

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-525893
(P2014-525893A)

(43) 公表日 平成26年10月2日(2014.10.2)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
C07C 17/20 (2006.01)	C07C 17/20	Z A B	4G169
C07C 19/08 (2006.01)	C07C 19/08		4H006
C07C 21/18 (2006.01)	C07C 21/18		4H039
B01J 27/135 (2006.01)	B01J 27/135	M	
B01J 27/10 (2006.01)	B01J 27/10	M	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-508390 (P2014-508390)	(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
(86) (22) 出願日	平成24年4月13日 (2012.4.13)		
(85) 翻訳文提出日	平成25年12月11日 (2013.12.11)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2012/033419		
(87) 國際公開番号	W02012/148695		
(87) 國際公開日	平成24年11月1日 (2012.11.1)		
(31) 優先権主張番号	13/093,007	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(32) 優先日	平成23年4月25日 (2011.4.25)	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	米国(US)	(74) 代理人	100101373 弁理士 竹内 茂雄
		(74) 代理人	100118902 弁理士 山本 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパン、及びトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを共製造するための統

(57) 【要約】

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパン(HCFO-1233zd(E))、及びトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン(HFO-1234ze(E))を製造するための完全統合方法を開示する。化学反応は、(a)第1の反応器内において、HCFO-1233zd、HFO-1234ze、HCFc-244fa(3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン)、及びHFC-245faが共製造されるよう、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン(HCC-240fa)、又は1, 1, 3, 3-テトラクロロプロパン及び1, 3, 3, 3-テトラクロロプロパンから選択されるその誘導体を、液相反応器内で触媒の存在下において過剰の無水HFと反応させ；(b)第2の反応器内において、HCFO-1233zd及びHFO-1234zeを触媒の存在下において過剰のHC1と反応させて、これらの2種類のオレフィンをそれぞれHCFc-243fa及びHCFc-244faに転化させ；(c)第3の反応器内において、HCFc-243fa及びHCFc-244faを、脱塩化水素化触媒上又は苛性溶液中で反応させてHCFO-1233zd及びHFO-1234zeを形成し；そして(d)第4の反応器内において、HCFO-1233zd(Z)及びHFO-1234ze(Z)を、触媒の存在下において反応させて、それぞれトランス-1233zd及びトランス-1234zeを形成する；ことを含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン (2 4 5 f a) 、トランス - 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン (1 2 3 3 z d (E)) 、及びトランス - 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 z e (E)) を共製造するための統合製造方法であって、

(a) 2 4 0 f a 、又は 1 , 1 , 3 , 3 - テトラクロロプロペン及び 1 , 3 , 3 , 3 - テトラクロロプロペンから選択されるその誘導体を、触媒の存在下において H F と反応させて、H C 1 、H F 、並びに 2 4 4 f a 、 2 4 5 f a 、 1 2 3 3 z d 、及び 1 2 3 4 z e の有機混合物を含む混合物を形成し；

(b) 工程 (a) の混合物から H C 1 及び H F を除去し、次に、有機混合物を触媒の存在下において H C 1 と反応させて、不飽和オレフィン化合物を、 2 4 3 f a 、 2 4 4 f a 、及び 2 4 5 f a を含む飽和アルカン化合物の混合物に転化させ；

(c) 飽和アルカン化合物の混合物から 2 4 5 f a を単離及び精製し；

(d) 飽和アルカン化合物の混合物中の 2 4 3 f a 及び 2 4 4 f a を脱塩化水素化して、それぞれ 1 2 3 3 z d 及び 1 2 3 4 z e を形成し；そして

(e) 工程 (d) において生成するトランス - 1 2 3 4 z e 及びトランス - 1 2 3 3 z d 生成物を単離及び精製する；

工程を含む上記方法。

【請求項 2】

工程 (a) を液相反応器内で行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

液相フッ素化反応器にまず金属塩化物触媒を充填する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

金属塩化物触媒が、 T i C l ₄ 、 S n C l ₄ 、 T a C l ₅ 、 S b C l ₃ 、 A l C l ₃ 、 S b C l ₅ 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

金属塩化物触媒が S b C l ₅ 及び T i C l ₄ の組み合わせを含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

工程 (b) が、工程 (b) の後に存在する微量の不飽和化合物を除去する工程 (b 1) を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

光塩素化を用いて工程 (b 1) を行う、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

工程 (b) を液相反応器内で行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化スズ、塩化ガリウム、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化亜鉛、及びこれらの種々の組み合わせのような金属塩化物の溶液又は懸濁液を含む液体触媒を液相反応器に充填する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 (b) を気相反応器内で行う、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明においては、 1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 f a) 、トランス - 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン (H C F O - 1 2 3 3 z d (E)) 、及びトランス - 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン (H F O - 1 2 3 4 z e (E)) を共製造するための完全統合方法を開示する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

クロロフルオロカーボン又はヒドロクロロフルオロカーボンをフォーム発泡剤として用いることは、それらの放出がオゾン層を損傷するという懸念のために禁止されている。より最近では、フォームの発泡（ポリマー混合物に揮発性材料を加えて発泡マトリクスを形成し、これによって断熱又は緩衝価値を付与する）はHFC-245faを用いることによって行われているが、この材料の地球温暖化係数に関する懸念が増してきている。

【0003】

これらの用途において最終的にHFC-245faに置き換わる一番の候補物質は、トランス-1-クロロ-3,3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233zd(E)としても知られている)である。この物質はまた、溶媒として使用する可能性も有している。例えば、米国特許6,844,475、7,592,494、及び7,829,748を参照。また、米国特許公開2009-0305876、2010-0152504、及び2010-0130762も参照。また、2010年4月5日出願の米国特許出願12/754,070も参照。上記の文献は全て参考として本明細書中に包含する。

10

【0004】

単一成分フォームの発泡用途における適用に関する第2の候補物質は、トランス-1,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ze(E)としても知られている)である。例えば、米国特許7,230,146及び7,485,760（参照として本明細書中に包含する）を参照。

20

【0005】

個々の化合物を製造する複数の方法が実施されているが、当該技術においては、HCFO-1233zd(E)及びHFO-1234ze(E)の共製造のような1種類より多い所望の化合物を連続的に製造するための経済的な方法を行うことが課題である。更に、HFC-245faはゆっくりと廃止され、新しい製品がゆっくりと導入されるので、HFC-245faはしばらくの間は引き続き必要であるので、この生成物も共製造しなければならない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

30

【特許文献1】米国特許6,844,475

【特許文献2】米国特許7,592,494

【特許文献3】米国特許7,829,748

【特許文献4】米国特許公開2009-0305876

【特許文献5】米国特許公開2010-0152504

【特許文献6】米国特許公開2010-0130762

【特許文献7】米国特許出願12/754,070

【特許文献8】米国特許7,230,146

【特許文献9】米国特許7,485,760

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ここで、単一の塩素化炭化水素である1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(HCC-240fa)、又は1,1,3,3-テトラクロロプロペン及び1,3,3,3-テトラクロロプロペンのようなその誘導体を用いて出発する統合製造方法によって、HCFO-1233zd(E)、HFO-1234ze(E)、及びHFC-245faをそれぞれ連続的且つ経済的に共製造することができる事が見出された。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、HFC-245fa(以下、245fa)、HFO-1234ze(以下、

50

1 2 3 4 z e)、及び H C F O - 1 2 3 3 z d (以下、1 2 3 3 z d)を、H C C - 2 4 0 f a (以下、2 4 0 f a)、又は 1 , 1 , 3 , 3 - テトラクロロプロペン及び 1 , 3 , 3 , 3 - テトラクロロプロペンのようなその誘導体から共製造することができるという発見に基づくものである。生成物の組成は、用いるフッ素化触媒及び反応条件に強く依存し、したがって 3 種類の生成物のそれぞれの製造量を、いかなる市場の需要にも適合するようによ都合に調節することができる。

【0 0 0 9】

開示する統合製造方法は、以下の主要工程：

(a) 液相反応器内において、2 4 0 f a (又は 1 , 1 , 3 , 3 - テトラクロロプロペン及び 1 , 3 , 3 , 3 - テトラクロロプロペンのようなその誘導体)を、触媒の存在下において H F と反応させて、2 4 5 f a 、2 4 4 f a 、1 2 3 4 z e 、及び 1 2 3 3 z d を含む混合物を形成し；

(b) H C 1 及び H F を除去した後、液相又は気相反応器内において、有機混合物を、触媒の存在下において H C 1 と反応させて不飽和オレフィンをアルカンに転化させ；

(c) 2 4 5 f a 生成物を単離及び精製し；

(d) 2 4 3 f a 及び 2 4 4 f a を、液相中で苛性溶液によって、或いは蒸気相中で脱塩化水素化触媒を用いて脱塩化水素化して、それぞれ 1 2 3 3 z d 及び 1 2 3 4 z e を形成し；そして

