

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4926365号
(P4926365)

(45) 発行日 平成24年5月9日(2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int. Cl.		F I	
C07C 17/25	(2006.01)	C07C 17/25	
C07C 17/361	(2006.01)	C07C 17/361	
C07C 21/18	(2006.01)	C07C 21/18	
C07C 21/185	(2006.01)	C07C 21/185	

請求項の数 10 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2002-512100 (P2002-512100)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成13年7月13日 (2001.7.13)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2004-504283 (P2004-504283A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成16年2月12日 (2004.2.12)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/022234		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02002/006193		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成14年1月24日 (2002.1.24)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成20年7月14日 (2008.7.14)		7
(31) 優先権主張番号	60/218, 338	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成12年7月14日 (2000.7.14)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
(31) 優先権主張番号	60/271, 387		弁理士 阿部 和夫
(32) 優先日	平成13年2月26日 (2001.2.26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パーフルオロオレフィンの合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンからなる群から選択される少なくとも一種のフルオロオレフィンを製造するためのクロロジフルオロメタン、トリフルオロメタン、 CF_3CF_2H 、 $CF_2=CF_2$ 、パーフルオロシクロブタン、クロロテトラフルオロエタン、およびこれらの混合物から選択される反応体の熱分解反応器であって、反応ゾーンを含み、該反応ゾーンの表面が金を含むことを特徴とする熱分解反応器。

【請求項 2】

クエンチゾーンをさらに含み、該クエンチゾーンの表面が金を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の熱分解反応器。

【請求項 3】

前記反応ゾーンは、耐熱性熱伝導性金属で裏打ちされた、金からなるライニングを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の熱分解反応器。

【請求項 4】

テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンからなる群から選択される少なくとも一種のフルオロオレフィンの製造方法であって、

反応ゾーンを有し、該反応ゾーンの表面が金を含む反応器中において、少なくとも一種の反応体を、600 から 1000 の温度で熱分解することを含み、

前記少なくとも一種の反応体が、クロロジフルオロメタン、トリフルオロメタン、 CF_3CF_2H 、 $CF_2=CF_2$ 、パーフルオロシクロブタン、クロロテトラフルオロエタン、お

10

20

よびこれらの混合物から選択されることを特徴とする方法。

【請求項 5】

前記反応器は、さらにクエンチゾーンを含み、該クエンチゾーンの表面は金を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記少なくとも一種の反応体は、クロロジフルオロメタンおよびパーフルオロシクロブタン、任意に 1 - クロロ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンを含み、

少なくとも 5 モル%のヘキサフルオロプロピレンが、生成されるテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの合計量中に存在することを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記少なくとも一種の反応体はガスとして供給されることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

前記少なくとも一種の反応体は、前記反応ゾーンにおける滞留時間が 1 秒以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 9】

テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンからなる群から選択される少なくとも一種のフルオロオレフィンの製造方法であって、

C_2HClF_4 およびパーフルオロシクロブタンを含むガス状原料を、反応器において 600 ~ 1000 の温度で熱分解することを含み、

前記熱分解に曝露される反応器の表面は金を含み、

前記原料中の C_2HClF_4 / パーフルオロシクロブタンのモル比は 1 : 10 ~ 10 : 1 であり、また前記原料中の $CHClFCF_3$ / CHF_2CClF_2 のモル比は少なくとも 1 : 1 であることを特徴とする製造方法。

20

【請求項 10】

テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンからなる群から選択される少なくとも一種のモノマーを含むポリマーの製造方法であって、

前記テトラフルオロエチレンおよび/または前記ヘキサフルオロプロピレンを請求項 4 に記載の方法によって製造することを特徴とする製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

(本発明の分野)

本発明は、フッ素化合物の熱分解によるテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを含むパーフルオロオレフィンの合成に関する。

【0002】

(本発明の背景)

テトラフルオロエチレン (TFE) およびヘキサフルオロプロピレン (HFP) は、フルオロポリマーを調製する際の重要なモノマーである。TFE は、 $CHClF_2$ (CFCl-22) を熱分解することによって商業的に調製される (米国特許第 2, 551, 573 号)。ヘキサフルオロプロピレンは、TFE を熱分解することによって商業的に調製される (米国特許第 2, 758, 138 号)。したがって、商業ベースでは、TFE および HFP は連続して調製される。HFP は、広範囲のフルオロカーボンを熱分解することによって調製されるものとして、他の特許にも開示される。例えば、TFE と飽和フルオロカーボンまたは $C_4 \sim C_{10}$ フルオロオレフィンとの混合物 (米国特許第 2, 970, 176 号)、TFE / 二酸化炭素混合物 (米国特許第 3, 873, 630 号)、2 - クロロ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン (米国特許第 3, 397, 248 号)、TFE、パーフルオロシクロブタン、またはこれらの混合物であり、これらは全て過剰の過熱スチームの存在下にある (米国特許第 3, 446, 858 号)。さらに、クロロテトラフルオロエタンおよび/またはクロロヘキサフルオロプロパン、もしくはクロロテトラフ

40

50

ルオロエタンとパーフルオロシクロブタンとの混合物（EP第0337127A1号）である。TFEおよびHFPは、同時に調製可能であることが報告される。すなわち、

a) クロロジフルオロメタンを、TFEおよびHFPの混合物に熱分解する（米国特許第3,306,940号）

b) クロロジフルオロメタンおよび1,1,1,2-テトラフルオロ-2-クロロエタンの混合物を熱分解する（英国特許第1,062,768号）、または

c) クロロジフルオロメタンと、クロロジフルオロメタンをTFEに部分熱分解し、次いでHClを除去して形成されるTFEとの混合物を熱分解する（米国特許第3,459,818号）

ことによって共合成される。

10

【0003】

米国特許第5,334,783号には、クロロテトラフルオロエタンおよびパーフルオロシクロブタンの混合物（例えば共沸混合物）を用いる熱解裂によりヘキサフルオロプロピレンを調製する方法が開示される。種々の反応器の壁物質が述べられる。これには「プラチナまたは類似の貴金属」が含まれる。プラチナ管反応器を使用することが例示される。この特許には、クロロテトラフルオロエタン異性体の混合物が用いられる場合に、 $\text{CHClFCF}_3 / \text{CHF}_2\text{CClF}_2$ の比は、好ましくは1:4以下であることが教示される。

【0004】

TFEおよびHFPを製造するのに用いられる熱分解反応器の構成物質を述べる従来技術は、構成物質が反応条件、ならびに反応体および反応生成物の化学作用に耐えるであろうことを以外は、特定のものではない。米国特許第3,306,940号には、貴金属、銀、炭素、およびインコネル（登録商標）合金（ニッケル合金である）が開示される。米国特許第2,551,573号には、反応ゾーンにおいて、金線コイルを用いるか、またはそれを用いない炭素管の性能が比較される。すなわち、転化速度および生成物の組成は両ケースで同じである。インコネル（登録商標）合金は、それがプラチナおよび銀などの金属より低コストであり、またそれ自体を定期的に清掃してコークおよび/またはポリマー堆積物を除去するのに適することから、熱分解反応器の標準的な構成物質となった。

20

【0005】

これらの方法は全て、管式熱分解反応器内に生成する塩、コークおよび/またはポリマーの問題（結局、反応器を閉塞し、清掃のためにそれを停止させる）、および過剰な副生物が生成する問題を一つ以上抱えるであろう。これらの副生物には、パーフルオロイソブチレン（PFIB）（有毒である）（米国特許第5,705,719号）、および $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ （ $\text{CFCl} - 1113$ ）（これもまたプロセスでは望ましくない）が含まれる。これらのプロセスのいくつかで認められる他の生成物には、テトラフルオロエチレンの環式二量体、すなわちパーフルオロシクロブタンおよび2-クロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタンが含まれる。連続プロセス（すなわち、先ずTFEを製造し、次いでTFEをHEPに転化し、一方これらの望ましいパーフルオロオレフィンを高収率でもたらす傾向がある）は、連続運転による余分の費用、ならびに第二段における有毒のPFIBおよび副生物の高い生成量という欠点を有する。これは、熱分解パイプ/管を閉塞し、またその高い侵食/腐食速度は、低い通油効率、ならびに費用のかかる保全および運転停止の原因となる。

30

40

【0006】

これらのフルオロモノマーが高いレベルで製造され、一方コーク、ポリマーおよびPFIBなどの望ましくない副生物のレベルもまた低減して、フルオロポリマーを製造するためのフルオロモノマー反応体を熱分解する反応器および方法を開発することが望まれる。

【0007】

（本発明の概要）

本発明は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよび他のフルオロモノマーを共合成し、これら問題を解決するための熱分解方法を提供する。すなわち、HFPおよびTFEを同時に製造する経済的利点が提供され、またa)熱分解反応器の閉塞、お

50

よびb)主としてP F I BおよびC F₂ = C F C l、ならびに他の副生物の生成の両方が低減されるか、または排除される。熱分解反応器の少なくとも反応ゾーンの構成要素として、金を選択することにより、この結果がもたらされることが見出された。

【0008】

一実施形態においては、本発明は、フルオロモノマーを製造し得る反応体の熱分解反応器であり、その際該反応器は反応ゾーンを含み、該反応ゾーンの表面は金を含む。

【0009】

第二の実施形態においては、本発明は、フルオロモノマーを製造し得る反応体の熱分解反応器であり、その際該反応器は反応ゾーンおよびクエンチゾーンを含み、その表面は金を含む。

【0010】

本発明の第三の実施形態は、フルオロモノマーの製造方法であって、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを含むフルオロモノマーを製造するのに十分な条件下で、フルオロモノマーを製造し得る少なくとも一種の反応体を反応器中に供給することを含み、前記反応器は反応ゾーンを有し、該反応ゾーンの表面は金を含む方法である。

