

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4425636号
(P4425636)

(45) 発行日 平成22年3月3日 (2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日 (2009.12.18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C	17/269	(2006.01)	C O 7 C	17/269	
C O 7 C	19/08	(2006.01)	C O 7 C	19/08	
C O 7 C	21/185	(2006.01)	C O 7 C	21/185	
C O 7 B	61/00	(2006.01)	C O 7 B	61/00	3 0 0

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-552693 (P2003-552693)
(86) (22) 出願日	平成14年12月18日 (2002.12.18)
(65) 公表番号	特表2005-513064 (P2005-513064A)
(43) 公表日	平成17年5月12日 (2005.5.12)
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/040332
(87) 国際公開番号	W02003/051802
(87) 国際公開日	平成15年6月26日 (2003.6.26)
審査請求日	平成17年12月8日 (2005.12.8)
(31) 優先権主張番号	60/341, 640
(32) 優先日	平成13年12月18日 (2001.12.18)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم ントン、マーケット・ストリート 100 7
(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロホルム (HFC-23) の処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フルオロホルムを処理する方法であって、フルオロホルムとクロロジフルオロメタンとを体積比 1 : 10 から 5 : 1 で含む反応混合物を、625 ~ 800 の範囲の温度、2 秒未満の接触時間で連続プロセスにおいて共熱分解し、その結果、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、ペンタフルオロエタン (CF₃CHF₂) およびヘプタフルオロプロパン (CF₃CHF₂CF₃) からなる群より選択される少なくとも 3 つの化合物を含む生成混合物を得ることによって、フルオロホルムを消費することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、CHF₃ の処理に関する。

【背景技術】

【0002】

フルオロホルム (CHF₃、HFC-23) は、テトラフルオロエチレン (TFE) などのパーフルオロオレフィンの主原料であるクロロジフルオロメタン (CHF₂Cl、HCFCl-22) を、HF とトリクロロメタンから生成する反応の副生物である。フルオロホルム副生物の含有量は、生成した HCFCl-22 の 3 重量 % 未満であるが、HCFCl-22 の世界の年間生産量が膨大なことにより、フルオロホルム副生物の量は年間数百万ポ

ンドに上る。フルオロホルム副生物は使用されるか、または処理される必要がある。

【 0 0 0 3 】

米国特許公報（特許文献 1）は、フルオロホルムが熱的に不活性であること（1 欄、13～14 行）を開示しているが、それにもかかわらず、700～1090 の温度におけるフルオロホルムの熱分解によって、フルオロホルムを T F E およびヘキサフルオロプロピレン（H F P）の原料として使用できることを見出しており、0.1～0.12 秒の接触（熱分解時間）で少なくとも 50 % のフルオロホルムの転化率を得るには、1000 以上の温度が必要である（表 1 および 2）。H F P の収率を高くすると、有毒なパーフルオロイソブチレン（P F I B）の増加を伴う。より低い温度においても、P F I B の収率はかなり高くなる。米国特許公報（特許文献 2）は、32 ミリ秒の接触時間、温度は少なくとも 700、しかし実際には 1000（実施例）で、フルオロホルムから H F、T F E および H F P の混合物へと熱分解し、その生成混合物をフッ素化触媒と接触させ、H F C - 125（ CF_3CHF_2 ）および / または H F C - 227 e a（ $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$ ）を得る方法を開示している。短い接触時間でのフルオロホルムの熱分解には高温が必要なことから、フルオロホルム副生物の利用が制限され、それによって余剰のフルオロホルムが生まれるが、これは大気中への放出を避けるために焼却処理されてきた。

10

【 0 0 0 4 】

いくつかの文献には、フルオロホルムを熱分解において補助的に使用することが記載されている。（特許文献 3）は、H C F C - 22 とフルオロアルカンとの共熱分解により主に分子量の大きなフルオロアルカンが生成されることを開示している。詳細には、この文
献は、フルオロアルカン共反応物質がフルオロホルムであり、700 の熱分解温度、10 秒の接触時間で、H C F C - 22 の転化率が 100 %、ペンタフルオロエタンが収率 60 % で得られる反応（実施例 1）を開示している。このプロセスの不利な点は、非常に長い接触時間に加え、収量の 40 % が明らかに有用でない生成物であることにある。処理が必要となる副生物をそのような高い収率で製造するプロセスを用いて、H F C - 23 を消費しようとすることは実際的ではない。実施例 1 は、また、パーフルオロプロペンが生成されることを報告しているが、使用したガスクロマトグラフ分析法で検出できる微量物質について報告することに特徴的な、その測定量は記載されていない。この文献の実施例では、熱分解反応の生成混合物をアルカリ水洗浄して、H C l 副生物を除去することが行われている。洗浄は、また、最終的な反応生成物を飽和 H F C 化合物に限定することになろう。実施例における反応器は石英である。石英は、H F C - 23 および H C F C - 22 の熱分解反応の中間生成物と考えられるフッ化水素と反応する。フッ化水素の元素は本発明に係るプロセスの一部であり、石英との反応のような副反応によって消費されることは、飽和フッ化炭化水素の生成量の減少に繋がることになろう。