(e) トランス - 1 2 3 4 z e 及びトランス - 1 2 3 3 z d 生成物を単離及び精製する；

工程を含む。

【0 0 1 0】

本発明の技術的な難関の 1 つは、それらの近接した沸点のために 2 4 5 f a とトランス - 1 2 3 3 z d との間の分離である。この困難性を克服するために、不飽和生成物である 1 2 3 3 z d 及び 1 2 3 4 z e を、それぞれ 2 4 3 f a 及び 2 4 4 f a に塩化水素化し、次に 2 4 3 f a 、2 4 4 f a 、及び 2 4 5 f a の混合物から 2 4 5 f a を単離する。次に、1 2 3 3 z d 及び 1 2 3 4 z e を、それぞれ 2 4 3 f a 及び 2 4 4 f a の脱塩化水素化から生成させることができる。

【0 0 1 1】

而して、本発明の一態様は、1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン (2 4 5 f a)、トランス - 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン (1 2 3 3 z d (E))、及びトランス - 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 z e (E)) を共製造するための統合製造方法であって、

(a) 2 4 0 f a を、触媒の存在下において H F と反応させて、H C 1 、H F 、2 4 4 f a 、2 4 5 f a 、1 2 3 3 z d 、及び 1 2 3 4 z e の有機混合物を含む混合物を形成し；

(b) 工程 (a) の混合物から H C 1 及び H F を除去し、次に、有機混合物を触媒の存在下において H C 1 と反応させて、不飽和オレフィン化合物を、2 4 3 f a 、2 4 4 f a 、及び 2 4 5 f a を含む飽和アルカン化合物の混合物に転化させ；

(c) 飽和アルカン化合物の混合物から 2 4 5 f a を単離及び精製し；

(d) 飽和アルカン化合物の混合物中の 2 4 3 f a 及び 2 4 4 f a を脱塩化水素化して、それぞれ 1 2 3 3 z d 及び 1 2 3 4 z e を形成し；そして

(e) 工程 (d) において生成するトランス - 1 2 3 4 z e 及びトランス - 1 2 3 3 z d を単離及び精製する；

工程を含む上記方法に関する。

【0 0 1 2】

幾つかの態様においては、工程 (a) は液相反応器内で行う。幾つかの態様においては、液相フッ素化反応器に、まず金属塩化物触媒を充填する。幾つかの態様においては、金属塩化物触媒は、T i C l ₄ 、S n C l ₄ 、T a C l ₅ 、S b C l ₃ 、A l C l ₃ 、S b C l ₅ 、及びこれらの組み合わせを含む群から選択される。幾つかの態様においては、金

属塩化物触媒は $SbCl_5$ 及び $TiCl_4$ の組み合わせを含む。

【0013】

幾つかの態様においては、工程 (b) は、工程 (b) の後に存在する微量の不飽和化合物を除去する工程 (b1) を更に含む。幾つかの態様においては、工程 (b1) は光塩素化を用いて行う。幾つかの態様においては、工程 (b) は液相反応器内で行う。幾つかの態様においては、工程 (b) は気相反応器内で行う。

【0014】

幾つかの態様においては、工程 (d) は、液相反応器内において苛性溶液を用いて行う。幾つかの態様においては、工程 (d) は、蒸気相中において脱塩化水素化触媒を用いて行う。

10

【0015】

本発明の他の態様は、以下の工程：

(a) 第1の反応器内において、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン ($HCC-240fa$) を、フッ素化触媒の存在下でフッ化水素と反応させて、 HCl 、 HF 、並びに $1233zd$ 、 $1234ze$ 、 $244fa$ 、及び $245fa$ の有機混合物を含む生成物流を形成し；

(b) 工程 (a) の生成物流から HCl 及び HF を分離及び回収し；

(c) 第2の反応器内において、工程 (b) からの有機混合物を、塩化水素化触媒の存在下で塩化水素と反応させて、 $243fa$ 、 $244fa$ 、及び $245fa$ を含む生成物流を形成し；

20

(d) 工程 (c) の生成物流から HCl を分離及び回収し；

(e) 場合によっては、工程 (d) の後に存在する微量の不飽和化合物を光塩素化によって除去し；

(f) $245fa$ を第1の生成物として分離及び精製し；

(g) 第3の反応器内において、 $243fa$ 及び $244fa$ を脱塩化水素化によって反応させて、 $1233zd$ 及び $1234ze$ を含む生成物流を形成し；

(h) 工程 (g) の生成物流から HCl を分離及び回収し；

(i) 工程 (h) の生成物流から、第2の生成物及び第3の生成物として $1234ze(E)$ 及び $1233zd(E)$ を分離及び精製し；

(j) $1233zd(Z)$ 、 $1234ze(Z)$ 、 $243fa$ 、及び $244fa$ を含む工程 (i) からの混合生成物流を、工程 (g) における再循環反応のために第3の反応器に戻し；そして

30

(k) 場合によっては、工程 (i) からの混合生成物流中に含まれる $1233zd(Z)$ 及び $1234ze(Z)$ を、第4の反応器内において異性化触媒の存在下で反応させて、 $1234ze(E)$ 及び $1233zd(E)$ を含む生成物流を形成し、これらの化合物を再循環工程の前に反応流から分離する；

工程を含む、 $1233zd(E)$ 、 $1234ze(E)$ 、及び $245fa$ を共製造する方法に関する。

【0016】

幾つかの態様においては、工程 (a) は液相反応器内で行う。幾つかの態様においては、液相フッ素化反応器にまず金属塩化物触媒を充填する。幾つかの態様においては、金属塩化物触媒は、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $TaCl_5$ 、 $SbCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、及びこれらの組み合わせを含む群から選択される。幾つかの態様においては、金属塩化物触媒は $SbCl_5$ 及び $TiCl_4$ の組み合わせを含む。

40

【0017】

幾つかの態様においては、工程 (g) は、蒸気相中において脱塩化水素化触媒の存在下で行う。幾つかの態様においては、工程 (g) は液相中において苛性溶液を用いて行う。

本発明の他の態様は、以下の工程：

(a) 第1の反応器内において、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン ($240fa$) を、触媒の存在下で過剰の無水 HF と液相反応器内で反応させて、 $1233zd$ 、

50

1 2 3 4 z e、2 4 4 f a、及び2 4 5 f aを共製造し；

(b) 第2の反応器内において、1 2 3 3 z d 及び1 2 3 4 z eを、触媒の存在下で過剰のH C lと反応させて、これらの2種類のオレフィンを2 4 3 f a 及び2 4 4 f aに転化させ；

(c) 第3の反応器内において、2 4 3 f a 及び2 4 4 f aを脱塩化水素化して1 2 3 3 z d 及び1 2 3 4 z eを形成し；そして

(d) 第4の反応器内において、1 2 3 3 z d (Z) 及び1 2 3 4 z e (Z)を触媒の存在下で反応させて、それぞれトランス-1 2 3 3 z d 及びトランス-1 2 3 4 z eを形成する；

工程を含む、1 2 3 3 z d (E)、1 2 3 4 z e (E)、及び2 4 5 f aを共製造する方法に関する。 10

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 8】

上記に記載したように、本発明は、それによって、単一のヒドロクロロカーボン供給材料である1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン(HCC-240 f a)を用いて出発して、トランス-1 - クロロ-3, 3, 3 - トリフルオロプロペン(HCFO-1233 z d (E))、トランス-1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロパン(HFO-1234 z e (E))、及び1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン(HFC-245 f a)を統合プロセスで共製造することができる方法である。

【0 0 1 9】 20

本方法はまた、共沸性組成物を形成して、このために蒸留のような通常の分離技術を用いて分離することが困難である1 2 3 3 z d (E) 及び2 4 5 f aを密に接触させることを回避する。

【0 0 2 0】

本方法はまた、単純に第1の液相反応器内における運転条件或いは反応物質及び／又は触媒の濃度を調節することによって、異なる量の3種類の所望の化合物のそれぞれを製造する大きな柔軟性が可能であるという有利性も有する。

【0 0 2 1】

全化学反応：

本発明の化学反応は次の反応：

(a) 第1の反応器内において、1 - クロロ-3, 3, 3 - トリフルオロプロペン(1 2 3 3 z d)、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン(1 2 3 4 z e)、3 - クロロ-1, 1, 1, 3 - テトラフルオロプロパン(2 4 4 f a)、及び1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン(2 4 5 f a)が共製造されるように、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン(2 4 0 f a)、又は1, 1, 3, 3 - テトラクロロプロベン及び1, 3, 3, 3 - テトラクロロプロベンのようなその誘導体を、液相反応器内で触媒の存在下で過剰の無水HFと反応させること； 30

(b) 第2の反応器内において、1 2 3 3 z d 及び1 2 3 4 z eを、触媒の存在下で過剰のH C lと反応させて、これらの2種類のオレフィンをそれぞれ2 4 3 f a 及び2 4 4 f aに転化させること；

(c) 第3の反応器内において、2 4 3 f a 及び2 4 4 f aを、脱塩化水素化触媒の上か又は苛性溶液中で脱塩化水素化によって反応させて、1 2 3 3 z d 及び1 2 3 4 z eを形成すること；及び 40

