



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I873300 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：110106999

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : C07C17/269 (2006.01)

C07C21/18 (2006.01)

(30)優先權：2020/02/28 日本

2020-033376

(71)申請人：日商大金工業股份有限公司(日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

國立大學法人大阪大學(日本) OSAKA UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：蓮本雄太 HASUMOTO, YUUTA (JP)；高桑達哉 TAKAKUWA, TATSUYA (JP)；

山本治 YAMAMOTO, OSAMU (JP)；中谷英樹 NAKAYA, HIDEKI (JP)；能美政

男 NOUMI, MASAO (JP)；佐藤数行 SATOU, KAZUYUKI (JP)；山之井航平

YAMANOI, KOHEI (JP)；大島明博 OSHIMA, AKIHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 105753634A

CN 107531592A

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法

(57)摘要

本案係提供一種在目標化合物的合成過程中不需要高溫及觸媒，且目標化合物的選擇率高的氫氟烯烴(HFO)或氟烯烴(FO)之製造方法。

具體而言，本案係提供一種氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其係碳數 2、3 或 4 之氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其特徵為，對選自碳數 1 或 2 之氫氟碳以及碳數 2 或 3 之氫氟烯烴 A 所成群組中之至少一種原料化合物，照射電離放射線及/或波長 300nm 以下之紫外線(惟，前述原料化合物為前述氫氟烯烴 A 時，所得到之前述氫氟烯烴與前述氫氟烯烴 A 不同)。



I873300

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法

【中文】

本案係提供一種在目標化合物的合成過程中不需要高溫及觸媒，且目標化合物的選擇率高的氫氟烯烴(HFO)或氟烯烴(FO)之製造方法。

具體而言，本案係提供一種氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其係碳數2、3或4之氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其特徵為，對選自碳數1或2之氫氟碳以及碳數2或3之氫氟烯烴A所成群組中之至少一種原料化合物，照射電離放射線及/或波長300nm以下之紫外線(惟，前述原料化合物為前述氫氟烯烴A時，所得到之前述氫氟烯烴與前述氫氟烯烴A不同)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法

【技術領域】

【0001】 本案係有關於一種氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法。

【先前技術】

【0002】 氫氟烯烴(HFO)係有用於作為各種機能性材料、溶劑、冷媒、發泡劑、機能性聚合物之單體或該等之原料等的化合物，於冷媒用途中可望作為低全球暖化潛勢(GWP)的冷媒。此外，氟烯烴(FO)係亦有用於作為機能性聚合物之單體的化合物。

【0003】 作為本案相關先前文獻，例如專利文獻1中揭示「一種1,2-二氟乙烯之製造方法，其特徵為，透過由以下式(1)表示之(氫氟碳：HFC)化合物伴隨熱分解的合成反應來製造1,2-二氟乙烯，

【0004】



(式(1)中，X為鹵素原子)」。

【0005】 又，除上述HFC之熱分解法外，亦已知有利用觸媒反應之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2013-241348號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 本案發明人等根據獨自的研究思及，習知技術尚未開發出在目標化合物的合成過程中不需要高溫及觸媒，且目標化合物的選擇率高的HFO或FO之製造方法。從而，本案係以解決所述獨自的課題為目的。

[解決課題之手段]

【0008】 1.一種氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其係碳數2、3或4之氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其特徵為，對選自碳數1或2之氫氟碳以及碳數2或3之氫氟烯烴A所成群組中之至少一種原料化合物，照射電離放射線及/或波長300nm以下之紫外線(惟，前述原料化合物為前述氫氟烯烴A時，所得到之前述氫氟烯烴與前述氫氟烯烴A不同)。

2.如上述項1之氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其中，前述電離放射線為 γ 射線。

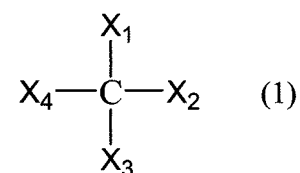
3.如上述項1或2之氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其中，前述電離放射線及/或波長300nm以下之紫外線的吸收

劑量為1Gy以上且1MGy以下。

4.如上述項1～3中任一項之氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其中，前述原料化合物為，以下述通式(1)表示之氟甲烷化合物中的一種以上及/或以下述通式(2)表示之氟乙烷化合物中的一種以上，

【0009】

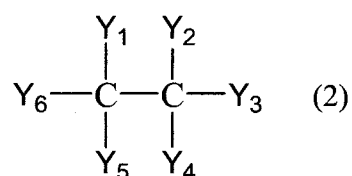
[化1]