20

30

【 0 0 0 5 】

熱分解反応でのフルオロホルムの補助的な使用を開示している別の文献として、2001 年 6 月 11 日に出版された米国特許公報（特許文献 4）があり、そこには、問題になるような量の P F I B を生成することなく、合成反応でフルオロオレフィン T F E および H F P を生成させるために、金で内張りした反応器を用いて行う H C F C - 22 の熱分解が開示されている。実施例では、T F E よりも H F P の生成に適した H C F C - 22 と H C F C - 124（ CF_3CHFCl ）との共熱分解が開示されている。反応器系のリサイクルガス中にフルオロホルム（ CHF_3 ）が H C F C - 22 と共に存在し、それによりフルオロホルムが反応器に導入される主成分となる可能性もまた開示されており、これは、開示されている比較的低い熱分解温度と短い接触時間から予測されるように、フルオロホルムがこの熱分解プロセスの不活性キャリアとして振舞うことを示している。フルオロホルムのこのような使用は、フルオロホルムの処理法としては有効でない。

40

【 0 0 0 6 】

焼却処分の必要がなくなるような、経済的に受容可能なフルオロホルム副生物の使用法を見出すことが課題として残っている。

【 0 0 0 7 】

50

【特許文献1】米国特許第3,009,966号明細書

【特許文献2】米国特許第6,025,532号明細書

【特許文献3】国際公開第96/29296号パンフレット

【特許文献4】米国特許出願第09/878,540号明細書（米国特許出願公開第2002/0032356-A号明細書）

【特許文献5】米国特許第5,516,947号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2001/0046610号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、フルオロホルムとクロロジフルオロメタン（ $\text{HFC}-22$ ）を、約625～800、好ましくは約690～775の範囲の温度、2秒未満の接触時間で共熱分解し、これにより有用な飽和および不飽和化合物の混合物、すなわち、それぞれペンタフルオロエタン（ CF_3CHF_2 、 $\text{HFC}-125$ ）、ヘプタフルオロプロパン（ $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$ 、 $\text{HFC}-227\text{ea}$ ）、 TFE 、および HFP からなる群より選択される少なくとも3つの化合物を得ることによって、有用な製品を経済的に製造することで、フルオロホルム（ $\text{HFC}-23$ ）を消費し、かかる課題を解決する。このプロセスは、熱分解反応の副生物であるパーフルオロイソブチレンの生成を最小にするために、表面が金属、好ましくは金からなる反応ゾーンに、反応物質（ $\text{HFC}-22$ および $\text{HFC}-23$ ）の混合物を供給することにより行われる。

【0009】

予期しなかったことに、 $\text{HFC}-23$ は、比較的低温の共熱分解温度、短い接触時間で熱分解し、高収率、例えば、少なくとも80%で上記の有用な生成物を生成し、 PFI B は殆ど検出されないか全く検出されない。熱分解反応において $\text{HFC}-22$ が存在することにより、 $\text{HFC}-23$ の反応（分解）温度が低下し、それによって熱分解反応で $\text{HFC}-23$ が消費されたことは明らかである。典型的には、 $\text{HFC}-23$ の消費量が $\text{HFC}-22$ 製造時に副生物として生成される量より多くなるように、 $\text{HFC}-22$ 100重量部当たり少なくとも4重量部の $\text{HFC}-23$ を消費させる。

【0010】

本発明において、フルオロホルムは、 TFE および HFP の生成とともに、炭素原子数2および3の有用な飽和化合物、 CF_3CHF_2 （ $\text{HFC}-125$ ）および $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$ （ $\text{HFC}-227\text{ea}$ ）を増加させる働きがある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の熱分解反応は、共反応物質を連続的に熱分解反応器に供給し、反応生成物と未反応物質の混合物を反応器から連続的に取り出すことによって行われる。熱分解反応器は、一般に、3つのゾーン、すなわちa)反応物質が反応温度近くまで加熱される予備加熱ゾーン、b)反応物質が反応温度に到達し、少なくとも部分的に分解して、生成物および副生物が生じる反応ゾーン、c)反応ゾーンの下流でのコーキングや重合反応を低減するため、反応ゾーンから出てくる流れを、好ましくは500以下に冷却し、熱分解反応を停止させる急冷ゾーン、を備えている。「コークス」とは固体の炭素質物質で、反応器の中や器壁表面に蓄積する。その結果生じるファウリングは、熱移動および流体流れの妨げとなり、望ましくない。急冷は、内部冷却もしくは外部冷却またはその両方で行われてよい。