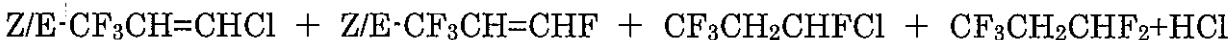
(d) 第4の反応器内において、1 2 3 3 z d (Z) 及び1 2 3 4 z e (Z)を、触媒の存在下で反応させて、それぞれトランス-1 2 3 3 z d 及びトランス-1 2 3 4 z eを形成すること：

を包含する。

【0 0 2 2】

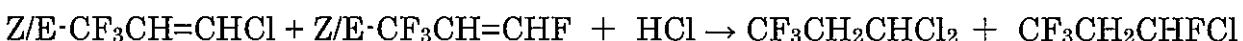
【化1】

反応1：

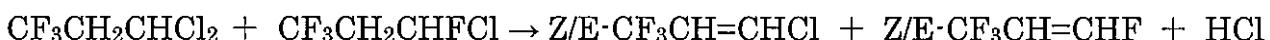


反応2

10

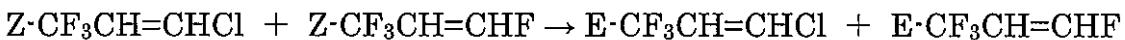


反応3：



20

反応4：



【0023】

好みしい態様においては、反応3及び4を合わせて、243fa及び244faの脱塩化水素化、並びに1233zd(Z)及び1234ze(Z)の異性化の両方を触媒することができる単一の触媒を充填した単一の気相反応器内で実施することができる。

【0024】

本発明の一態様は、以下の工程：

(a) 240faを、触媒の存在下でHFと反応させて、HC1、HF、244fa、245fa、1233zd、及び1234zeの有機混合物を含む混合物を形成し；

(b) 工程(a)の混合物からHC1及びHFを除去し、次に有機混合物を触媒の存在下でHC1と反応させて、不飽和オレフィン化合物を、243fa、244fa、及び245faを含む飽和アルカン化合物の混合物に転化させ；

(c) 飽和アルカン化合物の混合物から245faを単離及び精製し；

(d) 飽和アルカン化合物の混合物中の243fa及び244faを脱塩化水素化して、それぞれ1233zd(Z/E)及び1234ze(Z/E)を形成し；そして

(e) 工程(d)において生成するトランス-1234ze及びトランス-1233zd生成物を単離及び精製する；

工程を含む、1233zd(E)、1234ze(E)、及び245faを共製造する方法を提供する。

【0025】

幾つかの態様においては、工程(b)は、工程(b)の後に存在する微量の不飽和化合物を除去する工程(b1)を更に含む。有利には、工程(b1)は光塩素化を用いて行う。

【0026】

幾つかの態様においては、工程(a)は液相反応器内で行う。幾つかの態様においては、工程(b)は液相反応器内で行う。幾つかの態様においては、工程(b)は気相反応器内で行う。

【0027】

40

50

幾つかの態様においては、工程 (d) は液相反応器内において苛性溶液を用いて行う。幾つかの態様においては、工程 (d) は蒸気相中において脱塩化水素化触媒を用いて行う。

【0028】

本発明の他の態様は、以下の工程：

(a) 第1の反応器内において、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン (HCC-240fa) を、フッ素化触媒の存在下でフッ化水素と反応させて、HCl、HF、並びに1233zd、1234ze、244fa、及び245faの有機混合物を含む生成物流を形成し；

(b) 工程 (a) の生成物流からHCl及びHFを分離及び回収し；

(c) 第2の反応器内において、工程 (b) からの有機混合物を、塩化水素化触媒の存在下で塩化水素と反応させて、243fa、244fa、及び245faを含む生成物流を形成し；

(d) 工程 (c) の生成物流からHClを分離及び回収し；

(e) 場合によっては、工程 (d) の後に存在する微量の不飽和化合物を光塩素化によって除去し；

(f) 245faを第1の生成物として分離及び精製し；

(g) 第3の反応器内において、243fa及び244faを脱塩化水素化によって反応させて、シスノトランス-1233zd及びシスノトランス-1234zeを含む生成物流を形成し；

(h) 工程 (g) の生成物流からHClを分離及び回収し；

(i) 工程 (h) の生成物流から、第2の生成物及び第3の生成物として1234ze (E) 及び1233zd (E) を分離及び精製し；

(j) 1233zd (Z)、1234ze (Z)、243fa、及び244faを含む工程 (i) からの混合生成物流を、工程 (g) における再循環反応のために第3の反応器に戻し；そして

(k) 場合によっては、工程 (i) からの混合生成物流中に含まれる1233zd (Z) 及び1234ze (Z) を、第4の反応器内において異性化触媒の存在下で反応させて、1234ze (E) 及び1233zd (E) を含む生成物流を形成し、これらの化合物を再循環工程の前に反応流から分離する；

工程を含む、1233zd (E)、1234ze (E)、及び245faを共製造する方法に関する。

【0029】

幾つかの態様においては、工程 (g) は脱塩化水素化触媒の存在下で行う。幾つかの態様においては、工程 (g) は苛性溶液中で行う。

本発明の更に他の態様は、以下の工程：

(a) 第1の反応器内において、240faを液相反応器内で触媒の存在下で過剰の無水HFと反応させて、1233zd、1234ze、244fa、及び245faを共製造し；

(b) 第2の反応器内において、1233zd及び1234zeを触媒の存在下において過剰のHClと反応させて、これらの2種類のオレフィンをそれぞれ243fa及び244faに転化させ；

(c) 第3の反応器内において、243fa及び244faを、脱塩化水素化触媒上又は苛性溶液中で反応させて1233zd (E/Z) 及び1234ze (E/Z) を形成し；そして

(d) 第4の反応器内において、工程 (c) からの1233zd (Z) 及び1234ze (Z) を触媒の存在下で反応させて、それぞれトランス-1233zd及びトランス-1234zeを形成する；

ことを含む1233zd (E)、1234ze (E)、及び245faを共製造する方法に関する。

10

20

30

40

50

【0030】

1. H C C - 2 4 0 f a のフッ素化：

液相フッ素化反応器に、まず TiCl₄、SnCl₄、TaCl₅、SbCl₃、AlCl₃、SbCl₅、及びこれらの種々の組み合わせを含む群から選択される金属塩化物触媒を充填する。SbCl₅ 及び TiCl₄ の組み合わせが最も好ましい。まず、金属塩化物触媒を全フッ素化する量の HF を加える。触媒のフッ素化は、反応器が 10 ~ 50

及び約 0 ~ 160 psig の圧力にある間に行う。接触フッ素化中に生成する HCl は、反応器圧力を反応器の所期の運転圧力又はそれより低く制御するために、触媒ストリッパーカラムの頂部から排気除去することができる。好ましくは、反応器は、ハステロイ-C、インコネル、モネル、インコロイ、又はフルオロポリマーライニング鋼製容器のような HF 及び触媒の腐食作用に抵抗性である材料から構成する。

10

【0031】

触媒のフッ素化が完了したら、反応器を 85 ~ 95 の温度に加熱して攪拌しながら、更なる量の HF を反応器に加えて、反応器をその容量の 20% ~ 90%まで満たす。次に、HF 流を所望の生成物を生成させるのに十分な量で維持しながら、直ちに HCC - 2 4 0 f a の添加を開始して連続反応を起こすことができる。反応は、HF に富む条件下で行って、反応共生成物である 1233zd、1234ze、244fa、及び 245fa を所望の比で生成させる。

【0032】

一般的な運転条件は、ストリッパーカラムからの排出流に対する制御バルブによって維持される 80 ~ 140 psig の運転圧力；主として反応器ジャケット中への水蒸気流によって供給される 85 ~ 115 の反応器温度；還流を誘発するためのストリッパーカラムの頂部上の熱交換器への塩水冷却の適用；反応器内のものよりも約 10 ~ 40 低いストリッパーの中央部分における温度；HF 蒸気供給流を高圧水蒸気によって 120 ~ 150 に過熱することによる更なる入熱；反応器及びストリッパー条件を維持するための HF の供給速度；である。

20

【0033】

ストリッパーカラムから排出される流れは再循環カラムに導入する。ここで、高沸点の過小フッ素化中間体及び若干の HCl を分離し、更なる反応のためにフッ素化反応器に戻す。再循環カラムから排出される、1233zd、1234ze、244fa、245fa、HF、及び HCl を含む流れは、HCl 回収カラムに供給する。次に、この流れの中の HCl を、低温 HCl 蒸留カラムを用いて精製及び回収する。高純度の HCl が単離され、これを下流の塩化水素化反応器に送る。

30

【0034】

1233zd、1234ze、244fa、245fa、及び HF の粗生成物混合物を含む HCl カラムからの塔底流は、この混合物から HF を除去するために硫酸抽出器又は相分離器に供給する。HF は、流酸中に溶解させるか、又は有機混合物から相分離する。HF は、ストリッピング蒸留によって硫酸 / HF 混合物から取り除き、上流のフッ素化反応器に再循環して戻す。硫酸抽出器の塔頂からの有機混合物は、それを下流の塩化水素化反応器に供給する前に、微量の HF を除去するために更なる処理（スクラビング又は吸着）が必要な可能性がある。

