過酸化への感受性に関する。トリフルオロエチレンは、極めて可燃性であるという特異性を有し、爆発下限（ＬＥＬ）は約１０％、爆発上限（ＵＥＬ）は約３０％である。しかしながら、主な危険性は、酸素が存在しない場合でも、エネルギー源の存在下における特定の圧力条件下で激しく爆発的に分解するＶＦ$_3$の傾向に関連する。
【０００４】
上記の主なリスクを考慮すると、ＶＦ$_3$の合成およびその保存は特定の問題をもたらし、これらのプロセス全体にわたる厳格な安全性の規定を課す。トリフルオロエチレンの既知の調製経路は、触媒の存在下、気相中で出発物質としてクロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）および水素を使用する。大気圧および比較的低い温度で、気相中、第ＶＩＩＩ属からの金属をベースとした触媒の存在下、ＣＴＦＥの水素化分解によりトリフルオロエチレンを生成するための方法が、ＷＯ２０１３／１２８１０２から知られている。
【発明の概要】
【０００５】
第１の態様によれば、本発明は、触媒を含む固定触媒床を有する反応器内でトリフルオロエチレンを生成するための方法であって、
ａ）トリフルオロエチレンを含むストリームＡを生成するために、触媒の存在下、気相中でクロロトリフルオロエチレンを水素と反応させる工程と；
ｂ）ストリームＤ１の全重量を基準として１５重量％未満の含有量で１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＤ１を生成するのに十分な条件下で、前記ストリームＡを処理する工程と；
ｃ）ストリームＤ１を工程ａ）にリサイクルする工程と
を含む方法に関する。
【０００６】
好ましい実施形態によれば、ストリームＡはまた、トリフルオロエチレンに加えて、未反応クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含む。
【０００７】
好ましい実施形態によれば、ストリームＤ１はまた、前記ストリームＤ１の全重量を基準として６０重量％超の重量による含有量でクロロトリフルオロエチレンを含む。
【０００８】
好ましい実施形態によれば、ストリームＤ１は、クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含む共沸または準共沸組成物の形態である。
【０００９】
クロロトリフルオロエチレンと１，１，２－トリフルオロエタンとの間の共沸混合物または準共沸混合物の存在および形成が特定されている。共沸混合物の存在は、トリフルオロエチレンを精製するためのプロセス、および特にクロロトリフルオロエチレンをリサイクルするためのプロセスを複雑化する。しかしながら、驚くべきことに、共沸混合物の一

部のリサイクルは、トリフルオロエチレンの生成に有害ではないことが観察された。実際に、水素化分解反応の収率は、反応ストリーム中１５％未満の１，１，２－トリフルオロエタン含有量によって影響を受けないことが観察された。したがって、リサイクルストリームから１，１，２－トリフルオロエタンを完全に除去することは必要ない。これによって、リサイクルストリームの精製操作を単純化することができ、したがってこれは著しい経済的利益を意味する。

【００１０】

好ましい実施形態によれば、ストリームＡは、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含み、工程ｂ）は、

ｂ１）トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含む前記ストリームＡを精製して、トリフルオロエチレンを含むストリームＣ１、ならびにクロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＣ２を形成する工程と；

ｂ２）ストリームＣ２を精製して、前記ストリームＤ１および１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＤ２を生成する工程と

を含む。

【００１１】

好ましい実施形態によれば、工程ｂ２）は、８ｂａｒａ未満、好ましくは６ｂａｒａ未満の圧力での蒸留により行われる。

【００１２】

好ましい実施形態によれば、工程ｂ２）は、蒸留により行われ、蒸留塔の頂部の温度は、４０℃未満である。

【００１３】

好ましい実施形態によれば、前記触媒は、好ましくは担体、特にアルミニウムベース担体上に堆積された、元素周期表の第８～１０族からの金属をベースとした触媒である。

【００１４】

好ましい実施形態によれば、触媒は、α－アルミナ上に担持されたパラジウムを含む。

【００１５】

好ましい実施形態によれば、クロロトリフルオロエチレンおよび水素は、無水形態である。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