【0012】

反応器は、熱分解反応が管内部で起きる管型反応器であってよく、そして、その管は、内部表面もしくは外部表面またはその両方が、円形、卵形（楕円形）または多角形など様々な断面形状を有していてもよい。管型反応器は、断面が円形の場合、その内径は、通常、少なくとも約0.125インチ（0.32cm）、好ましくは約0.125インチ（0.32cm）から約3メートル、より好ましくは約0.5インチ（1.27cm）から約

10

20

30

40

50

2 m、最も好ましくは約 0.7 インチ (1.8 cm) から約 1 m である。内径 R の管型反応器において単位長さ当たりの表面積に対する容積の比は、容積 V ($V = R^2$) を表面積 A ($A = 2R$) で割ることによって求められる。R がセンチメートル単位ならば、 $V/A = (R/2) \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ である。こうして、容積対表面積比は少なくとも約 $0.08 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ であり、好ましくは約 $0.08 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ から約 $75 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ 、より好ましくは約 $0.32 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ から約 $50 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ 、最も好ましくは約 $0.64 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ から約 $25 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ であるといえることができる。

【0013】

反応器は、ニッケルまたはニッケル合金などの金属製である。詳しくは、反応ゾーンの曝露表面は、HCF C - 22 と HFC - 23 の熱分解反応温度で耐食性を有する金属で形成されている。インコネル (Inconel) (登録商標) またはハステロイ (Hastelloy) (登録商標) などのニッケルまたはニッケル合金が好適であり、インコネル (Inconel) (登録商標) がより好適である。金は、ハロゲン化水素の腐食作用やコークスの生成に対してニッケル基金属より耐性があるため、最も好適である。金は PFI B の生成を抑制するという利点をさらに有する。ニッケルまたはニッケル合金製の反応器を用いる本発明のプロセスでは、TFE、HFP、HFC - 125 および HFC - 227 ea の総重量に対して約 5% 未満の PFI B が生成するのに対し、金製の反応器では、PFI B の生成は同基準で約 2% 未満である。「曝露表面」とは、反応ゾーンで反応物質および/または反応生成物に曝される表面をいう。反応ゾーン表面および必要に応じて急冷ゾーンの曝露表面の材料として金を使用する以外は、反応器は従来の設計でよい。

【0014】

反応ゾーンの内部表面の金は、溶融温度が少なくとも約 1100 で、反応器に構造的保全性を与える金属のような、耐熱性、熱伝導性構造材料で支持されなければならない。インコネル (Inconel) (登録商標) およびハステロイ (Hastelloy) (登録商標) は、反応器の金内張りの支持材料として使用するのに適したニッケル合金である (例えば米国特許公報 (特許文献 5) 参照)。他の熱伝導性支持材料も使用することができる。熱伝導性が良いと、反応器を外部から加熱して内部温度を熱分解反応に必要な温度とすることができる。最良の熱伝導を得るには、支持材が金の内張りと金属的に結合していることが望ましい。金属的な結合とは、支持材と金の内張りの金属原子が相互拡散、すなわち、接合界面で互いに原子が混じりあっていることを意味する。米国特許公報 (特許文献 6) (2001 年 11 月 29 日) は、金の内張りが金属的に支持材と結合した金内張り管の製造方法を開示している。

【0015】

通常、複数の管型反応器がシェルの中に設置され、加熱媒体がシェルの内壁と束ねられた管型反応器の外壁の間を流れ、熱分解反応のための加熱が行われる。あるいは、内部加熱を行うために、電気的手段などの手段でシェルを外部から加熱することもできる。シェルとその中に設置された管型反応器は一体となって熱分解炉を形成する。あるいは、反応器は、1 つの反応容器で構成されていてもよく、そこでは、反応に要求される熱は、反応物質と混合された高温の不活性ガスのような他の手段から得る。高温の不活性ガスを使用して、反応に必要な熱の一部または全部を供給することにより、反応器の壁を介した熱の供給を削減または不要とすることができる。反応器の壁を介して熱を供給する場合、壁の温度を反応空間の内容物の温度より高くする必要がある。この条件は、壁面において、望ましくない反応を誘起し、また、反応物質、中間物質または生成物を分解させるおそれがある。反応器の断面積が大きいほど、必要な熱を供給するために壁面温度はより高くしなければならない。したがって、反応器の断面積が大きくなるほど、高温ガスによる加熱が好ましくなる。使用できる高温ガスとしては、ヘリウムおよびテトラフルオロメタンなどが挙げられる。

