

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年8月6日(06.08.2015)

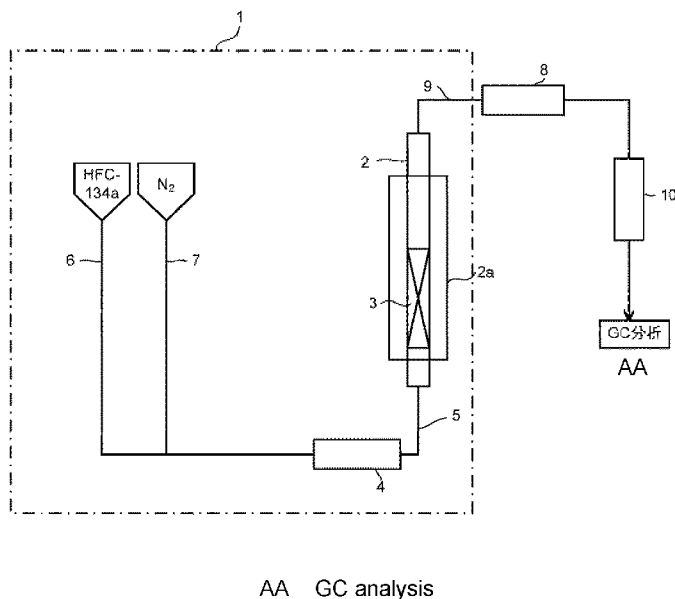


(10) 国際公開番号
WO 2015/115548 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 17/25 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052527
 - (22) 国際出願日: 2015年1月29日(29.01.2015)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2014-015962 2014年1月30日(30.01.2014) JP
 - (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 中村 允彦 (NAKAMURA, Masahiko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岡本 秀一 (OKAMOTO, Hidekazu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TRIFLUOROETHYLENE

(54) 発明の名称: トリフルオロエチレンの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to produce trifluoroethylene with high selectivity and steadily by reacting 1,1,1,2-tetrafluoroethane with a solid reactant with high efficiency while preventing the production of by-products such as a high-molecular-weight carbon compound. A raw material gas containing 1,1,1,2-tetrafluoroethane is allowed to flow in a layer comprising a particulate solid reactant having an average particle diameter of 1 to 5000 μm to bring the solid reactant into contact with the 1,1,1,2-tetrafluoroethane while fluidizing the layer comprising the solid reactant.

(57) 要約: 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを固体反応剤と、高分子カーボン類のような副生物の生成を抑えて効率よく反応させ、トリフルオロエチレンを高い選択率で安定して製造する。平均粒子径が1 μm~5000 μmの粒子状の固体反応剤からなる層中に1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを含む原料ガスを流通させ、前記固体反応剤からなる層が流動化した状態で、前記固体反応剤と前記1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを

接触させる。

WO 2015/115548 A1

明 細 書

発明の名称：トリフルオロエチレンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、トリフルオロエチレンの製造方法に係り、特に1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンからトリフルオロエチレンを効率的に製造する方法に関する。

背景技術

[0002] トリフルオロエチレン (HFO-1123) は、地球温暖化係数 (GWP) が小さいため、温室効果ガスであるジフルオロメタン (HFC-32) や1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン (HFC-125) に代わる新しい冷媒として、近年大きな期待が寄せられている。

なお、本明細書において、ハロゲン化炭化水素については、化合物名の後の括弧内にその化合物の略称 (冷媒番号等) を記す。また、必要に応じて化合物名に代えて、その略称を用いる。

[0003] 従来から、HFO-1123を、比較的安価な原料である1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a) を用いて製造する方法が知られている。例えば、特許文献1には、金属フッ化物を触媒としてHFC-134aを気相で脱フッ化水素させる方法が記載されている。また、特許文献2には、HFC-134aを水酸化カルシウム等の金属水酸化物と気相で反応させる方法が記載されている。

[0004] しかしながら、特許文献1および特許文献2に記載された方法は、いずれも、固定床を形成した固体反応剤に気相のHFC-134aを接触させて反応させるものであるため、以下に示す問題があった。すなわち、

(1) 固体反応剤の粒子とHFC-134aとを均一に混合して接触させることが難しいため、固体反応剤の転化率が低い。また、HFC-134aからHFO-1123を生成する反応の反応性が低いため、HFC-134aを長い時間固体反応剤と接触させる必要がある。

(2) 固定床では除熱効率が悪いいため、ホットスポットが発生しやすい。そのため、HFC-134aの炭素-炭素結合の切断等の副反応が生じやすく、メタン、エチレン、プロピレン等の低分子炭化水素類や高分子カーボン(黒鉛)類のような副生物が生成しやすい。

(3) 高分子カーボン類の副生が多くなるため、固体反応剤表面への高分子カーボン類の付着により、HFC-134aの転化率が経時的に著しく低下する。そのため、HFO-1123を安定して製造することが困難であるなどの問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2010-533151号公報
特許文献2：国際公開2011/157907号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、安価な原料であるHFC-134aを固体反応剤と、低分子炭化水素類や高分子カーボン類のような副生物の生成を抑えて効率よく反応させ、HFO-1123を高い選択率で安定して製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明のHFO-1123の製造方法は、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ ~ $5000\ \mu\text{m}$ の粒子状の固体反応剤からなる層中にHFC-134aを含む原料ガスを流通させ、前記固体反応剤からなる層が流動化した状態で、前記固体反応剤と前記HFC-134aを接触させることを特徴とする。
- [0008] 本発明において、固体反応剤からなる層(以下、固体反応剤層ともいう。)が「流動化した状態」とは、原料ガスのような流体を上向き(重力方向と反対向き)に噴出させて流通させることにより作られる状態であり、固体反応剤の粒子が流体中に懸濁し浮遊した状態をいう。固体粒子に働く流体流に

よる上向きの抗力と重力と浮力が釣り合い、固体反応剤層全体が均一な流体のように挙動する。この際には、流体が固体反応剤層を通過した時の圧力損失が重力と浮力の差と等しくなり、流動化状態を維持している限り、流体の流速を変化させても固体反応剤層の圧力損失は重力と浮力の差で常に一定となる。このように流動化した状態の固体反応剤層を、流動層または流動床という。

なお、固体反応剤層が「流動化した状態（流動化状態ともいう。）」にある場合、層を構成する固体反応剤の粒子は流体中を浮遊し流動するので、流動化状態なる語については、固体反応剤層と固体反応剤の粒子の両方について使用する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、HFC-134aからHFO-1123を製造するに当たり、134aの転化率およびHFO-1123の選択率を十分に高くすることができるうえに、反応場におけるホットスポットの発生を防止して、低分子炭化水素類や高分子カーボン類の副生を抑えることができ、効率よく安定してHFO-1123を得ることができる。

[0010] また、本発明の製造方法では、HFC-134aを固定床の固体反応剤と気相で接触させて反応させる方法と比べて、以下に記載する利点がある。

すなわち、流動床の反応では、反応熱の除熱効率が高くホットスポットが発生しにくいため、HFC-134aの副反応（炭素-炭素結合切断）の進行を抑制できる。そのため、低分子炭化水素類や高分子カーボン（黒鉛）類が副生しにくく、R-1123の生成反応の選択率が向上する。また、高分子カーボン類が副生しにくいので、高分子カーボン類の固体反応剤表面への付着によるHFC-134a転化率の経時的な低下が防止され、R-1123を安定的に得ることができる。

[0011] そして、本発明の製造方法により得られたHFO-1123は、温室効果ガスであるHFC-32、HFC-125に代わる冷媒として、また圧電素子やフィルムのような機能性材料の原料モノマーおよび合成用中間体として

有用である。

[0012] このように、本発明の製造方法によれば、HFC-134aを原料として、新冷媒および機能性材料の原料モノマーや合成用中間体として有用なHFO-1123を、HFC-134aの転化率およびHFO-1123の選択率が高く、不純物生成によるロスが少ない効率的な方法で製造することができる。また、HFC-134aの炭素-炭素結合切断のような副反応を抑制でき、高分子カーボン類が副生しにくいので、HFC-134a転化率の経時的な低下が防止され、HFO-1123を長期に亘り安定して製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明の製造方法に使用される流動床反応装置の一例を示す図である。
- [図2]本発明の実施例に使用される差圧測定部が付設された流動床反応装置を示す図である。
- [図3]本発明の実施例に使用される差圧測定部が付設された流動可視化試験装置を示す図である。
- [図4]流動化例1において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。
- [図5]流動化例2において、HFC-134aと窒素の混合ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。
- [図6]流動化例3において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。
- [図7]流動化例4において、HFC-134aと窒素の混合ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。
- [図8]流動化例5において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。
- [図9]流動化例6において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。
- [図10]流動化例7において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットした

グラフである。

[図11]流動化比較例1において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。

[図12]流動化比較例2において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。

[図13]流動化比較例3において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。

[図14]流動化比較例4において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。

[図15]流動化比較例5において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。

[図16]本発明の実施例に使用される差圧測定部が付設された流動床反応装置を示す図である。

[図17]流動化例8において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。

[図18]流動化例9において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。

[図19]流動化例10において、HFC-134aの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。

[図20]流動化例11において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。

[図21]流動化例12において、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフである。

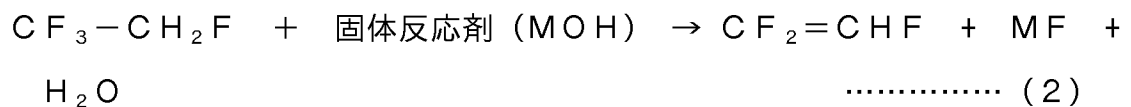
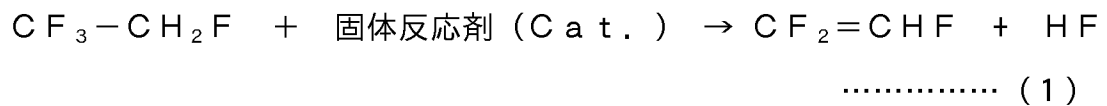
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0015] 本発明の実施形態の製造方法は、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ ～ $5000\ \mu\text{m}$ の粒子状の固体反応剤からなる層中にHFC-134aを含む原料ガスを流通さ

せて、前記固体反応剤からなる層を流動化させ、流動化した状態の固体反応剤の粒子とHFC-134aを接触させる。そして、この接触によりHFC-134aの脱フッ化水素反応を進行させることで、HFO-1123を製造する方法である。このような流動化状態の固体反応剤とHFC-134aとの接触による反応は、反応器内に固体反応剤からなる流動層（流動床）を形成する流動床反応装置を用いて行われる。

[0016] 本発明の製造方法におけるHFC-134aと固体反応剤との反応は、下記反応式(1)または(2)を代表例として表すことができる。反応式(1)は、固体反応剤が触媒(Cat.)として作用する場合の反応を表し、反応式(2)は、固体反応剤が塩基性反応剤(MOH:Mは金属を表す。)として作用する場合の反応を表す。



[0017] HFC-134aを固体反応剤と接触させると、HFC-134aの2個の炭素原子のうち、フッ素原子が3個結合した炭素原子に結合したフッ素原子の1個と、もう一方の炭素原子に結合した水素原子の1個とが同時に脱離する脱フッ化水素反応が生じる。そして、このようなHFC-134aの脱フッ化水素反応により、HFO-1123が生成する。このとき、脱離したフッ素原子と水素原子は、固体反応剤が触媒として作用する場合は、フッ化水素を生成する。一方、固体反応剤が塩基性反応剤として作用する場合は、金属フッ化物(MF)と水を同時に生成する。

[0018] 本発明の製造方法では、HFC-134aと固体反応剤との接触において、平均粒子径が1μm~5000μmの粒子状の固体反応剤により流動層が形成され、固体反応剤層が流動化した状態でHFC-134aと接触させて反応させることで、HFC-134aを十分に高い転化率で反応させ、HFO-1123を高い選択率で得ることができる。

[0019] (流動床反応装置)

本発明の実施形態における反応装置として、流動床反応装置が用いられる。流動床反応装置としては、フルードベッド型反応装置またはライザー型反応装置を用いることができる。HFC-1123を効率よく安定的に製造する観点から、フルードベッド型反応装置の使用が好ましい。

[0020] フルードベッド型反応装置は、例えば、流動層(流動床)を形成する反応器(以下、流動床反応器ともいう。)内に、必要に応じて、除熱用の冷却コイルまたは内部を加熱する電気ヒーターを有する。また、原料ガスや反応ガスと固体反応剤とを分離するためのサイクロンを、反応器内の上部に有する。サイクロンは、反応器の外部に設置することもできる。さらに、原料ガス供給のためのガス分散装置を、反応器の底部および/または下部に有する。なお、反応器の材質としては、ガラス、鉄、ニッケル、または鉄、ニッケルを主成分とする合金等が用いられる。

[0021] 本発明の製造方法において、HFC-134aを含む原料ガスと固体反応剤の流動床反応器への供給は、どちらも連続的に行われてもよいし、HFC-134aを含む原料ガスの供給のみが連続的に行われ、固体反応剤はバッチ式で供給されてもよい。以下、本発明の方法を、HFC-134aを含む原料ガスのみが連続的に供給され、固体反応剤はバッチ式で流動床反応器に供給される態様に適用する場合について説明するが、これに限定されない。

[0022] (HFC-134aを含む原料ガス)

本発明に使用されるHFC-134aを含む原料ガスは、後述する反応条件において常に気相で存在する。HFC-134aは、純度100%(モル%)のHFC-134aであってもよいし、製法由来の不純物である1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)を含むものであってもよい。HFC-134を含む場合、HFC-134aの純度は50モル%以上であることが好ましい。すなわち、原料ガスは、純度100%(モル%)のHFC-134aを含むものであってもよいし、HFC-134等の不純物を含む純度50モル%以上のHFC-134aを含むものであってもよい。

。

[0023] 副反応の抑制や流動床反応の安定的な進行の観点から、原料ガスは、前記した純度50モル%以上のHFC-134aの他に、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを含有することが好ましい。これらのガスの含有により、反応成分であるHFC-134aを希釈することができる。以下、これらのガスを希釈ガスという。また、このような希釈ガスの含有は、HFC-134aの反応器への供給のしやすさや流量の調整の点からも好ましい。

[0024] 原料ガスが希釈ガスを含有する場合、希釈ガスの含有割合は、反応の効率、副反応の抑制等の点から、HFC-134aを含む原料ガスの全体に対して、95モル%以下が好ましく、50モル%以下が特に好ましい。そして、原料ガス全体に対するHFC-134aの含有割合は、5モル%以上100モル%未満が好ましく、50モル%以上100モル%未満が特に好ましい。

[0025] なお、HFC-134aを含む原料ガスを固体反応剤と連続的に接触させて反応させる実施形態において、原料ガスを構成する各成分（HFC-134aおよび希釈ガス）の単位時間当たりの流量を制御することで、原料ガスにおける各成分の含有モル比を制御することができる。

[0026] (固体反応剤)

本発明に使用される固体反応剤は、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ ~ $5000\mu\text{m}$ の粒子状のものである。なお、本明細書において、平均粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分析計により測定した値である。