40

【0035】

2. HClO - 1233zd 及び HFO - 1234ze の塩化水素化：

主として 1233zd、1234ze、244fa、及び 245fa を含む HF 及び HCl を含まない有機生成物流は、次に塩化水素化反応器に供給して、1233zd 及び 1234ze をそれぞれ 243fa 及び 244fa に転化させる。塩化水素化反応は、液体又は固体触媒のいずれかを用いて行うことができる。液相系は約 80 ~ 150 で運転する。固体触媒反応器系は、完全な反応のためには約 300 ~ 350 で運転する。液相系は一般に、混合した HCl 及び有機供給材料を、液体触媒を含む容器を通してバーピングすることによって実施する。

50

【0036】

液相反応のための触媒は、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化スズ、塩化ガリウム、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化亜鉛、及びこれらの種々の組み合わせのような金属塩化物の溶液である。触媒を溶解することができる溶媒は、水又は有機化合物であってよい。反応は、反応気体を金属塩化物の溶液と接触させることによって行う。液体触媒の組成は、溶液の温度を所望の値に容易に維持することができるよう調節する。温度は、反応器内において反応溶媒が濃縮されることを抑止するのに十分に高くなればならず；同時に、反応気体によって反応器から触媒溶液の溶媒が掃去されるほど高くてはならない。反応は、不飽和化合物の完全な転化のためには H C 1 に富む条件下で行う。

【0037】

固体触媒系は、一般に、混合した H C 1 及び有機供給材料を、固体触媒を含む固定床反応器を通して共供給することによって運転する。用いる触媒としては、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化スズ、塩化ガリウム、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化亜鉛、塩化トリウムのような金属塩化物、希土類酸化物、及びこれらの種々の組み合わせが挙げられる。反応は、不飽和化合物の完全な転化のためには H C 1 に富む条件下で行う。

【0038】

塩化水素化反応器から排出される流れは、H C 1 回収カラムに供給する。この流れの中の H C 1 は、次に低温 H C 1 蒸留カラムを用いて精製及び回収することができる。高純度の H C 1 が単離され、これは再循環のために上流の塩化水素化反応器に戻す。

【0039】

場合によっては、H C 1 回収カラムから排出される流れは光塩素化反応器中に供給して、その中で、紫外光源の存在下において塩素 (C l₂) を不飽和 (オレフィン性) 不純物と反応させて、対応する飽和ハロゲン化炭化水素を形成する。1 2 3 3 z d 及び 1 2 3 4 z e 不純物は、光塩素化反応器内で、それぞれ 2 , 3 , 3 - トリクロロ - 1 , 1 , 1 - トリフルオロプロパン及び 2 , 3 - ジクロロ - 1 , 1 , 1 , 3 - テトラフルオロプロパンに転化させる。

【0040】

有用な光塩素化反応プロセスにおいては、好適な源からの光を、反応器壁を通して向けてその中の反応物質と相互作用させる。光源は、従来技術において公知の数多くのアーク又はフィラメントランプの任意の 1 つであってよい。石英又はバイレックス (登録商標) ガラスのようなホウケイ酸塩ガラスを、それを通して光が通過して反応器に入る反応器壁の一部を構成するための透明材料として用いることができる。光塩素化は気相中で連続的に行うことができ、この場合には出発材料を氣化させて反応区域内で塩素蒸気と接触させる。好適な反応温度は室温乃至約 50 の範囲であってよい。

【0041】

或いは、光塩素化は、出発材料を含む反応器に塩素を供給することによって、液相中で行うことができる。反応温度を出発材料及び生成物の沸点より低く制御することが都合のよい操作である。

【0042】

主として 2 4 3 f a 、 2 4 4 f a 、及び 2 4 5 f a を含む H C 1 を含まない有機流は、統合方法における第 1 の生成物、即ち 2 4 5 f a を精製するために先に送る。

3 . H F C - 2 4 5 f a の精製 :

最終生成物の 2 4 5 f a の精製は、2 つの連続運転蒸留カラムから構成される。第 1 のカラムは 2 4 5 f a 粗物質から軽質留分を取り出すために用い、第 2 のカラムはより重質の成分、主として 2 4 3 f a 及び 2 4 4 f a を取り出すために用いる。第 2 のカラムの塔頂流中に生成物グレードの 2 4 5 f a が単離される。第 2 のカラムの塔底から回収される 2 4 3 f a 及び 2 4 4 f a の残留混合物は、下流の脱塩化水素化反応器に送る。

【0043】

蒸留は、好ましくは、標準的な蒸留カラム内において、大気圧、大気圧以上、又は真空で行うことができる。好ましくは、圧力は、約 3 0 0 p s i g 未満、より好ましくは約 1

10

20

30

40

50

50 p s i g 未満、最も好ましくは100 p s i g 未満である。蒸留カラムの圧力によって、蒸留運転温度が本質的に決定される。245 f a、244 f a、及び243 f aは、それぞれ約15°、約42°、及び約71°の沸点を有する。245 f aは、蒸留カラムを約30°～約100°で運転することによって、留出物として回収することができる。单一又は複数の蒸留カラムを用いることができる。

【0044】

4. H C F C - 243 f a 及び H C F C - 244 f a の脱塩化水素化：

脱塩化水素化反応器内において、243 f a 及び 244 f a をそれぞれ 1233 z d 及び 1234 z e に転化させる。好ましくは、243 f a 及び 244 f a の脱塩化水素化は、蒸気相中、より好ましくは固定床反応器内において蒸気相中で行う。脱塩化水素化反応は、任意の好適な反応容器又は反応器内で行うことができるが、好ましくは、ニッケル、並びにハステロイ、インコネル、インコロイ、及びモネルなどのその合金、又はフルオロポリマーでライニングした容器のような塩化水素の腐食作用に抵抗性の材料から構成しなければならない。これらは、バルク形態又は担持型のハロゲン化金属酸化物、バルク形態又は担持型の金属ハロゲン化物、及び炭素担持遷移金属の1以上であってよい脱塩化水素化触媒を充填した单一のパイプ又は複数の管であってよい。好適な触媒としては、非排他的に、フッ素化クロミア、フッ化クロム、フッ素化アルミナ、フッ化アルミニウム、塩化アルミナ、塩化第二鉄、フッ素化マグネシア、フッ化マグネシウム、アルカリ金属ハロゲン化物 (LiCl、LiF、KCl、KF、CsCl、CsF 等) をドープしたフッ素化マグネシア、アルカリ金属ハロゲン化物 (LiCl、LiF、KCl、KF、CsCl、CsF 等) をドープしたフッ化マグネシウム、炭素に担持させたアルカリ金属ハロゲン化物 (LiCl、LiF、KCl、KF、CsCl、CsF 等) 、二価金属ハロゲン化物 (MgCl₂、MgF₂、NiCl₂、CuCl₂ 等) 、及び金属 (鉄、コバルト、ニッケル、及びパラジウム等) 、並びにMonel 400、Inconel 625等のようなバルク金属合金が挙げられる。243 f a 及び 244 f a の混合物は、純粋形態、不純形態、又は窒素、アルゴンなどのような場合によって用いる不活性ガス希釈剤と一緒にいずれかで反応器中に導入する。

【0045】

本発明の好ましい態様においては、243 f a 及び 244 f a の混合物を、反応器に導入する前に予め気化又は予め加熱する。或いは、243 f a 及び 244 f a の混合物は反応器の内部で気化させる。有用な反応温度は約200°～約600°の範囲であってよい。好ましい温度は約250°～約450°の範囲であってよく、より好ましい温度は約300°～約350°の範囲であってよい。反応は、大気圧、大気圧以上、又は真空下で行うことができる。真空圧は約5 Torr～約760 Torr であってよい。有機供給材料と触媒との接触時間は約0.5秒間～約120秒間の範囲であってよいが、より長いか又はより短い時間を用いることができる。

【0046】

好ましい態様においては、プロセス流は触媒床を通して下向き又は上向きである。また、触媒を、長時間使用した後に反応器内に配置しながら周期的に再生することが有利である可能性もある。触媒の再生は、当該技術において公知の任意の手段によって、例えば空気又は窒素で希釈した空気を、約200°～約500°、好ましくは約300°～約400°の温度において、約0.5時間～約3日間触媒の上に通すことによって行うことができる。この後、担持遷移金属触媒に関しては、約100°～約400°、好ましくは約200°～約300°の温度においてH₂処理を行う。

【0047】

気相脱塩化水素化反応器から排出される流れはHCl回収カラムに供給する。この流れの中のHClは、次に低温HCl蒸留カラムを用いて精製及び回収することができる。高純度のHClが単離され、これを再循環のために上流の塩化水素化反応器に戻す。場合によっては、水又は苛性吸収ユニットを用いてHClをスクラビングし、次に乾燥カラムで処理する。