【0016】

反応ゾーンにおける滞留時間 (接触時間) は、好ましくは約 1.5 秒未満であり、より好ましくは約 0.01 から約 1 秒であり、よりいっそう好ましくは約 0.05 秒から約 0

10

20

30

40

50

． 8 秒である。滞留時間は、反応ゾーンの有効容積を、反応温度および圧力でのガスの反応器への秒単位の供給流量で割ったものである。

【 0 0 1 7 】

反応ゾーン内のガス温度は、熱分解温度であると考えられ、反応ゾーンの気相において熱電対を使用して測定される。反応ゾーンは熱分解反応が起こるのに十分な温度にまで加熱されるが、 1 . 5 秒未満の反応時間内に加熱されることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

H C F C - 2 2 および H F C - 2 3 は、それぞれが熱分解を起こす温度ではなく、それに近い温度にまで予備加熱することが好ましい。予備加熱することによって、反応ゾーンで供給しなければならない熱量を減少させることができ、反応ゾーンの壁と供給ガスとの温度差を小さくすることができる。壁とガスの温度が所望の反応温度に近いほど、望ましくない生成物を生じさせる副反応や反応器のファウリングが少なくなる。H C F C - 2 2 と H F C - 2 3 は混合し一緒に予備加熱するようにしてもよい。2 つのガスと一緒に供給される場合、予備加熱温度は約 5 0 0 から 6 0 0 の間であることが好ましく、約 5 5 0 と 6 0 0 の間であることがさらに好ましい。ガスが別々に予備加熱される場合は、H C F C - 2 2 は約 3 0 0 から 4 5 0 に予備加熱し、H F C - 2 3 は約 5 0 0 から 6 0 0 に予備加熱する。

【 0 0 1 9 】

H F C - 2 3 と H C F C - 2 2 を別々に予備加熱する他の実施形態では、H F C - 2 3 は少なくとも約 8 5 0 に、H C F C - 2 2 は約 3 0 0 から 5 5 0 に予備加熱する。この実施形態は、H F C - 2 3 および H C F C - 2 2 の断熱反応、すなわち、反応容器を加熱することによって反応に供給しなければならない熱の削減に好適である。この実施形態では、H F C - 2 3 の熱安定性を利用し、H C F C - 2 2 の非存在下で、H F C - 2 3 をその熱分解温度よりも低い温度（例えば転化率 3 % 以下）にまで加熱する。H F C - 2 3 の熱は H F C - 2 3 と H C F C - 2 2 の反応に必要な熱の一部または全部を供給し、反応容器に供給しなければならない熱を削減または不要とする。供給される熱量は、H C F C - 2 2 の量に対する H F C - 2 3 の量に依るであろう。

【 0 0 2 0 】

供給速度や接触時間および反応ゾーン温度によって、H F C - 2 3 および H C F C - 2 2 は、反応容器を 1 回通るだけでは完全に消費されないことがある。連続プロセスでは、所望の生成物の生成を最大限とし、望ましくない生成物やファウリングを最小限にするために、1 0 0 % 未満の転化率で操作することが最も効果的である場合が少なくない。本発明のプロセスにおいて転化率が 1 0 0 % 未満のとき、反応器を出る流れを、未反応物質から生成物を分離するために蒸留などの従来法により処理し、未反応物質をフレッシュな H F C - 2 3 および H C F C - 2 2 と混合して所定の組成に調製し、反応器にフィードバックさせる。生成物の一部をリサイクルすることも好ましい。例えば、C F ₃ C F H C l (H C F C - 1 2 4)、C F ₂ C l C F ₂ H (H C F C - 1 2 4 a) およびオクタフルオロシクロブタン ((C F ₂) ₄、c 3 1 8) が、もし生成されたなら、これらを H F C - 1 2 5、H F C - 2 2 7 e a、T F E、および H F P などの他の生成物から分離し、反応器供給混合物に加えることができる。H C F C - 1 2 4 および H C F C - 1 2 4 a の H C F C - 2 2 および H F C - 2 3 の存在下での熱分解は、H F P の生成に寄与する。c 3 1 8 は T F E の生成に寄与する。リサイクルによって、H C F C - 2 2 の生産時に副生するよりも多くの H F C - 2 3 を消費することができる。

【 0 0 2 1 】

別の実施形態では、反応器内の供給物の流れを部分的に阻害して逆混合、すなわち乱れを引き起こし、それによって反応物質の混合と良好な熱伝導を促進し、供給物に必要な反応器内滞留時間を、例えば、約 1 秒半未満に短縮させる。このように部分的に流れを阻害することは、孔開きバップルや充填物を用いることでうまく実現できる。供給速度を増大させ、反応器内に乱流を起こすことによって、逆混合を増大させることができる。