固体反応剤の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の場合には、粒子同士の付着性が高くなり、HFC-134aを含む原料ガスを固体反応剤層に流通させて接触させる際に、固体反応剤層が流動化しにくくなるため、固体反応剤の粒子とHFC-134aとの均一な混合および接触が困難となり、HFC-134aの転化率が低くなる。また、反応場である固体反応剤層における除熱効率が悪く、ホットスポットの発生によりカーボン化等の副反応が起きやすいため、カーボン化合物の付着の影響により、HFC-134aの転化率が経時的に低下する。一方、固体反応剤の平均粒子径が $5000\mu\text{m}$ を超えると、

固体反応剤の粒子の流動化のために必要な原料ガスの流通速度が大きくなり過ぎる。そのため、HFC-134aとの反応に十分な接触時間を確保するためには、大型の反応器を必要とし、製造効率が悪い。

[0027] このように固体反応剤の平均粒子径が $1\ \mu\text{m}\sim 5000\ \mu\text{m}$ の範囲を外れると、固体反応剤層にHFC-134aを流通させても、HFC-134aとの均一な接触を確保できるほど十分に固体反応剤層を流動化させることが難しい。したがって、HFC-134aの転化率を十分に高くし、かつHFO-1123を高い選択率で安定して製造することが難しくなる。固体反応剤の平均粒子径は、 $40\ \mu\text{m}\sim 5000\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $40\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。

[0028] ここで、固体反応剤層の流動化状態は、例えば、(a) 目視で観察する方法や、(b) 差圧を測定する方法などで調べることができる。

(a) 目視で観察する方法

固体反応剤層の上下混合を目視で観察する。流動化状態の判定基準は、下記の通りである。

完全流動化状態…固体反応剤層全体に上下混合が見られる

部分流動化状態…固体反応剤層の一部に上下混合が見られる

流動化していない状態…固体反応剤層の上下混合なし

(b) 差圧を測定する方法

反応器の入口側と出口側のガス圧の差（以下、差圧という。）を測定する。そして、ガスの流通速度（例えば、後述する線速度）に対して差圧をプロットしたグラフを作成し、変曲点の存在により流動化の開始を判定する。

なお、このような固体反応剤層の流動化状態の判定方法については、さらに実施例で具体的に説明する。

[0029] 固体反応剤をHFC-134aを含む原料ガスと接触させる際に、固体反応剤は、固相であってもよいし、液相の媒体中に分散されていてもよい。固体反応剤を分散させる溶媒としては、例えば、水、メタノールやエタノール等のアルコール系溶媒、四塩化炭素等の塩素系溶媒などが挙げられる。固体

反応剤が液相の媒体中に分散された状態での接触では、反応系の圧力が高くなりすぎて高温での反応が困難であることから、固体反応剤は固相とし、気相の原料ガスと接触させることが好ましい。

[0030] 固体反応剤の比表面積は、 $1 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $1 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。なお、本明細書において、比表面積はBET法により測定した値（BET比表面積）である。固体反応剤の比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、反応速度が低下し反応効率が悪い。また、比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、固体反応剤粒子の密度が小さくなり過ぎるため、粒子が飛散しやすくハンドリング性が悪くなる。

[0031] 固体反応剤の嵩密度は、 $0.2 \sim 3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ が好ましく、 $0.5 \sim 2.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ がより好ましく、 $0.7 \sim 2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ が特に好ましい。固体反応剤の嵩密度が $0.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 未満であると、同一質量における体積が大きくなり、反応器が大型化するばかりでなく、固体反応剤の粒子が飛散しやすくハンドリング性が悪くなるため、製造効率が悪い。また、固体反応剤の嵩密度が $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ よりも大きいと、固体反応剤の粒子の流動化のために必要な原料ガスの速度が大きくなり過ぎる。したがって、HFC-134aとの反応に十分な接触時間を確保するために、大型の反応器を必要とし、製造効率が悪い。

[0032] 本発明に使用する固体反応剤は、前記した反応式（1）または（2）を代表例として示す反応機構に関与する化合物を含む。反応式（1）または（2）を代表例とする反応機構に関与可能な化合物としては、例えば、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩および金属ハロゲン化物から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。HFC-134aを効率よくHFO-1123に転化できることから、金属酸化物、金属炭酸塩が好ましい。固体反応剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0033] ここで、上記金属化合物に含まれる金属種としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、第12族金属、第13族金属、第14族金属が挙

げられる。これらの中でも、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第13族金属、第14族金属が好ましく、特に、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムおよびケイ素が好ましい。

[0034] 金属酸化物は、上記した金属の1種の酸化物であってもよく、2種以上の金属の複合酸化物であってもよい。

金属水酸化物は、上記した金属の1種の水酸化物であってもよく、2種以上の金属の複合水酸化物であってもよい。

金属炭酸塩は、上記した金属の1種の炭酸塩であってもよく、2種以上の金属の複合炭酸塩であってもよい。

金属硫酸塩は、上記した金属の1種の硫酸塩であってもよく、2種以上の金属の複合硫酸塩であってもよい。

金属ハロゲン化物は、上記した金属の1種のハロゲン化物であってもよく、2種以上の金属の複合ハロゲン化物であってもよい。

[0035] 具体的に固体反応剤としては、炭酸カリウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、フッ化アルミニウム、酸化アルミニウム（アルミナ）等が挙げられる。HFC-134aを効率よくHFO-1123に転化できることから、これらの中でも、炭酸カリウム、酸化カルシウムが特に好ましい。

[0036] 本発明における固体反応剤は、前記反応式(1)または(2)を代表例とする反応機構に関与可能な前記化合物のみで構成されていてもよいし、それ以外の成分を含んでいてもよい。固体反応剤が含有可能なそれ以外の成分としては、例えば、反応式(1)または(2)を代表例とする反応機構に関与可能な前記化合物を担持するための担体が挙げられる。担体としては、例えば、アルミナ担体、ジルコニア担体、シリカ担体、シリカアルミナ担体、活性炭に代表されるカーボン担体、硫酸バリウム担体、炭酸カルシウム担体などが挙げられる。活性炭としては、例えば、木材、木炭、果実ガラ、ヤシガラ、泥炭、亜炭、石炭などの原料から調製した活性炭などが挙げられる。

[0037] (反応条件)

HFC-134aを含む原料ガスは、常温のまま反応器（例えば、流動床反応器）に導入してもよいが、反応性を高めるために、反応器に導入する前に加熱（予熱）してから供給することが好ましい。予熱を行う場合、原料ガスは80～450℃の温度に加熱してから反応器に供給することが好ましい。そして、HFC-134aを含む原料ガス中の各成分（HFC-134aおよび希釈ガス）は、それぞれ上記温度に予熱してから混合し、混合された上記温度の原料ガスを反応器に供給してもよいし、先に各成分を混合してから上記温度に加熱して反応器に供給してもよい。さらに、原料ガス中の各成分をそれぞれ上記温度に予熱してから、別々に反応器に供給してもよい。

[0038] HFC-134aを含む原料ガスの供給においては、反応器内での原料ガスの線速度が所定の範囲になるように、HFC-134aおよび希釈ガスの単位時間当たりの流量（以下、単に流量という。）を設定することが好ましい。原料ガスの線速度は、1cm/s～1000cm/sが好ましく、1cm/s～20cm/sがより好ましい。ここで、線速度は空塔速度を意味し、原料ガスが流通する反応器が内部に充填物が入っていない空塔であると仮定し、反応器内の温度、圧力における流量（体積流量）を空塔である反応器の断面積で割ることで算出される。

$$\text{線速度（空塔速度）（cm/s）} = \text{流量（cm}^3\text{/s）} / \text{断面積（cm}^2\text{）}$$

[0039] このようにして、反応器に導入されたHFC-134aを含む原料ガスは、反応器内で流動層（流動床）を形成する流動化状態の固体反応剤と所定の時間接触する。接触の際の温度は、反応性向上の観点から、反応器内の温度として50～500℃が好ましく、100～500℃がより好ましく、350～500℃が特に好ましい。反応器内の圧力は、ゲージ圧で0～5MPaが好ましく、0～1MPaがより好ましい。反応器内でのHFC-134aと固体反応剤との接触時間は、0.1～500秒間が好ましく、0.1～100秒間がより好ましく、0.1～20秒間がさらに好ましい。

[0040] （反応装置）

本発明において、HFO-1123の製造に使用される反応装置の一例を

、図1に示す。図1に示す流動床反応装置1は、電気炉または電気ヒーター2a内に垂直型流動床反応器2を備える。なお、電気炉または電気ヒーター2aなどの加熱手段の設置は必須ではない。

[0041] 流動床反応器2内には、炭酸カリウムのような固体反応剤層3が、垂直型流動床をなすように收容されている。また、流動床反応器2の下部には、電気ヒーター等の加熱手段を備えた予熱混合器4が原料ガス供給ライン5を介して接続されている。原料ガス供給ライン5にも電気ヒーター等の加熱手段が設けられることが好ましい。予熱混合器4には、常温で気体のHFC-134aを供給するHFC-134a供給ライン6と希釈ガスを供給する希釈ガス供給ライン7がそれぞれ接続されている。HFC-134aおよび希釈ガスは、それぞれHFC-134a供給ライン6および希釈ガス供給ライン7により予熱混合器4に供給され、予熱混合器4内で混合されかつ所定の温度に加熱された後、原料ガス供給ライン5によって流動床反応器2に供給される。

[0042] なお、図1に示すように、HFC-134a供給ライン6と希釈ガス供給ライン7とを、予熱混合器4の前で連結し、HFC-134aと希釈ガスを混合した後、混合ガス供給ライン（図示せず）によって予熱混合器4に供給するようにしてもよいし、HFC-134a供給ライン6と希釈ガス供給ライン7をそれぞれ予熱混合器4に接続し、HFC-134aと希釈ガスを別々に予熱混合器4に供給するようにしてもよい。また、HFC-134a供給ライン6と希釈ガス供給ライン7の少なくとも一方に電気ヒーター等を備えた予熱器（プレヒータ）（図示せず）を設置し、そのラインで供給されるHFC-134aと希釈ガスの少なくとも一方を予熱してから、予熱混合器4に導入するようにしてもよい。

[0043] 流動床反応器2の上部の出口には、電気ヒーター等の加熱手段8を備えた出口ライン9が接続され、出口ライン9にはフッ化水素捕捉管10が設置されている。そして、流動床反応器2の出口から導出されるガス（以下、出口ガスと示す。）は、フッ化水素捕捉管10によりフッ化水素が除去された後

、サンプリングバッグに集められ、ガスクロマトグラム（GC）のような分析装置により含有成分が分析され定量される。

[0044]（出口ガス成分）

本発明の製造方法においては、HFO-1123を上記出口ガスの成分として得ることができる。出口ガスに含有されるHFO-1123と未反応の原料成分（HFC-134a）以外の化合物としては、フッ化水素、E/Z-1,2-ジフルオロエチレン（E/Z-HFO-1132）、1,1-ジフルオロエチレン（VdF）、1,1,2-トリフルオロエタン（HFC-143）、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ノルマルブタン、イソブタン、1-ノルマルブテン、2-ノルマルブテン、イソブテン、フルオロエチレン（HFO-1141）、3,3-ジフルオロプロペン（HFO-1252zf）、3,3,3-トリフルオロプロペン（HFO-1243zf）、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）、E/Z-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン（E/Z-HFO-1234ze）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、HFC-125、HFC-134、1,1,1-トリフルオロエタン（HFC-143a）、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロプロパン（HFC-227ca）、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン（HFC-227ea）、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン（HFC-236fa）、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン（HFC-236ea）、HFC-32、トリフルオロメタン（HFC-23）およびフルオロメタン（HFC-41）、一酸化炭素、二酸化炭素、水等が挙げられる。なお、上記において、E/ZはE体とZ体の混合物を意味する。

[0045] 出口ガス成分として得られる化合物は、そのまま各種用途に使用することも可能であるが、精製により目的成分であるHFO-1123の純度を上げて使用することが好ましい。精製方法としては、蒸留、吸着、酸性水溶液、塩基性水溶液または中性水溶液による洗浄等が挙げられる。出口ガスに含ま

れHFO-1123以外の上記成分は、前記した手段により分離し、望まれる程度に除去することができる。前記精製方法の中でも、常圧下、加圧下または減圧下で蒸留する方法が好ましく、これらの圧力下での蒸留により、高純度のHFO-1123を得ることができる。また、出口ガスから分離されたHFC-134aは、原料ガスの一部としてリサイクルが可能である。

実施例

[0046] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の記載において、HFC-134aの予熱温度、反応器内の温度および圧力は設定値である。

[0047] A. 固体反応剤として炭酸カリウムを使用した合成反応
(分析条件)

出口ガスの組成分析には、ガスクロマトグラフィー(GC)を用いた。カラムは、DB-1(アジレント・テクノロジー株式会社製、長さ60m×内径250 μ m×厚さ1 μ m)を用いた。

[0048] (反応装置1)

反応装置1としては、図2に示す流動床反応装置11を用いた。図2に示す流動床反応装置11は、図1に示す流動床反応装置1に、流動床反応器2の入口側と出口側の差圧を測定するための差圧測定部を設けた構造を有する。

この流動床反応装置11において、流動床反応器2としては、ステンレス(SUS316)製で内径21.4mm×高さ600mmの垂直型流動床用の反応器を用い、反応器の中心に直径3.1mmのSUS316製差込管を導入し、その中にK型熱電対を挿入して、反応器内の温度を測定した。また、流動床反応器2の下部から100mmの高さに目皿とガラスウールを設置し、その上に固体反応剤を充填し、固体反応剤層3を形成した。流動床反応器2内は、電気炉2aにより加熱した。

[0049] また、流動床反応器2の下部に原料ガス供給ライン5を介して予熱混合器4を接続した。原料ガス供給ライン5および予熱混合器4は、それぞれリボ

ンヒーターによって100℃に加熱した。HFC-134aおよび希釈ガスである窒素は、それぞれHFC-134a供給ライン6および希釈ガス供給ライン7に設置されたマスフローコントローラー6a、7aで流量を調整し混合した後、混合ガス供給ライン12により予熱混合器4に供給するように構成した。反応生成物を含む出口ガスは、流動床反応器2の上部から連続的に取り出し、1/16インチのフッ化ナトリウムペレット28gを充填したフッ化水素捕捉管10を通した後、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)製のサンプリングバッグ(以下、PVdFバックという。)に採取し、ガスクロマトグラフィー(GC)を用いて組成分析を行うようにした。

[0050] さらに、差圧測定部は以下のように構成した、すなわち、流動床反応器2の下部に接続された入口側配管と上部に接続された出口側配管との間に、垂直方向の高さ600mmのU字形に加工した内径4.35mmの半透明のPFA製チューブ13aを挿入し、チューブ内にフッ素系オイル(密度1.85g/mL(25℃))を300mmの高さで導入して、差圧計13とした。

[0051] (流動可視化試験装置)

図1の流動床反応装置1に、その流動床反応器2と内径および高さが同一(内径21.4mm×高さ600mm)で、透明アクリル樹脂製で内部の流動状態が見えるように構成された可視化試験器14を併設し、流動可視化試験装置15とした。可視化試験器14内には、流動床反応装置1の流動床反応器2内と同様に、下部から100mmの高さに目皿とガラスウールを設置し、その上に固体反応剤を充填し、固体反応剤層3を形成した。また、この可視化試験器14の下部にHFC-134aと希釈ガスとの混合ガス供給ライン12を接続した。そして、HFC-134aおよび窒素は、それぞれHFC-134a供給ライン6および希釈ガス供給ライン7に設置されたマスフローコントローラー6a、7aで流量を調整し混合した後、混合ガス供給ライン12により可視化試験器14に供給するように構成した。