本発明は、気相中、好ましくは触媒の存在下でのクロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）と水素との水素化分解反応の工程を含む、トリフルオロエチレンを生成するための方法に関する。

【００１７】

好ましい実施形態によれば、本出願に記載の本発明による方法は、連続的に行われる。

【００１８】

好ましい実施形態によれば、本出願に記載の方法において、水素は無水形態である。

【００１９】

好ましい実施形態によれば、本出願に記載の方法において、クロロトリフルオロエチレンは無水形態である。

【００２０】

無水水素および／またはクロロトリフルオロエチレンの存在下で本発明による方法を実行することによって、触媒の寿命を、ひいては方法の全体的生産性を効果的に増加させることができる。無水という用語は、考慮される化合物の全重量を基準として１０００ｐｐｍ未満、有利には５００ｐｐｍ未満、好ましくは２００ｐｐｍ未満、特に１００ｐｐｍ未満の水の重量による含有量を指す。

【００２１】

触媒

好ましくは、触媒は、元素周期表の８～１０列目からの金属をベースとする。特に、触媒は、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｒｈ、およびＲｕからなる群から選択される金属、好ましくはパラジウムをベースとする。

【００２２】

好ましくは、触媒は、担持されている。担体は、好ましくは、活性炭、アルミニウムベース担体、炭酸カルシウム、およびグラファイトからなる群から選択される。好ましくは、担体は、アルミニウムをベースとする。特に、担体は、アルミナである。アルミナは、α－アルミナであってもよい。好ましくは、アルミナは、少なくとも９０％のα－アルミナを含む。アルミナがα－アルミナである場合、水素化分解反応の変換が改善されることが観察された。したがって、触媒は、より具体的にはアルミナ上に担持されたパラジウム、有利には少なくとも９０％のα－アルミナを含むアルミナ上に担持されたパラジウム、好ましくはα－アルミナ上に担持されたパラジウムである。

【００２３】

好ましくは、パラジウムは、触媒の全重量を基準として０．０１重量％～５重量％、好ましくは触媒の全重量を基準として０．１重量％～２重量％を占める。

【００２４】

特に、前記触媒は、アルミナ上に担持された０．０１重量％～５重量％のパラジウムを含み、アルミナは、好ましくは、少なくとも９０％のα－アルミナを含み、より好ましくは、アルミナは、α－アルミナである。

【００２５】

触媒活性化

前記触媒は、好ましくは、ステップａ）において使用される前に活性化される。好ましくは、触媒の活性化は、高温で、および還元剤の存在下で行われる。特定の実施形態によれば、還元剤は、水素、一酸化炭素、一酸化窒素、ホルムアルデヒド、C_1～C_6アルカンおよびC_1～C_{10}ハイドロハロカーボン、またはこれらの混合物；好ましくは水素もしくはC_1～C_{10}ハイドロハロカーボン、またはこれらの混合物；特に水素、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエタン、トリフルオロエタンもしくはジフルオロエタン、またはこれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは、触媒の活性化は、１００℃～４００℃の温度で、特に１５０℃～３５０℃の温度で行われる。

【００２６】

触媒再生

本発明の方法において使用される触媒は、再生され得る。この再生工程は、９０℃～４５０℃の触媒床温度範囲内で行われ得る。好ましくは、再生工程は、水素の存在下で行われる。再生工程を行うことによって、再生前の初期収率と比較して反応収率を改善することができる。

【００２７】

好ましい実施形態によれば、再生工程は、９０℃～３００℃の触媒床温度で、好ましくは９０℃～２５０℃、より好ましくは９０℃～２００℃、特に９０℃～１７５℃の触媒床温度で、より具体的には９０℃～１５０℃の触媒床温度で行われ得る。特に、低温、例えば９０℃～２００℃または９０℃～１７５℃または９０℃～１５０℃で再生工程を実行することによって、触媒の活性に有害な化合物を脱着させ、および／または触媒の構造を変形させる相転移を制限することができる。