【 0 0 2 2 】

10

20

30

40

50

体積比 H F C - 2 3 : H C F C - 2 2 は、好ましくは、約 1 : 1 0 から 5 : 1 である。一つの好ましい比は約 2 : 1 から 5 : 1 であり、より好ましくは約 2 : 1 から 4 : 1 である。他の好ましい比は 1 : 1 0 から 1 : 1 のように 1 : 1 以下である。未反応の H F C - 2 3 は未反応の H C F C - 2 2 とともに回収されリサイクルされる。十分な量のフレッシュな H F C - 2 3 と H C F C - 2 2 が、このリサイクル流れに加えられ、反応器内で転換されるべき材料に調製される。全転化率が少なくとも約 1 0 % であり、有用な生成物の収率が少なくとも約 9 0 % となるような、反応ゾーンにおける滞留時間（接触時間）と、H C F C - 2 2 と H F C - 2 3 の相対的割合であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

H F C - 1 2 5 は冷媒として、H F C - 2 2 7 e a は発泡剤および消火剤としての使用が見出されている。

10

【 0 0 2 4 】

H F C - 2 3 の消費量が、H C F C - 2 2 製造時に副生物として生成される H F C - 2 3 の量、H F C - 2 3 は通常約 3 重量 % 未満であるが、それよりも多くなるように、転換される H C F C - 2 2 1 0 0 部に対して少なくとも 3 部の H F C - 2 3 が転換されるような、温度、滞留時間および H F C - 2 3 : H C F C - 2 2 比で、反応器が運転される。

【 実施例 】

【 0 0 2 5 】

ここで使用した反応器は、内径 (I D) 3 / 4 インチ (1 . 9 c m) の金で内張りされた反応器である。反応器の外側の管材は、1 6 インチ (4 0 . 6 c m) 長さのインコネル (I n c o n e l) (登録商標) 6 0 0 (ニッケル合金) 管で、管壁の肉厚 0 . 1 1 3 インチ (0 . 2 9 c m) 、外径 (O D) 1 . 0 4 6 インチ (2 . 7 c m) である。内側の管材は金であり、米国特許公報 (特許文献 6) (2 0 0 1 年 1 1 月 2 9 日) の実施例 1 に記載されているように金属的にインコネル (I n c o n e l) (登録商標) と結合している。金の管の肉厚は 0 . 0 3 9 インチ (0 . 1 c m) であり、I D は 0 . 7 4 2 インチ (1 . 9 c m) である。この反応管を使用する前に、温度を制御し監視する熱電対を設置する十分な余地を残しつつ、I D が 1 インチ (2 . 5 c m) のクランプオン型ヒータを緩みなく装着できるよう、8 インチ (2 0 . 3 c m) 部分 (1 6 インチ (4 0 c m) の長さの中央で) を O D 1 5 / 1 6 インチ (2 . 4 c m) にプレスする。予熱ゾーンの長さは 5 インチ (1 3 c m) であり、反応ゾーンの長さは 2 インチ (5 c m) である。これらはセラミック系のバンドヒータで加熱する。温度は、反応管の各セクションの中央部外表面上にセットした熱電対を用いて制御する。熱電対はヒータによって強固に保持する。また、反応ゾーン内の対応するガス温度も測定する。反応器へのガスの供給は校正したマスフローメータを使用して制御する。反応器は、分析システムに導くために、約 1 ~ 2 p s i g (1 0 8 ~ 1 1 5 k P a) の背圧で運転する。

20

30

【 0 0 2 6 】

5 % クリトックス (K r y t o x) (登録商標) 1 4 3 A C パーフルオロエーテル含浸 6 0 / 8 0 メッシュ (0 . 2 5 / 0 . 1 8 m m) カーボパック (C a r b o p a k) B H T を充填した 2 0 フィート (6 . 1 m) x 0 . 1 2 5 インチ (3 . 2 m m) のスチールカラムを装着したオンライン G C / M S (ガスクロマトグラフ / 質量分析計) を使用して、反応器から微量の生成物流れを採取し分析する。G C プログラミング条件は、6 0 のスタート温度で 3 分間保持されるよう設定する。その後、5 / 分の速度で 2 0 0 まで加熱し、2 0 0 で 5 分間保持する。分析結果は、モル % で示す。特に断わらない限り、実施例においては、生成物の分析によれば、P F I B の含有量は、T F E 、H F P 、H F C - 1 2 5 および H F C - 2 2 7 e a の全重量を基準として 2 重量 % 未満である。