[0052] さらに、可視化試験器14の入口側と出口側の差圧を測定するために、差圧測定部を設けた。すなわち、可視化試験器14の下部に接続された入口側

配管と上部に接続された出口側配管との間に、図 2 に示す流動床反応装置 1 と同様に、差圧計 1 3 を設けた。

[0053] (線速度)

窒素ガス、または窒素と H F C - 1 3 4 a の混合ガスの線速度は、各ガスの反応温度、反応圧力における単位時間当たりの流量（体積流量）を、流動床反応器 2 または可視化試験器 1 4 の断面積で割って求めた。

[0054] 反応剤充填例 1

前記した流動可視化試験装置の可視化試験器に、固体反応剤として粒子状の炭酸カリウム（旭硝子株式会社製、商品名：炭酸カリウム F G、平均粒子径：300 μ m、嵩密度：0.9 g/cm³、比表面積：1.2 m²/g（以下、炭酸カリウム F G という））の 55 g を 150 mm の高さに充填した。

[0055] 反応剤充填例 2

前記した流動床反応装置 1 1 の流動床反応器に、粒子状の炭酸カリウム F G の 55 g を 150 mm の高さに充填した。

[0056] 反応剤充填例 3

前記した流動可視化試験装置の可視化試験器に、粒子状の炭酸カリウム（旭硝子株式会社製、商品名：炭酸カリウム F G R - 1 0、平均粒子径：100 μ m、嵩密度：0.3 g/cm³、比表面積：1.4 m²/g（以下、炭酸カリウム F G R - 1 0 という））の 24 g を 150 mm の高さに充填した。

[0057] 反応剤充填例 4

前記した流動床反応装置 1 1 の流動床反応器に、粒子状の炭酸カリウム F G R - 1 0 の 24 g を 150 mm の高さに充填した。

[0058] 流動化例 1

反応剤充填例 1 で示すように固体反応剤（平均粒子径 300 μ m の炭酸カリウム F G）が充填された流動可視化試験装置内に、室温（25℃）常圧で窒素ガスを流量 151 mmol/min（線速度 17 cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された可視化試験器の入口側と出口側との差圧は、

1960 Paであった。また、可視化試験器内では、固体反応剤の層全体に上下混合が見られた。すなわち、完全流動化状態が目視で確認された。

[0059] なお、可視化試験器内での固体反応剤層の目視での流動化状態は、下記の基準により判定した。

○…充填された固体反応剤の層全体に上下混合が見られる（完全流動化状態）

△…充填された固体反応剤の層の一部にのみ上下混合が見られる（部分流動化状態）

×…充填された固体反応剤の層の上下混合なし（流動化していない状態）

[0060] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、可視化試験器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定するとともに、可視試験器内の固体反応剤の目視での流動化状態を調べた。窒素ガスの流量、線速度、差圧の測定値、および固体反応剤の目視での流動化状態をまとめた結果を、表1に示す。また、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを、図4に示す。

[0061] ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフでは、グラフの傾きの変わる変曲点を固体反応剤層の流動化の開始点とし、この点における線速度を流動化開始速度とすることができる。そして、差圧の変曲点が2つあるグラフでは、線速度が低い側にある変曲点の線速度を部分流動化開始速度とし、線速度が高い側にある変曲点の線速度を完全流動化開始速度とする。表1および図4から、流動化例1においては、固体反応剤層の部分流動化開始速度は3～6 cm/sであり、完全流動化開始速度は13 cm/sであると判断することができる。

[0062]

[表1]

		流動化例1							
温度	°C	25							
ガス組成比	HFC-134a mol%	0							
	窒素 mol%	100							
流量	HFC-134a mmol/min	0	0	0	0	0	0	0	0
	窒素 mmol/min	151	142	134	125	116	107	98	89
線速度	cm/s	17	16	15	14	13	12	11	10
差圧	Pa	1960	1942	1905	1887	1869	1833	1760	1706
目視での流動化状態		○	○	○	○	○	△	△	△

流動化例1(つづき)							
25							
0							
100							
0	0	0	0	0	0	0	0
80	71	62	53	44	35	27	18
9	8	7	6	5	4	3	2
1669	1615	1542	1397	1252	1071	853	617
△	△	△	△	△	△	△	×

[0063] 流動化例2

反応剤充填例1で示すように固体反応剤（炭酸カリウムFG）が充填された流動可視化試験装置内に、室温（25℃）常圧で窒素ガスを流量121 mmol/minで、HFC-134aを流量30 mmol/minで混合して流した。すなわち、窒素ガス80 mol%とHFC-134a 20 mol%を混合して流した（混合ガスの線速度17 cm/s）。このとき、差圧計で測定された可視化試験器の入口側と出口側との差圧は、2395 Paであった。また、可視化試験器内では固体反応剤の層全体に上下混合が見られ、完全流動化状態が目視で確認された。

[0064] その後、HFC-134aと窒素との組成（HFC-134a : N₂ = 20 : 80 (mol%比)）を保ったまま、窒素ガス流量およびHFC-134a流量を徐々に減少させていき、各流量で、可視化試験器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定するとともに、可視試験器内の固体反応剤の目視での流動化状態を調べた。窒素ガスの流量、HFC-134aの流量、混合ガスの線速度、差圧の測定値、および固体反応剤の目視での流動化状態を

まとめた結果を、表2に示す。また、混合ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを図5に示す。表2および図5から、流動化例2においては、固体反応剤層の部分流動化開始速度は4~8 cm/sであり、完全流動化開始速度は15 cm/sであると判断することができる。

[0065] [表2]

流動化例2										
温度		°C	25							
ガス組成比	HFC-134a	mol%	20							
	窒素	mol%	80							
流量	HFC-134a	mmol/min	30	29	27	25	23	21	20	18
	窒素	mmol/min	121	114	107	100	93	86	78	71
線速度		cm/s	17	16	15	14	13	12	11	10
差圧		Pa	2395	2341	2286	2177	2105	2032	1960	1887
目視での流動化状態			○	○	○	△	△	△	△	△

流動化例2 (つづき)							
25							
20							
80							
16	14	12	11	9	7	5	4
64	57	50	43	36	28	21	14
9	8	7	6	5	4	3	2
1815	1724	1597	1433	1252	1034	835	581
△	△	△	△	△	△	×	×

[0066] 流動化例3

反応剤充填例2で示すように固体反応剤（炭酸カリウムFG）が充填された流動床反応装置内に、室温（25℃）常圧で窒素ガスを152 mmol/minの流量（線速度17 cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、2631 Paであった。

[0067] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速度、差圧の測定値をまとめた結果を、表3に示す。また、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを、図6に示す。表3および図6から、流動化例3においては、固体反応剤層の部分流動化開始速度は6 cm/sであり、完全流動化開始速度は15 cm/sであると判断することができる。

[0068] [表3]

流動化例3									
温度		25							
ガス組成比	HFC-134a	0							
	窒素	100							
流量	HFC-134a	0	0	0	0	0	0	0	0
	窒素	152	143	134	125	116	107	98	89
線速度		17	16	15	14	13	12	11	10
差圧		2631	2595	2522	2359	2268	2159	2087	1960
目視での流動化状態		-	-	-	-	-	-	-	-

流動化例3 (つづき)							
25							
0							
100							
0	0	0	0	0	0	0	0
80	71	62	53	44	35	27	18
9	8	7	6	5	4	3	2
1869	1760	1669	1579	1361	1107	853	599
-	-	-	-	-	-	-	-

[0069] 流動化例4

反応剤充填例2で示すように固体反応剤が充填された流動床反応装置内に、室温（25℃）常圧で窒素ガスを流量143mmol/minで、HFC-134aを流量36mmol/minで混合して流した。すなわち、窒素ガス80mol%とHFC-134a20mol%を混合して流した（混合ガスの線速度20cm/s）。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、3248Paであった。

[0070] その後、HFC-134aと窒素との組成（HFC-134a : N₂ = 20 : 80 (mol%比)）を保ったまま、窒素ガス流量およびHFC-134a流量を徐々に減少させていき、各流量で流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、HFC-134aの流量、混合ガスの線速度、差圧の測定値をまとめた結果を、表4に示す。また、混合ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを図7に示す。表4および図7から、流動化例4においては、固体反応剤層の部分流動化開始速度は7cm/sであり、完全流動化開始速度は18cm/sであると判断する

ことができる。

[0071] [表4]

流動化例4												
温度		25										
ガス組成比	HFC-134a	0										
	窒素	100										
流量	HFC-134a	mmol/min	36	34	32	30	29	27	25	23	21	20
	窒素	mmol/min	143	136	129	122	114	107	100	93	86	78
線速度		cm/s	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11
差圧		Pa	3248	3175	3048	2958	2831	2722	2613	2468	2341	2214
目視での流動化状態			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

流動化例4 (つづき)									
25									
0									
100									
18	16	14	12	11	9	7	5	4	
71	64	57	50	43	36	28	21	14	
10	9	8	7	6	5	4	3	2	
2087	1978	1869	1742	1542	1288	1052	817	563	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0072] 流動化例 5

反応剤充填例 2 で示すように固体反応剤が充填された流動床反応装置の流動床反応器内を、電気炉で 310℃ に加熱した。そして、この装置内に常圧で窒素ガスを 91 mmol/min の流量（線速度 20 cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、2558 Pa であった。

[0073] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速度、差圧の測定値をまとめた結果を、表 5 に示す。また、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを図 8 に示す。表 5 および図 8 から、流動化例 5 においては、固体反応剤層の部分流動化開始速度は 6 cm/s であり、完全流動化開始速度は 10 cm/s であると判断することができる。

[0074]

[表5]

流動化例5												
温度		310										
ガス組成比	HFC-134a	0										
	窒素	100										
流量	HFC-134a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	窒素	91	87	82	78	73	68	64	59	55	50	
線速度		20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	
差圧		2538	2504	2395	2341	2250	2177	2087	1996	1905	1815	
目視での流動化状態		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

流動化例5 (つづき)										
310										
0										
100										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
45	41	36	32	27	23	18	14	9		
10	9	8	7	6	5	4	3	2		
1742	1633	1452	1361	1234	1071	780	726	490		
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0075] 流動化例 6

反応剤充填例 2 で示すように固体反応剤が充填された流動床反応装置の流動床反応器内を、電気炉で 360℃ に加熱した。そして、この装置内に常圧で窒素ガスを 84 mmol/min の流量（線速度 20 cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、2431 Pa であった。

[0076] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速度、差圧の測定値をまとめた結果を、表 6 に示す。また、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを図 9 に示す。表 6 および図 9 から、流動化例 6 においては、固体反応剤層の部分流動化開始速度は 7 cm/s であり、完全流動化開始速度は 10 cm/s であると判断することができる。

[0077]

[表6]

流動化例6													
温度		°C		360									
ガス組成比	HFC-134a	mol%		0									
	窒素	mol%		100									
流量	HFC-134a	mmol/min		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	窒素	mmol/min		84	80	76	71	67	63	59	55	50	46
線速度		cm/s		20	19	18	17	16	15	14	13	12	11
差圧		Pa		2431	2359	2304	2232	2159	2087	1996	1942	1851	1778
目視での流動化状態				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

流動化例6 (つづき)									
360									
0									
100									
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
42	38	33	29	25	21	17	12	8	
10	9	8	7	6	5	4	3	2	
1706	1560	1361	1179	1234	1016	798	599	508	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0078] 流動化例 7

反応剤充填例 2 で示すように固体反応剤が充填された流動床反応装置の流動床反応器内を、電気炉で 410°C に加熱した。そして、この装置内に常圧で窒素ガスを 78 mmol/min の流量（線速度 20 cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、2431 Pa であった。

[0079] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速度、差圧の測定値をまとめた結果を、表 7 に示す。また、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを図 10 に示す。表 7 および図 10 から、流動化例 7 においては、固体反応剤層の部分流動化開始速度は 8 cm/s であり、完全流動化開始速度は 10 cm/s であると判断することができる。

[0080]

[表7]

流動化例7										
温度		410								
ガス組成比	HFC-134a	0								
	窒素	100								
流量	HFC-134a	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	窒素	78	74	70	66	62	58	54	51	47
線速度		20	19	18	17	16	15	14	13	12
差圧		2431	2341	2268	2196	2123	2069	1996	1923	1851
目視での流動化状態		-	-	-	-	-	-	-	-	-

流動化例7(つづき)									
410									
0									
100									
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
43	39	35	31	27	23	19	15	12	
11	10	9	8	7	6	5	4	3	
1778	1706	1633	1524	1107	962	798	653	490	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0081] 流動化比較例 1

反応剤充填例3で示すように固体反応剤（平均粒子径10μmの炭酸カリウムFG R-10）が充填された流動可視化試験装置内に、室温（25℃）常圧で窒素ガスを流量90mmol/min（線速度10cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された可視化試験器の入口側と出口側との差圧は、4990Paであった。また、可視化試験器内では、固体反応剤の層の上下混合は見られず、流路を形成し片流れしている状態であった。すなわち流動化していなかった。

[0082] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、可視化試験器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定するとともに、可視試験器内の固体反応剤の目視での流動化状態を調べた。窒素ガスの流量、線速度、差圧の測定値、および固体反応剤の目視での流動化状態をまとめた結果を、表8に示す。また、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを、図11に示す。図11のグラフでは、固体反応剤層の流動化の開始を示す差圧の変曲点は見られなかった。表8および図11から、流動化比較例1では、線速度10cm/s以下の範囲において、部分流動化を含む流動化現象は

起こっていないと判断できる。

[0083] [表8]

流動化比較例1											
温度		°C	25								
ガス組成比	HFC-134a	mol%	0								
	窒素	mol%	100								
流量	HFC-134a	mmol/min	0	0	0	0	0	0	0	0	
	窒素	mmol/min	90	86	81	77	72	67	63	58	54
線速度		cm/s	10.0	9.5	9.0	8.5	8.0	7.5	7.0	6.5	6.0
差圧		Pa	4990	4754	4500	4264	4028	3774	3502	3302	3048
目視での流動化状態			×	×	×	×	×	×	×	×	×

流動化比較例1(つづき)									
25									
0									
100									
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
49	45	40	36	31	27	22	18	13	
5.5	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	
2831	2558	2323	2105	1869	1651	1415	1143	944	
×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0084] 流動化比較例2

反応剤充填例4で示すように固体反応剤（炭酸カリウムFG R-10）が充填された流動床反応装置内に、室温（25℃）常圧で窒素ガスを89 mmol/minの流量（線速度10 cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、1942 Paであった。

[0085] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速度、差圧の測定値をまとめた結果を、表9に示す。また、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを、図12に示す。図12のグラフでは、固体反応剤層の流動化の開始を示す差圧の変曲点は見られなかった。表9および図12から、流動化比較例2では、線速度10 cm/s以下の範囲において、部分流動化を含む流動化現象は起こっていないと判断できる。

[0086]

[表9]

流動化比較例2											
温度		°C	25								
ガス組成比	HFC-134a	mol%	0								
	窒素	mol%	100								
流量	HFC-134a	mmol/min	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	窒素	mmol/min	89	85	80	76	71	67	62	58	53
線速度		cm/s	10.0	9.5	9.0	8.5	8.0	7.5	7.0	6.5	6.0
差圧		Pa	1942	1833	1742	1597	1488	1379	1270	1161	1052
目視での流動化状態			-	-	-	-	-	-	-	-	-