10

20

30

40

50

【0048】

別の態様：

本発明の別の態様においては、243fa及び244faの脱塩化水素化は、混合供給材料を、昇温温度において、KOH、NaOH、Ca(OH)₂、及びCaOなど（しかしながらこれらに限定されない）の強苛性溶液と反応させることによって行うことができる。苛性溶液は、実質的に液体（溶液、分散液、エマルジョン、又は懸濁液など）である。幾つかの態様においては、苛性溶液の苛性物質濃度は、約2重量%～約100重量%、より好ましくは約5重量%～約90重量%、最も好ましくは約10重量%～約80重量%である。反応は、約20～約100、より好ましくは約40～約90、最も好ましくは約50～約70の温度で行うことができる。上述したように、反応は、大気圧、大気圧以上、又は真空下で行うことができる。真空圧は約5Torr～約760Torrであってよい。更に、場合によっては溶媒を用いて、有機化合物を苛性溶液中に溶解させるのを助けることができる。この場合によって用いる工程は、かかる目的のために当該技術において周知である溶媒を用いて行うことができる。生成物流は乾燥カラム内で乾燥する。

10

【0049】

主として1233zd、1234ze、243fa、及び244faを含むHC1を含まない有機流は、統合方法における第2及び第3の生成物、即ち1233zd(E)及び1234ze(E)を精製するために先に送る。

20

【0050】

5. HFO-1234ze(E)及びHCF0-1233zd(E)の精製：

最終生成物の1233zd(E)及び1234ze(E)の精製は、4つの連続運転蒸留カラムから構成される。第1のカラムは、粗生成物から軽質成分を取り出すために用いる。第1のカラムからの重質留分は第2のカラムに供給して、そこで1234ze(E)をカラム塔頂流中に単離する。第3のカラムは、第2のカラムからの重質留分を採取して、1234ze(Z)を塔頂生成物として分離する。第3のカラムの塔底流は、主として1233zd(E)、1233zd(Z)、2443fa、及び244faを含む。第4のカラムは、第3のカラムからの重質留分を採取して、生成物グレードの1233zd(E)を塔頂生成物として生成させる。主として1233zd(Z)、243fa、及び244faを含む第4のカラムの塔底流は、主として1234ze(Z)を含む第3のカラムの塔頂流と混合する。この混合流は、再循環する前に下流の異性化反応器に、又は好ましい態様においては直接再循環のために上流の脱塩化水素化反応器に送る。ある時点でこの流れからの重質副生成物のバージも必要になることを認識すべきである。

30

【0051】

蒸留は、好ましくは、標準的な蒸留カラム内において、大気圧、大気圧以上、又は真空で行うことができる。好ましくは、圧力は、約300psig未満、より好ましくは約150psig未満、最も好ましくは100psig未満である。蒸留カラムの圧力によって蒸留運転温度が本質的に決定される。1234ze(E)、1234ze(Z)、1233zd(E)、1233zd(Z)、244fa、及び243faは、それぞれ-19、-9、19、38、約42、及び約71～74の沸点を有する。1234ze(E)及び1233zd(E)は、蒸留カラムを約30～約100で運転することによって留出物として回収することができる。单一又は複数の蒸留カラムを用いることができる。

40

【0052】

6. HCF0-1233zd(Z)及びHCF0-1234ze(Z)の異性化：

1234ze(Z)、1233zd(Z)、243fa、及び244faの混合物中に含まれる1234ze(Z)及び1233zd(Z)は、異性化反応器内においてこれらのトランス異性体に異性化することができる。異性化反応は任意の好適な反応容器又は反応器内で行うことができるが、好ましくは、ニッケル、並びにハステロイ、インコネル、インコロイ、及びモネルなどのその合金のような腐食に対して抵抗性の材料から構成しな

50

ければならない。これらは、ハロゲン化金属酸化物、金属ハロゲン化物、又は炭素担持遷移金属であってよい異性化触媒を充填した单一のパイプ又は複数の管であってよい。好適な触媒としては、非排他的に、フッ素化クロミア、フッ化クロム、フッ素化アルミニア、フッ化アルミニウム、塩化アルミニア、塩化第二鉄、フッ素化マグネシア、フッ化マグネシウム、アルカリ金属ハロゲン化物（LiCl、LiF、KCl、KF、CsCl、CsF等）をドープしたフッ素化マグネシア、アルカリ金属ハロゲン化物（LiCl、LiF、KCl、KF、CsCl、CsF等）をドープしたフッ化マグネシウム、並びに炭素に担持させた鉄、コバルト、ニッケル、及びパラジウムが挙げられる。

【0053】

有用な異性化反応温度は約25～約450の範囲であってよい。好ましい温度は約50～約350の範囲であってよく、より好ましくい温度は約100～約250の範囲であってよい。反応は、大気圧、大気圧以上、又は真空下で行うことができる。真空圧は約5 Torr～約760 Torrであってよい。シス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンと触媒との接触時間は約0.5秒間～約120秒間の範囲であってよいが、より長いか又はより短い時間を用いることができる。

【0054】

本出願人らは、脱塩化水素化及び異性化に関して同じ触媒を用いると、243fa及び244faの脱塩化水素化並びに1234ze(Z)及び1233zd(Z)の異性化の反応を合わせて同じ反応器内で行うことができることを見出した。而して、好ましい態様においては、1234ze(Z)、1233zd(Z)、243fa、及び244faの混合物は、直接再循環のために上流の脱塩化水素化反応器に直接戻す。

【0055】

以下の実施例は発明を更に例示するために与えるものであり、発明の限定と解釈すべきではない。

【実施例】

【0056】

実施例1：塩化チタン触媒の存在下における240faのフッ素化：

ハステロイCで構成した清浄な空の10ガロンのジャケット付き攪拌反応器を準備した。この反応器を、充填材（ストリッパー）を含む内径2インチの縦型PTFEライニング管に接続し、これを次に塔頂熱交換器に接続した。熱交換器には、シェル側に-40の塩水循環を供給した。このストリッパーから排出される蒸気を、温度を制御した希釀水酸化カリウム水溶液をその中に循環させているスクラバーを通して処理した。このストリッパーから排出される蒸気を、秤量した冷却（-40）シリンダー（生成物回収シリンダーと呼ぶ）、次にドライアイス浴中で冷却した直列のより小さいシリンダー中に回収した。

【0057】

14ポンドの無水HFを供給して触媒のフッ素化が確実に行われるようとした。次に、1.5ポンドのTiCl₄を触媒として加えた。反応器内の圧力の増加によって観察されるように、HClが直ちに生成した。系からHClの大部分を排気することによって圧力を減少させた後、50ポンドの240faを加えた。反応器を加熱した。約85においてHClが生成し始め、これはフッ素化反応が開始されたことを示す。系の圧は約120 psigに制御した。次に、240faが消費されるまで更なるHFを連続的に供給して、生成物を生成物回収シリンダー内に回収した。

【0058】

実験中に回収された粗物質のGC分析は次の通りであった；86.4%の1233zd(E)；5.5%のG-244fa；3.1%の1234ze(E)；1.5%の1233zd(Z)；1.1%の1234ze(Z)；1.1%の二量体；0.2%のトリフルオロプロピン。

【0059】

実施例2：五塩化アンチモン触媒の存在下における240faのフッ素化：

10
20
30
40
50

メカニカルスターーラーを装備した 600 mL のモネルオートクレーブに 8.7 g の SbC_{1.5} を充填し、 -27 に冷却した。次に、オートクレーブを排気し、 49.8 g の無水 HF を充填した。内容物を -40 に冷却し、 44 g の HCC-240fa を加えた。次に、反応器を充填カラム / 凝縮器アセンブリに接続した。凝縮器は -20 に維持した。反応混合物を 2.25 時間かけて 135 に加熱し、その温度に更に 2 時間保持した。この加熱段階中において、オートクレーブ内の圧力は、 2655 KPa (400 psig) を超える圧力 (HCl 副生成物) を周期的に排気することによって約 1965 ~ 2655 KPa (300 ~ 400 psig) に維持した。排気は、凝縮器の頂部から、 -78 の冷トラップに接続した冷 KOH 水溶液スクラバーへ行った。次に、反応器を完全に冷トラップに排気した。18.5 g の無色の液体が回収された。この液体の正体は、 GC 分析によって 84% の HCF-245fa (57% の収率に相当) 及び 11% の HCFc-244fa であることが判明した。

10

【0060】

実施例 3 : AlCl₃ / Al₂O₃ 触媒の存在下における HFO-1234ze 及び HCO-1233zd の塩化水素化 :