【００２８】

別の好ましい実施形態によれば、再生工程は、２００℃超、有利には２３０℃超、好ましくは２５０℃超、特に３００℃超の触媒床温度で行われ得る。再生工程は、工程ａ）において得られた生産性または変換に応じて定期的に行われてもよい。再生工程は、有利には、２００℃～３００℃、好ましくは２０５℃～２９５℃、より優先的には２１０℃～２９０℃、特に２１５℃～２９０℃、より具体的には２２０℃～２８５℃、好ましくは２２５℃～２８０℃、より好ましくは２３０℃～２８０℃の触媒床温度で行われ得る。代替と

して、再生工程は、３００℃～４５０℃、好ましくは３００℃～４００℃の温度で行われてもよい。再生された触媒は、本発明の方法の工程ａ）において再利用され得る。

【００２９】

水素化分解反応

本発明は、上述のように、トリフルオロエチレンを含むストリームを生成するためのクロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）と水素との水素化分解反応の工程を含む。水素化分解工程は、触媒の存在下、気相中で行われる。水素化分解工程は、好ましくは、事前に活性化された触媒の存在下、気相中で行われる。水素化分解工程は、気相中、前記触媒、好ましくは活性化された触媒の存在下で、水素、ＣＴＦＥおよび任意選択で不活性ガス、例えば窒素を同時に導入することにある。

【００３０】

好ましくは、前記工程ａ）は、５０℃～２５０℃の固定触媒床の温度で行われる。前記工程ａ）は、５０℃～２４０℃、有利には５０℃～２３０℃、好ましくは５０℃～２２０℃、より優先的には５０℃～２１０℃、特に５０℃～２００℃の固定触媒床の温度で行われてもよい。前記工程ａ）はまた、６０℃～２５０℃、有利には７０℃～２５０℃、好ましくは８０℃～２５０℃、より優先的には９０℃～２５０℃、特に１００℃～２５０℃、より具体的には１２０℃～２５０℃の固定触媒床の温度で行われてもよい。前記工程ａ）はまた、６０℃～２４０℃、有利には７０℃～２３０℃、好ましくは８０℃～２２０℃、より優先的には９０℃～２１０℃、特に１００℃～２００℃、より具体的には１００℃～１８０℃、有利には１００℃～１６０℃、特に好ましくは１２０℃～１６０℃の固定触媒床の温度で行われてもよい。

【００３１】

H_2S／ＣＴＦＥモル比率は、０．５／１～２／１、好ましくは１／１～１．２／１である。窒素等の不活性ガスが工程ａ）において存在する場合、窒素／H_2モル比率は、０／１～２／１、好ましくは０／１～１／１である。

【００３２】

工程ａ）は、好ましくは、０．０５ＭＰａ～１．１ＭＰａ、より優先的には０．０５ＭＰａ～０．５ＭＰａの圧力で、特に大気圧で行われる。

【００３３】

反応器の入口における、標準リットル毎秒でのガス混合物の全流速に対する触媒のリットルでの体積の比率として計算される接触時間は、１～６０秒、好ましくは５～４５秒、特に１０～３０秒、より具体的には１５～２５秒である。

【００３４】

反応ストリームの処理

本発明の方法の水素化分解工程（工程ａ））は、トリフルオロエチレンを含むストリームＡの生成をもたらす。前記ストリームＡはまた、未反応水素および未反応クロロトリフルオロエチレンを含み得る。ストリームＡはまた、水素化分解反応の副生成物として１，１，２－トリフルオロエタンを含み得る。ストリームＡはまた、ＨＣｌまたはＨＦまたはその両方の混合物を含み得る。任意選択で、前記ストリームＡはまた、１，１－ジフルオロエタンを含み得る。