流動化比較例2(つづき)									
25									
0									
100									
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
49	44	40	35	31	27	22	18	13	
5.5	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	
944	853	762	671	581	490	399	327	200	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0087] 流動化比較例3

反応剤充填例4で示すように固体反応剤が充填された流動床反応装置の流動床反応器内を、電気炉で310°Cに加熱した。そして、この装置内に常圧で窒素ガスを89 mmol/minの流量（線速度8.5 cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、1688 Paであった。

[0088] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速度、差圧の測定値をまとめた結果を、表10に示す。また、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを、図13に示す。図13のグラフでは、固体反応剤層の流動化の開始を示す差圧の変曲点は見られなかった。表10および図13から、流動化比較例3では、線速度8.5 cm/s以下の範囲において、部分流動化を含む流動化現象は起こっていないと判断できる。

[0089]

[表10]

流動化比較例3												
温度		310										
ガス組成比	HFC-134a	mol%	0									
	窒素	mol%	100									
流量	HFC-134a	mmol/min	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	窒素	mmol/min	39	37	35	33	31	29	27	25	23	21
線速度		cm/s	8.5	8.1	7.7	7.3	6.8	6.4	6.0	5.5	5.1	4.7
差圧		Pa	1688	1542	1470	1379	1288	1216	1125	1034	962	871
目視での流動化状態			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

流動化比較例3 (つづき)												
310												
0												
100												
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	17	15	14	12	10	8	6	4	2			
4.3	3.8	3.4	3.0	2.6	2.1	1.7	1.3	0.9	0.4			
798	708	635	563	454	381	290	200	127	73			
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0090] 流動化比較例4

反応剤充填例4で示すように固体反応剤が充填された流動床反応装置の流動床反応器内を、電気炉で360℃に加熱した。そして、この装置内に常圧で窒素ガスを36mmol/minの流量（線速度8.5cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、2087Paであった。

[0091] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速度、差圧の測定値をまとめた結果を、表11に示す。また、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを、図14に示す。図14のグラフでは、固体反応剤層の流動化の開始を示す差圧の変曲点は見られなかった。表11および図14から、流動化比較例4では、線速度8.5cm/s以下の範囲において、部分流動化を含む流動化現象は起こっていないと判断できる。

[0092]

[表11]

流動化比較例4												
温度		360										
ガス組成比	HFC-134a	0										
	窒素	100										
流量	HFC-134a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	窒素	36	34	32	30	29	27	25	23	21	20	
線速度		8.5	8.1	7.7	7.3	6.8	6.4	6.0	5.5	5.1	4.7	
差圧		2087	2050	1960	1851	2087	1887	1742	1597	1325	1179	
目視での流動化状態		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

流動化比較例4 (つづき)										
360										
0										
100										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	16	14	12	11	9	7	5	4	2	
4.3	3.8	3.4	3.0	2.6	2.1	1.7	1.3	0.9	0.4	
1052	944	835	726	563	454	345	254	145.2	73	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

[0093] 流動化比較例5

反応剤充填例4で示すように固体反応剤が充填された流動床反応装置の流動床反応器内を、電気炉で410℃に加熱した。そして、この装置内に常圧で窒素ガスを39mmol/minの流量（線速度10cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、1579Paであった。

[0094] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速度、差圧の測定値をまとめた結果を、表12に示す。また、窒素ガスの線速度に対して差圧をプロットしたグラフを、図15に示す。図15のグラフでは、固体反応剤層の流動化の開始を示す差圧の変曲点は見られなかった。表12および図15から、流動化比較例5では、線速度10cm/s以下の範囲において、部分流動化を含む流動化現象は起こっていないと判断できる。

[0095]

[表12]

流動化比較例5												
温度		410										
ガス組成比	HFC-134a	0										
	窒素	100										
流量	HFC-134a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	窒素	39	37	35	33	31	29	27	25	23	21	
線速度		10.0	9.5	9.0	8.5	8.0	7.5	7.0	6.5	6.0	5.5	
差圧		1579	1488	1397	1288	1198	1107	1016	925	835	780	
目視での流動化状態		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

流動化比較例5(つづき)										
410										
0										
100										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	17	15	14	12	10	8	6	4	2	
5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	
708	635	581	526	544	454	363	272	145.2	54	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

[0096] 以上の流動化例1～7および流動化比較例1～5で得られた流動化試験の結果を、表13に示す。表13から、平均粒子径が300 μ mの炭酸カリウムは流動性が良好であり、ガスを所定の線速度で流通させることで流動化状態が得られるが、平均粒子径10 μ mの炭酸カリウムは流動性が悪く、数cm/sから10数cm/sの線速度では流動化しないことがわかる。

[0097]

[表13]

		流動化例1	流動化例2	流動化例3	流動化例4	流動化例5	流動化例6	流動化例7
反応剤充填例		充填例1	充填例1	充填例2	充填例2	充填例2	充填例2	充填例2
炭酸カリウム平均粒子径 μm		300	300	300	300	300	300	300
流動可視化試験装置 または 流動床反応装置		流動可視化試験装置	流動可視化試験装置	流動床反応装置	流動床反応装置	流動床反応装置	流動床反応装置	流動床反応装置
温度 $^{\circ}\text{C}$		25	25	25	25	310	360	410
ガス組成比	HFC-134a mol%	0	20	0	20	0	0	0
	窒素 mol%	100	80	100	80	100	100	100
線速差圧プロット解析	部分流動化開始速度	6cm/s	8cm/s	6cm/s	7cm/s	6cm/s	7cm/s	8cm/s
	完全流動化開始速度	13cm/s	15cm/s	15cm/s	18cm/s	10cm/s	10cm/s	10cm/s
目視での結果	部分流動化開始速度	3cm/s	4cm/s	-	-	-	-	-
	完全流動化開始速度	13cm/s	15cm/s	-	-	-	-	-

流動化比較例1	流動化比較例2	流動化比較例3	流動化比較例4	流動化比較例1
充填例3	充填例4	充填例4	充填例4	充填例4
10	10	10	10	10
流動可視化試験装置	流動床反応装置	流動床反応装置	流動床反応装置	流動床反応装置
25	25	310	360	410
0	0	0	0	0
100	100	100	100	100
<10cm/sで流動化しない	<10cm/sで流動化しない	<8.5cm/sで流動化しない	<8.5cm/sで流動化しない	<10cm/sで流動化しない
<10cm/sで流動化しない(片流れ)	-	-	-	-

[0098] 実施例1, 2

まず、実施例1において、反応剤充填例2で示すように固体反応剤（炭酸カリウムFG）が充填された流動床反応装置の流動床反応器内を、電気炉で360°Cに加熱した。そして、流動床反応装置内に、常圧で窒素ガスを50.3mmol/minの流量（線速度12cm/s）で流した。なお、前記した流動化試験（流動化例6）の結果から、この線速度において、炭酸カリウムFGの層は完全流動化状態であると考えられる。

[0099] 次に、窒素ガスの流量は保持したまま、さらに加えてHFC-134aを2.5mmol/minの流量で流し始めた。HFC-134aの流通開始から10分間HFC-134aを流して反応させた後、窒素ガスの流量は変えずにHFC-134aの供給のみを止め、実施例1における反応を終了さ

せた。HFC-134aの流通開始5分後から反応終了までの出口ガスを、PVdFバックに連続的に採取した。

[0100] 次に、実施例1における反応終了後、流動床反応器内の炭酸カリウムを入れ替えは行わず、そのまま実施例2を行った。実施例2では、反応条件を表14に記載した条件にした以外は、前記実施例1と同様にしてHFC-134aを固体反応剤と接触させ反応させた。そして、PVdFバックに採取された出口ガスの組成をガスクロマトグラフィー（GC）により分析した。分析結果を、反応条件（反応前窒素流量、反応温度、反応時HFC-134a流量、反応時窒素流量、反応時組成（HFC-134a：窒素（モル比））、反応時線速度、反応時接触時間、反応時流動化状態の有無、およびHFC-134aを流した時間（以下、反応時間という。））とともに、表14に示す。

[0101] 比較例1, 2

まず、比較例1において、反応剤充填例4で示すように固体反応剤（炭酸カリウムFG R-10）が充填された流動床反応装置の流動床反応器内を、電気炉で360℃に加熱しながら、流動床反応装置内に常圧で窒素ガスを6.24 mmol/minの流量（線速度1.5 cm/s）で流した。なお、前記した流動化試験（流動化比較例4）の結果から、この線速度で炭酸カリウムFG R-10は流動化していないと考えられる。

[0102] 次に、窒素ガスの流量は保持したまま、さらに加えてHFC-134aを0.31 mmol/minの流量で流し始めた。HFC-134aの流通開始から15分間HFC-134aを流して反応させた後、窒素ガスの流量を変えずにHFC-134aの供給のみを止め、比較例1における反応を終了させた。HFC-134aの流通開始5分後から反応終了までの出口ガスを、PVdFバックに連続的に採取した。

[0103] 次に、比較例1における反応終了後、流動床反応器内の炭酸カリウムを入れ替えは行わず、そのまま比較例2を行った。比較例2では、反応条件を表15に記載した条件にした以外は、前記比較例1と同様にしてHFC-13

4 aを固体反応剤と接触させ反応させた。そして、P V d Fバックに採取された出口ガスの組成をガスクロマトグラフィー（GC）により分析した。分析結果を、反応条件（反応前窒素流量、反応温度、反応時HFC-134a流量、反応時窒素流量、反応時組成（HFC-134a：窒素（モル比））、反応時線速度、反応時接触時間、反応時流動化状態の有無、および反応時間）とともに、表15に示す。

[0104] 次に、実施例1, 2および比較例1, 2において、ガスクロマトグラフィーでの分析で得られた出口ガスのエリア面積比率（GC Area%）を基にして、HFC-134aの転化率（反応率）、HFO-1123の選択率、およびその他のガスの選択率を、それぞれ次のようにして求めた。なお、以下の計算式において、（HFC-134a）および（HFO-1123）は、それぞれ出口ガスにおける（HFC-134a）および（HFO-1123）のエリア面積比率（%）を表わしている。

これらの結果を、実施例1, 2については表14の下欄に、比較例1, 2については表15の下欄にそれぞれ示す。

[0105] [HFC-134aの転化率（%）]

出口ガス中のHFC-134a由来成分のうちで、HFC-134a以外の成分の割合をいう。出口ガス中の $\{100 - (\text{HFC-134a})\} / 100 \times 100$ （%）で計算される

[0106] [HFO-1123選択率（%）]

反応したHFC-134aのうちで、HFO-1123に転化したのは何%かをいう。出口ガス中の $(\text{HFO-1123}) / \{100 - (\text{HFC-134a})\} \times 100$ （%）で計算される。

[0107] [その他のガスの選択率（%）]

反応したHFC-134aのうちで、HFO-1123以外の化合物に転化したのは何%かをいう。出口ガス中の $\{100 - (\text{HFC-134a}) - (\text{HFO-1123})\} / \{100 - (\text{HFC-134a})\} \times 100$ （%）で計算される。

[0108] [表14]

		実施例1	実施例2
固体反応剤		炭酸カリウムFG	
反応剤充填量(g)		55	
反応剤充填量(mmol)		398	
反応前窒素流量(mmol/min)		50.3	46.6
反応温度(°C)		360	410
反応時HFC-134a流量(mmol/min)		2.5	2.3
反応時窒素流量(mmol/min)		50.3	46.6
反応時組成比HFC-134a:N ₂ (モル比)		5:95	5:95
反応時線速度(cm/s)		12.0	12.0
反応時接触時間(s)		1.25	1.25
反応時流動化状態		完全流動化状態	
反応時間(分)		10	10
構造	名称	出口ガス組成(窒素以外)(エリア面積%)	
CF ₂ =CHF	HFO-1123	3.8	4.2
CF ₃ CH ₂ F	HFC-134a	96.0	95.6
その他		0.2	0.2
HFC-134a転化率(%)		4.0	4.4
HFO-1123選択率(%)		95.1	95.6
その他選択率(%)		4.9	4.4

[0109] [表15]

		比較例1	比較例2
固体反応剤		炭酸カリウムFG R-10	
反応剤充填量(g)		18	
反応剤充填量(mmol)		127	
反応前窒素流量(mmol/min)		6.24	5.78
反応温度(°C)		360	410
反応時HFC-134a流量(mmol/min)		0.31	0.29
反応時窒素流量(mmol/min)		6.24	5.78
反応時組成比HFC-134a:N ₂ (モル比)		5:95	5:95
反応時線速度(cm/s)		1.5	1.5
反応時接触時間(s)		10.00	10.00
反応時流動化状態		流動化していない	
反応時間(分)		15	15
構造	名称	出口ガス組成(窒素以外)(エリア面積%)	
CF ₂ =CHF	HFO-1123	5.0	5.8
CF ₃ CH ₂ F	HFC-134a	93.5	93.7
その他		1.5	0.5
HFC-134a転化率(%)		6.5	6.3
HFO-1123選択率(%)		76.4	91.6
その他選択率(%)		23.6	8.4

B. 固体反応剤として酸化カルシウムを使用した合成反応
(分析条件)

出口ガスの組成分析は、実施例1と同様の条件で行った。

[0110] (反応装置2)

反応装置2としては、図16に示す流動床反応装置16を用いた。図16に示す流動床反応装置16は、図1に示す流動床反応装置1に、流動床反応器2の入口側と出口側の差圧を測定するための差圧測定部を設けた構造を有する。

この流動床反応装置16において、流動床反応器2としては、ステンレス(SUS316)製で内径106.3mm×高さ550mmの垂直型流動床用の反応器を用い、反応器の垂直方向に直径6mmのSUS316製差込管を導入し、その中にK型熱電対を挿入して、反応器内の温度を測定した。また、流動床反応器2の最下部に目皿を設置し、その上に固体反応剤を充填し、固体反応剤層3を形成した。流動床反応器2内は、電気ヒーター2aにより加熱した。

[0111] また、流動床反応器2の下部に原料ガス供給ライン5を介して予熱混合器4を接続した。原料ガス供給ライン5および予熱混合器4は、それぞれリボンヒーターによって200~450℃に加熱した。HFC-134aおよび希釈ガスである窒素は、それぞれHFC-134a供給ライン6および希釈ガス供給ライン7に設置されたマスフローコントローラー6a、7aで流量を調整し混合した後、混合ガス供給ライン12により予熱混合器4に供給するように構成した。反応生成物を含む出口ガスは、流動床反応器2の上部から連続的に取り出し、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)製のサンプリングバッグ(以下、PVdFバックという。)に採取し、ガスクロマトグラフィー(GC)を用いて組成分析を行うようにした。

[0112] さらに、差圧測定部は以下のように構成した、すなわち、流動床反応器2の下部に接続された入口側配管と上部に接続された出口側配管との間にデジタル差圧計17を設置した。

[0113] (線速度)

窒素ガス、HFC-134a、または窒素とHFC-134aの混合ガスの線速度は、各ガスの反応温度、反応圧力における単位時間当たりの流量（体積流量）を、流動床反応器2の断面積で割って求めた。

[0114] ブランク差圧測定例1

前記した流動床反応装置16について、反応剤充填前の空の流動床反応器2に、室温（25℃）常圧で窒素ガスを流量3.92 mol/min（線速度18 cm/s）で流した際の差圧を測定した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、10900 Paであった。その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。