1234ze 及び 1233zd の塩化水素化のために、 10 重量 % の AlCl₃ / Al₂O₃ 触媒を用いた。3ゾーン電気炉中に配置した直径 3 / 4 インチの円筒形モネル反応器を用いた。反応器の内部及び触媒床内に配置した多点式熱電対を用いてプロセス温度を記録した。2つの隣接するプローブ先端の間の距離は 4 インチであった。その床が 2 つの隣接するプローブ先端内に配置されるように触媒を装填した。有機物質を垂直に設置した反応器の底部中に供給し、触媒床に到達する前に気化させた。流出気体を気体サンプリングチューブに通し、気体サンプリングチューブの内容物の GC 分析によって反応の進行を周期的にモニタリングした。20 mL の触媒をモネル反応器中に充填した。反応器を N₂ 流 (100 mL / 分) 中で 350 に加熱した。反応器温度が安定したら、 N₂ 流を停止し、 HCl 流 (150 mL / 分) を開始した。次に、約 50.0 重量 % の 1233zd (E) 及び 50.0 重量 % の 1234ze (E) を含む有機供給材料を、 12 g / 時の速度で反応器中に導入した。運転 1 時間後に行った GC 分析は、流出物が 0.2% の 1234ze (E) 、 0.3% の 1233zd (E) 、 47.0% の 244fa 、及び 52.0% の 243fa を含んでいたことを示した。

20

【0061】

実施例 4 : 三価ハロゲン化金属酸化物 / 三価金属ハロゲン化物触媒の存在下における HCFc-243fa の脱塩化水素化 :

243fa の脱塩化水素化のために三価のハロゲン化金属酸化物及び三価の金属ハロゲン化物を用いた。3ゾーン電気炉中に配置した直径 3 / 4 インチの円筒形モネル反応器を用いた。反応器の内部及び触媒床内に配置した多点式熱電対を用いてプロセス温度を記録した。2つの隣接するプローブ先端の間の距離は 4 インチであった。その床が 2 つの隣接するプローブ先端内に配置されるように触媒を装填した。有機物質を垂直に設置した反応器の底部中に供給し、触媒床に到達する前に気化させた。流出気体を気体サンプリングチューブに通し、気体サンプリングチューブの内容物の GC 分析によって反応の進行を周期的にモニタリングした。それぞれの場合において、 20 mL の触媒をモネル反応器中に充填した。99.9% の 243fa 供給材料を、 12 g / 時の速度で触媒上に流した。表 1 に示すように、表 1 に示す全ての触媒は、 243fa の脱塩化水素化中において高い活性 (> 70% の 243fa 転化率) 、及び 1233zd (E + Z) への高い選択率 (> 95%) を示した。

40

【0062】

【表1】

表1—種々の触媒上での243faの脱塩化水素化

触媒	温度, °C	HCFC-243fa 転化率, %	選択率, %		
			1233zd(E)	1233zd(Z)	その他
フッ素化 Cr ₂ O ₃	250	91.0	90.6	8.5	0.9
AlF ₃	300	90.0	88.1	10.8	1.1
10重量%FeCl ₃ /炭素	325	85.0	85.2	13.3	1.5

反応条件: 20 ml の触媒, 12 g/時の243fa, 1気圧

10

【0063】

実施例5: 三価ハロゲン化金属酸化物 / 三価金属ハロゲン化物触媒の存在下におけるHCFC-244faの脱ハロゲン化水素化:

脱ハロゲン化水素化触媒としてフッ素化Cr₂O₃及びAlF₃を用いた。3ゾーン電気炉中に配置した直径3/4インチの円筒形モネル反応器を用いた。反応器の内部及び触媒床内に配置した多点式熱電対を用いてプロセス温度を記録した。2つの隣接するプローブ先端の間の距離は4インチであった。その床が2つの隣接するプローブ先端内に配置されるように触媒を装填した。有機物質を垂直に設置した反応器の底部中に供給し、触媒床に到達する前に気化させた。流出気体を気体サンプリングチューブに通し、気体サンプリングチューブの内容物のGC分析によって反応の進行を周期的にモニタリングした。20mLの触媒を反応器中に充填した。244fa供給材料を、350の温度において12g/時の速度で触媒に通した。

20

【0064】

表2に示すように、フッ素化Cr₂O₃触媒は約75%の1233zd(E+Z)の選択率及び約21%の1234ze(E+Z)の選択率を与え、これはこの触媒上での244faの脱ハロゲン化水素化から1234ze(E+Z)及び1233zd(E+Z)を共製造することができることを示した。反応中に全ての244faが転化した。

30

【0065】

【表2】

表2—350°Cにおけるフッ素化金属酸化物触媒上での244faの脱ハロゲン化水素化

触媒	HCFC-244fa 転化率(%)	選択率(%)			
		1234ze(E+Z)	245fa	1233zd(E+Z)	その他
フッ素化Cr ₂ O ₃	100.0	20.7	0.0	74.6	4.7
AlF ₃	100.0	21.8	0.0	77.3	0.9

40

【0066】

実施例6: 担持型の一価及び二価金属ハロゲン化物触媒の存在下におけるHCFC-244faの脱ハロゲン化水素化:

一連の炭素担持の一価及び二価金属塩化物を脱ハロゲン化水素化触媒として用いた。3ゾーン電気炉中に配置した直径3/4インチの円筒形モネル反応器を用いた。反応器の内部及び触媒床内に配置した多点式熱電対を用いてプロセス温度を記録した。2つの隣接するプローブ先端の間の距離は4インチであった。その床が2つの隣接するプローブ先端内に配置されるように触媒を装填した。有機物質を垂直に設置した反応器の底部中に供給し、触媒床に到達する前に気化させた。流出気体を気体サンプリングチューブに通し、気体サンプリングチューブの内容物のGC分析によって反応の進行を周期的にモニタリングし

50

た。20mLの触媒をモネル反応器中に充填した。244faを、350℃の温度において12g/時の速度でそれぞれの触媒の上に通した。

【0067】

表3に示すように、全ての一価及び二価金属塩化物触媒は80%より高い1234ze(E+Z)の選択率及び20%より低い1233zd(E+Z)の選択率を与える。これはこれらの触媒が244faの脱フッ化水素化よりも脱塩化水素化に関してより活性であることを示した。相対的に、一価の金属塩化物触媒は二価の金属塩化物のものよりも1234ze(E+Z)の形成に対してより選択的であった。次の触媒：10.0重量%LiCl/C、10.0重量%KCl/C、及び10.0重量%MgCl₂/C上で90%より高い244faの転化率が達成された。

10

【0068】

【表3】

表3-350℃における金属塩化物触媒上での244faの脱ハロゲン化水素化

触媒	転化率, % 244fa	選択率, %			
		1234ze(E+Z)	245fa	1233zd(E+Z)	その他
10.0重量%LiCl/C	96.2	95.2	0.0	4.4	0.4
10.0重量%KCl/C	97.9	94.4	0.0	4.9	0.7
10.0重量%MgCl ₂ /C	99.3	92.9	0.0	6.7	0.4
10.0重量%NiCl ₂ /C	89.3	93.4	0.0	5.4	1.2
10.0重量%CuCl ₂ /C	28.5	83.8	0.0	13.0	3.2

20

30

【0069】

実施例7：HCF₀-1233zd(Z)の異性化：

熱伝達を向上させるためにニッケルメッシュを充填したモネルプレヒーター（内径1インチ、長さ32インチ）を装備したモネル反応器（内径2インチ、長さ32インチ）を用いて、1233zd(Z)の1233zd(E)への転化を行った。反応器に1.5Lのペレット化したフッ素化Cr₂O₃触媒を充填した。ニッケルメッシュを反応器の頂部及び底部に配置して触媒を支持した。多点式熱電対を反応器の中心に挿入した。約10.0重量%の1233zd(E)及び86.3重量%の1233zd(Z)を含む供給材料を、0.7ポンド/時の速度で反応器中に導入した。供給材料は反応器プレヒーターに導入する前に気化させた。この実験に関する反応器温度は100~200℃の間で変化させた。反応器全体の温度勾配は3~5℃を超えたかった。反応生成物の試料を1時間毎に採取し、これらの試料のGC分析を表4に与える。

40

【0070】

【表4】

表 4

反応温度 °C	GCによる面積%		
	1233zd(E)	1233zd(Z)	その他
当初	10.0	86.3	3.7
103	69.6	27.9	2.5
104	69.8	27.9	2.4
128	70.2	27.6	2.2
128	65.0	32.8	2.2
128	62.8	35.0	2.2
128	60.9	36.9	2.2
151	60.8	37.1	2.1
151	61.8	36.2	2.0
151	62.4	35.6	2.0
151	58.9	39.0	2.1
181	62.2	35.8	2.0
199	68.3	29.4	2.3

【0071】

実施例8：HFO-1234ze(Z)の異性化：

実施例7におけるシス-1234zeの異性化のために、3種類の異なる触媒、即ちフッ素化金属酸化物、1種類又は複数の金属フッ化物、及び担持金属を用いた。3ゾーン電気炉中に配置した直径3/4インチの円筒形モネル反応器を用いた。反応器の内部及び触媒床内に配置した多点式熱電対を用いてプロセス温度を記録した。2つの隣接するプローブ先端の間の距離は4インチであった。その床が2つの隣接するプローブ先端内に配置されるように触媒を装填した。有機物質を垂直に設置した反応器の底部中に供給し、触媒床に到達する前に気化させた。流出気体を気体サンプリングチューブに通し、気体サンプリングチューブの内容物のGC分析によって反応の進行を周期的にモニタリングした。