40

【 0 0 2 7 】

ここで開示しているフルオロカーボンの I D 記号と構造を下記に示す。

【 0 0 2 8 】

【表 1】

HCFC-22	= CHF ₂ Cl	HFC-23	= CHF ₃
HFC-125	= CF ₃ CF ₂ H	HFC-227ea	= CF ₃ CHFCF ₃
HFC-227ca	= CF ₃ CF ₂ CF ₂ H	TFE	= CF ₂ =CF ₂
c318	= シクロ(CF ₂) ₄	HFP	= CF ₂ =CFCF ₃
HCFC-124	= CF ₃ CFHCl	HCFC-124a	= CF ₂ ClCF ₂ H
HCFC-226cb	= CF ₂ ClCF ₂ CF ₂ H	FC-1318	= C ₄ F ₈ 異性体 PFIB を除く
PFIB	= (CF ₃) ₂ C=CF ₂		

10

【0029】

(実施例 1)

775 の運転制御設定温度、600 の予備加熱設定温度を保持した反応器に、HFC-23を、標準の温度および圧力換算で800、400、200および100cc/分(sccm)の流量で供給する。400、200および100sccmの運転流量で、HFC-23のTFEへの転化率は、それぞれ約0.2、0.4、および0.6%である。微量のHFP、HFC-125およびHFC-227eaが観測される。gcの検出限界は約1000ppmである。

20

結論：HFC-23が単味で775の反応器に供給されるとき、>99モル%のHFC-23が未反応であり、わずかに起きている反応の中で、唯一TFEが測定可能な量で生成される。他の微量に生成されている副生物の量は、全体の0.2モル%未満であった。

【0030】

(実施例 2)

850 の運転制御設定温度、600 の予備加熱設定温度を保持した反応器に、HFC-23を、400、200および100sccmの流量で供給する。HFC-23のTFEへの転化率は、それぞれ0.9、2.0、および3.0%である。HFC-23の流量が200および100sccmのときには、0.2および0.6%のHFPが観測される。HFC-23の運転流量が100sccmで、0.15%のHFC-125が得られ、これはTFEおよびHFC-125の合計の5%未満に相当する。パーフルオロイソブチレン(0.08%)もまた、この低流量条件下でGC/MSによって同定される。

30

結論：850の運転制御設定温度であってさえも、HFC-23が単味で反応器に供給されるときは、転化率は僅か約1から5モル%であり、生成物の95%はTFEとHFPである。HFC-125の生成は生成物中の<5%であり、HFC-227eaは1%未満である。

【0031】

(実施例 3 ~ 6)

制御設定温度が775と850の間、600の予備加熱温度で運転する反応器に、HFC-23とHCFC-22の等モル流を表1に示す流量で供給する。反応の主生成物および出発物質であるHCFC-22とHFC-23の合計未反応量を表1に示す。これらの実施例における接触時間は約1秒である。

40

【0032】

【表 2】

表1				
実施例番号	3	4	5	6
反応器制御設定温度 (°C)	775	825	850	850
反応器ガス温度 (°C)	697	735	751	747
HCFC-22 供給 (cc/min)	100	100	100	200
HFC-23 供給 (cc/min)	100	100	100	200
結果(モル%)				
TFE	9.80	5.51	5.05	11.80
HFC-125	0.68	2.89	3.86	1.45
HFP	1.94	4.88	6.08	3.11
HFC-227ea	ND	1.80	2.25	0.80
HCFC-124a	3.16	4.21	3.75	3.45
HCFC-124	0.29	0.75	0.80	0.52
c318	2.99	2.02	1.33	2.57
PFIB	0.05	0.18	0.26	0.10
FC-1318	0.07	0.25	0.40	0.14
HCFC-226cb	0.67	0.49	0.33	0.45
HFC-23 + HCFC-22	79.5	75.3	73.6	74.6
125/(125+TFE) × 100	6.5	34.4	43.3	10.9
227ea/(227ea+HFP) × 100	—	26.9	27.0	20.5
ND=全体積当たり 100ppm 未満				

【0033】

結論：実施例 1（725 の反応制御設定温度）および実施例 2（850 の反応制御設定温度）で行った HFC-23 単味の熱分解と比較すると、HCFC-22 の存在下での熱分解では、725 の反応制御設定温度（697 の反応器ガス温度）で 0.7% の HFC-125 が生成されるのに対し、実施例 1 では全く検出されておらず、850（750 の反応器ガス温度）で 3.9% の HFC-125 が生成されるのに対し、実施例 2 では 0.15% であった。HCFC-22 が存在すると、HFC-23 の熱分解が促進され、HFC-125 および HFC-227ea の生成が促進される。もし必要なら、または望むならば、HCFC-124、HCFC-124a および c318 を、生成物として回収することができ、あるいは TFE および HFP の量をさらに増大させるために反応器にリサイクルすることもできる。