【0011】

第四の実施形態においては、本発明は、T F EおよびH F Pなどのフルオロモノマーを製造し得る反応体の熱分解方法であり、その際該反応体は、C F₂：部分、C F₃C F：部分、およびC F₂C F₂：部分を提供し得る化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物である。簡単のために、これらの部分の満足されない価は、部分の端に「：」として示される。この表示は、カルベンとして知られる二価炭素部分に対して用いられるものに類似する。本明細書に用いられるように、この表示は、カルベンを排除せず、またカルベンに限定されない。

【0012】

第五の実施形態においては、本発明は、T F EおよびH F Pなどのフルオロモノマーを製造し得る反応体の熱分解方法であり、その際該反応体は、C F₂：部分を提供し得る一炭素化合物と、a) C F₃C F：部分およびC F₂C F₂：部分を提供し得る化合物、ならびにテトラフルオロエチレンからなる群から選択される二炭素化合物、および/またはb) パーフルオロシクロブタンとの混合物である。

【0013】

本発明の第六の実施形態は、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンからなる群から選択される少なくとも一種のフルオロオレフィンの製造方法であって、C₂H C l F₄およびパーフルオロシクロブタンを含むガス状原料を、反応器において約600 ~ 約1000 の温度で熱分解することを含み、前記熱分解に曝露される反応器の表面は金を含み、前記原料中のC₂H C l F₄ / パーフルオロシクロブタンのモル比は約1 : 10 ~ 約10 : 1であり、また前記原料中のC H C l F C F₃ / C H F₂ C C l F₂のモル比は少なくとも約1 : 1であること含む。

【0014】

原料化合物の温度および滞留時間は、T F EおよびH F Pの合計収率が、好ましくは少なくとも約85%であるように選択される。本明細書に用いられる用語「収率」は、生成物中の炭素原子の全数を、熱分解反応器への原料中の炭素原子の全数で除したものである。本明細書に用いられる用語「選択性」は、生成物中の炭素原子の全数を、熱分解によって転化される原料留分中の炭素原子の全数で除したものである。「生成物」とは、同定されたパーフルオロオレフィン、または反応器に供給される化合物を除いた他の同定されたフッ素化有機化合物を意味する。

【0015】

本明細書に用いられる用語「フルオロモノマー」は、T F EおよびH F Pを含むが、これに限定されない。

【0016】

金以外の物質からなる反応器において、化合物を熱分解してフルオロモノマーを製造する

10

20

30

40

50

従来の経験とは対照的に、今や、以下に述べられるであろうように、反応器の反応ゾーンにおける構成物質として金を用いることにより、反応に関して非常に有利な効果が得られることが見出された。

【0017】

(本発明の詳細な説明)

本明細書に用いられる用語「熱分解」は、加熱により生じる化学変化を意味する。しかし、熱分解における反応のメカニズムについて推測することは、本発明者の意図するところではない。一種を超える反応体が熱分解中に存在する場合には、一種のみが熱により変化され、その変化からの生成物が、一種以上の反応体と反応するであろう。他方、一種を超える反応体は、さらなる反応が生じる場合に、さらに反応する前に加熱下に変化するであろう。

10

【0018】

熱分解反応器は、一般に、次の3つのゾーンを含む。すなわち、a) 予熱ゾーン(反応体が反応温度近くになる)、b) 反応ゾーン(反応体が反応温度に達し、少なくとも一部分が熱分解され、生成物およびいくらかの副生物が生成される)、c) クエンチゾーン(反応ゾーンを出るストリームが冷却されて、熱分解反応が停止される)である。

【0019】

本発明には、反応器の表面物質として、金は、反応条件および化学物質に対する単純な耐性以上に、反応に何らかの寄与するという発見が包含される。すなわち、露出された反応器の表面における塩およびコークの両生成を低減するか、またはそれを排除し、同様に、上記されるようにPFI Bおよび $CF_2 = CFC1$ の生成を低減し、さらにクエンチゾーンにおいてポリマーの生成を低減する能力である。

20

【0020】

構成物質に対する熱分解反応の影響に関する研究は、熱重量分析計(TGA)で行われた。TGAの天秤の腕からの当該の金属片を吊下げることによって、ガス相の熱分解反応の結果として、重量変化が起こるのである。金は、反応中一貫してほとんど重量の変化を示さないが、インコネル(登録商標)は、最初に、揮発性塩を生成する腐食に一致する重量減を示し、次いで、多量のコークの蓄積に起因して大きな重量増を示す。後反応の分析から、TGA反応器の冷えた出口端において、コーク堆積物の厚い層、同様に昇華された金属塩化物塩が示される。詳細は、実施例に見出されるであろう。貴金属と通常呼ばれるプラチナおよびパラジウムでさえも、実施例に示されるように、より多くの副生物、および/またはより大量の有毒なPFI Bを製造する点で金に劣る。操作におけるこれらの改良点から、反応ゾーンの露出された表面および任意にクエンチゾーンの表面に、好ましくは、金を用いることが正当化される。「露出された表面」は、反応体および/または反応生成物に曝される表面をいう。反応ゾーンの表面物質および任意にクエンチゾーンの表面物質として金を用いることを除いて、反応器は、従来設計からなるであろう。たとえば、反応器は管状であり、熱分解反応が管の内部で生じるであろう。また、管は、円形、卵形(楕円形)または多角形などの種々の断面形状を有し、その形状は、管の内部表面または外部表面、もしくはその両方に対するものであろう。管状反応器は、典型的には、円形の断面の場合に、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)~約3メートル、より好ましくは約0.5インチ(1.27cm)~約2m、最も好ましくは約1インチ(2.54cm)~約1mの内径を有するであろう。単位長さおよび内部半径Rの管状反応器について、容積/表面積比は、容積V($V = R^2$) / 表面積A ($A = 2R$)によって決定されるであろう。Rがセンチメートルの場合には、 $V/A = (R/2) \text{ cm}^3 / \text{ cm}^2$ である。このように、容積/表面積比は、少なくとも約0.08 $\text{ cm}^3 / \text{ cm}^2$ 、好ましくは約0.0813 $\text{ cm}^3 / \text{ cm}^2$ ~ 約75 $\text{ cm}^3 / \text{ cm}^2$ 、より好ましくは約0.32 $\text{ cm}^3 / \text{ cm}^2$ ~ 約50 $\text{ cm}^3 / \text{ cm}^2$ 、最も好ましくは約0.64 $\text{ cm}^3 / \text{ cm}^2$ ~ 約25 $\text{ cm}^3 / \text{ cm}^2$ であると示されるであろう。

30

40

【0021】

反応ゾーンの内部表面上の金は、反応器の壁の全厚をなすであろう。しかし、経済的必要

50

性から、単に、耐熱性の熱伝導性構成物質により担持されるライニングであろう。例えば、少なくとも約1100の熔融温度を有し、反応器に構造上の完全性を与える金属である。

【0022】

インコネル（登録商標）およびHastelloy（登録商標）は、本明細書に開示される本発明の反応器の金ライニング用の支持物質として用いられるのに適切なニッケル合金である（例えば米国特許第5,516,947号を参照されたい）。他の熱伝導性担持物質も用いられるであろう。熱伝導性は、反応器が外部加熱されて、熱分解反応に必要な内部温度が供給されることを可能にする。担持物質が、金のライニングと金属学的に接合されて、最良の伝熱がなされることが望ましい。金属学的な接合とは、支持物質の金属および金ライニングの原子が互いによく交じり合う、すなわち接合された界面の周辺で相互に拡散する接合を意味する。通常、多数の管状反応器が、シェル内に配置され、加熱媒体が、シェルの内壁とその中に包含される管状反応器の外壁との間を流れて、熱分解反応のための加熱が為されるであろう。別に、シェルは、電気的手段などの手段により外面的に加熱されるか、または熱せられて、内部が加熱されるであろう。シェルおよびその中に配置される管状反応器の組合せは、熱分解炉を構成する。別に、反応器は、単一の反応槽からなるであろう。その際、反応に必要とされる熱は、反応体と混合される高温の不活性ガスなどの他の手段である。反応に必要とされる熱のいくらか、または全てを供給する高温の不活性ガスを使用することにより、反応器の壁を通して供給されるであろう熱が低減されるか、または排除される。反応器の壁を通る熱の供給は、壁が反応器の空間の内容物より高温であることを必要とする。この条件は、望ましくない反応をもたらす、壁における反応体、中間体または生成物の分解をもたらすであろう。反応器の断面が大きいほど、必要な熱を供給するであろう壁の温度は高くなる。したがって、高温の不活性ガスによる加熱は、反応器の断面が大きくなるにつれて、より魅力的になる。

【0023】

金ライニングの厚さは、反応器の有効寿命の因子である。ライニングの劣化は、熱分解条件、清浄化運転、および支持物質から金への金属の拡散の結果である。清浄化運転は、表面を研磨し、金のロスをもたらす。拡散は、結局、裏打ち物質の原子を反応ゾーンの表面にもたらすであろう。金以外の若干量の金属が存在することは、反応表面において許容されるであろう。しかし、これがかなりの程度で生じる場合には、不必要な副反応およびファウリングが、表面の交換が必要となる点に達する。清浄化および拡散による望ましくない結果は、より厚い金ライニングを用いることにより遅延されるであろう。また、反応器の有効寿命は、初期投資費用もまた大きくなるであろうものの、それによって長くなるであろう。典型的な金ライニングの厚さは、約10～約100ミル（0.25～2.5mm）であろう。

【0024】

熱分解反応器は、完全に金でライニングされるか、または反応器の金がライニングされた反応ゾーンの上流にある予熱ゾーン、および金がライニングされた反応ゾーンの下流にあるクエンチゾーンに、ライニングされない部分を有するであろう。上記のように、予熱ゾーンは、ガス状反応体の原料混合物を予熱するのに用いられ、クエンチゾーンは、ガス状反応混合物を約500未満の温度に冷却して、反応ゾーンの下流におけるコークおよび/またはポリマーの生成を最小にするのに用いられる。クエンチは、内部冷却または外部冷却、もしくはその両方により達成されるであろう。