【0010】[惟，X₁、X₂、X₃及X₄各自表示氫原子或氟原子，且氫原子及氟原子各自包含1個以上]；

【0011】

[化2]

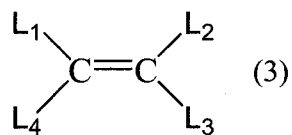


【0012】[惟，Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅及Y₆各自表示氫原子或氟原子，且氫原子及氟原子各自包含1個以上]。

5.如上述項1～3中任一項之氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其中，前述原料化合物為，以下述通式(3)表示之氟乙烯化合物中的一種以上及/或以下述通式(4)表示之氟丙烯化合物中的一種以上，

【0013】

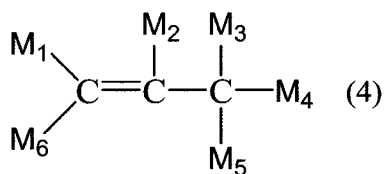
[化3]



【0014】[惟， L_1 、 L_2 、 L_3 及 L_4 各自表示氫原子或氟原子，且氫原子及氟原子各自包含1個以上]；

【0015】

[化4]



【0016】[惟， M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、 M_5 及 M_6 各自表示氫原子或氟原子，且氫原子及氟原子各自包含1個以上]。

6.如上述項1～5中任一項之氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其中，在 -196°C 以上且 600°C 以下，對前述原料化合物照射前述電離放射線及/或前述紫外線。

7.如上述項1～6中任一項之氫氟烯烴或氟烯烴之製造方法，其中，藉由批次式或連續式中任一者進行。

8.一種組成物，其特徵為，含有99.0莫耳%以上的三氟乙烯(HFO-1123)、1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E)/(Z))、四氟乙烯(FO-1114)或1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)，

進一步含有選自氟乙炔、三氟甲烷(HFC-23)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)及1,1,2-三氟乙烷(HFC-143)所成群組中之至少一種。

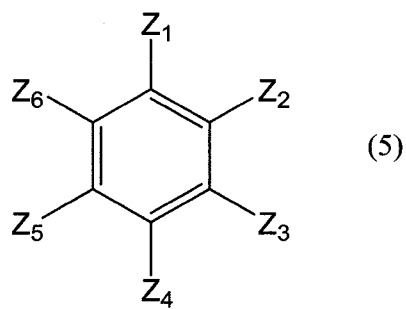
9.一種組成物，其特徵為，含有99.0莫耳%以上的三

氟乙炔 (HFO-1123)、1,2-二氟乙炔 (HFO-1132(E)/(Z))、四
氟乙炔 (FO-1114)或1,1-二氟乙炔 (HFO-1132a)，

且以下述通式 (5)表示之芳香族化合物的含量未達 0.1
ppm，

【 0017】

[化5]



【 0018】[惟，Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅及Z₆各自表示氫原
子或氟原子]。

[發明之效果]

【 0019】 本案之HFO或FO之製造方法可提供目標化合
物的選擇率高的HFO或FO之製造方法。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【 0020】 本案發明人等為解決上述課題而致力進行研
究的結果發現，根據具有對特定的原料化合物照射電離放
射線及/或波長300nm以下之紫外線的步驟之製造方法，可
解決上述課題。

【 0021】 本案係基於所述見解進一步重複多次研究之

結果而完成者。本案係包含以下實施形態。

【0022】

氫氟烯烴(HFO)或氟烯烴(FO)之製造方法

本案之氫氟烯烴(HFO)或氟烯烴(FO)之製造方法係藉由對選自碳數1或2之氫氟碳以及碳數2或3之氫氟烯烴A所成群組中之至少一種原料化合物，照射電離放射線及/或波長300nm以下之紫外線，而得到碳數2、3或4之氫氟烯烴或氟烯烴者(惟，前述原料化合物為前述氫氟烯烴A時，所得到之前述氫氟烯烴與前述氫氟烯烴A不同)。

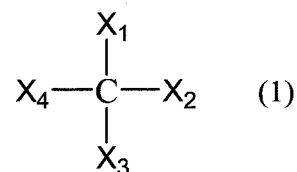
【0023】 以下，於本說明書中，氫氟碳亦稱「HFC」，氫氟烯烴亦稱「HFO」，氫氟烯烴A亦稱「HFOA」，氟烯烴亦稱「全氟烯烴,FO」。

【0024】 作為原料化合物之選自碳數1或2之氫氟碳以及碳數2或3之氫氟烯烴A所成群組中之至少一種，只要可藉由照射電離放射線及/或波長300nm以下之紫外線(以下總稱為「電離放射線等」)而得到碳數2、3或4之HFO或FO(惟，原料化合物為HFOA時，係與HFOA不同之HFO)則不特別限定。