【0072】

それぞれの場合において、20ccの触媒を用いた。8.5.3%の1234ze(Z)及び14.7%の245faの混合物を、12g/時の速度で触媒の上に流した。規定の触媒に関して、供給材料中に含まれる245faへの脱フッ化水素化反応が殆ど起こらないように好適な反応温度を注意深く選択した。表5に示すように、0.5重量%のCo/ACを除く表5に示す全ての触媒は、1234ze(Z)の異性化中における高い活性(>80%の1234ze(Z)の転化率)及び1234ze(E)への高い選択率(>95%)を与えた。0.5重量%のCo/AC触媒は、中程度の活性(45%の1234ze(Z)の転化率)及び高い1234ze(E)への選択率(約98%)を示した。

【0073】

10

20

30

40

【表5】

表5—種々の触媒上でのHFO-1234ze(Z)の異性化

触媒	反応温度 (°C)	転化率, % 1234ze(Z)	選択率, % 1234ze(E)
フッ素化 Cr_2O_3	100	91.0	100.0
AlF_3	200	85.2	99.3
0.5 重量%Co/AC	350	45.0	98.2

反応条件：20cc の触媒、12 g/時の 85.3%1234ze(Z)/14.7% 245fa、1 気圧

10

【0074】

実施例9：HFの回収：

本実施例は、本発明の幾つかの好ましい態様によるHF、1233zd(E)、及び244faの混合物からの無水HFの回収を示す。

【0075】

約30重量%の1233zd(E)、40重量%の244fa、及び約30重量%のHFから構成される混合物を気化させ、約2.9ポンド/時の供給速度で充填カラムの底部に約4時間供給した。その中に約2%のHFを溶解した約80重量%の硫酸(80/20の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$)の流れを、同じ時間枠中において約5.6ポンド/時の供給速度で同じ充填カラムの頂部に連続的に供給した。カラムの頂部から排出される気体流は、1233zd(E)及び244faを含み、その中に1.0重量%未満のHFを有していた。カラム塔底物中の硫酸中のHFの濃度は、2.0重量%から約15重量%に増加した。

20

【0076】

硫酸及び約15重量%のHFを含むカラム塔底物を回収し、2ガロンのテフロン(登録商標)ライニング容器中に充填した。混合物を約140℃に加熱して、HF生成物を気化及びフラッシングして回収した。回収されたHF生成物は、約6000ppmの水及び約500ppmのイオウを含んでいた。硫酸は約500ppmのTOC(全有機炭素)を含んでいた。

30

【0077】

フラッシュ蒸留から回収されたHFを蒸留カラム内で蒸留し、無水HFを回収した。回収された無水HFは、50ppm未満のイオウ不純物及び100ppm未満の水を含んでいた。

【0078】

好ましい態様を参照して本発明を特に示し且つ記載したが、発明の範囲から逸脱することなく種々の変更及び修正を行うことができるることは当業者に容易に認められるであろう。特許請求の範囲は、開示されている態様、上記で議論したこれらの代替物、及びこれらに対する全ての均等物をカバーするように解釈されると意図される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/033419
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07C 17/087(2006.01)i, C07C 21/18(2006.01)i, B01J 23/18(2006.01)i, B01J 21/06(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 17/087; C07C 21/18; B01D 3/34; C07C 19/08; C07C 17/23; C07C 17/08; C07C 17/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: pentafluoropropane, tetrafluoropropene, dehydrochlorination, 245fa, 1233zd, 1234ze, 240fa, 243fa, 244fa.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	US 2012-0059200 A1 (POKROVSKI, KONSTANTIN A. et al.) 08 March 2012 See claims 1 & 15.	1-10
PA	US 2011-0245549 A1 (MERKEL, DANIEL C. et al.) 06 October 2011 See claim 1.	1-10
A	US 5710352 A (TUNG, HSUEH SUNG) 20 January 1998 See abstract; claim 1.	1-10
A	US 2007-0238908 A1 (MERKEL, DANIEL C. et al.) 11 October 2007 See claim 1.	1-10
A	US 6548720 B2 (MANOGUE, WILLIAM H. et al.) 15 April 2003 See claim 11.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* 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 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</p> <p>"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</p>		
Date of the actual completion of the international search 24 DECEMBER 2012 (24.12.2012)	Date of mailing of the international search report 26 DECEMBER 2012 (26.12.2012)	
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer KIM, Dongseok Telephone No. 82-42-481-8647	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/US2012/033419	
---	--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012-0059200 A1	08.03.2012	WO 2012-030781 A2 WO 2012-030781 A3	08.03.2012 05.05.2012
US 2011-0245549 A1	06.10.2011	WO 2011-126692 A2 WO 2011-126692 A3	13.10.2011 05.01.2012
US 5710352 A	20.01.1998	EP 0931043 A1 EP 0931043 B1 JP 2001-500882 A JP 3393142 B2 KR 10-2001-0029521 A WO 98-12161 A1	27.09.2000 13.08.2003 23.01.2001 24.01.2003 06.04.2001 26.03.1998
US 2007-0238908 A1	11.10.2007	AU 2003-284352 A1 AU 2003-284352 A8 AU 2003-286685 A1 AU 2005-238537 A1 AU 2006-261816 A1 AU 2006-261816 B2 AU 2010-245671 A1 AU 2010-246160 A1 CA 2503421 A1 CA 2557873 A1 CA 2564897 A1 CA 2564903 A1 CA 2564991 A1 CA 2608327 A1 CA 2608675 A1 CA 2612986 A1 CA 2613090 A1 CA 2628463 A1 CA 2635917 A1 CA 2646990 A1 CA 2674256 A1 CA 2706774 A1 CA 2711861 A1 CA 2745762 A1 CA 2761418 A1 CA 2761478 A1 CA 2776375 A1 CN 101014680 A CN 101014680 C0 CN 101177378 A CN 101177378 C0 CN 101182280 A CN 101182280 C0 CN 101248153 A CN 101248153 C0 CN 101260021 A	13.05.2004 13.05.2004 13.05.2004 10.11.2005 04.01.2007 19.05.2011 11.11.2010 11.11.2010 06.05.2004 10.11.2005 17.11.2005 17.11.2005 17.11.2005 27.04.2008 27.04.2008 04.01.2007 04.01.2007 18.05.2007 12.07.2007 27.09.2007 30.01.2010 28.05.2009 16.07.2009 10.06.2010 11.11.2010 11.11.2010 07.04.2011 08.08.2007 08.08.2007 14.05.2008 14.05.2008 21.05.2008 21.05.2008 20.08.2008 20.08.2008 10.09.2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/US2012/033419	
---	--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		CN 101260021 CO	10.09.2008
		CN 101283071 A0	08.10.2008
		CN 101351426 A	21.01.2009
		CN 101351427 A	21.01.2009
		CN 101351430 A	21.01.2009
		CN 101395108 A	25.03.2009
		CN 101448913 A	03.06.2009
		CN 101492342 A	29.07.2009
		CN 101495431 A	29.07.2009
		CN 101553453 A	07.10.2009
		CN 101653946 A	24.02.2010
		CN 101665405 A	10.03.2010
		CN 101665681 A	10.03.2010
		CN 101796155 A	04.08.2010
		CN 101925644 A	22.12.2010
		CN 102015050 A	13.04.2011
		CN 102112421 A	29.06.2011
		CN 102140329 A	03.08.2011
		CN 102264860 A	30.11.2011
		CN 102281932 A	14.12.2011
		CN 102307965 A	04.01.2012
		CN 102439108 A	02.05.2012
		CN 102596869 A	18.07.2012
		CN 1732243 A	08.02.2006
		CN 1732243 CO	08.02.2006
		CN 1852880 A	25.10.2006
		CN 1852880 B	15.06.2011
		CN 1852880 CO	25.10.2006
		CN 1898353 A	17.01.2007
		CN 1898353 CO	17.01.2007
		CN 1902152 A	24.01.2007
		CN 1902152 B	13.10.2010
		CN 1902152 CO	24.01.2007
		CN 1968915 A	23.05.2007
		CN 1968915 B	03.08.2011
		CN 1968915 CO	23.05.2007
		CN 1972887 A	30.05.2007
		CN 1972887 B	13.10.2010
		CN 1972887 CO	30.05.2007
		DE 04817444 T1	22.02.2007
		EP 1563032 A2	17.08.2005
		EP 1563032 B1	02.05.2012
		EP 1578883 A2	28.09.2005
		EP 1658252 A2	24.05.2006
		EP 1658252 B1	04.01.2012
		EP 1678106 A2	12.07.2006
		EP 1678106 B1	04.01.2012
		EP 1716216 A2	02.11.2006
		EP 1716216 B1	18.11.2009
		EP 1716216 B9	10.03.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2012/033419