【0025】

本発明の条件下でフルオロモノマーを製造し得る反応体は、適切な原料物質である。好ましくは、反応器中の CF_2 ：部分、および CF_3CF ：部分または CF_2CF_2 ：部分の両方を提供する原料反応体の混合物である。これは、一炭素化合物、およびa)原子に加えて二炭素化合物、またはb)テトラフルオロエチレン、またはc)パーフルオロシクロブタンを含む。例えば、混合物には、クロロジフルオロメタン(CF_2HCl)($HCFCl-22$)および/または CF_3H ($HFC-23$)（反応器における熱分解の際に CF_2 ：部

10

20

30

40

50

分を提供する)、ならびに CF_3CF_2H ($HCF C - 125$)または $CF_2 = CF_2$ 、パーフルオロシクロブタン($c - 318$)、およびクロロテトラフルオロエタン(CF_3CF : および/または CF_2CF_2 : 部分を提供する)が含まれるであろう。クロロテトラフルオロエタンには、 $CHFClCF_3$ ($HCF C - 124$)および CF_2ClCF_2H ($HCF C - 124a$)が含まれるであろう。クロロテトラフルオロエタンが、反応器への原料の二炭素化合物として用いられる場合には、 $HCF C - 124$ は、好ましくは、二炭素反応体の主成分である。これは、不活性ガスとして用いられ、かつ反応器において実質的な転化を経ない化合物を無視する。「主」とは、 $HCF C - 124$: $HCF C - 124a$ のモル比が、約1:1より大きい、好ましくは約3:2より大きい、より好ましくは約7:3より大きい、最も好ましくは約4:1より大きいことを意味する。 CF_2 : を提供する化合物/ CF_3CF : または CF_2CF_2 : を提供する化合物の比率は、好ましくは、モル基準で約1:5~約5:1、より好ましくは1:1であろう。反応器への好ましい一炭素および二炭素化合物原料は、 $HCF C - 124$ および $HCF C - 124a$ を伴う $HCF C - 22$ および/または $HFC - 23$ である。 $HFC - 23$ は、反応器系において循環ガスとして用いられるであろう。この場合、 $HFC - 23$ は、反応器における主成分であろう。

10

【0026】

本発明の条件下で有用な他の反応体には、クロロテトラフルオロエタンおよびパーフルオロシクロブタンの混合物が含まれる。クロロテトラフルオロエタン: パーフルオロシクロブタンのモル比は、約1:10~10:1、好ましくは約1:3~約3:1である。 $HCF C - 124$: $HCF C - 124a$ の好ましいモル比は、上述の通りである。クロロテトラフルオロエタンおよびパーフルオロシクロブタンの共沸混合物または共沸混合物様の混合物、同様に $CHClFCF_3$ と HFC および/または HCl との共沸混合物または共沸混合物様の混合物、およびパーフルオロシクロブタンと HFC および/または HCl との共沸混合物または共沸混合物様の混合物は、反応体原料の少なくとも一部分として用いられるであろう。これらの共沸混合物または共沸混合物様の混合物は、例えばクロロジフルオロメタンの熱分解によるテトラフルオロエチレンの製造方法から、副生物として得られるであろう。

20

【0027】

クロロテトラフルオロエタンのみが、 TFE 、 HFP およびパーフルオロシクロブタンの合成に用いられるであろう。この場合には、 $HCF C - 124a$: $HCF C - 124$ のモル比は、少なくとも約9:1、好ましくは約19:1である。

30

【0028】

パーフルオロシクロブタン($c - 318$)は、また、 CHF_2Cl ($HCF C - 22$)と共に用いられ、 TFE および HFP が製造されるであろう。 $HCF C - 22$: $c - 318$ のモル比は、約9:1~約1:1、好ましくは約7:1~約1:1、最も好ましくは約7:1~約5:3である。

【0029】

熱分解反応に対する金ライニングの効果は、反応の選択性を増大して有用なフルオロオレフィン生成物(特に TFE および HFP)が生成され、塩、コークまたはポリマー、もしくは $PFI B$ または $CF C - 1113$ などの望ましくない副生物の生成がかなり低減されるという点で絶大である。本方法は、特に、 TFE が少なくとも約30モル%である TFE および HFP の混合物を製造するのに有用である。しかし、本方法は、 TFE 含有量が少なくとも約50モル%、好ましくは少なくとも約60モル%である TFE/HFP 反応生成物を製造し得る。一般に、少なくとも約5モル%の HFP が、生成される TFE および HFP の合計量中にある。

40

【0030】

好ましくは、反応ゾーンにおける滞留時間は1秒未満であり、より好ましくは、滞留時間は、約0.01~約0.5秒であり、さらにより好ましくは約0.05~約0.2秒である。滞留時間は、反応ゾーンの正味容積、および反応温度および圧力における反応器への

50

ガス状原料の容積原料速度から決定され、ガスの任意容積（出発物質および反応生成物を含む）が反応器内に留まる時間量をいう。上述されるように、反応ゾーンを構成する管の容積は、金でライニングされる管部分の容積から、クエンチゾーンとして用いられるいくらかの容積を差引いたものである。滞留時間がこれらの反応時間より増加すると、コーク、塩および/またはポリマー、ならびに望ましくない副生物の生成が増大する。英国特許第1,062,768号には、滞留時間が、0.75～3秒の範囲である場合、生成されるHF Pの重量を基準として、少なくとも10wt%のCFC-1113が生成され（第3頁の表）、また1～3秒の滞留時間が好ましい（2ページ、66行目）ことが開示される。本発明により、生成されるHF Pの重量を基準として、約3wt%未満のCFC-1113が製造される。さらに、本発明の方法を運転して、HF Pを基準として約0.01wt%未満（CFC-1113）を製造することが可能である。

10

【0031】

好ましくは、常圧にある反応体の原料ガス混合物は、熱分解が始まる温度ではないが、ほぼ等しい温度まで予熱される。より高いガス温度は、望ましくない副生物の生成、ならびにコークおよび/またはポリマーの生成を増大する。より高い壁温度も同様である。したがって、壁およびガス温度が所望の反応温度に近づくほど、HF PおよびTFEなどの有用なフルオロオレフィンの選択性が増大するであろう。断熱反応器の場合には、壁温度は、ガス温度より低いであろう。HF PおよびTFEなどの有用なフルオロオレフィンに対する選択性は増大されるであろう。反応ゾーン内のガス温度は、熱分解反応温度であると考えられ、これは反応ゾーンのガス相に熱電対を用いて測定される。

20

【0032】

反応ゾーンは、好ましくは1秒未満の反応時間以内で、熱分解反応が生じるのに十分な温度に加熱される。したがって、壁は、ガス状の反応体混合物より約100 だけ高い（好ましくは約50 だけ高い、より好ましくは約25 だけ高い）温度に加熱されるであろう。これは、TFEおよびHF Pの生成を最大にするのに十分に高いが、TFEおよびHF Pの選択性に悪影響を与え、PFIBの生成および種々雑多な副生物の生成（同様に反応ゾーンの内表面におけるコーク、ならびにクエンチゾーンおよび系のその点以外においてポリマーのいかなる相当量の生成）を増大するほど高くない。約600 ～約1000、好ましくは約700 ～約900、より好ましくは約750 ～約850、最も好ましくは約750 ～約825（温度は反応器の外側で測定される）の反応器温度は、反応器の外部加熱により得られるが、通常満足なものであることが見出された。

30

【0033】

反応ゾーンにおけるガス状反応混合物の滞留時間および温度の組合せは、製造されるTFEおよびHF Pの合計重量を基準として、少なくとも約85%の有用なフルオロオレフィン生成物（HF PやTFEなど）の選択性をもたらし、またPFIBおよび/またはCFC-1113の全量が約5wt%未満であるのに効果的であるように選択される。より好ましくは、これらの望ましくない副生物の量は、TFEおよびHF Pの合計製造量を基準として、および最も好ましくは製造されるHF Pの重量を基準として、それぞれ約1wt%未満、および約3wt%未満である。

【0034】

生成される望ましくない副生物の量が少ないほど、副生物の処理およびその廃棄の観点から良好である。しかし、いくらかの処理および廃棄は、有用なフルオロオレフィンの高い生産性のために許容されるであろう。

40

【0035】

コークおよびポリマーの生成は、比較的少ない収率のロスを意味するものの、コークおよび/またはポリマーを反応器から除去するために炉を閉鎖する必要性から、運転の経済性に対して負担となる。したがって、コークおよびポリマーの生成に起因する収率のロスは、好ましくは、製造されるTFEおよびHF Pを基準として1wt%以下である。それによって、プロセスは、反応器を清浄にするために炉を閉鎖することなく、長時間行われるであろう。

50

【0036】

本発明の一実施形態においては、炉へのガス状原料混合物には、不活性ガスが、反応体混合物と共に含まれる。この不活性ガスは酸素を含まない。上述されるように、不活性ガスは、反応に熱を供給するのに用いられるであろう。これは、特に、大きな断面積の反応器に対して有効である。これらは、単に壁を通して加熱される場合には、過度に高い壁温度を必要とするであろう。これにより、望ましくない反応およびファウリングが促進されるであろう。所望の生成物を低減しない不活性ガスの例は、反応と適合性があるヘリウム、窒素、ヒドロフルオロカーボンまたはパーフルオロカーボンである。適合性がある不活性ガスは、反応条件下で十分に安定であるものである。すなわち、少なくとも1秒の接触時間において、およそ常圧および約850 で、実質的な自己または相乗的分解もしくは反応を行わないものである。CF₄は、パーフルオロカーボンタイプの適合性がある不活性ガスの例である。分解生成物がTFEおよびHFの望ましい共合成に悪影響を及ぼさない場合には、約5%未満の分解は、不活性ガスにおいて許容される。不活性ガスは、混合物が形成された後に添加されるか、または他の反応体と組み合わせる前に反応体の一つに添加されることにより、反応体のガス状混合物中に組込まれるであろう。