【0025】 碳數1之HFC不予限定，可舉出以下述通式(1)表示之氟甲烷化合物，

【0026】

[化6]



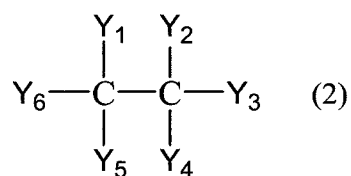
【0027】[惟， X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 各自表示氫原子或氟原子，且氫原子及氟原子各自包含1個以上]。

具體而言，可舉出氟甲烷(HFC-41)、二氟甲烷(HFC-32)及三氟甲烷(HFC-23)。此外，於本案中，除以通式(1)表示之氟甲烷化合物外，亦可併用 X_1 、 X_2 、 X_3 及 X_4 全為氟原子的四氟甲烷(FC-14)。透過併用FC-14，可望提升氟原子的含量較多之HFO或FO的選擇率。

【0028】碳數2之HFC不予限定，可舉出以下述通式(2)表示之氟乙烷化合物，

【0029】

[化7]



【0030】[惟， Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 及 Y_6 各自表示氫原子或氟原子，且氫原子及氟原子各自包含1個以上]。

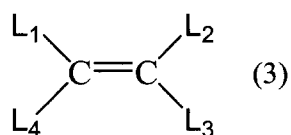
具體而言，可舉出1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,2-三氟乙烷(HFC-143)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,2-二氟乙烷(HFC-152)、單氟乙烷

(HFC-161)、四氟乙烷(HFC-116)等。此外，於本案中，除以通式(2)表示之氟乙烷化合物外，亦可併用 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 及 Y_6 全為氟原子的六氟乙烷(FC-116)。

【0031】碳數2之HFOA不予限定，可舉出以下述通式(3)表示之氟乙烯化合物中的一種以上，

【0032】

[化8]



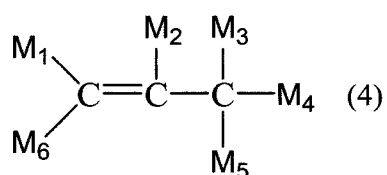
【0033】[惟， L_1 、 L_2 、 L_3 及 L_4 各自表示氫原子或氟原子，且氫原子及氟原子各自包含1個以上]。

具體而言，可舉出順-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(Z))、反-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E))、三氟乙烯(HFO-1123)等。此外，於本案中，除以通式(3)表示之氟乙烯化合物外，亦可併用 L_1 、 L_2 、 L_3 及 L_4 全為氟原子的四氟乙烯(TFE,FO-1114)。

【0034】碳數3之HFOA不予限定，可舉出以下述通式(4)表示之氟丙烯化合物中的一種以上，

【0035】

[化9]



【0036】[惟， M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、 M_5 及 M_6 各自表示

氫原子或氟原子，且氫原子及氟原子各自包含1個以上]。

具體而言，可舉出2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)等。又，除以通式(4)表示之氟丙烯化合物外，亦可併用M₁、M₂、M₃、M₄、M₅及M₆全為氟原子的六氟丙烯。

【0037】於本案中，此等原料化合物當中，由可確保目標化合物之HFO或FO的高選擇率而言，較佳為選自氟甲烷(HFC-41)、二氟甲烷(HFC-32)、三氟甲烷(HFC-23)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)及1,1,2-三氟乙烷(HFC-143)所成群組中之至少一種。

【0038】於本文中，係對此等原料化合物照射電離放射線及/或波長300nm以下之紫外線而得到目標化合物之HFO或FO。於此，作為前述電離放射線，只要是可藉由照射至原料化合物而選擇性地打斷原料化合物的鍵結，並藉由至少氟原子的離去而生成氟離去自由基，而能夠最終獲得目標化合物之HFO或FO者則不特別限定。此類電離放射線可舉出例如電子束(β射線)、X射線、γ射線、中子束、離子束等。又，亦可使用同樣具有電離作用的電漿。

【0039】此等電離放射線當中，尤其是γ射線可穿透金屬容器，可對簡易的金屬容器(例如不鏽鋼(SUS)管)填充原料化合物地照射而較佳。此外，於本文中，電離放射線可單獨使用多種能量線，或組合使用多種能量線。又，後述之波長300nm以下之紫外線，亦可於該波長範圍內單獨或組合使用多種紫外線。換言之，電離放射線等非僅為單色，亦可組合使用複數之波長或種類的能量線，也可為