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		EP 1725628 A1	29.11.2006
		EP 1725628 B1	30.05.2012
		EP 1740518 A1	10.01.2007
		EP 1740520 A1	10.01.2007
		EP 1740521 A1	10.01.2007
		EP 1893714 A2	05.03.2008
		EP 1893715 A2	05.03.2008
		EP 1916231 A2	30.04.2008
		EP 1916231 A3	23.12.2009
		EP 1916232 A1	30.04.2008
		EP 1918269 A1	07.05.2008
		EP 1918269 B1	03.11.2010
		EP 1943202 A1	16.07.2008
		EP 1943203 A1	16.07.2008
		EP 1943204 A1	16.07.2008
		EP 1954663 A1	13.08.2008
		EP 1996668 A2	03.12.2008
		EP 2009075 A2	31.12.2008
		EP 2009075 A3	11.03.2009
		EP 2036943 A2	18.03.2009
		EP 2036943 A3	22.07.2009
		EP 2036943 B1	13.07.2011
		EP 2076478 A1	08.07.2009
		EP 2076478 B1	03.10.2012
		EP 2080748 A2	22.07.2009
		EP 2080748 A3	21.09.2011
		EP 2085422 A2	05.08.2009
		EP 2098581 A2	09.09.2009
		EP 2098581 A3	04.11.2009
		EP 2146945 A1	27.01.2010
		EP 2149543 A1	03.02.2010
		EP 2154223 A1	17.02.2010
		EP 2163591 A2	17.03.2010
		EP 2163591 A3	16.11.2011
		EP 2163592 A2	17.03.2010
		EP 2163592 A3	16.11.2011
		EP 2167602 A2	31.03.2010
		EP 2215152 A2	11.08.2010
		EP 2228421 A2	15.09.2010
		EP 2228421 A3	02.03.2011
		EP 2228421 B1	19.10.2011
		EP 2234685 A2	06.10.2010
		EP 2238213 A2	13.10.2010
		EP 2258404 A2	08.12.2010
		EP 2258755 A2	08.12.2010
		EP 2258784 A2	08.12.2010
		EP 2258802 A2	08.12.2010
		EP 2258802 A3	24.10.2012
		EP 2258819 A2	08.12.2010
		EP 2275509 A2	19.01.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2012/033419

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		EP 2277602 A2	26.01.2011
		EP 2277942 A2	26.01.2011
		EP 2277943 A2	26.01.2011
		EP 2277968 A2	26.01.2011
		EP 2277969 A2	26.01.2011
		EP 2277969 A3	10.10.2012
		EP 2277970 A2	26.01.2011
		EP 2277971 A2	26.01.2011
		EP 2277972 A2	26.01.2011
		EP 2277974 A2	26.01.2011
		EP 2277975 A2	26.01.2011
		EP 2277976 A2	26.01.2011
		EP 2277977 A2	26.01.2011
		EP 2277983 A2	26.01.2011
		EP 2277984 A2	26.01.2011
		EP 2279670 A2	02.02.2011
		EP 2280049 A2	02.02.2011
		EP 2284143 A2	16.02.2011
		EP 2287282 A2	23.02.2011
		EP 2287282 A3	25.05.2011
		EP 2308942 A2	13.04.2011
		EP 2311904 A2	20.04.2011
		EP 2311923 A2	20.04.2011
		EP 2314652 A2	27.04.2011
		EP 2314653 A2	27.04.2011
		EP 2314654 A2	27.04.2011
		EP 2314655 A2	27.04.2011
		EP 2327593 A2	01.06.2011
		EP 2327754 A2	01.06.2011
		EP 2327755 A2	01.06.2011
		EP 2335740 A2	22.06.2011
		EP 2335782 A2	22.06.2011
		EP 2336102 A1	22.06.2011
		EP 2336264 A2	22.06.2011
		EP 2336265 A2	22.06.2011
		EP 2336287 A2	22.06.2011
		EP 2338866 A1	29.06.2011
		EP 2338932 A2	29.06.2011
		EP 2338945 A2	29.06.2011
		EP 2338946 A2	29.06.2011
		EP 2338959 A2	29.06.2011
		EP 2338967 A2	29.06.2011
		EP 2349519 A1	03.08.2011
		EP 2364340 A1	14.09.2011
		EP 2427527 A1	14.03.2012
		EP 2427528 A2	14.03.2012
		EP 2475632 A2	18.07.2012
		EP 2483362 A2	08.08.2012
		ES 2273620 T1	16.05.2007
		JP 2006-503961 A	02.02.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2012/033419

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 2006-512426 A	13.04.2006
		JP 2007-500127 A	11.01.2007
		JP 2007-509942 A	19.04.2007
		JP 2007-510039 A	19.04.2007
		JP 2007-535561 A	06.12.2007
		JP 2007-535570 A	06.12.2007
		JP 2007-535571 A	06.12.2007
		JP 2007-535611 A	06.12.2007
		JP 2008-110979 A	15.05.2008
		JP 2008-110980 A	15.05.2008
		JP 2008-162999 A	17.07.2008
		JP 2008-544072 A	04.12.2008
		JP 2008-546892 A	25.12.2008
		JP 2009-167187 A	30.07.2009
		JP 2009-514955 A	09.04.2009
		JP 2009-514956 A	09.04.2009
		JP 2009-514957 A	09.04.2009
		JP 2009-515876 A	16.04.2009
		JP 2009-522365 A	11.06.2009
		JP 2009-530489 A	27.08.2009
		JP 2010-037343 A	18.02.2010
		JP 2010-047754 A	04.03.2010
		JP 2010-215659 A	30.09.2010
		JP 2010-235950 A	21.10.2010
		JP 2010-265471 A	25.11.2010
		JP 2010-265472 A	25.11.2010
		JP 2010-508294 A	18.03.2010
		JP 2010-528043 A	19.08.2010
		JP 2011-190272 A	29.09.2011
		JP 2011-236226 A	24.11.2011
		JP 2011-236227 A	24.11.2011
		JP 2011-236228 A	24.11.2011
		JP 2011-504538 A	10.02.2011
		JP 2011-510119 A	31.03.2011
		JP 2012-511087 A	17.05.2012
		JP 2012-512317 A	31.05.2012
		JP 2012-526179 A	25.10.2012
		JP 2012-526182 A	25.10.2012
		JP 4571183 B2	20.08.2010
		JP 4699758 B2	15.06.2011
		JP 4864714 B2	18.11.2011
		JP 4864878 B2	18.11.2011
		JP 4864879 B2	18.11.2011
		JP 4864880 B2	18.11.2011
		KR 10-2005-0055787 A	13.06.2005
		KR 10-2006-0103324 A	28.09.2006
		KR 10-2007-0004654 A	09.01.2007
		KR 10-2007-0005737 A	10.01.2007
		KR 10-2007-0011554 A	24.01.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/033419

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6548720 B2	15.04.2003	EP 0964845 A2 EP 0964845 B1 EP 1428811 A1 EP 1428811 B1 EP 2269970 A1 JP 2001-513083 A US 2002-0035300 A1 US 2002-0115895 A1 US 6376727 B1 WO 98-37043 A2 WO 98-37043 A3	07.04.2004 28.07.2004 16.06.2004 20.04.2011 05.01.2011 28.08.2001 21.03.2002 22.08.2002 23.04.2002 27.08.1998 14.01.1999

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 27/125 (2006.01)	B 0 1 J 27/125	M
B 0 1 J 27/20 (2006.01)	B 0 1 J 27/20	M
B 0 1 J 27/132 (2006.01)	B 0 1 J 27/132	M
B 0 1 J 27/128 (2006.01)	B 0 1 J 27/128	M
B 0 1 J 27/138 (2006.01)	B 0 1 J 27/138	M
B 0 1 J 27/122 (2006.01)	B 0 1 J 27/122	M
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(74)代理人	100120754 弁理士 松田 豊治
(72)発明者	ウォン,ハイユー アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245,モーリスタウン,コロンビア・ロード 101,ピー・オー・ボックス 2245,ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド,パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
(72)発明者	マーケル,ダニエル・シー アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245,モーリスタウン,コロンビア・ロード 101,ピー・オー・ボックス 2245,ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド,パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
(72)発明者	ポクロフスキ,コンスタンティン・エイ アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245,モーリスタウン,コロンビア・ロード 101,ピー・オー・ボックス 2245,ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド,パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
(72)発明者	トゥン,シュー・スン アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245,モーリスタウン,コロンビア・ロード 101,ピー・オー・ボックス 2245,ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド,パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
(72)発明者	シャンクランド,イアン アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245,モーリスタウン,コロンビア・ロード 101,ピー・オー・ボックス 2245,ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド,パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
F ターム(参考)	4G169 AA02 AA03 AA06 BA01B BA08B BB08A BB08B BC03B BC04B BC10B BC16A BC16B BC17A BC22A BC26A BC26B BC31B BC35A BC50A BC50B BC56A BC58B BC66A BC66B BC67A BC67B BC68A BC68B BD01C BD12A BD12B BD12C BD15A BD15B BD15C CB25 CB35 CB63 CB68 CB69 DA02 DA05 4H006 AA02 AC30 AD11 BA02 BA05 BA06 BA09 BA10 BA13 BA14 BA18 BA30 BA37 BC14 BD20 BE01 EA01 4H039 CA51

(54)【発明の名称】1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン、トランス - 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン、及びトランス - 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンを共製造するための統合方法