【００３５】

上述のように、工程ｂ）は、

ｂ１）トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含む前記ストリームＡを精製して、トリフルオロエチレンを含むストリームＣ１、ならびにクロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＣ２を形成する工程と；

ｂ２）ストリームＣ２を精製して、前記ストリームＤ１および１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＤ２を生成する工程と

を含む。

【００３６】

トリフルオロエチレンを含む前記ストリームＣ１はまた、少量のクロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含有し得る。好ましくは、ストリームＣ１中のクロロトリフルオロエチレンの重量による含有量は、ストリームＣ１の全重量を基準として１０重量％未満、好ましくは５重量％未満、特に１重量％未満である。好ましくは、ストリームＣ１中の１，１，２－トリフルオロエタンの重量による含有量は、ストリームＣ１の全重量を基準として１０重量％未満、好ましくは５重量％未満、特に１重量％未満である。

【００３７】

前記ストリームＡの組成に依存して、その精製（工程ｂ１））は、複数のステップを含み得る。したがって、前記ストリームＡが酸化合物、例えばＨＦまたはＨＣｌを含む場合、それらを除去するために以下の工程ｉ）およびｉｉ）が行われ得る。

【００３８】

前記ストリームＡが水素および任意選択で不活性ガスを含む場合、以下の工程ｉｉｉ）が行われ得る。

【００３９】

特定の実施形態によれば、本発明の方法の工程ｂ１）は、

ｉ）ステップａ）において回収された前記ストリームＡからＨＦおよび／またはＨＣｌを除去して、ガス混合物Ｂを形成する工程と；

ｉｉ）工程ｉ）からの混合物Ｂを乾燥させる工程と；

ｉｉｉ）工程ｉｉ）において乾燥されたストリームＢを処理して、水素および任意選択で不活性ガスを除去し、ガスストリームＣを形成する工程と；

ｉｖ）前記ストリームＣを蒸留して、トリフルオロエチレンを含むストリームＣ１ならびにクロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＣ２を形成する工程と

を含んでもよい。

【００４０】

以下の段落は、工程ｉ）～ｉｖ）を詳述する。

【００４１】

ストリームＡは、ガス状形態で反応器出口で回収される。好ましくは、水素化分解反応器の出口では、ストリームＡはまず、ＨＣｌおよびＨＦを除去するために処理される。ストリームＡは、洗浄塔内の水に通され、続いてＮａＯＨまたはＫＯＨ等の希塩基で洗浄される。ガス混合物Ｂを形成する、未変換反応物（H_2およびＣＴＦＥ）、希釈窒素（存在する場合）、トリフルオロエチレン、１，１，２－トリフルオロエタンからなるガス混合物の残りは、微量の洗浄水を除去するために乾燥器に誘導される。乾燥は、硫酸カルシウム、ナトリウムもしくはマグネシウム、塩化カルシウム、炭酸カリウム、シリカゲルまたはゼオライト等の生成物を使用して行われ得る。一実施形態において、シリポライト等の分子篩（ゼオライト）が乾燥に使用される。このようにして乾燥されたストリームＢは、吸収のために、大気圧下および常温未満の温度、好ましくは１０℃未満、さらにより好ましくは－２５℃未満の温度で、１～４個の炭素原子を含むアルコール、好ましくはエタノールの存在下、吸収／脱着により、水素および不活性物質を混合物Ｂ中に存在する他の生成物の残りから分離する工程に供される。一実施形態において、有機物質の吸収は、－２５℃に冷却されたエタノールを用いて向流塔で行われる。エタノール流速は、吸収される有機物質の流速に従って調整される。この温度ではエタノールに不溶である水素および不活性ガスは、吸収塔の頂部で除去される。その後、有機物質は、後に蒸留するためにエタノールをその沸点まで加熱することにより（脱着）、ガス混合物Ｃの形態で回収される。混合物Ｃは、次いで精製、好ましくは蒸留されて、トリフルオロエチレンを含むストリームＣ１ならびにクロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＣ２を形成する。クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＣ２は、塔の底部で回収される。ストリームＡ、Ｂ、ＣおよびＣ２はまた、１，１－ジフルオロエタンを含有し得る。