白色。

【0040】波長300nm以下之紫外線，亦可與前述電離放射線同樣地藉由照射至原料化合物而選擇性地打斷原料化合物的鍵結，並藉由至少氟原子的離去而生成氟離去自由基。由於此種作用無法藉由一般的紫外線獲得，因此在本案中係使用紫外線當中尤為波長300nm以下之紫外線。

【0041】於本案中，對原料化合物照射電離放射線等之際，例如可將原料化合物填充於不鏽鋼製管(SUS管)中，並自SUS管外側照射電離放射線等。詳言之，照射前述 γ 射線時，可使用Co60來照射 γ 射線。

【0042】填充於SUS管之原料化合物可為一種，而隨目標化合物的種類而異，亦能以任意比例混合填充原料化合物中之二種以上。填充於SUS管之原料化合物的進料壓力(表壓)不予限定，可設定為例如-0.01MPaG以上1.5MPaG以下。下限值較佳為0MPaG以上，更佳為0.1MPaG以上，再更佳為0.2MPaG以上。上限值較佳為1.2MPaG以下，更佳為1.0MPaG以下。進料壓力(表壓)可例示性地設定為0MPa以上0.3MPa以下，亦可進一步設定為0.1MPa以上0.2MPa以下。於本案中，由於不需要如以往使用觸媒反應之方法般將原料化合物以惰性氣體等稀釋，在得到目標化合物後便不需要分離惰性氣體之後處理等。

【0043】電離放射線等對原料化合物的照射劑量，只要可得到目標化合物之HFO或FO則不予限定，例如吸收劑量較佳設定為1Gy以上1MGy以下。其中，照射劑量的下限

值較佳為10Gy以上，更佳為100Gy以上，再更佳為1kGy以上。上限值較佳為500kGy以下，更佳為300kGy以下，再更佳為100kGy以下。照射劑量可例示性地設定為1kGy以上5kGy以下，或可設定為2kGy以上4kGy以下，可進一步設定為3kGy以上4kGy以下。

【0044】此外，吸收劑量與照射劑量可藉由下述換算式(A)換算。

【0045】

$$D(T) = \alpha E \exp(-\alpha T) \quad (A)$$

[式中，D表示吸收劑量，E表示照射劑量， α 表示線吸收係數，T表示照射距離；於此， α 為物質固有的值且為由照射波長所決定的值(可由NIST Standard Reference Database 66(X-Ray Form Factor, Attenuation, and Scattering Tables)搜尋)，T為照射光源與試料的距離(可任意設定)]。

例如，可測定將一定波長的能量線自一定距離[T]照射至試料(HFC-32)時的照射劑量[E(J/cm²)]，並以上述NIST資料庫調查HFC-32於既定波長區的線吸收係數(隨壓力而異之氣體密度則另外計算或測定)，由換算式求出吸收劑量。

【0046】於本案中，不拘原料化合物的種類，皆可照射電離放射線及/或波長300nm以下之紫外線；當原料化合物為碳數1之HFC及/或碳數2之HFC時，較佳照射電離放射線(尤為 γ 射線)，原料化合物為HFOA時則較佳照射電離放射線(尤為 γ 射線)及/或波長300nm以下之紫外線。

【0047】電離放射線等的照射時間不予限定，可依據原料化合物及電離放射線等的種類以及照射量適宜調整；例如照射時間可設定為1秒以上且50小時以下，其中較佳為1小時以上且30小時以下，更佳為5小時以上且20小時以下。照射時間可例示性地設定為6小時以上且16小時以下，可進一步設定為7.5小時以上且15小時以下。

【0048】對原料化合物照射電離放射線等之際，能以 -196°C 以上且 600°C 以下的大範圍溫度實施；於本案中，尤以可在 10°C 以上且 50°C 以下之溫度條件下使反應進行而言，與習知熱分解法相比更為優越。例如，可在 1°C 以上且 30°C 以下的室溫(較佳為 15°C 以上且 25°C 以下的室溫)下實施。

【0049】本案之HFO或FO之製造方法能以批次式或連續式任一種來進行，上述各條件可根據批次式或連續式之選擇適宜調整。此種本案之HFO之製造方法，有與習知熱分解法或使用觸媒之方法相比，目標化合物的選擇率極高之顯著的效果。具體而言，目標化合物之HFO或FO的選擇率，於較佳態樣中為95.0莫耳%以上，於更佳態樣中為97.0莫耳%以上，於更佳態樣中為99.0莫耳%以上。另外，原料化合物的轉化率可於0.1莫耳%以上的範圍，藉由調整電離放射線等的照射條件而適宜設定，於較佳態樣中轉化率可提高至約25莫耳%。