10

【0037】

他の実施形態においては、反応器を通る原料流は、部分的に遮断されて、逆混合（すなわち乱流）が生じ、それによって反応体の混合および良好な伝熱が促進され、さらに、反応器における原料の必要な滞留時間が、例えば約1/2秒未満に低減される。この部分的な遮断は、反応器の内部に充填物質（その全断面をふさぐ）を置くことにより、または多孔パツフルを用いることにより好都合に得られるであろう。反応器の充填物質は、炉への挿入およびそれからの除去を容易にするために、微粒子状またはフィブリル状（好ましくはカートリッジ配置）であろう。これは、ラシヒリング、または高い自由体積を有する他の充填物質の開構造様のものを有し、コークの蓄積が防止され、圧力低下が最小にされ、さらにガスの自由流動が可能にされ、一方それにもかかわらずガスの逆混合がもたらされる。自由体積は、反応ゾーンの容積から反応器の充填物質を構成する物質の容積を差引いたものである。自由体積は少なくとも約80%、好ましくは少なくとも約90%、より好ましくは約95%である。好ましくは、反応器の充填物質は、石英、炭化珪素、三フッ化アルミニウムまたはフッ化アルミナなどの物質からなる。フッ化アルミナは、ガンマアルミナまたは高密度のアルファアルミナなどの適切なアルミナを、HF、CHF₃またはCH₂F₂などのフッ化剤で処理することによって得られ、高濃度のフッ化物（すなわち表面上に約90%超）が提供されるであろう。アルミナをフッ化する一手順は、充填物質をCH₂F₂のストリーム中に置き、約4時間かけて約700 に加熱することである。充填物質を窒素でフラッシングした後、空気中において約600 で約4時間加熱され、炭素堆積物が除去される。

20

30

【0038】

金のナノサイズ粒子（本明細書には直径約1~約100nmと定義される）が、アルファアルミナ充填物質上に充填され、フッ化された充填物質のみを添加する場合に比べて、転化率がさらに向上され、HFおよびTFEの選択性が向上される。これらの充填は、好ましくは上記のフッ化が完了した後に行われる。被覆方法は実施例の欄に示される。

40

【0039】

逆混合の増大は、また、原料速度を増大して反応器を通る乱流が生じることにより、達成されるであろう。本発明の方法は、通常、通油当たりの転化率（一炭素および二炭素化合物原料の平均値）は、TFEおよびHFの最大収率が得るべく、約20%~約80%に等しい。

【0040】

共熱分解により生成されるC₁およびC₂タイプのカルベンのこの反応について、さらに他の実施形態においては、各反応体は、混合物として、または別々のいずれかで予熱される。予熱温度は、熱分解を起こすことなく、可能な限りの高いものであろう。すなわち、反応体が予熱温度にある間に、約1%未満の反応体が熱分解されるであろう。予熱温度は反

50

応体により、混合物においては、反応体の組合せによる。例えば、それは、金がライニングされたTGA反応器（実施例の欄には反応器#1として示される）において、 CHF_2Cl が常圧において約430で分解し始め、一方 CHFClCF_3 が約650まで安定である実験により立証された。しかし、 CHF_2Cl の存在下では、 CHFClCF_3 は、おそらくは CHF_2Cl の分解生成物との反応から、約530で分解し始める。原料を予熱することにより、反応ゾーンにおける熱負荷が低減される。反応ゾーンの壁を通して導入されるであろうより少ない熱による結果の一つとして、反応温度に達する時間が低減され、反応ゾーンの大きさが、それにより低減される。したがって、より少量の金が必要とされ、装置の費用はより少なくなるであろう。

【0041】

予熱による第二の結果として、反応ゾーンの壁温度が低下されるであろう。任意のガス熱分解温度における壁温度がより低いほど、 CHF_2Cl および CHFClCF_3 の共熱分解において、PFI Bおよび $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ などの他の副生物の生成がより少ない。

【0042】

製造されるTFEおよびHFPは、回収され、公知の技術により精製される。そして、HCFCl-124aおよびパーフルオロシクロブタンなどの有用な副生物が、反応器にリサイクルして戻されて、用いられる反応条件下に、さらなる量の一炭素および二炭素中間体が製造される。

【0043】

TFEの重合は、周知である（例えば、米国特許第2,230,654号および米国特許第2,394,243号を参照されたい）。本明細書に開示されるTFEの製造は、これらの重合の重要な観点として用いられるであろう。スーパー大気圧に付される場合（特に触媒が存在する場合）に、TFEの重合が注目される。

【0044】

TFEと他のオレフィン性モノマー（いくつかの実施形態においてはHFPを含む）との共重合、HFPと他のオレフィン性モノマーとの共重合、ならびにTFEおよびHFPの両方と他のオレフィン性モノマーとの共重合は、いずれも周知である。本明細書に開示されるTFEおよび/またはHFPの製造は、これらの共重合の重要な観点として用いられるであろう。

【0045】

TFEの重合は、周知である（例えば、米国特許第2,230,654号および米国特許第2,394,243号を参照されたい）。本明細書に開示されるTFEの製造は、これらの重合の重要な観点として用いられるであろう。スーパー大気圧に付される場合（特に触媒が存在する場合）に、TFEの重合が注目される。

【0046】

TFEと他のオレフィン性モノマー（いくつかの実施形態においてはHFPを含む）との共重合、HFPと他のオレフィン性モノマーとの共重合、ならびにTFEおよびHFPの両方と他のオレフィン性モノマーとの共重合は、いずれも周知である。本明細書に開示されるTFEおよび/またはHFPの製造は、これらの共重合の重要な観点として用いられるであろう。例えば、本明細書に開示される方式で製造されるHFPは、種々の他のオレフィン性化合物と共重合されるであろう。これらの重合（特に遊離基開始剤によって触媒される重合）は、当分野において周知である（例えば、H. Markら編集「Encyclopedia of Polymer Science and Engineering」（第7巻、McGraw Hill Book Co., New York、1987年、第257~269頁）、同書（第16巻、1989年、第603~613頁、およびW. Gerhartzら編集「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry」（第5版、第A11巻、VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim、1988年、第402~405頁および第417~423頁を参照されたい）。有用なコポリマーには、テトラフルオロエチレンおよびフッ化ビニリデンの片方または両方、ならびに任意に他

10

20

30

40

50

のコモノマーから誘導される繰返し単位を有するものが含まれる。重合は、HFPの共重合で知られるいかなる方法によっても行われるであろう。例えば、共重合は、水性媒体、水性分散またはエマルジョン中で行われるか、もしくは超臨界CO₂中で行われるであろう。用いられる特定の条件は、選択される重合方法によるであろうし、またその方法に対する通常の条件であろう。HFPは、また、米国特許第5,478,905号および米国特許第5,637,663号に開示される方法により共重合されるであろう。そのいずれも本明細書に引用して含まれる。重合に用いられる場合には、HFPは、好ましくは、モノマーとして用いられるHFPの典型的な純度に精製される。得られたポリマーは、成形樹脂として有用な熱可塑性樹脂、またはシーリングに有用なエラストマーであろう。いずれの場合においても、HFP含有ポリマーは、しばしば、良好な溶剤、化学および/または高温の特性を有する。

10

【0047】

(実施例)

三つの反応器を用いて、次の実施例を行った。反応器#1は、修正されたTA Instruments熱重量分析計(New Castle, Delaware, USA)である。これは、水平に据付けられ、直径1インチ(2.5cm)の石英管が、温度プログラミング可能なコンピューター制御炉の内部に置かれてなる。この管の中心を下方に伸びて、石英ロッドがある。これは、鋭敏な天秤に取付けられ、この腕から吊下げられた物体の重量を、0~100mgの範囲で~0.05mgの精度で測定可能である。天秤の腕に平行して取付けられて、石英シースに収められたクロメル/アルメル熱電対がある。これにより、管内のガスの温度が測定され、重量が測定される物体の温度が近似される。石英管は、金属箔(金、インコネル(登録商標)など)のスリーブでライニングされるであろう。出口ガスは、ゴム管系を経て洗浄列に供給され、ガスクロマトグラフGC分析のための試料が、この出口管系を通してシリンジにより回収されるであろう。実施例1~7は、反応器#1を用いて得られる。

20

【0048】

反応器#2は、長さ16インチ(40cm)のHastelloy(登録商標)C276管系からなる。外径(OD)は0.5インチ(1.3cm)である。管系は、厚さ0.030インチ(0.76mm)の金でライニングされる。管の内径は、0.35インチ(0.89cm)である。反応器は、良好な接触が得られるように管系上に締め付けられた二つのセラミックバンドヒーターを用いて加熱される。第一のバンドヒーターは、予熱ヒーターとして用いられ、長さ12インチ(30cm)である。管のこの予熱ゾーンにおける外側温度は、12インチ(30cm)部分の中間点において、反応器の外側表面に取付けられた熱電対により制御される。反応ゾーンは、2インチ(5cm)部分であり、これは予熱ゾーンと同様の方式で加熱される。制御熱電対は、2インチ(5cm)部分の中間点において、反応ゾーンの外壁上に置かれる。2インチ(5cm)部分の空の反応ゾーン容積は、3.1mlである。予熱および反応温度で、原料および生成物は、金表面にのみ曝露される。示される以外は、予熱ヒーターおよび反応ゾーンを通る全流量は、500ml/分であり、それぞれ質量流量計によって制御される。また、示される以外は、結果は、600 に設定された予熱ヒーター制御温度、および825 に設定された反応器制御温度を用いて得られる。実施例9~12、15、および18~23は、反応器#2を用いて得られる。