【００４２】
前記混合物Ｃ２の精製（ステップｂ２））によって、前記ストリームＤ１および１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＤ２を生成することができる。上述のように、前記ストリームＤ１は、ストリームＤ１の全重量を基準として１５％未満の重量による含有量で１，１，２－トリフルオロエタンを含む。前記ストリームＤ１は、１，１，２－トリフルオロエタンに加えて、クロロトリフルオロエチレンおよび任意選択で１，１－ジフルオロエタンを含む。好ましくは、本発明の方法の工程ｂ２）は、蒸留により行われる。したがって、ストリームＤ１は、蒸留塔の頂部で回収される。一方、ストリームＤ２は、蒸留塔の底部で回収される。
【００４３】
工程ｂ２）は、好ましくは、クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含むストリームＤ１を得るために行われ、１，１，２－トリフルオロエタンの重量による含有量は、前記ストリームの全重量を基準として１５％未満であり、好ましくは、１，１，２－トリフルオロエタンの重量による含有量は、前記ストリームの全重量を基準として０．０１％～１５％である。より優先的には、前記ストリームＤ１は、前記ストリームＤ１の全重量を基準として１０％未満の重量による含有量の１，１，２－トリフルオロエタン、特に前記ストリームＤ１の全重量を基準として０．０１％～１０％の重量による含有量の１，１，２－トリフルオロエタンを含む。
【００４４】
好ましい実施形態によれば、前記ストリームＤ１は、前記ストリームＤ１の全重量を基準として６０％超、有利には７０％超、好ましくは８０％超、より優先的には８５％超、特に９０％超の重量による含有量のクロロトリフルオロエチレンを含む。
【００４５】
好ましくは、工程ｂ２）は、８ｂａｒａ未満、好ましくは６ｂａｒａ未満の圧力での蒸留により行われる。より優先的には、工程ｂ２）は、１～６ｂａｒａの圧力で行われる。
【００４６】
好ましくは、工程ｂ２）は、蒸留により行われ、蒸留塔の頂部の温度は、４０℃未満であり、特に、蒸留塔の頂部での温度は、－４０℃～４０℃であり、より具体的には、蒸留塔の頂部での温度は、－３５℃～３０℃である。
【００４７】
これらの操作条件下では、ストリームＤ１は、好ましくは、クロロトリフルオロエチレンおよび１，１，２－トリフルオロエタンを含む共沸または準共沸組成物の形態である。
【００４８】
本出願に記載のストリームＤ１は、本発明の方法の工程ａ）にリサイクルされる。本発明の方法の工程は、反復される。ストリームＤ１のリサイクル後、適切なＣＴＦＥ／H_2比率を維持するために、新鮮なＣＴＦＥストリームがストリームＤ１と混合される。
【実施例】
【００４９】
２５ｃｍ^{3}の触媒（α－アルミナ上に担持された０．２％のパラジウム）を、ジャケットを備える長さ１２００ｍｍ、直径２５ｍｍのステンレススチール管からなる管形反応器に導入する。このようにして充填された触媒を、その後以下のように活性化した：反応管を管状炉内に設置し、水素のストリームを供給した（触媒のグラム当たり０．０５～０．１モル）。触媒床を、０．２℃／分の温度勾配で、２００℃～２５０℃の温度まで加熱した。この活性化期間の後、管を常温まで冷却し、次いで水素化分解試験床に設置するために隔離した。
【００５０】
それぞれ上述のように調製された反応器を備える４つの試験床を並行して使用した。４つの床に、１モル／時の出発組成物および１モル／時の無水形態の水素を供給した。反応ジャケットの温度は２５℃である。標準リットル毎秒での反応物の流速の合計に対する触媒のリットルでの体積の比率として計算される接触時間は、約２２秒であった。試験は、