【0050】HFO或FO有以下問題：由具有不飽和鍵而言，藉由習知熱分解法等會產生大量副產物，且副產物有

沸點與目標化合物之HFO或FO接近者，而使分離處理等後處理變得更為麻煩。相對於此，本案之HFO或FO之製造方法係根據對原料化合物照射電離放射線等之新穎的構成，目標化合物之HFO或FO的選擇率於較佳態樣中為95莫耳%以上，與習知方法相比極為優越。又，與以往使用觸媒反應之方法相比，無需藉由惰性氣體等進行稀釋，就此而言本案之HFO或FO的製造方法亦屬簡便且潔淨的方法。本案之HFO或FO之製造方法係可藉由對原料化合物照射電離放射線等而選擇性地打斷原料化合物的鍵結，並藉由至少氟原子的離去而生成氟離去自由基，而最終得到目標化合物之HFO或FO，因此，在得到目標化合物之步驟中不需要高溫、觸媒及藉由惰性氣體等稀釋，由此相較於習知方法極為有利。

【0051】根據本案之HFO或FO之製造方法而形成目標化合物之HFO或FO不予限定，可舉出三氟乙烯(HFO-1123)、1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E)/(Z))、1-氟乙烯(HFO-1141)、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz(E)/(Z))、1,2,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ye(E)/(Z))、1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze(E)/(Z))、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)四氟乙烯(FO-1114)、1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)等。

【0052】以下茲舉一例說明本案之HFO或FO之製造方法的機制。惟，下述機制為對原料化合物[氟甲烷(HFC-41)、二氟甲烷(HFC-32)、及三氟甲烷(HFC-23)]照射電離放射線(尤為 γ 射線)時之推定機制的一例，非限定於以下機

制。

【0053】此等原料化合物皆為碳數1之HFC，若簡化說明反應步驟，則為：

步驟1：對原料化合物照射 γ 射線，選擇性地打斷原料化合物的鍵結使氟原子(氟自由基)離去，而生成氟離去自由基。

步驟2：氟自由基使原料化合物的氫原子離去而生成氟化氫(HF)與氫離去自由基。

步驟3：藉由氟離去自由基彼此的反應、氫離去自由基彼此的反應、氟離去自由基與氫離去自由基的反應而生成碳數2之HFC。

步驟4：藉由對碳數2之HFC照射 γ 射線，使氟原子(氟自由基)從碳數2之HFC離去，而生成氟離去碳數2之HFC自由基。

步驟5：氟自由基使碳數2之HFC的氫原子離去而生成氟化氫(HF)與碳數2之HFO(目標化合物)。

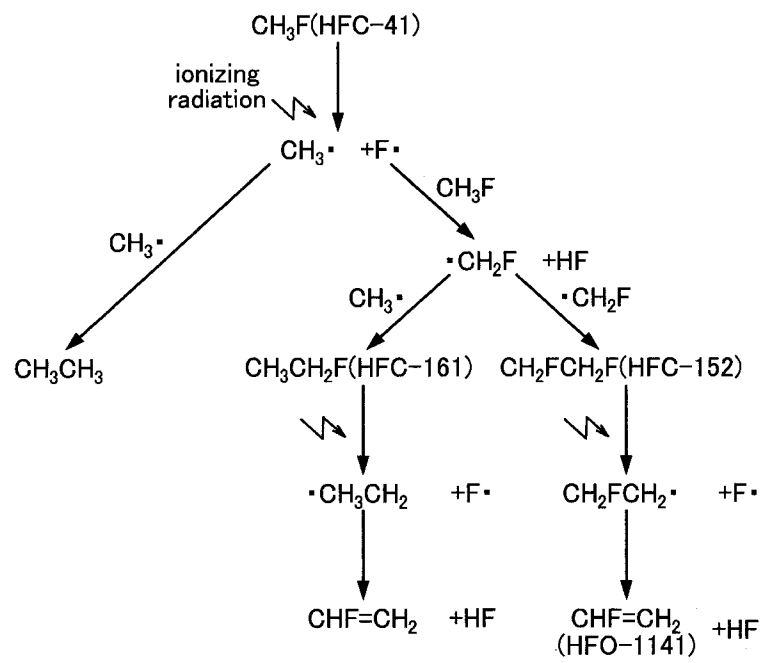
【0054】藉此，由氟甲烷(HFC-41)生成1-氟乙烯(HFO-1141)，由二氟甲烷(HFC-32)生成三氟乙烯(HFO-1123)及1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E)/(Z))，且由三氟甲烷(HFC-23)生成1-氟乙烯(HFO-1141)及三氟乙烯(HFO-1123)。