【0034】

（実施例 7～14）

これらの実施例では、反応器制御温度とともに、HFC-23：HCFC-22 の比も変化させる。予備加熱設定温度は 600 である。表 2 は結果の要約であり、得られた反応生成物を示す。これらの実施例における接触時間は約 0.5 秒である。

【 0 0 3 5 】

【 表 3 】

表2

実施例番号	7	8	9	10	11	12	13	14
反応器制御設定温度(°C)	775	775	825	825	825	850	850	850
反応器ガス温度(°C)	692	694	729	729	731	746	750	746
HFC-23 供給 (cc/min)	300	350	250	300	350	250	300	350
HCFC-22 供給 (cc/min)	100	50	150	100	50	150	100	50
結果(モル%)								
TFE	7.71	2.77	9.31	6.47	2.71	8.46	6.01	2.87
HFC-125	0.35	0.16	1.06	0.86	0.31	1.52	1.44	0.45
HFP	0.62	0.17	1.93	1.17	0.30	2.45	1.71	0.41
HFC-227ea	0.15	0.09	0.58	0.48	0.16	0.84	0.79	0.22
HCFC-124a	0.45	0.03	1.04	0.71	0.03	1.99	0.82	0.03
HCFC-124	0.05	0.01	0.09	0.12	0.02	0.34	0.17	0.02
c318	0.66	0.10	1.72	0.89	0.15	1.63	0.89	0.18
HFC-23 + HCFC-22	90.0	96.7	84.3	89.3	96.3	82.8	88.2	95.8
125/(TFE+125) × 100	4.3	5.4	10.2	11.7	10.3	15.2	19.3	13.6
227ea/(HFP+227ea) × 100	19.4	34.6	23.1	29.1	34.8	25.5	31.6	32.8

【 0 0 3 6 】

結論：供給物質のHFC-23対HCFC-22比を1：1（表1の実施例6を参照）から5：3まで増加させると、TFEおよびHFPに比べてHFC-125およびHFC-227eaの生成が有利になる。フルオロオレフィンへの転化率は7：1に至るまで減少し、HFC-125およびHFC-227eaへの転化率も減少するが、TFEおよびHFPに対するHFC-125およびHFC-227eaの量はそれぞれ増加する。

【 0 0 3 7 】

表2に要約したデータを考察し表1と比較すると、与えられた運転温度で、併産できるHFC-125およびHFC-227eaの量は、HCFC-22：HFC-23の比を変えることによって、変化させることができることがわかる。また、これらの結果と実施例2の結果を比較すると、HCFC-22がHFC-23とともに供給物質中に存在すると、TFEおよびHFPに対するHFC-125およびHFC-227eaの相対的収量はそれぞれ高くなることがわかる。

【 0 0 3 8 】

(実施例 1 5 ~ 1 8)

これらの実施例は、パーフルオロ化した2mmのガンマアルミナ球を充填した、金で内張りした石英製TGA（熱重量分析計）タイプの流通式反応器（金箔で内張りした直径1インチ（2.54cm）の石英管）で行う。供給される反応物質は別々に予備加熱し、HFC-23は600℃に、HCFC-22は400℃に予備加熱する。HCFC-22：HFC-23の比を変化させ、全流量および管壁温度も変化させる。これらの実施例における接触時間は、0.5秒未満である。結果を示す表3には、反応生成物を記す。残りは

実質的に未反応の H C F C - 2 2 および H F C - 2 3 である。

【 0 0 3 9 】

【 表 4 】

表3

実施例番号	15	16	17	18	
反応器壁温度(°C)	775	775	850	850	
反応器ガス温度(°C)	704	693	768	753	10
HCFC-22 供給 (cc/min)	106	250	106	250	
HFC-23 供給 (cc/min)	519	750	519	750	
結果(モル%)					
TFE	20.2	19.5	17.9	24.6	
HFC-125	0.9	0.3	3.1	1	
HFP	2.3	1.2	8.1	3.6	20
HFC-227	2.1	1.4	3.4	2	
HCFC-124a	0.6	0.3	0.7	0.4	
c318	ND	ND	0.1	0.05	
PFIB	ND	ND	0.07	0.35	
HFC-23 + HCFC-22	71.5	76.8	61.3	64.5	
125/(125+TFE) × 100	4.3	1.5	14.8	3.9	
227/(227+HFP) × 100	47.7	53.8	38.6	46.3	30
HCFC-22 の転化率	82.9	59.6	92.9	81.6	
HFC-23 の転化率	17.4	11.1	27.6	20.1	