30

40

【0049】

反応器#3は、ID3/4インチ(1.9cm)の金がライニングされた反応器である。反応器の外側管物質は、長さ16インチ(40.6cm)のインコネル(登録商標)600(ニッケル合金)管であり、また壁厚は0.113インチ(0.29cm)であり、ODは1.046インチ(2.7cm)である。内側管物質は、金である。金管の壁厚は0.039インチ(0.1cm)であり、管のIDは0.742インチ(1.9cm)である。この管を用いるに先立って、8インチ(20.3cm)部分(長さ16インチ(40cm)に中心を置く)は、OD15/16インチ(2.4cm)にミリングされる。それ

50

により、ID 1 インチ (2 . 5 c m) のクランプヒーターがぴったりと収まり、また温度を制御し、監視する熱電対を配置するのに十分な空間がもたらされる。予熱ゾーンは長さ 5 インチ (1 3 c m) であり、反応ゾーンは長さ 2 インチ (5 c m) である。それらはセラミックタイプのバンドヒーターによって加熱される。温度は、管の外壁上に、各部分の中央に配置された熱電対を用いて制御される。それらは、ヒーター自体によってその場所にしっかりと固定される。加えて、反応ゾーンの外壁温度は、また、三つに場所 (入口、中間点および出口) で測定される。これらの壁温度に対応する内部のガス全体の温度は、また、プラチナシースに収められた OD 1 / 8 インチ (0 . 3 c m) の熱電対を用いて測定される。外壁温度は予熱ゾーンで監視されないものの、内部のガス全体の温度は、四ヶ所で、1 インチ (2 . 5 c m) の間隔を置いて、再度プラチナシースに収められた OD 1 / 8 インチ (0 . 3 c m) の熱電対を用いて測定される。反応器 # 3 へのガス原料は、校正された質量流量計を用いて制御される。反応器は、背圧約 1 ~ 2 p s i g (1 0 8 ~ 1 1 5 k P a) で運転されて、分析系を通る流れが得られる。反応器 # 3 は、実施例 8、13、14、16、17、および 24 ~ 27 で用いられる。

10

【 0 0 5 0 】

反応器 # 1 からの反応器流出物の部分は、ガスクロマトグラフ / 質量分析計 (G C / M S) インターフェイス、およびヘリウムをキャリアとする水素炎イオン化検出器を用いて、オフラインで分析される。反応器 # 2 および # 3 からの生成物ストリームの小部分は、20 フィート (6 . 1 m) x 0 . 1 2 5 インチ (3 . 2 m m) のスチールカラムが装着された G C / M S を用いてオフラインで分析される。スチールカラムには、60 / 80 メッシュ (0 . 2 5 / 0 . 1 8 m m) の C a r b o p a k B H T 上に含浸された 5 % の K r y t o x (登録商標) 1 4 3 A C パーフフルオロエーテルが充填される。G C のプログラミング条件は、開始温度 6 0 が設定され、これが 3 分間保持される。次いで、それは、5 / 分の速度で 2 0 0 に加熱され、2 0 0 で 5 分間保持される。分析結果は、モル % で報告される。全ての実施例において、生成物の分析は、特段の記載がない限り、0 . 1 % 未満の P F I B を示す。

20

【 0 0 5 1 】

反応器流出物の全体は、このようにして洗浄される。すなわち、流出物ガスストリームは、10 w t % 水酸化カリウム / 50 % 水性メタノールを含む連続する一対のスクラバーを通してバブリングされる。両スクラバーは、p H 指示薬としてフェノールフタレインを有し、色相変化が監視される。これは、p H が低下することを示す。連続する第一のスクラバーが僅かに酸性になると、スクラバー溶液は交換される。示されない場合には、生成物の分析は、モル % で報告される。未知化合物は、表の「その他」の列に含まれる。

30

【 0 0 5 2 】

アルファアルミナ充填物質上への金のナノサイズ粒子の充填は、充填物質を三塩化金 0 . 8 g / 水 1 0 0 m l の溶液中にスラリー化し、H C l を一滴添加することによってなされる。スラリーの p H は、水酸化ナトリウムを用いて 9 . 6 に調整され、攪拌しながらクエン酸ナトリウム 1 . 2 g の溶液が添加される。スラリーは、次いで一夜静置される。金が充填された充填物質は、ろ過して集められ、吸引乾燥され、次いで 2 5 0 の空気流中で 2 時間焼成される。

40

【 0 0 5 3 】

(凡例)

反応体および生成物について、下記の用語が表で用いられる。構造は、表に用いられる符号で示される。いくつかの場合には、異性体は、その同定が明確でないと解される。それらはそのように示される。分子式は、質量分光法に基づいて補正される。

【 0 0 5 4 】**【 化 1 】**

CHF ₂ Cl = 22	CF ₃ CFHCl = 124	
CHF ₃ = 23	CF ₂ =CF ₂ = TFE	
CF ₃ CF ₂ H = 125	CF ₃ CH ₂ F = 134a	
CF ₃ CF=CF ₂ = HFP	CF ₂ Cl ₂ = 12	
CF ₃ CH=CF ₂ = 1225zc	CF ₂ ClCF ₂ H = 124a	
CF ₃ CH ₂ CF ₃ = 236fa	CFCl ₂ H = 21	
C ₄ F ₈ 異性体 = 1318#1	CF ₂ ClCF ₂ Cl = 114	
CF ₃ CFCl ₂ = 114a	F-ペンテン = C5F10	10
C ₄ F ₈ 異性体 + PFIB = 1318#2	CF ₂ ClCF ₂ CF ₂ H = 226cb	
CF ₃ CFCl=CF ₂ = 1215xc	CF ₃ CFCl=CF ₂ = 1215yb	
CF ₃ CHClCF ₃ = 226da	CF ₃ CFClCF ₂ Cl = 216ba	
CF ₂ ClCF ₂ CF ₂ Cl = 216ca	C ₄ HClF ₈ 異性体 = 328	
CF ₂ HCF ₂ CF ₂ CF ₂ Cl = 328lcc	C ₄ H ₈ Cl ₂ 異性体 = 318#1	
C ₄ H ₈ Cl ₂ 異性体 = 318#2	CClF=CF ₂ = 1113	
(CF ₃) ₂ C=CF ₂ = PFIB	CF ₂ -CF ₂	
	= c-318	
	CF ₂ -CF ₂	20

【 0 0 5 5 】

(実施例 1)

反応器 # 1 が用いられる。構成のベース金属対貴金属物質の比較は、上記の修正 T G A 装置を用いて実施される。これは、インコネル（登録商標）6 0 0 または金箔のいずれかを用いてライニングされる。同じ金属の小片が、また、T G A の天秤の腕から吊下られる。それにより、重量ロス（腐食による）または重量増加（コーキングによる）が、反応中に続くであろう。表 1 には、3 7 5 : 3 7 5 m l / 分の H C F C - 2 2 : H C F C - 1 2 4 流中で、1 気圧（1 0 0 k P a ）の圧力および ~ 0 . 2 5 秒の接触時間で、金およびインコネル（登録商標）6 0 0 を用いる比較運転から得られたデータが列記される。インコネル（登録商標）6 0 0 ライニングの場合に見られる多量のコーキングに加えて、実験終了後の反応管の分析から、反応器下流の冷却部分における昇華物として、N i C l₂、C r C l₃、および F e C l_{2/3} の多量の析出が見られる。これは、インコネル（登録商標）6 0 0 の成分金属の腐食に起因する。時間の進行につれて、インコネル（登録商標）上での転化は、反応器が閉塞した際に停止する。しかし、金がライニングされた反応器が、変化なしの 1 0 0 時間に特記されるとともに、運転が継続する。表の結果は、原料の高い転化率、同様に H F P + T F E の向上された選択性を示す。

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

30

40

表 1

	金ライニング		インコネル®-600 ライニング	
	800	850	800	850
設定温度 (°C)	800	850	800	850
ガス温度 (°C)	595	633	654	690
炭素転化率 (%)	33	55	22	38
TFE+HFP の収率 (%)	29	50	22	37
TFE/HFP の収率比 (lb/lb)	0.9	0.3	1	0.4
TGA 結果	非常に少量の コーキング (<1wt%/6時間)	非常に少量の コーキング (<1wt%/6時間)	非常に少量の コーキング および NiCl ₂ (>5wt%/6時間)	非常に少量の コーキング および NiCl ₂ (>10wt%/6時間)

10

【 0 0 5 7 】

(実施例 2)

反応器 # 1 が用いられる。実施例 1 のものと同様の結果が、表 2 に示されるように、H C F C - 2 2 のみを 7 5 0 c c / 分で上記の T G A 反応器 (金またはインコネル (登録商標) 6 0 0 によりライニングされる) に供給した際に得られる。インコネル (登録商標) ライニングについては、塩およびコークが多量に蓄積して、数時間後に反応器が閉塞される。金ライニングについては、反応器は、塩を含むことなく、また非常に少量のコーキング (ブラシで除去されるであろう。すなわち、全く付着しない) で運転される。

20

【 0 0 5 8 】

【表 2】

表 2

	金ライニング		インコネル®-600 ライニング	
	800	850	800	850
設定温度 (°C)	800	850	800	850
ガス温度 (°C)	574	604	627	674
炭素転化率 (%)	57	74	30	52
TFE+HFP の収率 (%)	46	57	21	37
TFE/HFP の収率比 (lb/lb)	7	2.3	6	3.6
TGA 結果	非常に少量の コーキング (<1wt%/6時間)	非常に少量の コーキング (<1wt%/6時間)	多量のコーキング 多量の NiCl ₂ (>5wt%/6時間)	多量のコーキング 多量の NiCl ₂ (>10wt%/6時間)

30

【 0 0 5 9 】

(実施例 3)