【0055】此外，以二氟甲烷(HFC-32)為原料化合物時，若與原料化合物併用四氟甲烷(FC-14)，推測藉由照射電離放射線，可由FC-14生成氫離去自由基($\text{CF}_3 \cdot$)，

其中若有源自 HFC-32 之自由基 ($\cdot\text{CH}_2\text{F}$) 共存則會生成 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$ (HFC-134a) , 並藉由照射電離放射線而最終生成 HFO-1123 。從而 , 透過併用 FC-14 , 可望提升氟原子的含量較多之 HFO 或 FO 的選擇率 。

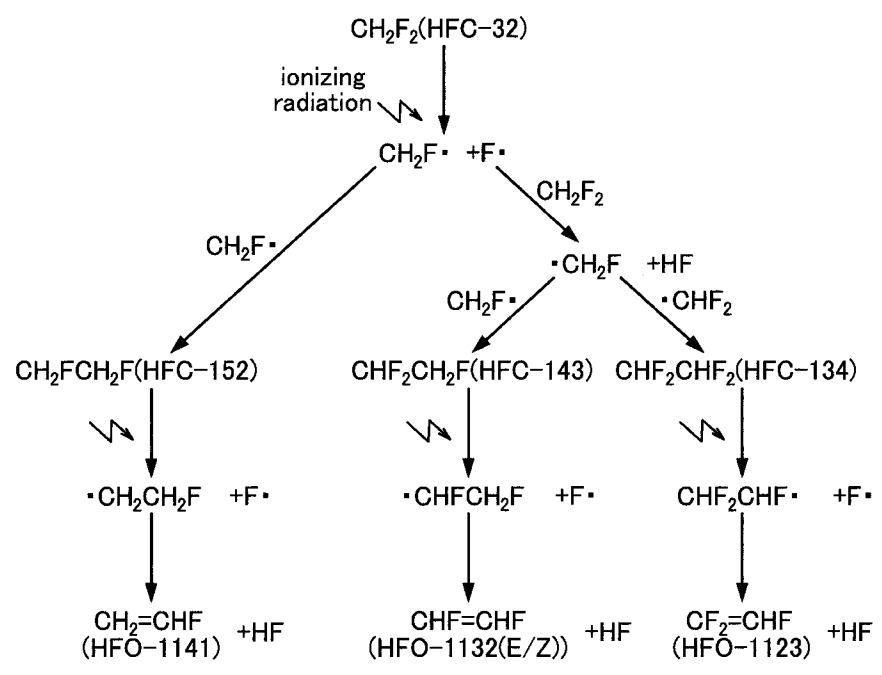
【 0056 】

[化10]



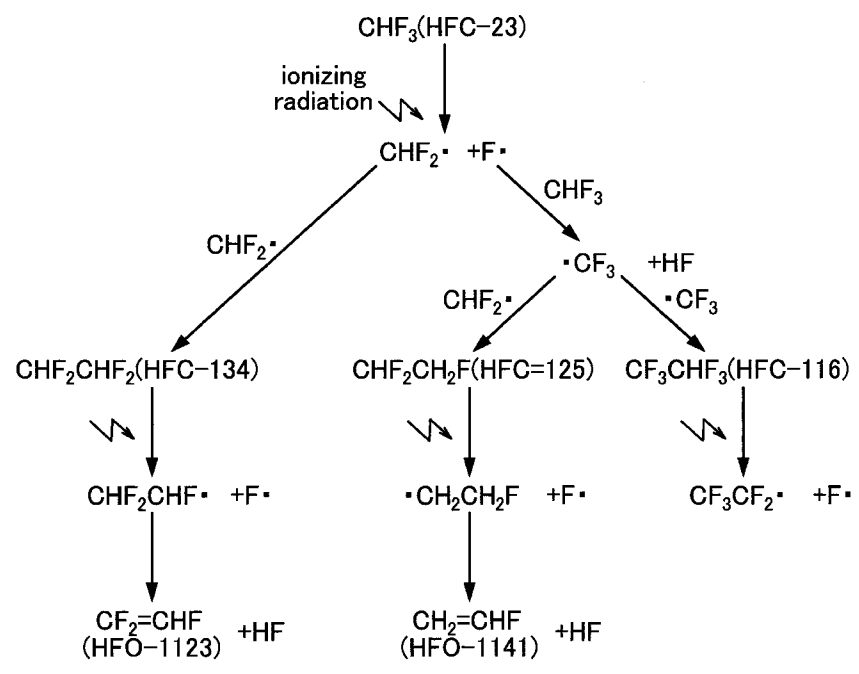
【 0057 】

[化11]