[0115] ブランク差圧測定例2

前記した流動床反応装置16について、反応剤充填前の空の流動床反応器2に、室温（25℃）常圧でHFC-134aを流量2.61 mol/min（線速度12 cm/s）で流した際の差圧を測定した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、11500 Paであった。その後、HFC-134a流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。

[0116] ブランク差圧測定例3

前記した流動床反応装置16について、反応剤充填前の空の流動床反応器2に、200℃常圧で窒素ガスを流量2.47 mol/min（線速度18 cm/s）で流した際の差圧を測定した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、11700 Paであった。その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。

[0117] ブランク差圧測定例4

前記した流動床反応装置16について、反応剤充填前の空の流動床反応器2に、300℃常圧で窒素ガスを流量1.25 mol/min（線速度11

cm/s) で流した際の差圧を測定した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、6500Paであった。その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。

[0118] 反応剤充填例5

前記した流動床反応装置16の流動床反応器2に、固体反応剤として粒子状の酸化カルシウム（平均粒子径：100 μ m、嵩密度：1.2g/cm³、比表面積：2.9m²/g（以下、酸化カルシウムという））の2099g（37.42mol）を200mmの高さに充填した。

[0119] 反応剤充填例6

前記した流動床反応装置16の流動床反応器2に、固体反応剤として粒子状の酸化カルシウム（平均粒子径：100 μ m、嵩密度：1.2g/cm³、比表面積：2.9m²/g（以下、酸化カルシウムという））の3143g（56.05mol）を300mmの高さに充填した。

[0120] 以下流動化例8～12に関しては、同一条件（温度、圧力、ガス種類、流量）における反応剤充填後の差圧（以下、充填後差圧という）から反応剤充填前のブランク差圧を引いた換算差圧により流動化開始速度を判定した。ガスの線速度に対してこの換算差圧をプロットしたグラフでは、グラフの傾きの変わる変曲点を固体反応剤層の流動化の開始点とし、この点における線速度を流動化開始速度とすることができる。そして、差圧の変曲点が2つあるグラフでは、線速度が低い側にある変曲点の線速度を部分流動化開始速度とし、線速度が高い側にある変曲点の線速度を完全流動化開始速度とする。

[0121] 流動化例8

反応剤充填例5で示すように固体反応剤（平均粒子径100 μ mの酸化カルシウム）が200mm充填された流動床反応装置内に、室温（25 $^{\circ}$ C）常圧で窒素ガスを流量3.05mol/min（線速度14cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、10900Paであった。

[0122] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速度、充填後差圧の測定値、およびブランク差圧測定例1との差を計算した換算差圧をまとめた結果を、表16に示す。また、窒素ガスの線速度に対して換算差圧をプロットしたグラフを、図17に示す。表16および図17から、流動化例8においては、固体反応剤層の完全流動化開始速度は7 cm/sであると判断することができる。

[0123] [表16]

流動化例8									
反応剤種類		°C	酸化カルシウム						
反応剤充填高さ		mm	200						
温度		°C	25						
ガス組成比	HFC-134a	mol%	0						
	窒素	mol%	100						
流量	HFC-134a	mol/min	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	窒素	mol/min	3.05	2.83	2.61	2.39	2.18	1.96	1.74
線速度		cm/s	14	13	12	11	10	9	8
充填後差圧		Pa	10900	10000	9300	8500	7700	6900	6100
ブランク差圧		Pa	8700	7900	7100	6400	5700	5000	4200
換算差圧		Pa	2200	2100	2200	2100	2000	1900	1900

* ブランク差圧測定例1を用いた

流動化例8 (つづき)						
酸化カルシウム						
200						
25						
0						
100						
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.52	1.31	1.09	0.87	0.65	0.44	0.22
7	6	5	4	3	2	1
5400	4700	3900	3300	2500	1900	1200
3500	2900	2300	1800	1200	800	300
1900	1800	1600	1500	1300	1100	900

[0124] 流動化例9

反応剤充填例6で示すように固体反応剤（平均粒子径100 μmの酸化カルシウム）が300 mm充填された流動床反応装置内に、室温（25℃）常

圧で窒素ガスを流量 2.83 mol/min (線速度 13 cm/s) で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、10200 Paであった。

[0125] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速度、充填後差圧の測定値、およびブランク差圧測定例1との差を計算した換算差圧をまとめた結果を、表17に示す。また、窒素ガスの線速度に対して換算差圧をプロットしたグラフを、図18に示す。表17および図18から、流動化例9においては、固体反応剤層の完全流動化開始速度は5 cm/sであると判断することができる。

[0126] [表17]

流動化例9									
反応剤種類		°C	酸化カルシウム						
反応剤充填高さ		mm	300						
温度		°C	25						
ガス組成比	HFC-134a	mol%	0						
	窒素	mol%	100						
流量	HFC-134a	mol/min	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	窒素	mol/min	2.83	2.61	2.39	2.18	1.96	1.74	1.52
線速度		cm/s	13	12	11	10	9	8	7
充填後差圧		Pa	10200	9400	8600	7800	7100	6400	5700
ブランク差圧		Pa	7900	7100	6400	5700	5000	4200	3500
換算差圧		Pa	2300	2300	2200	2100	2100	2200	2200

*ブランク差圧測定例1を用いた

流動化例9 (つづき)					
酸化カルシウム					
300					
25					
0					
100					
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.31	1.09	0.87	0.65	0.44	0.22
6	5	4	3	2	1
5000	4400	3700	3100	2500	1900
2900	2300	1800	1200	800	300
2100	2100	1900	1900	1700	1600

[0127] 流動化例10

反応剤充填例5で示すように固体反応剤（平均粒子径 $100\mu\text{m}$ の酸化カルシウム）が 200mm 充填された流動床反応装置内に、室温（ 25°C ）常圧でHFC-134aを流量 $2.61\text{mol}/\text{min}$ （線速度 $12\text{cm}/\text{s}$ ）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、 13400Pa であった。

[0128] その後、HFC-134a流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。HFC-134aの流量、線速度、充填後差圧の測定値、およびブランク差圧測定例2との差を計算した換算差圧をまとめた結果を、表18に示す。また、HFC-134aの線速度に対して換算差圧をプロットしたグラフを、図19に示す。表18および図19から、流動化例10においては、固体反応剤層完全流動化開始速度は $6\text{cm}/\text{s}$ であると判断することができる。

[0129]

[表18]

		流動化例10						
反応剤種類	°C	酸化カルシウム						
反応剤充填高さ	mm	200						
温度	°C	25						
ガス組成比	HFC-134a mol%	100						
	窒素 mol%	0						
流量	HFC-134a mol/min	2.61	2.39	2.18	1.96	1.74	1.52	
	窒素 mol/min	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
線速度	cm/s	12	11	10	9	8	7	
充填後差圧	Pa	13400	12200	10900	9600	8400	7200	
ブランク差圧	Pa	11500	10300	9000	7800	6700	5400	
換算差圧	Pa	1900	1900	1900	1800	1700	1800	

* ブランク差圧測定例2を用いた

流動化例10 (つづき)						
酸化カルシウム						
200						
25						
100						
0						
1.31	1.09	0.87	0.65	0.44	0.22	
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
6	5	4	3	2	1	
6200	5000	3900	2900	2000	1300	
4400	3400	2300	1500	900	300	
1800	1600	1600	1400	1100	1000	

[0130] 流動化例 1 1

反応剤充填例5で示すように固体反応剤（平均粒子径100μmの酸化カルシウム）が200mm充填された流動床反応装置内に、200°C常圧で窒素ガスを流量2.19mol/min（線速度16cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、11200Paであった。

[0131] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速度、充填後差圧の測定値、およびブランク差圧測定例3との差を計算した換

算差圧をまとめた結果を、表 19 に示す。また、窒素ガスの線速度に対して換算差圧をプロットしたグラフを、図 20 に示す。表 19 および図 20 から、流動化例 11 においては、固体反応剤層の完全流動化開始速度は 3 cm/s であると判断することができる。

[0132] [表19]

流動化例 11										
反応剤種類	°C	酸化カルシウム								
反応剤充填高さ	mm	200								
温度	°C	200								
ガス組成比	HFC-134a	mol%	0							
	窒素	mol%	100							
流量	HFC-134a	mol/min	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	窒素	mol/min	2.19	2.06	1.92	1.78	1.65	1.51	1.37	1.23
線速度	cm/s	16	15	14	13	12	11	10	9	
充填後差圧	Pa	11200	10500	9800	9100	8500	7700	7000	6300	
ブランク差圧	Pa	10100	9500	8800	8100	7300	6600	5900	5100	
換算差圧	Pa	1100	1000	1000	1000	1200	1100	1100	1200	

* ブランク差圧測定例3を用いた

流動化例 11 (つづき)							
酸化カルシウム							
200							
200							
0							
100							
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.10	0.96	0.82	0.69	0.55	0.41	0.27	0.14
8	7	6	5	4	3	2	1
5600	4900	4300	3700	3100	2400	1900	1200
4500	3800	3200	2600	2000	1400	900	400
1100	1100	1100	1100	1100	1000	1000	800

[0133] 流動化例 1 2

反応剤充填例 5 で示すように固体反応剤（平均粒子径 100 μm の酸化カルシウム）が 200 mm 充填された流動床反応装置内に、300 °C 常圧で窒素ガスを流量 1.25 mol/min（線速度 11 cm/s）で流した。このとき、差圧計で測定された流動床反応器の入口側と出口側との差圧は、7700 Pa であった。

[0134] その後、窒素ガス流量を徐々に減少させていき、各流量で、流動床反応器の入口側と出口側との差圧を差圧計により測定した。窒素ガスの流量、線速

度、充填後差圧の測定値、およびブランク差圧測定例4との差を計算した換算差圧をまとめた結果を、表20に示す。また、窒素ガスの線速度に対して換算差圧をプロットしたグラフを、図21に示す。表20および図21から、流動化例12においては、固体反応剤層の完全流動化開始速度は3 cm/sであると判断することができる。

[0135] [表20]

流動化例12								
反応剤種類		°C	酸化カルシウム					
反応剤充填高さ		mm	200					
温度		°C	300					
ガス組成比	HFC-134a	mol%	0					
	窒素	mol%	100					
流量	HFC-134a	mol/min	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	窒素	mol/min	1.25	1.13	1.02	0.91	0.79	0.68
線速度		cm/s	11	10	9	8	7	6
充填後差圧		Pa	7700	7000	6300	5700	5000	4300
ブランク差圧		Pa	6500	5900	5100	4500	3800	3200
換算差圧		Pa	1200	1100	1200	1200	1200	1100

* ブランク差圧測定例4を用いた

流動化例12 (つづき)				
酸化カルシウム				
200				
300				
0				
100				
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.57	0.45	0.34	0.23	0.11
5	4	3	2	1
3700	3100	2500	1900	1200
2600	2000	1500	900	400
1100	1100	1000	1000	800

[0136] 以上の流動化例8~12で得られた流動化試験の結果を、表21に示す。表21から、平均粒子径が100 μmの酸化カルシウムは流動性が良好であり、ガス種、充填高さによらずガスを線速度7 cm/s以上で流通させることで流動化状態が得られることがわかる。また、温度が上昇すると流動性が

増すことが分かる。

[0137] [表21]

		流動化例8	流動化例9	流動化例10	流動化例11	流動化例12
反応剤充填例		充填例5	充填例6	充填例5	充填例5	充填例5
酸化カルシウム平均粒子径 μm		100	100	100	100	100
流動可視化試験装置 または 流動床反応装置		流動床反応装置	流動床反応装置	流動床反応装置	流動床反応装置	流動床反応装置
温度 $^{\circ}\text{C}$		25	25	25	200	300
ガス組成比	HFC-134a mol%	0	0	100	0	0
	窒素 mol%	100	100	0	100	100
線速差圧プロット 解析	部分流動化開始速度	なし	なし	なし	なし	なし
	完全流動化開始速度	7cm/s	5cm/s	6cm/s	3cm/s	3cm/s

[0138] 実施例3～10

まず、実施例3において、反応剤充填例6で示すように固体反応剤（平均粒子径100 μm の酸化カルシウム）が300mm充填された流動床反応装置の流動床反応器内を、電気炉で300 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した。そして、流動床反応装置内に、常圧で窒素ガスを0.79mol/minの流量（線速度7cm/s）で流した。なお、前記した流動化例8から12の結果から、この線速度において、酸化カルシウムの層は完全流動化状態であると考えられる。

[0139] 次に、窒素ガスの流量を0.71mol/minに減らすと同時にHFC-134aを0.08mol/minの流量で流し始めた。HFC-134aの流通開始から2分間HFC-134aを流して反応させた後、HFC-134aの供給を止めると同時に、窒素ガスの流量を0.79mol/minに変更し、実施例3における反応を終了させた。HFC-134aの流通開始2分後から約10秒間反応終了までの出口ガスを、PVdFバックに連続的に採取した。

[0140] 次に、実施例3における反応終了後、流動床反応器内の酸化カルシウムの入れ替えは行わず、そのまま実施例4～10を行った。実施例4～10では、反応条件を表22に記載した条件にした以外は、前記実施例3と同様にしてHFC-134aを固体反応剤と接触させ反応させた。そして、PVdF

バックに採取された出口ガスの組成をガスクロマトグラフィー（GC）により分析した。分析結果を、反応条件（反応前窒素流量、反応温度、反応時HFC-134a流量、反応時窒素流量、反応時組成（HFC-134a：窒素（モル比））、反応時線速度、反応時接触時間、反応時流動化状態の有無、および反応時間）とともに、表22に示す。

[0141] 実施例11～15

まず、実施例11において、反応剤充填例6で示すように固体反応剤（平均粒子径100 μ mの酸化カルシウム）が300mm充填された流動床反応装置の流動床反応器内を、電気炉で350 $^{\circ}$ Cに加熱した。そして、流動床反応装置内に、常圧で窒素ガスを0.73mol/minの流量（線速度7cm/s）で流した。なお、前記した流動化例8から12の結果から、この線速度において、酸化カルシウムの層は完全流動化状態であると考えられる。

[0142] 次に、窒素ガスの流通を停止すると同時にHFC-134aを0.73mol/minの流量で流し始めた。HFC-134aの流通開始から3分間HFC-134aを流して反応させた後、HFC-134aの供給を止めると同時に、窒素ガスの流量を0.73mol/minに変更し、実施例11における反応を終了させた。HFC-134aの流通開始3分後から約10秒間反応終了までの出口ガスを、PVdFバックに連続的に採取した。

[0143] 次に、実施例11における反応終了後、流動床反応器内の酸化カルシウムの入れ替えは行わず、そのまま実施例12～15を行った。実施例12～15では、反応条件を表23に記載した条件にした以外は、前記実施例11と同様にしてHFC-134aを固体反応剤と接触させ反応させた。そして、PVdFバックに採取された出口ガスの組成をガスクロマトグラフィー（GC）により分析した。分析結果を、反応条件（反応前窒素流量、反応温度、反応時HFC-134a流量、反応時窒素流量、反応時組成（HFC-134a：窒素（モル比））、反応時線速度、反応時接触時間、反応時流動化状態の有無、および反応時間）とともに、表23に示す。