反応器 # 1 が用いられる。熱分解の化学に対する貴金属表面の相対効果が、上記の修正 T G A 反応器を用いて直接比較される。各金属は、石英の T G A 管内で箔ライニングとして試験される。転化率および選択性は、表 3 におけるように、H C F C - 2 2 : H C F C - 1 2 4 の 2 5 0 : 2 5 0 m l / 分流れで推定される。金は、P F I B および他の副生物の生成が低い点で、試験されたものの内で最良の金属である。

40

【 0 0 6 0 】

【表 3】

表 3

	金		プラチナ		パラジウム	
	750	800	750	800	750	800
設定温度 (°C)	750	800	750	800	750	800
ガス温度 (%)	620	667	652	702	652	698
PFIB の収率 (%)	0.00	0.15	0.00	1.88	0.43	1.4
副生物の収率 (%)	0.4	1.6	5.0	11.9	3.1	8.4
コーク生成 (%)	0.15	0.72	0.00	3.03	2.31	3.08

10

【 0 0 6 1 】

(実施例 4)

反応器 # 1 が用いられる。修正 TGA 反応器 (天秤の腕は置かなれない) を用いて、金がライニングされた TGA 管が比較試験に用いられる。この場合には、375 : 375 ml / 分の HCFC - 22 : HCFC - 124 流が、1 気圧 (100 kPa) および ~ 0.25 秒の接触時間で管を通して送られる。管は、空であるか、または直径 2 mm のフッ化アルミナ球でその断面を横切って均一に充填されるかのいずれかである。充填された管の向上された性能を、表 4 に示す。

【 0 0 6 2 】

20

【表 4】

表 4

	空の金管	2mm 球を充填された金管
	設定温度 (°C)	800
ガス温度 (°C)	608	700
HCFC-22 の転化率 (%)	63	90
HCFC-124 の転化率 (%)	6	29
TFE+HFP の収率 (%)	22	42

30

【 0 0 6 3 】

(実施例 5)

反応器 # 1 が用いられる。修正 TGA 流通反応器 (天秤の腕は置かれぬ) を用いて、金がライニングされた TGA 管が比較試験に用いられる。この場合には、250 ml / 分の HFC - 23 流が、1 気圧 (100 kPa) で 650 に予熱され、次いで 0.7 ~ 1.4 秒の接触時間で TGA 管を通して送られる。管は、約ナノサイズの金粒子が充填されるか、または充填されることなく、12 ~ 13 mm のフッ化アルファアルミナのラシッヒリング (RR) をその断面を横切って均一に充填される。金の充填は約 1 wt % である。金が充填されたアルファアルミナ充填物質により向上された生産性が、アルファアルミナのみが充填された TGA 流通反応器管と比較される。表 5 に結果を概略する。

40

【 0 0 6 4 】

【表 5】

表5

	12~13mm α -アルミナ RR 充填物質を伴う 金ライニング TGA		1wt%の金を12~13mm α -アルミナ RR 充填物質上に 伴う金ライニング TGA		
	825	850	825	850	
設定温度 (°C)	825	850	825	850	
ガス温度 (°C)	752	773	753	784	
HFC-23 の転化率 (%)	27	41	36	58	10
HFP の収率 (%)	6	12	10	32	
TFE の収率 (%)	18	23	20	13	
g PFIB/100g 生成された HFP	16.7	8.3	10	12.5	

【 0 0 6 5 】

(実施例 6)

反応器 # 1 が用いられる。副生物 (特に P F I B) の生成に対する滞留時間の効果が、表 6 に示される。これは、金がライニングされた T G A 管が、原料流速を 5 0 0 ~ 1 0 0 0 c c / 分 で 変 える こと に よ っ て、反 応 器 に お け る 異 な る 滞 留 時 間 を 試 験 す る の に 用 い ら れ

【 0 0 6 6 】

【表 6】

表 6

全流速 (cc/分)	500	750	1000	
滞留時間 (秒)	0.37	0.25	0.20	
壁温度 (°C)	800	800	800	30
ガス温度 (°C)	667	608	565	
HCFC-22 の転化率 (%)	56	63	42	
HCFC-124 の転化率 (%)	10	6	8.5	
HFP+TFE の選択性 (%)	84	89.3	93.2	
HFP/TFE の収率比 (lb/lb)	1.2	1.5	1.5	
lb PFIB/100lb HFP	1.45	BDL	BDL	
コーク生成 (g/分)・10 ⁶	0.72	なし	なし	
副生物の収率 (%)	1.6	1.4	0.74	40

BDL = GC 検知限界未満

【 0 0 6 7 】

(実施例 7)

反応器 # 1 が用いられる。副生物 (特に P F I B) の生成の制御に対して、反応器の H C F C - 2 2 / H C F C - 1 2 4 の容量比を変更する効果が、表 7 に示される。これは、金がライニングされた T G A 管を用いた修正 T G A 流通反応器、ならびに常圧および室温で測定された全流速 7 5 0 c c / 分 で 試 験 さ れ る。全 て の 試 験 は、同 じ 壁 温 度 8 0 0 で あ っ た。

【 0 0 6 8 】

【表 7】

表 7

HCFC-22:HCFC-124 容量比	4:1	1:1	2:3
壁温度 (°C)	800	800	800
ガス温度 (°C)	488	608	628
HCFC-22 の転化率 (%)	54	63	46
HCFC-124 の転化率 (%)	19	6	4
HFP+TFE の選択性 (%)	83	89	89.5
HFP/TFE の収率比 (lb/lb)	4.7	1.5	1.3
lb PFIB/100lb HFP	BDL	BDL	BDL
コーク生成 (g/分)・10 ⁶	1.6	なし	0.55
副生物の収率 (%)	5.2	1.4	0.83

BDL = GC 検知限界未満

10

【 0 0 6 9 】

(実施例 8)

反応器 # 3 が用いられる。金がライニングされた反応器における HCFC - 22 および HCFC - 124 の共熱分解に対する温度の効果、表 8 に概略する。これは、一定の合計流速 (相対比 3 : 2) 800 cc / 分で共熱分解される。その際、反応器の制御温度は、750 ~ 850 で変化され、また予熱壁温度は、長さ 5 インチ (127 mm) の予熱ヒーターの 3 インチ (76 mm) の点で 550 に制御される。予熱ヒーターは、直接、長さ 2 インチ (51 mm) の反応器部分の先にある。

20

【 0 0 7 0 】

【表 8】

表 8

予熱設定温度 (°C)	550	550	550
予熱ガス温度 (°C)	503	515	526
反応器中間の壁温度 (°C)	749	799	840
反応器中間のガス温度 (°C)	667	706	739
HCFC-22 の転化率 (%)	43.9	69.2	84.1
HCFC-124 の転化率 (%)	-0.7	-2.3	14.2
HFP+TFE の選択性 (%)	89.4	83.5	75.6
HFP/TFE の収率比 (lb/lb)	7.2	2.6	0.8
lb PFIB/100lb HFP	1.3・10 ⁻⁴	1.4・10 ⁻⁴	0.02
副生物の収率 (%)	2.8	6.7	13.6

30

40

【 0 0 7 1 】

(実施例 9)

反応器 # 2 が用いられる。表 9 に、HCFC - 22 または HCFC - 124 のいずれかが、熱分解自体に供された際に得られるデータが概略される。温度は、xxx / yyy の形式で表される。xxx は外壁温度であり、yyy は反応器におけるガス相の温度である。この実施例においては、壁温度のみが報告される。原料が HCFC - 22 の場合には、TFE の高い収率がもたらされる。しかし、原料が HCFC - 124 の場合には、転化率および収率は低く、主生成物は HFP である。

50

【 0 0 7 2 】

【 表 9 】

表9

予熱ゾーン (°C)	600/---	600/---	
反応ゾーン入口 (°C)	791/---	792/---	
反応ゾーン中央 (°C)	820/---	816/---	
反応ゾーン出口 (°C)	789/---	783/---	
HCFC-22 (cc/分)	500	0	10
HCFC-124 (cc/分)	0	500	
結果 (モル%)			
TFE	40.6	0.4	
HFP	2.2	1.5	
HCFC-22	44.6	0.1	
HCFC-124a	4.8	0.3	
HCFC-124/c-318	4.5	94.1	20
その他	3.4	3.6	
モル比			
(HFP/(TFE+HFP))×100	5.0	77.9	

【 0 0 7 3 】

(実施例 10)

反応器 # 2 が用いられる。表 10 に、HCFC - 124 のみが、HCFC - 124 の流速を変えることによって、異なる接触時間で熱分解に供された際に得られるデータが示される。再度、HFP が主生成物であることが認められる。さらに、収率は低い。

【 0 0 7 4 】

【 表 10 】

30

表 10

予熱ゾーン (°C)	600/---	600/---	600/---	
反応ゾーン入口 (°C)	796/---	795/---	794/---	
反応ゾーン中央 (°C)	821/---	821/---	821/---	
反応ゾーン出口 (°C)	795/---	794/---	794/---	
HCFC-22 原料 (cc/分)	0	0	0	
HCFC-124 原料 (cc/分)	100	200	400	10
結果 (モル%)				
TFE	0.5	0.6	0.5	
HFP	14.7	5.6	2.1	
HCFC-22	0.7	0.4	0.2	
HCFC-124a	1.6	0.7	0.4	
HCFC-124 + c-318	54.8	81.2	92.0	
その他	27.7	11.5	4.9	
モル比				20
(HFP/(TFE+HFP))×100	96.6	89.9	81.4	

【 0 0 7 5 】

(実施例 1 1)

反応器 # 2 が用いられる。表 1 1 に、HCFC - 2 2 および HCFC - 1 2 4 の混合物が用いられた際に得られるデータが示される。TFE に対する HFP の量は高い。この運転では、外壁温度の対応する内側のガス全体の温度もまた、監視される。したがって、第 2 段の 7 3 1 / 6 0 9 の組で、最初の数値は外壁温度 () を言い、二番目の数値は対応するガス全体の温度 () をいう。これは、多点の白金シーツ熱電対によって監視される。PFIB および CTFE のいずれも、これらの反応器における反応器流出物の検知限界 (0 . 1 %) 未満である。