ND=100ppm 未満

HFC-227 は HFC-227ea と HFC-227ca の異性体の混合である

【 0 0 4 0 】

これらの条件では、飽和化合物の収率は高いが、H F C - 2 2 7 の収率は H F C - 1 2 5 の収率に比べさらに高くなっている。

40

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1 . フルオロホルムを処理する方法であって、前記フルオロホルムとクロロジフルオロメタンの反応混合物を、6 2 5 ~ 8 0 0 の範囲の温度、2 秒未満の接触時間で連続プロセスにおいて共熱分解し、その結果、テトラフルオロエチレン (T F E)、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、ペンタフルオロエタン (C F ₃ C H F ₂) およびヘプタフルオロプロパン (C F ₃ C H F C F ₃) からなる群より選択される少なくとも3つの化合物を含む生成混合物を得ることによって、前記フルオロホルムを消費し、前記フルオロホルム：前記クロロジフルオロメタンの体積比が1：1 0 から5：1であることを特徴とする方法。

2 . 表面が金属からなる反応ゾーンを通して前記反応混合物を供給することによって行

50

われることを特徴とする 1 . に記載の方法。

3 . 前記金属は、金であることを特徴とする 2 . に記載の方法。

4 . 前記 T F E および H F P の生成に対し生成される $C F_3 C H F_2$ および $C F_3 C H F C F_3$ の割合を最大にするために、前記フルオロホルム対前記クロロジフルオロメタンのモル比を、少なくとも約 5 : 1 から約 2 : 1 とすることを特徴とする 1 . に記載の方法。

5 . 前記 $C F_3 C H F_2$ および $C F_3 C H F C F_3$ の生成に対し生成される T F E および H F P の割合を最大にするために、前記フルオロホルム対前記クロロジフルオロメタンのモル比を、約 1 : 1 以下とすることを特徴とする 1 . に記載の方法。

6 . パーフルオロイソブチレンの生成量が、前記化合物の全重量を基準として約 5 % 未満であることを特徴とする 1 . に記載の方法。

10

7 . パーフルオロイソブチレンの生成量が、前記化合物の全重量を基準として約 2 % 未満であることを特徴とする 3 . に記載の方法。

8 . 生成混合物はフルオロホルムを含み、前記フルオロホルムを生成混合物から分離し、得られたフルオロホルムを前記反応混合物に加えることを特徴とする 1 . に記載の方法。

9 . 生成混合物は、H C F C - 1 2 4、H C F C - 1 2 4 a および c 3 1 8 を含み、前記 H C F C - 1 2 4、H C F C - 1 2 4 a および c 3 1 8 を生成混合物から分離し、得られた H C F C - 1 2 4、H C F C - 1 2 4 a および c 3 1 8 を前記反応混合物に加えることを特徴とする 1 . に記載の方法。

20

10 . さらに、前記フルオロホルムおよび前記クロロジフルオロメタンを、一緒に、かつ、約 5 0 0 ~ 6 0 0 の予備加熱温度で、前記反応混合物に供給することを特徴とする 1 . に記載の方法。

11 . さらに、前記フルオロホルムおよび前記クロロジフルオロメタンを、それぞれ約 5 0 0 ~ 6 0 0 および約 3 0 0 ~ 4 5 0 の予備加熱温度で、前記反応混合物に供給することを特徴とする 1 . に記載の方法。

12 . さらに、前記フルオロホルムおよび前記クロロジフルオロメタンを、それぞれ、少なくとも約 8 5 0 であるが前記フルオロホルムの分解温度よりも低い温度および約 3 0 0 ~ 5 5 0 の予備加熱温度で、前記反応混合物に供給することを特徴とする 1 . に記載の方法。

30

13 . 前記反応ゾーンは充填物を含むことを特徴とする 2 . に記載の方法。

14 . 前記充填物は、パーフルオロ化ガンマアルミナであることを特徴とする 13 . に記載の方法。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴェリユア ノット モーリカージュナ ラオ
アメリカ合衆国 19809 デラウェア州 ウィルミントン ジョージタウン アベニュー 1
- (72)発明者 ピーター ギデオン ゲルブラム
アメリカ合衆国 19130 ペンシルバニア州 フィラデルフィア ペンシルバニア アベニュー 2401 スイート 7ビー33
- (72)発明者 チャールズ ジョセフ ノーク
アメリカ合衆国 19803 デラウェア州 ウィルミントン パース ドライブ 16
- (72)発明者 ノーマン ヘロン
アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク アップル ロード 408

審査官 野口 勝彦

- (56)参考文献 特開昭63-267736(JP,A)
特開平07-233104(JP,A)
特開平11-071307(JP,A)
特表平11-500132(JP,A)
特表平11-500429(JP,A)
米国特許第03009966(US,A)
米国特許第03202720(US,A)
英国特許第01076699(GB,B)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/269
C07C 19/00
C07C 19/08
C07C 21/00
C07C 21/185