[0144] 次に、実施例3～10および実施例11～15において、ガスクロマトグ

ラフィーでの分析で得られた出口ガスのエリア面積比率から計算したモル比率 (mol%) を基にして、HFC-134a の転化率 (反応率)、HFO-1123 の選択率、およびその他のガスの選択率を、それぞれ次のようにして求めた。なお、以下の計算式において、(HFC-134a) および (HFO-1123) は、それぞれ出口ガスにおける (HFC-134a) および (HFO-1123) のモル比率 (mol%) を表わしている。

これらの結果を、実施例 3~10 については表 22 の下欄に、実施例 11~15 については表 23 の下欄にそれぞれ示す。

[0145] [HFC-134a の転化率 (%)]

出口ガス中の HFC-134a 由来成分のうちで、HFC-134a 以外の成分の割合をいう。出口ガス中の $\{100 - (\text{HFC-134a})\} / 100 \times 100$ (%) で計算される

[0146] [HFO-1123 選択率 (%)]

反応した HFC-134a のうちで、HFO-1123 に転化したのは何%かをいう。出口ガス中の $(\text{HFO-1123}) / \{100 - (\text{HFC-134a})\} \times 100$ (%) で計算される。

[0147] [その他のガスの選択率 (%)]

反応した HFC-134a のうちで、HFO-1123 以外の化合物に転化したのは何%かをいう。出口ガス中の $\{100 - (\text{HFC-134a}) - (\text{HFO-1123})\} / \{100 - (\text{HFC-134a})\} \times 100$ (%) で計算される。

[0148]

[表22]

		実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
固体反応剤		酸化カルシウム							
反応剤充填量(g)		3143							
反応剤充填量(mol)		56.05							
反応前窒素流量 (mol/min)		0.79	0.76	0.73	0.70	0.67	0.65	0.63	0.61
反応温度(°C)		300	325	350	375	400	425	450	475
反応時HFC-134a流量 (mol/min)		0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06
反応時窒素流量 (mol/min)		0.71	0.76	0.66	0.63	0.61	0.59	0.57	0.56
反応時組成比HFC-134a:N2(モル比)		10:90	10:90	10:90	10:90	10:90	10:90	10:90	10:90
反応時線速度 (cm/s)		7	7	7	7	7	7	7	7
反応時接触時間 (s)		4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
反応時流動化状態		完全流動化状態							
反応時間(分)		2	2	2	2	2	2	2	2
構造	名称	出口ガス組成(窒素以外)(mol%)							
CF2=CHF	HFO-1123	7.64	14.23	21.22	30.91	44.09	55.59	63.57	60.70
CF3CH2F	HFC-134a	92.30	85.71	78.68	68.80	55.07	41.88	29.35	22.86
その他		0.1	0.1	0.1	0.3	0.8	2.5	7.1	16.4
HFC-134a転化率(%)		7.7	14.3	21.3	31.2	44.9	58.1	70.6	77.1
HFO-1123選択率(%)		99.2	99.6	99.5	99.1	98.1	95.6	90.0	78.7
その他選択率(%)		0.8	0.4	0.5	0.9	1.9	4.4	10.0	21.3

[0149] [表23]

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
固体反応剤		酸化カルシウム				
反応剤充填量(g)		3143				
反応剤充填量(mol)		56.05				
反応前窒素流量 (mol/min)		0.73	0.70	0.67	0.65	0.63
反応温度(°C)		350	375	400	425	450
反応時HFC-134a流量 (mol/min)		0.73	0.70	0.67	0.65	0.63
反応時窒素流量 (mol/min)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
反応時組成比HFC-134a:N2(モル比)		100:0	100:0	100:0	100:0	100:0
反応時線速度 (cm/s)		7	7	7	7	7
反応時接触時間 (s)		4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
反応時流動化状態		完全流動化状態				
反応時間(分)		3	3	3	3	3
構造	名称	出口ガス組成(窒素以外)(mol%)				
CF2=CHF	HFO-1123	4.65	6.60	10.80	17.24	29.81
CF3CH2F	HFC-134a	95.33	93.36	89.11	82.38	68.03
その他		0.0	0.0	0.1	0.4	2.2
HFC-134a転化率(%)		4.7	6.6	10.9	17.6	32.0
HFO-1123選択率(%)		99.5	99.5	99.2	97.9	93.3
その他選択率(%)		0.5	0.5	0.8	2.1	6.7

[0150] 表14および表15からわかるように、HFC-134aを流動化状態にある炭酸カリウムと反応させた実施例1および実施例2によれば、HFC-134aを流動化状態にない炭酸カリウムと反応させた比較例1および比較例2と比べて、HFO-1123の選択率を上げることができる。また、表21および表22からわかるように、HFC-134aを流動化状態にある酸化カルシウムと反応させることで、高い反応率かつ十分高い選択率でHF

O-1123を得ることが可能である。

産業上の利用可能性

[0151] 本発明の製造方法によれば、HFC-134aからHFO-1123を効率よく安定的に製造することができる。また、安価な原料であるHFC-134aを用いる点から、工業的製造方法として有用である。

なお、2014年1月30日に出願された日本特許出願2014-15962号の明細書、特許請求の範囲、要約書および図面の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0152] 1, 11, 16…流動床反応装置、2…流動床反応器、3…固体反応剤層、4…予熱混合器、5…原料ガス供給ライン、6…HFC-134a供給ライン、7…希釈ガス供給ライン、8…加熱手段、9…出口ライン、10…フッ化水素捕捉管、12…混合ガス供給ライン、13…差圧計、14…可視化試験器、15…流動可視化試験装置、17…デジタル差圧計。

請求の範囲

- [請求項1] 平均粒子径が $1\ \mu\text{m}\sim 5000\ \mu\text{m}$ の粒子状の固体反応剤からなる層中に1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを含む原料ガスを流通させ、前記固体反応剤からなる層が流動化した状態で、前記固体反応剤と前記1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを接触させることを特徴とするトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項2] 前記固体反応剤の平均粒子径が $40\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ である、請求項1に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項3] 前記1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを含む原料ガスの流通速度が、線速度で $1\ \text{cm}/\text{s}\sim 1000\ \text{cm}/\text{s}$ である、請求項1または2に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項4] 前記1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを含む原料ガスの流通速度が、線速度で $1\ \text{cm}/\text{s}\sim 20\ \text{cm}/\text{s}$ である、請求項3に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項5] 前記固体反応剤が、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩および金属ハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属化合物を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項6] 前記金属化合物に含まれる金属種が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族金属および14族金属からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項5に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項7] 前記固体反応剤が、炭酸カリウムおよび／または酸化カルシウムである、請求項1～6のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項8] 前記1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンと前記固体反応剤とを接触させる温度が、 $100\text{°C}\sim 500\text{°C}$ である、請求項1～7のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項9] 前記1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを前記固体反応剤と接

触させる温度が、350℃～500℃である、請求項8に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。

[請求項10] 前記固体反応剤と接触させる前記1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの圧力が、ゲージ圧で0～5MPaである、請求項1～9のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。

[請求項11] 前記1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンと前記固体反応剤の接触時間が、0.1秒～100秒間である、請求項1～10のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。

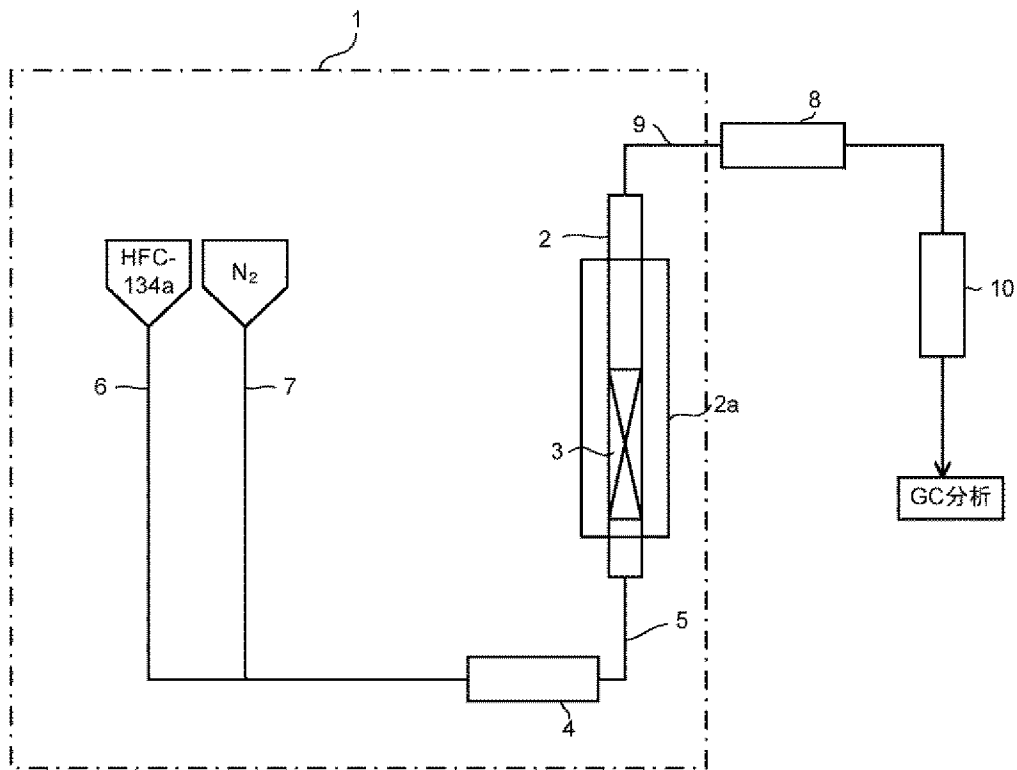
[請求項12] 前記1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンと前記固体反応剤の接触時間は、0.1秒～20秒間である、請求項11に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。

[請求項13] 前記原料ガス中の前記1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの含有割合が、1モル%～100モル%である、請求項1～12のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。

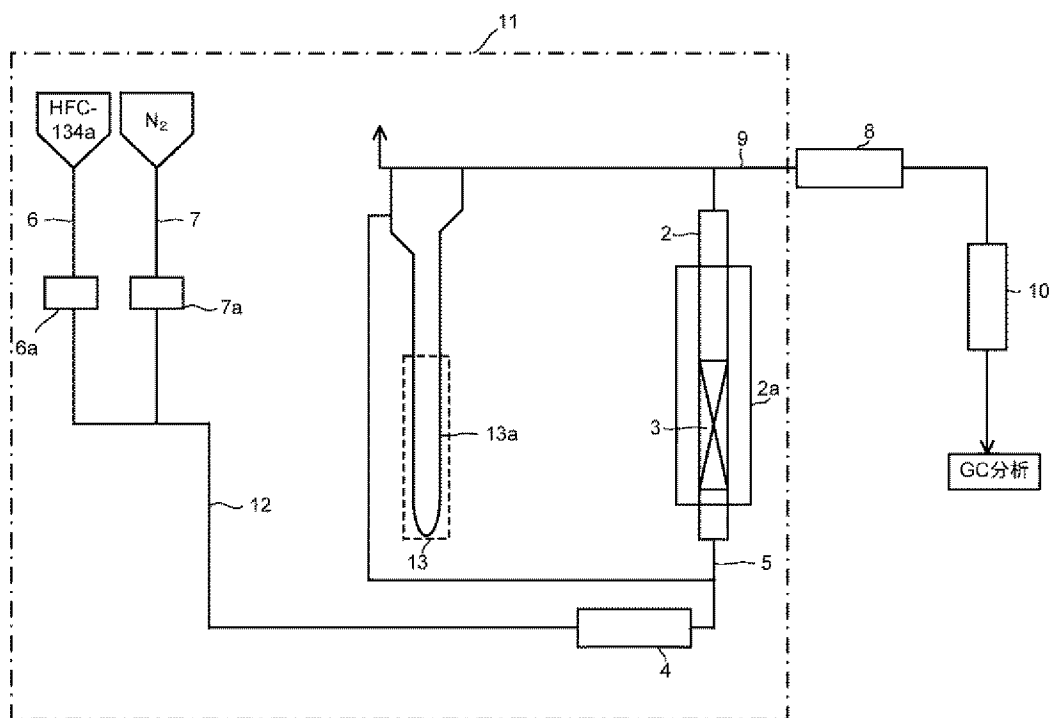
[請求項14] 前記原料ガスがさらに希釈ガスを含み、その含有量が前記原料ガスの全体に対して95モル%以下である、請求項1～13のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。

[請求項15] 前記原料ガスがさらに1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンを含み、その含有量が、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンと1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンの合計量に対して50モル%未満である、請求項1～14のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。

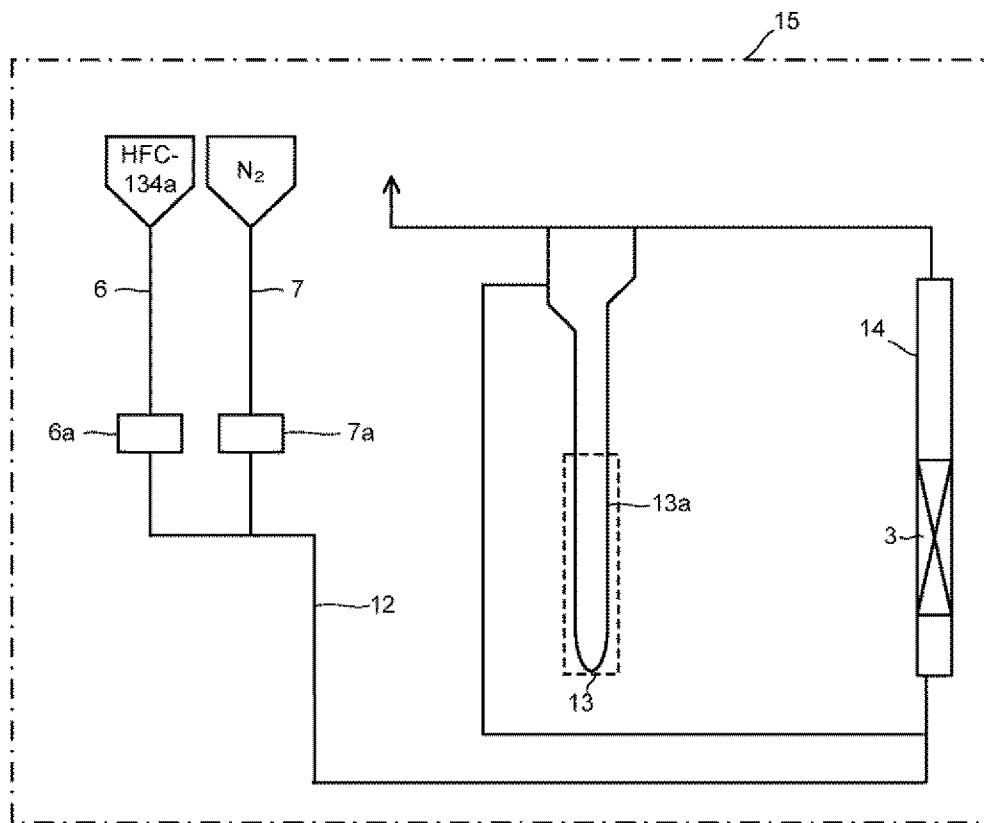
[図1]