【 0058 】

[化12]



【 0059 】

含有氫氟烯烴 (HFO) 或 氟烯烴 (FO) 之組成物

根據前述本案之 HFO 或 FO 之製造方法，於較佳實施態

樣中，可得到在將目標化合物之HFO或FO進行原料分離後之反應生成物中的選擇率為95.0莫耳%以上，尤為含有99.0莫耳%以上之組成物。

【0060】於本案中，例如此種含有HFO或FO之組成物可舉出下述組成物，其特徵為，含有99.0莫耳%以上的三氟乙烯(HFO-1123)、1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E)/(Z))、四氟乙烯(FO-1114)或1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)，

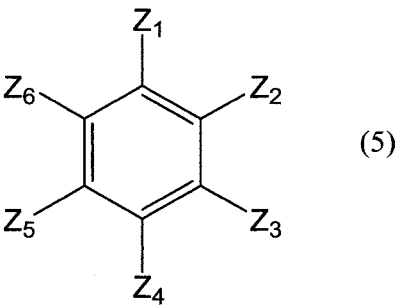
進一步含有選自氟乙炔、三氟甲烷(HFC-23)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)及1,1,2-三氟乙烷(HFC-143)所成群組中之至少一種。

【0061】再者，根據本案之HFO之製造方法，有別於習知熱分解法(有一般所謂的焦化的問題)，可壓低副產物中之芳香族化合物的含量。壓低有與碳發生焦化之虞的芳香族化合物的含量，與習知方法相比較為有利。此種含有HFO或FO之組成物可鎖定為下述組成物，其特徵為，含有99.0莫耳%以上的三氟乙烯(HFO-1123)、1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E)/(Z))、四氟乙烯(FO-1114)或1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)，

且以下述通式(5)表示之芳香族化合物的含量未達0.1 ppm，

【0062】

[化13]



【0063】[惟， Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 及 Z_6 各自表示氫原子或氟原子]。此外，本案中之上述芳香族化合物的含量係基於藉由安捷倫科技製管柱層析儀(型號GC7890A)或島津製作所製管柱層析質譜儀(型號GCMS-QP2020)之儀器的測定。

【0064】此種本案之含有HFO或FO之組成物可作為各種機能性材料、溶劑、冷媒、發泡劑、機能性聚合物之單體或該等之原料等使用；於冷媒用途中可適用於作為低全球暖化潛勢(GWP)的冷媒。

[實施例]

【0065】以下舉出實施例及比較例具體地說明本案。惟，本案非限定於此等實施例。

【0066】
實施例1～4(藉由照射 γ 射線之HFO的合成)

如表1及表2所記載準備原料化合物。

【0067】以成為表1及表2所示進料壓力的方式將原料化合物導入至SUS管中。

【0068】其次，於室溫下使用Co60對導入至SUS管的

原料化合物照射 γ 射線。 γ 射線的照射條件(照射劑量、照射時間及累計照射劑量)係如表 1 及表 2 所示。

【 0069 】 接著以氣密針筒對照射後之 SUS 管內的氣體進行取樣，使用安捷倫科技製管柱層析儀(型號 GC7890A)或島津製作所製管柱層析質譜儀(型號 GCMS-QP2020)之儀器進行分析。

【 0070 】 反應生成物的組成(單位「莫耳 %」)如下。

【 0071 】

表 1

γ 射線照射實驗			
實驗條件		實施例 1	實施例 2
	原料化合物	HFC-32	HFC-32
	壓力[MPaG]	0.2	0.1
	照射劑量[kGy/h]	3.5	3.5
	照射時間[h]	15	7.5
	累計照射劑量[kGy]	52.5	26.25
測定結果	照射後試樣GC面積[%]		
	HFC-32	75.03%	96.77%
	HFO-1123	24.76%	3.12%
	HFO-1132(E)	0.05%	0.03%
	HFO-1132(Z)	0.00%	0.00%
	HFC-134	0.00%	0.00%
	HFC-143	0.03%	0.01%
	氟苯化合物	0.00%	0.00%
	其他成分	0.13%	0.07%
	HFC-32 轉化率	24.99%	3.23%
	HFO-1123 選擇率	99.15%	96.63%