30

【 0 0 7 6 】

【表 1 1】

表 11

予熱域 (°C)	なし	なし	なし	なし	なし	
反応域入口 (°C)	731/609	786/662	832/703	786/690	835/732	
反応域中央 (°C)	746/674	796/726	846/775	795/749	845/801	
反応域出口 (°C)	756/672	808/724	858/778	809/743	863/792	
HCFC-22 原料 (cc/分)	200	200	200	100	100	
HCFC-124 原料 (cc/分)	100	100	100	100	100	
結果 (モル%)						10
TFE	13.6	23.9	19.3	14.5	4.5	
HFP	0.7	4.0	18.9	13.7	39.9	
HCFC-22	50.8	27.6	14.2	10.1	5.8	
HCFC-124a	0.3	1.7	5.7	2.9	5.0	
HCFC-124 + c-318	34.0	40.7	34.4	53.8	27.3	
その他	2.6	4.9	13.4	8.1	22.6	
モル比						
(HFP/(TFE+HFP))×100	4.8	14.3	49.5	48.6	89.9	20

【 0 0 7 7 】

【 表 1 2 】

表 12

予熱ゾーン (°C)	600	
反応ゾーン中央 (°C)	825	
HCFC-22 原料 (cc/分)	150	30
HCFC-124 原料 (cc/分)	250	
c-318 (cc/分)	150	
結果 (モル%)		
TFE	16.0	
HFP	6.7	
HCFC-22	7.0	
HCFC-124/c-318	45.8/21.2	
モル比		
(HFP/(TFE+HFP))×100	29.4	40

【 0 0 7 8 】

(実施例 13)

反応器 # 3 が用いられる。制御温度 750 で、HCFC-22 および HCFC-124 の混合物が、異なる比率で送られる。生成物の分析を、表 13 に概略する。ここでまた、PFI B および CTFE の量は 0.01% 未満である。

【 0 0 7 9 】

【 表 1 3 】

表 13

	550	550	550	
予熱ゾーンのガス温度 (°C)	500	499	445	
反応ゾーンの制御設定 (°C)	750	750	750	
反応ゾーン中央の壁/ガス (°C)	741/654	742/658	742/643	
HCFC-22 原料 (cc/分)	800	500	200	10
HCFC-124 原料 (cc/分)	200	500	800	
結果 (モル%)				
TFE	12.2	9.2	2.8	
HFP	0.4	0.7	0.5	
HCFC-22	64.7	38.3	11.5	
HCFC-124	21.7	51.1	84.8	
その他	0.9	0.1	0.4	

【 0 0 8 0 】

20

(実施例 1 4)

反応器 # 3 が用いられる。実施例 1 3 が、運転制御温度が 8 5 0 であることを除いて、実質的に繰返される。結果を、表 1 4 に概略する。この場合には、F C - 1 3 1 8 # 2 として同定されるピークには、いくらかの P F I B が含まれる。これは質量分光法によって測定される。P F I B は同じ分子式の他の異性体と共に共溶出する。さらに、質量分光法に基づいて、見出される 1 3 1 8 # 2 の約 5 0 ~ 6 0 % は P F I B であることが確認される。

【 0 0 8 1 】

【 表 1 4 】

30

表 14

予熱ゾーンの制御設定 (°C)	550	550	550	
予熱ゾーンのガス (°C)	525	531	490	
反応ゾーンの制御設定 (°C)	850	850	850	
反応ゾーン中央の壁 (°C)	852	844	836	
反応ゾーン中央のガス (°C)	735	733	723	
HCFC-22 原料 (cc/分)	800	500	200	
HCFC-124 原料 (cc/分)	200	500	800	40
結果 (モル%)				
TFE	26.7	15.1	4.1	
HFP	7.3	10.3	6.0	
HCFC-22	28.5	13.5	3.4	
HCFC-124	29.3	55.6	83.9	
FC-1318#2	0.1	0.2	0.1	
その他	7.9	5.6	2.5	

【 0 0 8 2 】

50

(実施例 15 ~ 17)

反応器 # 2 が実施例 15 に対して用いられる。これは、~ 815 の反応ゾーン中央部の温度における HCFC - 124 および c - 318 の熱分解の結果を示す。反応器 # 3 が、実施例 16 (HCFC - 124 : c - 318 混合物の熱分解)、および実施例 17 (HCFC - 124 a : c - 318 混合物の熱分解) に対して用いられる。いずれも ~ 700 の反応ゾーン中央部の温度で熱分解される。分析結果はモル%で報告される。実施例においては、生成物の分析は、0.1%未満の PFI B を示す。反応結果を、表 15 および 16 に概略する。

【 0 0 8 3 】

【表 15】

10

表 15

実施例番号	15	
予熱ゾーン (°C)	610	
反応ゾーン入口 (°C)	788	
反応ゾーン中央 (°C)	814	
反応ゾーン出口 (°C)	777	
HCFC-124 原料 (cc/分)	300	20
c-318 原料 (cc/分)	200	
結果 (モル%)		
TFE	11.9	
HFP	5.2	
HCFC-124	51.4	
HCFC-124a	0.4	
c-318	28.7	
HCFC-22	0.6	30
その他	1.9	

【 0 0 8 4 】

【表 16】

表 16

実施例番号	16	17	
予熱ゾーン中央 (°C)	494	492	
反応ゾーン中央 (°C)	694	693	
HCFC-124 原料 (cc/分)	400	0	
HCFC-124a 原料 (cc/分)	0	400	
c-318 原料 (cc/分)	400	400	10
結果 (モル%)			
TFE	4.2	9.7	
HFP	0.6	0.5	
HCFC-124	45.3	-	
HCFC-124a	0.3	49.2	
c-318	49.1	39.2	
HCFC-227	0.1	0.7	
その他	0.4	0.8	20

【 0 0 8 5 】

P F I B および C F C - 1 1 1 3 はいずれも、反応器流出物において、約 0 . 1 モル%の感知下限未満である。

【 0 0 8 6 】

(実施例 1 8 ~ 2 5)

反応器 # 2 が実施例 1 8 ~ 2 5 に対して用いられる。反応器 # 3 は実施例 2 4 および 2 5 に対して用いられる。分析結果はモル%で報告される。結果を表 1 7 および 1 8 に概略する。

30

【 0 0 8 7 】

実施例 1 8 ~ 2 2 は、H C F C - 1 2 4 の熱分解に対する不活性ガスの効果を示す。全原料ガスの容積は一定に保たれる。T F E および H F P の生成は、不活性ガス / H C F C - 1 2 4 比の増大と共に増大する。

【 0 0 8 8 】

実施例 2 2 および 2 3 は、H C F C - 1 2 4 a が、H F P に対する T F E の生成がより選択的であり、また T F E をずっとより多くの量でもたらしことを示す。結果の比較から、1 2 4 a は、所望の生成物に対して、1 2 4 より反応性が高く、またより選択的であることを示す。実施例 2 4 および 2 5 (表 1 8) は、約 6 5 0 および 7 5 0 の温度における H C F C - 1 2 4 a の熱分解の結果を示す。

40

【 0 0 8 9 】

【 表 1 7 】

表 17

実施例番号	18	19	20	21	22	23	
予熱ゾーンの設定温度 (°C)	600	600	600	600	600	600	
反応ゾーン入口 (°C)	792	790	791	791	792	790	
反応ゾーン中央 (°C)	816	816	816	816	816	815	
反応ゾーン出口 (°C)	783	782	781	781	779	779	
HCFC-124 原料 (cc/分)	500	400	300	200	100	0	10
HCFC-124a 原料 (cc/分)	0	0	0	0	0	100	
ss 原料 (cc/分)	0	100	200	300	400	400	
結果 (モル%)							
TFE	0.4	0.5	0.7	1.0	1.5	44.9	
HFP	1.5	1.6	2.4	3.0	4.3	3.2	
HCFC-124	94.1	94.0	92.1	90.5	87.8	4.3	
HCFC-124a*	0.3	0.4	0.4	0.5	0.6	39.9	
HCFC-22	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	4.8	20
HFC-23	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	0.2	
HFC-134a	0.5	0.4	0.5	0.5	0.4	<0.1	
その他	2.8	2.8	3.4	3.9	4.5	2.8	

* 124a はいくらかの c-318 を含む

【 0 0 9 0 】

【 表 1 8 】

表 18

実施例番号	24	25	
予熱ゾーン中央 (°C)	574	629	
反応ゾーン入口 (°C)	623	708	
反応ゾーン中央 (°C)	646	753	
反応ゾーン出口 (°C)	642	759	
HCFC-124a 原料 (cc/分)	400	400	
結果 (モル%)			10
TFE	5.4	29.1	
HFP	0.1	12.1	
HCFC-124	2.8	0	
HCFC-124a	90.8	29.9	
HCFC-22	0.4	11.9	
c-318	0	8.5	
CFC-114	0.3	0.8	
HCFC-226cb	<0.1	1.2	20
PFIB*	<0.1	0.7	
その他	0.2	5.2	

* 124a はいくらかの c-318 を含む

【 0 0 9 1 】

(実施例 2 6 および 2 7)

反応器 # 3 が実施例 2 6 および 2 7 に対して用いられる。HCFC - 2 2 : c - 3 1 8 混合物が、7 2 0 および 7 4 6 で熱分解される。分析結果はモル%で報告される。反応結果を表 1 9 に概略する。 30

【 0 0 9 2 】

【表 1 9 】

表 19

実施例番号	26	27	
予熱ゾーン中央 (°C)	548	554	
反応ゾーン中央 (°C)	720	746	
HCFC-22 原料 (cc/分)	600	600	
c-318 原料 (cc/分)	200	200	
結果 (モル%)			
TFE	33.3	36.4	10
HFP	2.5	6.0	
HCFC-124a	5.8	9.6	
HCFC-22	33.0	22.7	
c-318	22.0	20.0	
HCFC-226cb	1.5	1.7	
PFIB	0.1	0.2	
その他	1.3	2.2	20