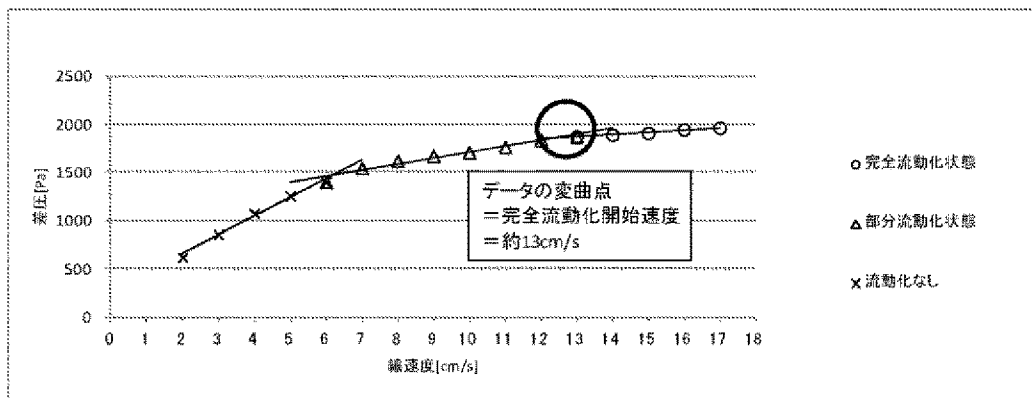
[図2]



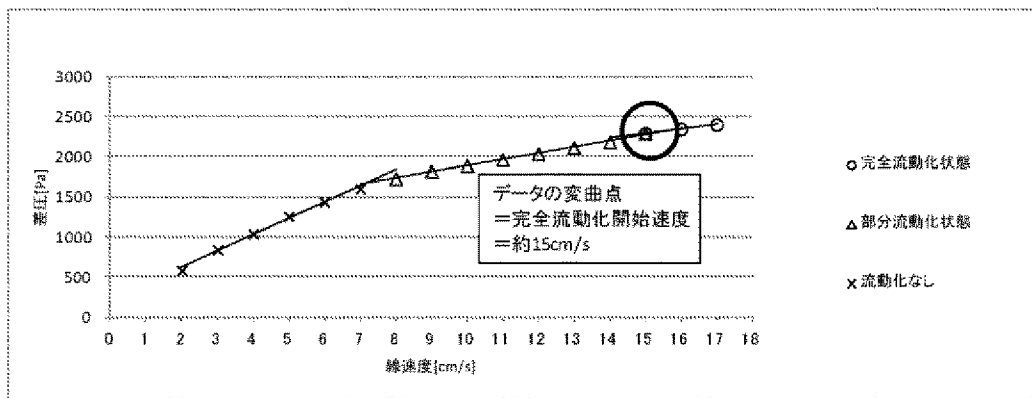
[図3]



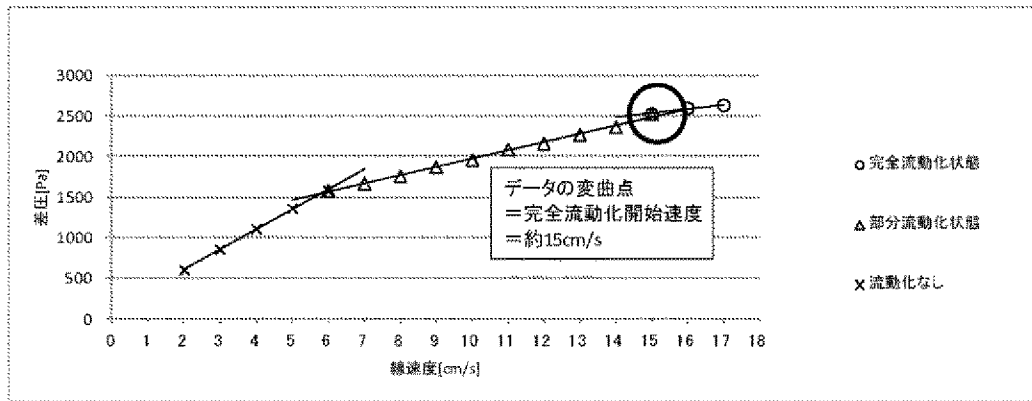
[図4]



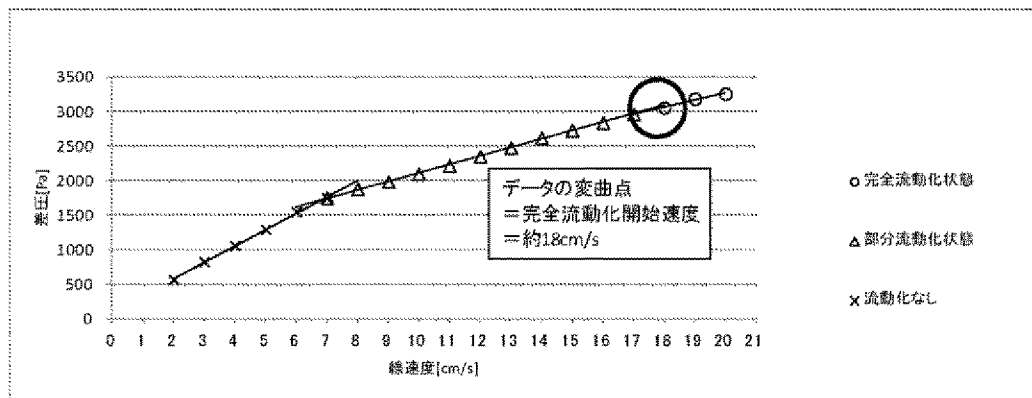
[図5]



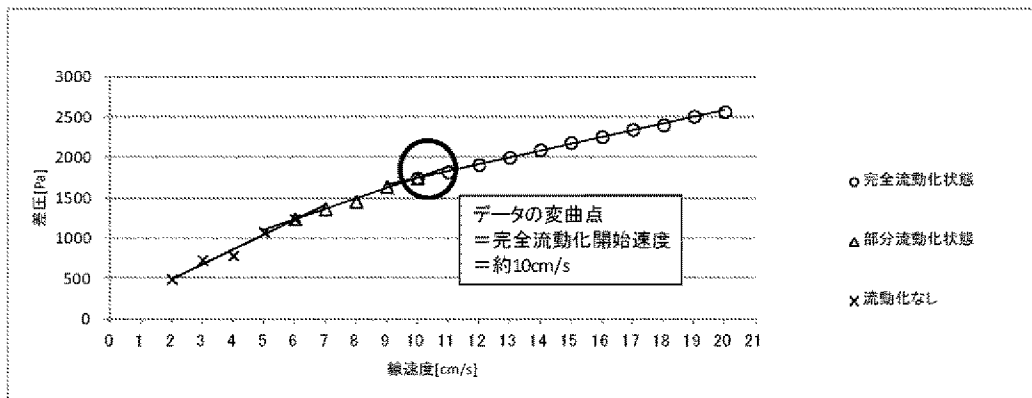
[図6]



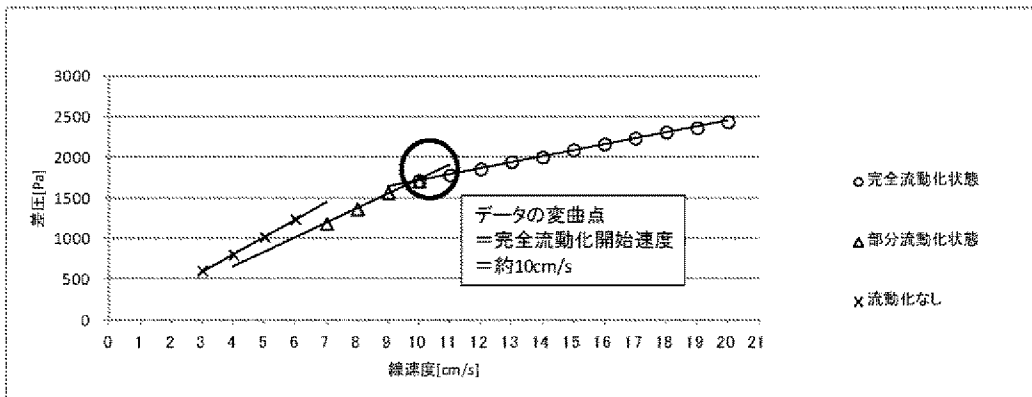
[図7]



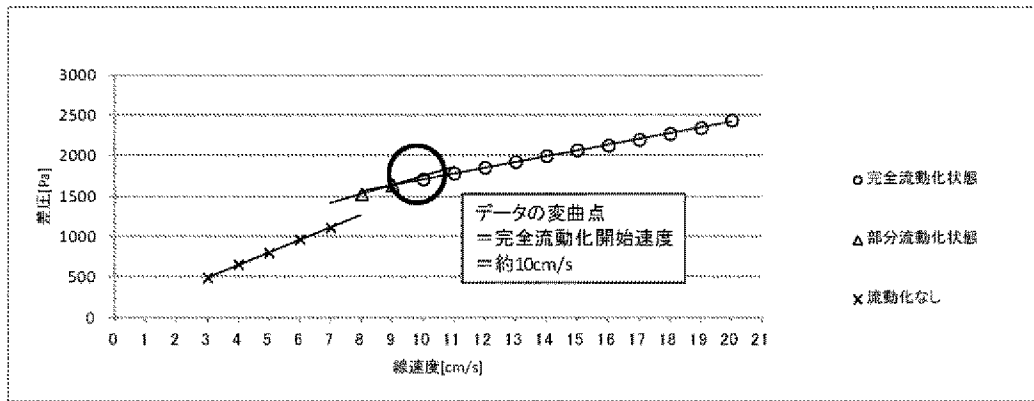
[図8]



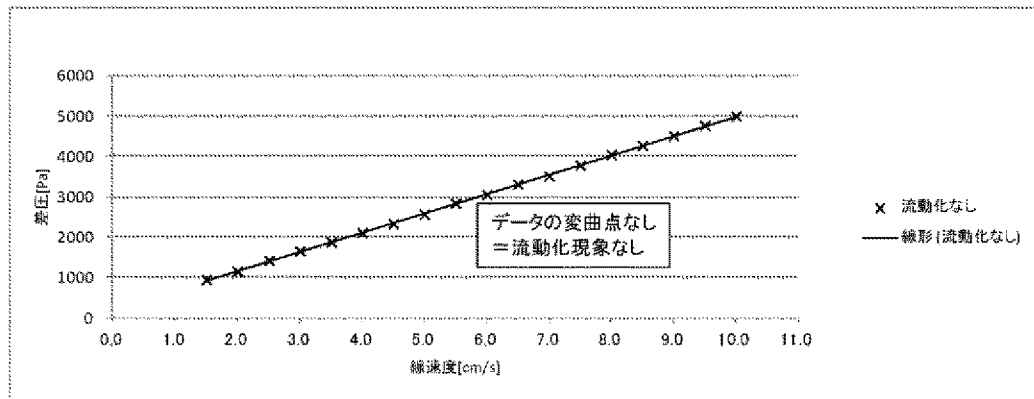
[図9]



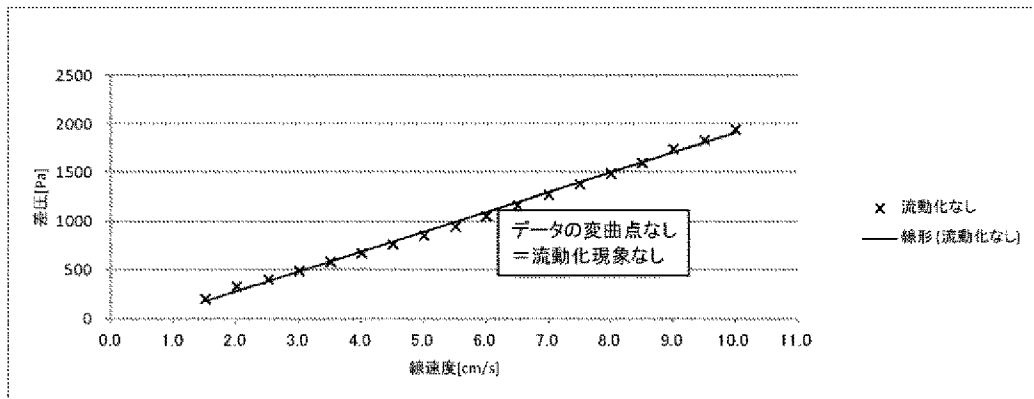
[図10]



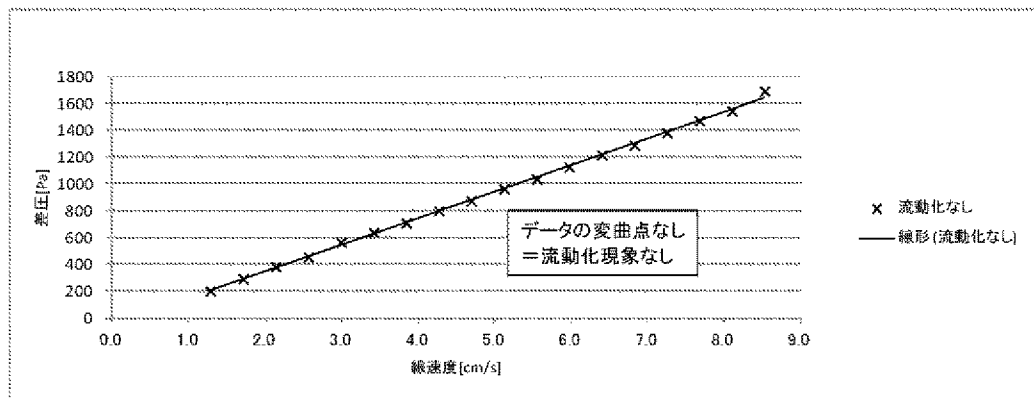
[図11]



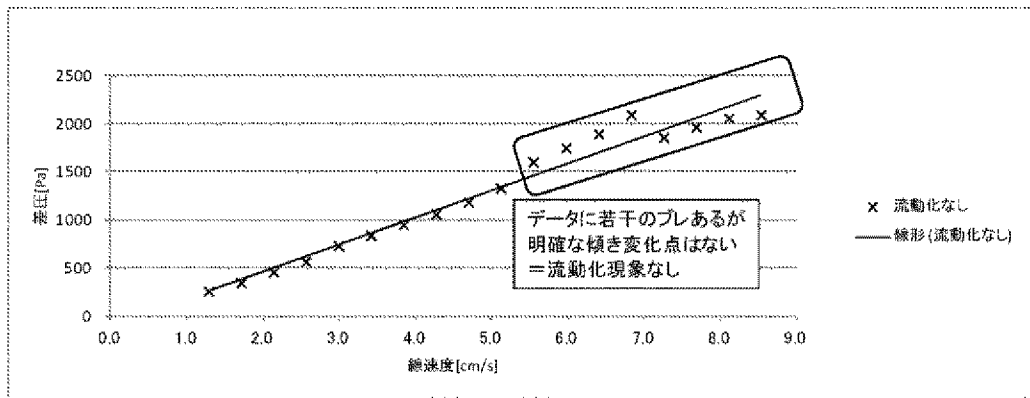
[図12]