【 0072 】 由表 1 之結果可知，就實施例 1、2 兩者，原料分離後之反應生成物中的目標 HFO(HFO-1123)的選擇率為 95.0 莫耳 % 以上。

【 0073 】

表 2

γ射線照射實驗			
實驗條件		實施例3	實施例4
	原料化合物	HFO1234yf	HFO1234yf
	壓力 [MPaG]	0.2	0.1
	照射劑量 [kGy/h]	3.5	3.5
	照射時間 [h]	15	7.5
	累計照射劑量 [kGy]	52.5	26.25
測定結果	照射後試樣GC面積%[%]		
	HFO-1234yf	89.56%	99.00%
	HFO-1123	10.23%	0.83%
	HFO-1132(E)	0.01%	0.00%
	HFO-1132(Z)	0.00%	0.00%
	HFC-134	0.00%	0.02%
	HFC-143	0.00%	0.00%
	氟苯化合物	0.00%	0.00%
	其他成分	0.20%	0.15%
	HFO1234yf 轉化率	10.45%	1.00%
	HFO-1123 選擇率	97.99%	83.03%

【0074】由表2之結果可知，就實施例3，原料分離後之反應生成物中的目標HFO(HFO-1123)的選擇率為95.0莫耳%以上。此外，就實施例4，由於原料化合物的轉化率較低，原料分離後之反應生成物中的目標HFO(HFO-1123)的選擇率雖未達95.0莫耳%，而就選擇率超過80.0莫耳%而言，相較於習知熱分解法仍極為優越。

【0075】

比較例1(藉由HFC-32的熱分解之HFO的合成)

原料化合物係準備二氟甲烷(HFC-32)。

【0076】藉由熱分解法，由導入至SUS管的HFC-32合成出目標化合物之三氟乙烯(HFO-1123)。

【0077】熱分解條件係如表3所示。

【0078】接著以氣密針筒對熱分解後之SUS管內的氣體進行取樣，使用安捷倫科技製管柱層析儀(型號GC7890A)

或島津製作所製管柱層析質譜儀(型號 GCMS-QP2020)之儀器進行分析。

【0079】反應生成物的組成(單位「莫耳%」)如下。
【0080】

表 3

熱分解反應實驗		
實驗條件		比較例1
	原料化合物	HFC-32
	反應溫度[°C]	900
	滯留時間[s]	0.4
測定結果	反應後試樣GC面積%[%]	
	HFC-32	93.97%
	HFO-1123	0.28%
	HFO-1132(E)	0.59%
	HFO-1132(Z)	0.91%
	HFC-134	0.85%
	HFC-143	1.00%
	氟苯化合物	0.10%
	其他成分	2.31%
	HFC-32 轉化率	6.04%
	HFO-1123 選擇率	4.62%
	HFO-1132(E) 選擇率	10.46%
	HFO-1132(Z) 選擇率	15.10%

【0081】由表3之結果可知，就比較例1，於原料分離後的反應生成物中生成了多種沸點接近的HFO，且各HFO的選擇率，相較於實施例1～4明顯較低。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種碳數 2 之氫氟烯烴之製造方法，其特徵為，對選自碳數 1 之氫氟碳及碳數 3 之氫氟烯烴 A 所成群組中之至少一種原料化合物照射 γ 射線，

前述原料化合物為選自氟甲烷 (HFC-41)、二氟甲烷 (HFC-32)、三氟甲烷 (HFC-23) 及 2,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234yf) 所成群組中之至少一種，

前述碳數 2 之氫氟烯烴為選自三氟乙烯 (HFO-1123)、1,2-二氟乙烯 (HFO-1132(E)/(Z)) 及 1-氟乙烯 (HFO-1141) 所成群組中之至少一種，

前述 γ 射線的照射劑量為 10Gy 以上且 500kGy 以下，

在 -196℃ 以上且 600℃ 以下的溫度下，對前述原料化合物照射前述 γ 射線，

前述 γ 射線的照射時間為 1 秒以上且 50 小時以下，

前述原料化合物的作為表壓的進料壓力為 -0.01MPaG 以上且 1.5MPaG 以下。

【請求項 2】如請求項 1 之氫氟烯烴之製造方法，其中，前述 γ 射線的照射時間為 1 小時以上且 30 小時以下。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之氫氟烯烴之製造方法，其中，前述 γ 射線的吸收劑量為 1Gy 以上且 1MGy 以下。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之氫氟烯烴之製造方法，其中，在 10℃ 以上且 50℃ 以下，對前述原料化合物照射前述 γ 射線。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之氫氟烯烴之製造方法，

其中，藉由批次式或連續式中任一者進行。