【 0 0 9 3 】

上記のデータは、フルオロカーボンのモノマー物質の製造に関して、金がライニングされた反応ゾーンを用いることの意味深い効果を示す。

【 0 0 9 4 】

(実施例 28)

この実施例は、本発明の好ましい実施形態にしたがう金ライニングが為されたインコネル（登録商標）600合金管の製造を示す。インコネル（登録商標）管は、支持物質である。インコネル（登録商標）管は、外径26.7mmおよび内径20.9mmを有し、長さ1メートル未満である。金ライニングは、同じ長さの細工管であり、これは外径20.50mmおよび内径18.50mmを有する。インコネル（登録商標）管の内表面は、RMS8にホーニング仕上げされ、先ず高温のOakite #3石鹼液で脱脂することによって清浄化される。これに、硫酸および塩酸の溶液（93%硫酸の7.9vol%、32%塩酸の12vol%、およびバランスとしての水の比率で混合される）を用いる酸洗浄が続く。酸洗浄時間は、10～20分である。管は、次いで、脱イオン水により0.5～1分間すすがれる。管は、次に、希硝酸（68%硝酸の20vol%、および水の80vol%を混合して調製される）で20分間酸洗浄される。これに、脱イオン水による0.5～1分間のすすぎ、および乾燥が続く。管は目視で検査され、いかなる異常領域もそれが見られる場合には酸洗浄工程が繰返される。

【 0 0 9 5 】

金管は、適切な溶剤を用いて脱脂され、次いで硝酸（68%硝酸の20vol%/水の水溶液）で20分間酸洗浄される。これに、脱イオン水による0.5～1分間のすすぎ、および乾燥が続く。

【 0 0 9 6 】

金ライニングは、マンドレルにスエージングされ、インコネル（登録商標）管中に引き入れられる。ライニングは、次いで、拡大プラグまたはマンドレルを金ライニングを通して引くことによって、機械的に広げられる。徐々により大きな拡大プラグが、金ライニングの予定の外径がインコネル（登録商標）管の内径の許容範囲内になるまで、金ライニングを通して引かれる。組合わせられたインコネル（登録商標）-金構造を「管」という。

【 0 0 9 7 】

50

管の両端における金よびインコネル（登録商標）の間の合わせ目は、ニッケルろう付けを用いて封じられる。管に沿って、間隔を置いて、インコネル（登録商標）層のみを通して穴あけされ、フィッティングが、金属およびインコネル（登録商標）層の間の空間を脱気するように取付けられる。空間が脱気される。管は、次いで、水が満たされ、静水圧 20 MPa が室温で数時間かけられる。圧力が開放され、管は排水され、乾燥される。管は、次いで、アルゴンなどの不活性ガスを用いて約 700 kPa に加圧され、 $1050^{\circ}\text{K} \sim 1150^{\circ}\text{K}$ に 8 時間かけて加熱される。冷却および脱圧後、管を試験して、接合の程度が測定される（超音波試験では、接合の良否は測定されない - 接合が存在するか否かが測定される）。管の超音波試験により、管の表面の 99% に亘って接合が存在することが示される。管の金属学的な断面を調製し、金ライニングがインコネル（登録商標）に接合されていることが確認される。金 - インコネル（登録商標）の界面における汚染は明らかでない。元素分布図が測定され、接合が、半径方向に約 $250\ \mu\text{m}$ 超に伸びることが測定される。これは、それらが組立てられた際に、金ライニングおよびインコネル（登録商標）管の間の界面であるところにほぼ中心がある。この接合距離は、金含有量が最初に 100 原子%（すなわち純金）から減少するとみなされる点から、金含有量が最初に 0 原子%に達するとみなされる点まで測定される。これにより、金および支持インコネル（登録商標）の相互拡散が確認され、また金およびインコネル（登録商標）間の接合が金属学的接合であることが示される。

10

本発明は、以下の態様を包含する。

[1]フルオロモノマーを製造し得る反応体の熱分解反応器であって、反応ゾーンを含み、該反応ゾーンの表面が金を含むことを特徴とする熱分解反応器。

20

[2]クエンチゾーンをさらに含み、該クエンチゾーンの表面が金を含むことを特徴とする[1]に記載の熱分解反応器。

[3]前記反応ゾーンは、耐熱性熱伝導性金属で裏打ちされた、金からなるライニングを含むことを特徴とする[1]に記載の熱分解反応器。

[4]前記耐熱性熱伝導性金属は、ニッケルの合金であることを特徴とする[1]に記載の熱分解反応器。

[5]前記反応ゾーンの容積/表面積比は、少なくとも約 $0.08\ \text{cm}^3/\text{cm}^2$ であることを特徴とする[1]に記載の熱分解反応器。

[6]フルオロモノマーの製造方法であって、

30

テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを含むフルオロモノマーを製造するのに十分な条件下で、フルオロモノマーを製造し得る少なくとも一種の反応体を反応器中に供給することを含み、

前記反応器は反応ゾーンを有し、該反応ゾーンの表面は金を含むことを特徴とする方法。

[7]前記反応器は、さらにクエンチゾーンを含み、該クエンチゾーンの表面は金を含むことを特徴とする[6]に記載の方法。

[8]前記反応体は、 CF_2 ：部分、 CF_3CF ：部分、および CF_2CF_2 ：部分からなる群から選択される少なくとも一種の部分を提供し得る化合物を含むことを特徴とする[6]に記載の方法。

40

[9]前記反応体は、 CF_2 ：部分を提供し得る一炭素化合物を、a) CF_3CF ：部分および CF_2CF_2 ：部分を提供し得る化合物、ならびにテトラフルオロエチレンからなる群から選択される二炭素化合物、および/または b) パーフルオロシクロブタンと一緒に含むことを特徴とする[6]に記載の方法。

[10]前記反応体は、 C_2HClF_4 およびパーフルオロシクロブタンを、 C_2HClF_4 / パーフルオロシクロブタンのモル比で約 1 : 10 ~ 約 10 : 1 の範囲で含み、その際 $\text{C}_2\text{HClF}_3 / \text{CHF}_2\text{CClF}_2$ のモル比は、少なくとも約 1 : 1 であることを特徴とする[6]に記載の方法。

[11]前記 C_2HClF_4 は、テトラクロロエチレンの蒸気相フッ素化によって製造される異性体の混合物であることを特徴とする[10]に記載の方法。

50

[1 2]前記反応体は、本質的に C_2HClF_4 からなり、該 C_2HClF_4 における $CHF_2CClF_2 / CHClFCF_3$ のモル比は少なくとも約9 : 1であることを特徴とする[6]に記載の方法。

[1 3]前記条件は、約1モル%未満のパーフルオロイソブチレンを含む生成物を製造するのに選択される温度および滞留時間を含むことを特徴とする[6]に記載の方法。

[1 4]前記反応体は、クロロジフルオロメタンおよびパーフルオロシクロブタン、任意に1 - クロロ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンを含み、

ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンが、少なくとも約1 : 19のモル比で製造されることを特徴とする[6]に記載の方法。

[1 5]前記反応体はガスとして供給され、前記反応ゾーンの温度は約600 ~ 約1000 であり、および前記反応ゾーンにおける前記滞留時間は約1秒未満である、ことを特徴とする[6]に記載の方法。

10

[1 6]生成されるテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの合計量を基準として、パーフルオロイソブチレンおよびクロロトリフルオロエチレンは約5wt%以下の合計量で生成されることを特徴とする[6]に記載の方法。

[1 7]前記反応体は、前記反応ゾーンにおける滞留時間が約1秒以下であることを特徴とする[6]に記載の方法。

[1 8]前記少なくとも一種の反応体の少なくとも一種は、その反応体の熱分解温度未満の温度まで予熱されることを特徴とする[6]に記載の方法。

[1 9]前記反応体は、前記少なくとも一種の反応体ならびに酸素および水素を含まない不活性ガスのガス状混合物として、前記反応器に供給されることを特徴とする[6]に記載の方法。

20

[2 0]前記反応ゾーンにおける前記反応体の乱流をさらに含むことを特徴とする[6]に記載の方法。

[2 1]前記反応ゾーンに障害物を設けて、前記乱流を生じさせることを特徴とする[2 0]に記載の方法。

[2 2]テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンからなる群から選択される少なくとも一種のフルオロオレフィンの製造方法であって、

C_2HClF_4 およびパーフルオロシクロブタンを含むガス状原料を、反応器において約600 ~ 約1000 の温度で熱分解することを含み、

30

前記熱分解に曝露される反応器の表面は金を含み、

前記原料中の C_2HClF_4 / パーフルオロシクロブタンのモル比は約1 : 10 ~ 約10 : 1であり、また前記原料中の $CHClFCF_3 / CHF_2CClF_2$ のモル比は少なくとも約1 : 1である

ことを特徴とする製造方法。

[2 3]テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンからなる群から選択される少なくとも一種のモノマーを含むポリマーの製造方法であって、

前記テトラフルオロエチレンおよび / または前記ヘキサフルオロプロピレンを[6]に記載の方法によって製造することを特徴とする製造方法。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 09/878,540

(32)優先日 平成13年6月11日(2001.6.11)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ピーター ギデオン ゲルブルム

アメリカ合衆国 19130 ペンシルベニア州 フィラデルフィア ペンシルベニア アベニュー
2401 スイート 7ビー33

(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

(72)発明者 チャールズ ジョセフ ノエルク

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 ヴェリユール ノット モール 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

審査官 小川 由美

(56)参考文献 国際公開第95/024369(WO, A1)

特表平08-501551(JP, A)

特表2001-508786(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/00- 17/42

C07C 21/00- 21/22

B01J 10/00- 19/32