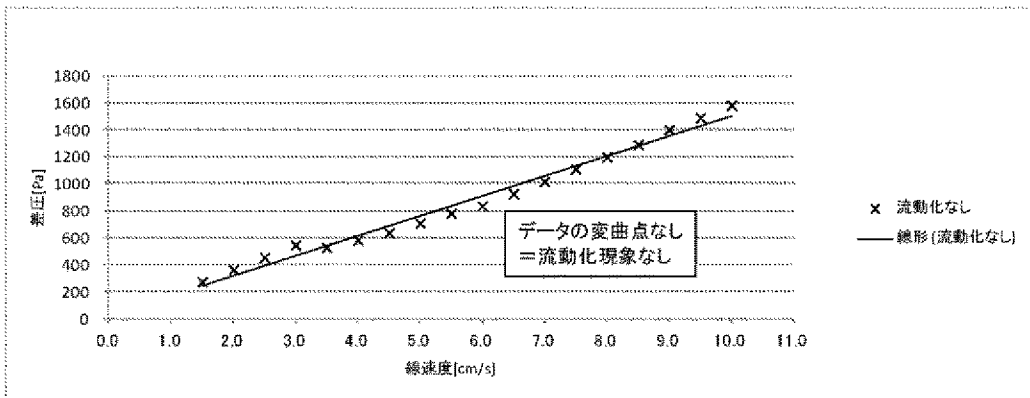
[図13]



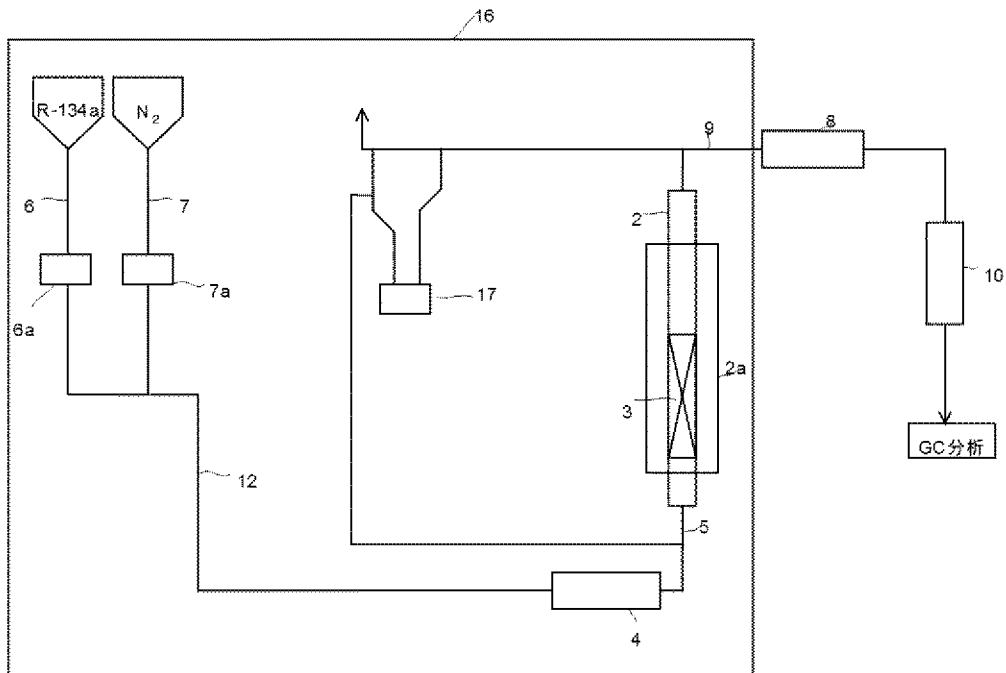
[図14]



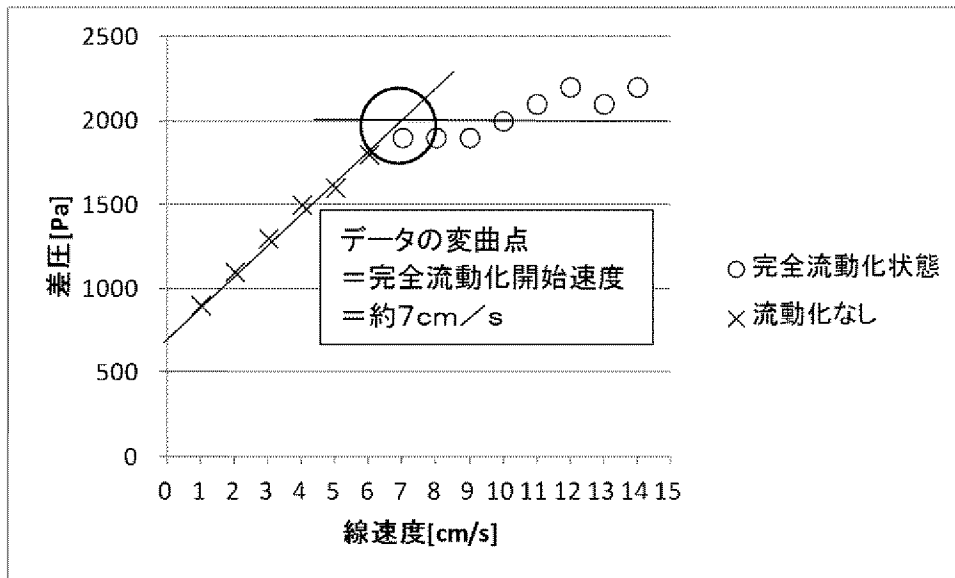
[図15]



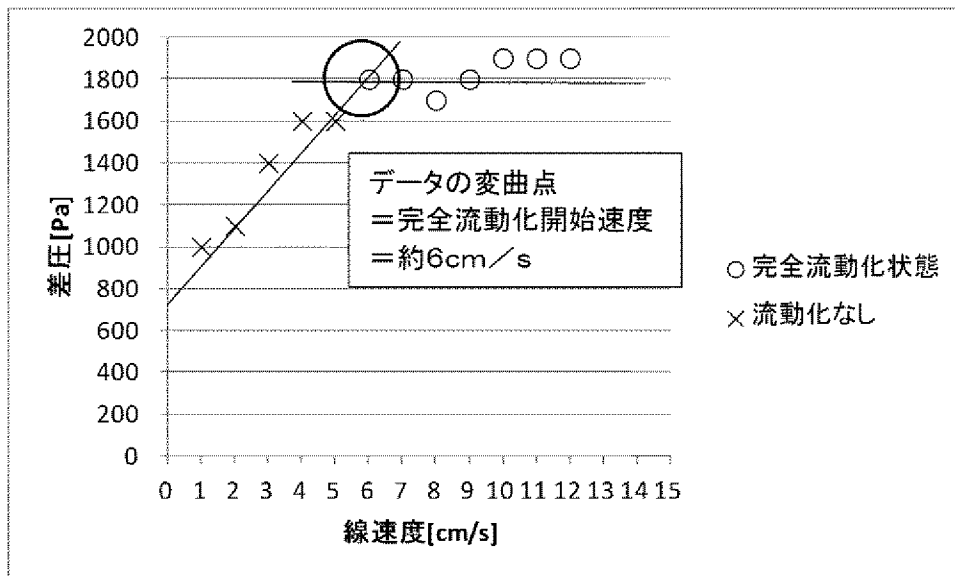
[図16]



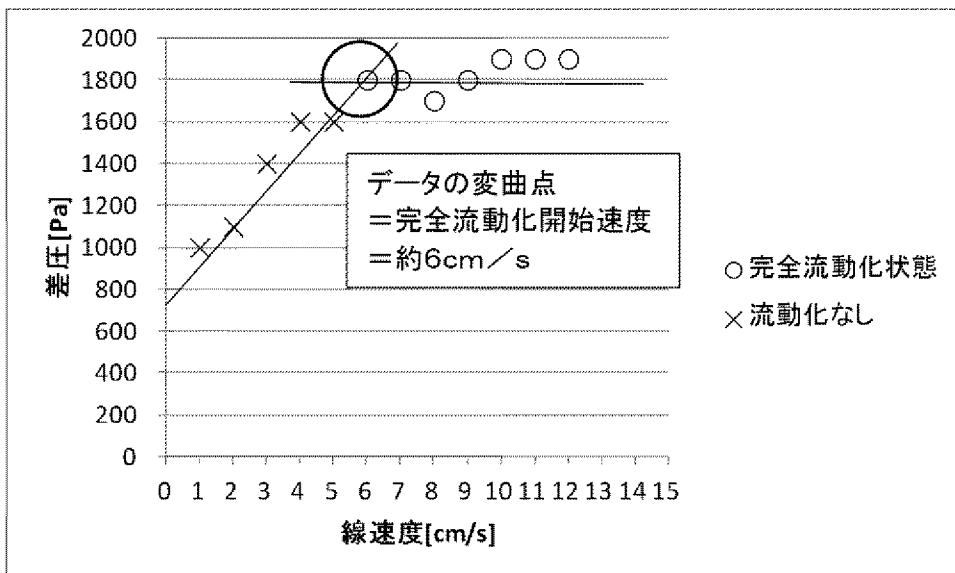
[図17]



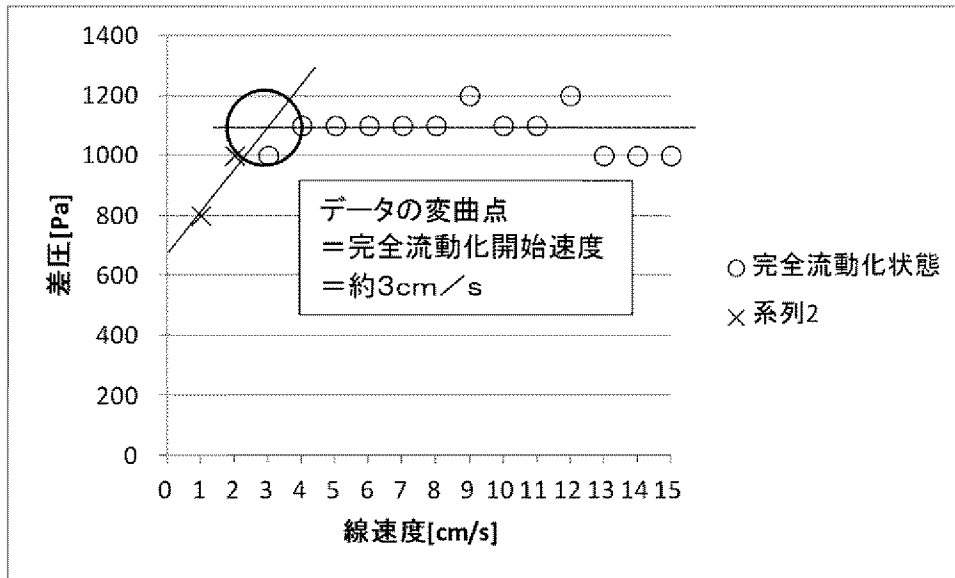
[図18]



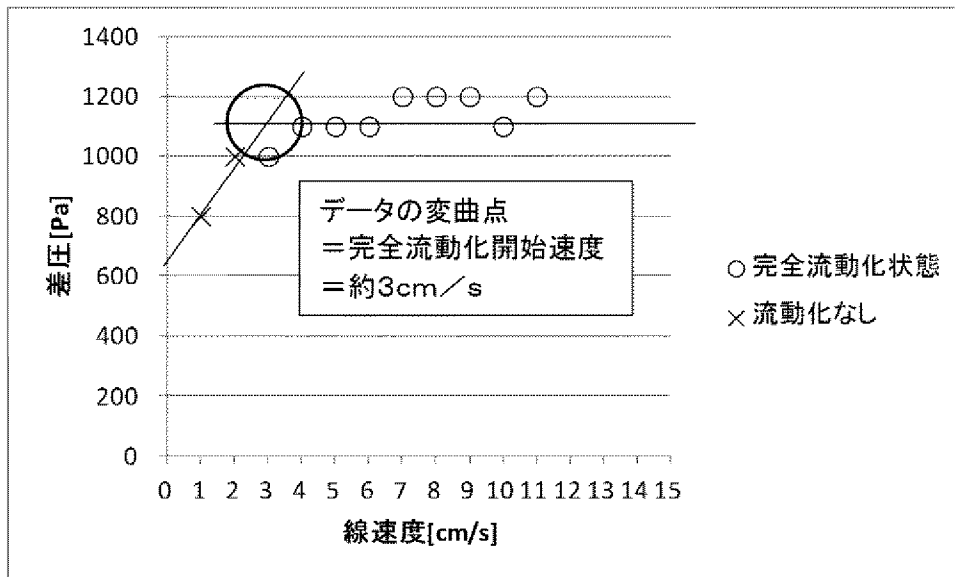
[図19]



[図20]



[図21]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/052527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C17/25(2006.01) i, C07C21/18(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)
C07C17/25, C07C21/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN), Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/157907 A1 (ARKEMA FRANCE), 22 December 2011 (22.12.2011), pages 6, 7, 9, 10 & FR 2961203 A1	1-6, 8-15
Y	JP 10-505337 A (Imperial Chemical Industries PLC), 26 May 1998 (26.05.1998), claims; pages 7 to 8; examples & US 5856593 A & GB 9416009 A & GB 9423778 A & WO 1996/005157 A1 & EP 775100 A & DE 69519379 D & DK 775100 T	1-6, 8-15

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 April 2015 (09.04.15)	Date of mailing of the international search report 21 April 2015 (21.04.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052527

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Takashi SHIRAI, "Ryudo Shokubai, Ryudoso no Shikengo", Chemical Engineering of Japan, 1963, 27 (5), 378-381, particularly, page 378, '1. Ryushi no Okisa to Gas Ryusoku'	1-6,8-15
Y	JP 5-17425 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 26 January 1993 (26.01.1993), paragraph [0013] (Family: none)	1-6,8-15
Y	JP 6-56705 A (Exxon Research & Engineering Co.), 01 March 1994 (01.03.1994), paragraph [0013] & EP 577280 A1 & CA 2097219 A1	1-6,8-15
A	JP 2010-070489 A (Unimatec Co., Ltd.), 02 April 2010 (02.04.2010), paragraphs [0015] to [0017] & US 2011/0207904 A1 & WO 2010/032575 A1 & EP 2330093 A1 & CA 2736551 A	1-15
P,X	WO 2014/178353 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 November 2014 (06.11.2014), paragraphs [0040] to [0042] (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C07C17/25(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C07C17/25, C07C21/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY(STN)、Scopus		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/157907 A1 (ARKEMA FRANCE) 2011.12.22, 第6,7,9,10頁 & FR 2961203 A1	1-6, 8-15
Y	JP 10-505337 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエールシー) 1998.05.26, 特許請求の範囲、第7-8頁、実施例 & US 5856593 A & GB 9416009 A & GB 9423778 A & WO 1996/005157 A1 & EP 775100 A & DE 69519379 D & DK 775100 T	1-6, 8-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.04.2015	国際調査報告の発送日 21.04.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 土橋 敬介 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 3839

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	白井隆, 流動触媒、流動層の試験法, 化学工学, 1963, 27 (5), 378-381, 特に、P378 の「1. 粒子の大きさとガス流速」参照	1-6, 8-15
Y	JP 5-17425 A (三井東圧化学株式会社) 1993. 01. 26, [0013] (ファミリーなし)	1-6, 8-15
Y	JP 6-56705 A (エクソン リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 1994. 03. 01, [0013] & EP 577280 A1 & CA 2097219 A1	1-6, 8-15
A	JP 2010-070489 A (ユニマテック株式会社) 2010. 04. 02, [0015]-[0017] & US 2011/0207904 A1 & WO 2010/032575 A1 & EP 2330093 A1 & CA 2736551 A	1-15
P, X	WO 2014/178353 A1 (旭硝子株式会社) 2014. 11. 06, [0040]-[0042] (ファミリーなし)	1-15