様々な出発組成物を使用して行われる。比較例１は、クロロトリフルオロエチレンから出発して使用した。本発明による実施例２は、１，１，２－トリフルオロエタン（３．９％）が添加された、比較例で使用されたクロロトリフルオロエチレンから出発して行われた。

【００５１】

結果を以下の表１に示す。

[表1]

例	H_2 流速 g/h	CTFE 流速 g/h	生成物 VF_3 g/h
例 1(比較)	2	116.47	113.0
例 2(発明)	2	116.47	178.2

【００５２】

言及される生産性は、４つ全ての水素化分解床に対して得られた生産性の合計に対応する。分かるように、トリフルオロエチレンの生産性は、追加の化合物のないクロロトリフルオロエチレン組成物と比較して、本発明による組成物から出発して著しく改善される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2022/051054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 21/18(2006.01)i; ***C07C 17/23***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C; G02F; C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2993213 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 09 March 2016 (2016-03-09) paragraphs [0082], [0084]; example 1; tables 3,4	1-10
X	JP 2016130236 A (ASAHI GLASS CO LTD) 21 July 2016 (2016-07-21) paragraphs [0001], [0008], [0033], [0041] - [0052]	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 October 2022	**20 October 2022**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Kövecs, Monika** Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2022/051054

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 2993213 A1	09 March 2016	BR 112015025238 A2	18 July 2017
		CN 105164227 A	16 December 2015
		CN 115160988 A	11 October 2022
		EP 2993213 A1	09 March 2016
		JP 6379391 B2	29 August 2018
		JP WO2014178352 A1	23 February 2017
		RU 2015151178 A	05 June 2017
		US 2016002518 A1	07 January 2016
		WO 2014178352 A1	06 November 2014
JP 2016130236 A	21 July 2016	JP 6613877 B2	04 December 2019
		JP 2016130236 A	21 July 2016

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2022/051054

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C21/18 C07C17/23
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C G02F C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 993 213 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 9 mars 2016 (2016-03-09) alinéas [0082], [0084]; exemple 1; tableaux 3,4	1-10
X	JP 2016 130236 A (ASAHI GLASS CO LTD) 21 juillet 2016 (2016-07-21) alinéas [0001], [0008], [0033], [0041] - [0052]	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
12 octobre 2022	20/10/2022

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kövecs, Monika

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2022/051054

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2993213 A1	09-03-2016	BR 112015025238 A2	18-07-2017
		CN 105164227 A	16-12-2015
		CN 115160988 A	11-10-2022
		EP 2993213 A1	09-03-2016
		JP 6379391 B2	29-08-2018
		JP WO2014178352 A1	23-02-2017
		RU 2015151178 A	05-06-2017
		US 2016002518 A1	07-01-2016
		WO 2014178352 A1	06-11-2014
JP 2016130236 A	21-07-2016	JP 6613877 B2	04-12-2019
		JP 2016130236 A	21-07-2016

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

アールエー
(72)発明者 ラヌゼル， ティエリー
フランス国 ６９４９１ ピエール－ベニット セデックス， リュ アンリ モワサン， アルケマ フランス － シーアールアールエー
(72)発明者 ルデュック， フィリップ
フランス国 ６９４９１ ピエール－ベニット セデックス， リュ アンリ モワサン， アルケマ フランス － シーアールアールエー
(72)発明者 ヒスラー， ケビン
フランス国 ６９４９１ ピエール－ベニット セデックス， リュ アンリ モワサン， アルケマ フランス － シーアールアールエー

Ｆターム（参考） 4G169 AA03 BA01A BA01B BB02A BB02B BC72A BC72B CB02 CB35 DA06 EC22X
4H006 AA02 AB46 AC13 AD11 BA25 BA55 BA82 BC13 BC51 BC52 BD33 BD34 BD52 BE20 EA02 EA03
4H039 CA20 CD10 CD20